SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

INGEGNERIA DELLE NANOTECNOLOGIE

Processi industriali per la produzione di micro e nano particelle

Prof. Stoller Marco

SI RINGRAZIA L'ING. KHRYSTYNA STASHCHUK PER IL PREZIOSO SUPPORTO ALLA STESURA DI QUESTI APPUNTI DEL CORSO.

Contents

1 Introduzione **2**
1.1 Nanoparticelle 2

2 Cristallizzazione **11**
2.1 CSD: Crystal Size Distribution 27
2.1.1 Caratterizzazione della CSD 39
2.2 Abito cristallino 53
2.3 Bilanci di materia, energia e popolazione 68
2.4 Cristallizzatori industriali 76

3 Nanoparticelle **85**
3.1 Precipitazione chimica 89
3.2 Tecnologie per la sintesi delle nanoparticelle in fase liquida 105
3.3 Reattori per la precipitazione 136
3.4 SDR: spin disk reactor 152
3.5 Dispersione delle nanoparticelle 185
3.6 Tecnologie per la sintesi delle nanoparticelle in fase gassosa 190
3.6.1 PVD 191
3.6.2 CVD 194
3.7 Tecnologie per la sintesi delle nanoparticelle in fase solida 206
3.8 Sinterizzazione 212
3.9 Tecnologia a membrane e la sua applicazione nelle nanotecnologie . . . 227
3.9.1 La tecnologia a membrane ed il fenomeno del fouling 237
3.9.2 Applicazioni della tecnologia a membrane nelle nanotecnologie . 251
3.9.3 Antisolvente dosato nella corrente di alimentazione e concentrato sulla membrane per differente selettività 271
3.10 Applicazioni delle nanoparticelle in cosmetica 283
3.11 Quantum dots 292
3.12 Applicazioni delle nanoparticelle per la medicina 295
3.13 Applicazioni delle nanoparticelle per il trattamento reflui 307

References **315**

1 Introduzione

Come per altri campi anche nella produzione delle micro- e nanoparticelle `e importante garantire una costanza nelle caratteristiche e prestazioni del prodotto quali purezza e dimensione. Quindi i due requisiti fondamentali sono la quantit`a e qualit`a dei prodotti, tali caratteristiche dipendono dal sistema di produzione e quindi dalla precaricatura e sistema di controllo del processo. Prima di esaminare la produzione delle nanoparticelle si vanno ad analizzare i processi per la realizzazione delle microparticelle che storicamente sono state studiate prima. Molte delle tecniche di produzione delle nanoparticelle derivano dalle tecniche di micro produzione e pertanto si parler`a di solito della produzione del solido micromico, si parler`a poi del solido submicromico ed infine del solido nanometrico. E' da osservare che `e importante determinare la forma cristallina alla fine del processo in quanto una forma differente pu`o portare a variazioni delle caratteristiche del materiale. Saranno esaminati pi`u avanti anche i cristallizzatori industriali, dispositivi che permettono di produrre le nanoparticelle a livello industriale.

1.1 Nanoparticelle

Si definiscono nanoparticelle i solidi con almeno una delle dimensioni pari o minore di $10^{-9}m$, $100nm$. Particelle che sono poco più di 100nm, anche di soli 2nm, non possono più essere dette nanometriche, tali sono submicrometriche. E' da osservare che ci sono casi in cui si è cercato di evitare di dichiarare la presenza di nanoparticelle all'interno dei prodotti, e per tale motivo quando è stato reso obbligatorio inserirlo ad esempio nell'INCI in molti hanno deciso di introdurre particelle di dimensioni poco più dei 100nm per non dichiararlo sulla lista INCI. Le particelle sono formate da più atomi tra loro collegati in un reticolo cristallino. Le particelle piccole hanno un rapporto di superficie su volume elevato portando il materiale ad assumere proprietà chimico fisiche molto diverse. Risulta essere una delle caratteristiche essenziali per le nanoparticelle avere la superficie molto elevata.

E' importante osservare che non è sempre vero che più piccole sono le dimensioni delle nanoparticelle meglio è, infatti ci sono delle dimensioni adatte per ogni applicazione che si deve avere. Inoltre è importante andare a progettare dei sistemi che ci permettano di andare ad ottenere a fine processo particelle della dimensione che si desidera avere, devo avere la macchina che mi permetta di andare a avere quella scelta PSD: particle size distribution.

Le particelle che non risultano essere nano si classificano come:

- Particelle submicrometriche: presentano una dimensione superiore ai 100 nm e inferiore ad 1 µm.

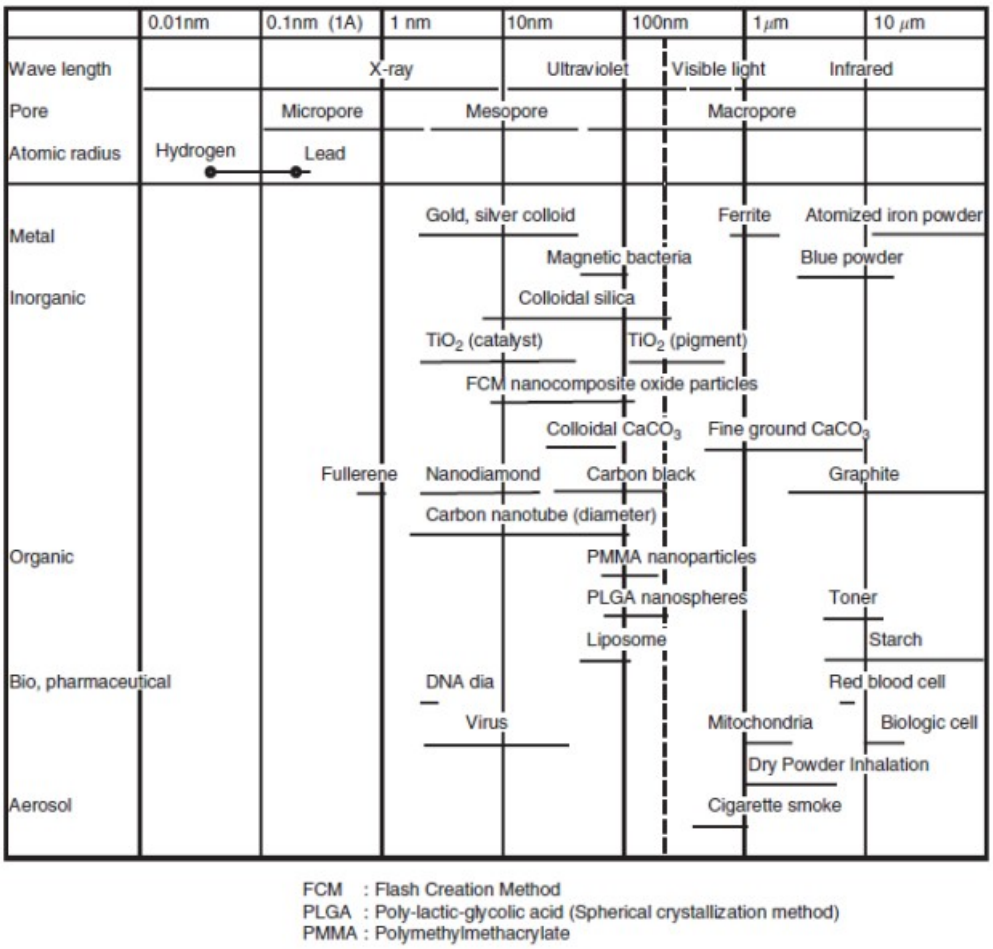


Figure 1: Esempi di enti nano e micro di particolare interesse

- Microparticelle: se tutte le dimensioni superano il µm fino al grossolano, decine di millimetri.

in generale le particelle si formano accrescendo sulle nanoparticelle, quindi le microparticelle e le particelle submicrometriche si formano a partire dalle particelle di dimensioni nano. per quanto esposto uno dei migliori metodi per realizzare le nanoparticelle `e quello di bloccare la crescita di queste. Impedire la crescita delle nanoparticelle `e molto difficile in quanto hanno una tendenza naturale a farlo. Le particelle naturalmente tendono a diminuire il rapporto superficie volume. E' importante far notare che la crescita `e inevitabile, può essere solo rallentare, inibire. Nella Figura 1 che il DNA ha delle dimensioni nanometriche, e pertanto poich´e le particelle nanometriche hanno la stessa scala del DNA pu`o risultare pericoloso per l'organismo. Poich´e le nanoparticelle hanno la tendenza a diminuire la loro superficie e pertanto è molto attive e reattive, tali possono attaccare il DNA causandoli gravi danni. Per di pi`u le nanoparticelle sono in grado di superare tutte le barriere che ha il DNA per proteggersi. Oltre ad realizzare nanomateriali `e necessario trovare metodi

che permettano di studiare le caratteristiche di questi e a visualizzarli. Le nanoparticelle come già osservato naturalmente tendono a ridurre la superficie attiva accrescendo, ci`o `e dovuto all'entropia che universalmente aumenta sempre. L'aumento dell'entropia, la sua formazione, procede per`o con il minimo dispendio energetico possibile. Anche la forma che viene assunta dalle particelle ed ingenerale dagli enti `e in relazione al minimo dispendio energetico possibile, si ha infatti che la sfera `e la forma ad energia minima in quanto, le tre dimensioni sono il numero minimo di dimensioni che permette uno sviluppo efficiente dello spazio in termini entropici. L'entropia `e importante in quanto porta con se il grado di disinformazione che le informazioni portano con se. La sfera per di pi`u `e la forma geometrica che richiede il minimo di informazioni per essere definita. Nel trasmettere l'informazione dell'esistenza della sfera che si creare l'entropia risulter`a essere il grado di disinformazione che si deve pagare per trasmettere l'informazione, attraverso l'onda elettromagnetica, nell'universo. Quindi riportandoci alle superfici si ha che tanto pi`u il volume `e unico e meno superfici si hanno, tanto meno informazione si avr`a trasmessa all'universo e quindi dove la superficie è minore l`ı si avr`a meno entropia. Normalmente le particelle che si trovano in condizioni di stabilit`a tendono a non modificare la loro condizione, si ha infatti che la variazione della propria condizione cambia, e si creano ad esempio delle nuove superfici in seguito alla rottura dell'oggetto, quando a questo viene fornita dell'energia, ad esempio attraverso uno sforzo, e l'unico modo per smaltirla `e quello di spendere dell'energia andando a realizzare nuove superfici. Osservando quanto detto prima si comprende quindi che le nanotecnologie sono artificiali, in quanto si fornisce energia esternamente e si forzare una certa condizione e si funzionalizzare la superficie. Quindi le particelle in condizioni di elevata energia superficiale, tendono ad agglomerarsi ed aggregarsi e si ottengono cos`ı strutture con di dimensioni non nano ma formate da particelle nano e che quindi perdono tutte le loro caratteristiche. La distinzione tra gli aggregati e gli agglomerati `e, Figura 2:

- Aggregazione: è dovuta al legame fisico tra le particelle attraverso ponti, e pertanto risulta molto stabile.

- Agglomerazione: si ha in seguito all'interazione elettrostatica tra le particelle, van der Waals.

Nell'organizzarsi si cerca di assumere la forma che presenti all'esterno il minimo della superficie e pertanto ci si "chiude" a sfera. Tra gli aggregati e gli agglomerati i pi`u facilmente separabili è gli agglomerati. Solitamente i materiali si suddividono, come in scala macro in: metallici, ceramici e polimerici:

- Ceramici: spesso sono ossidi, hanno un'elevata durezza e resistenza a compressione, fragili a trazione, molto stabili e durevoli;

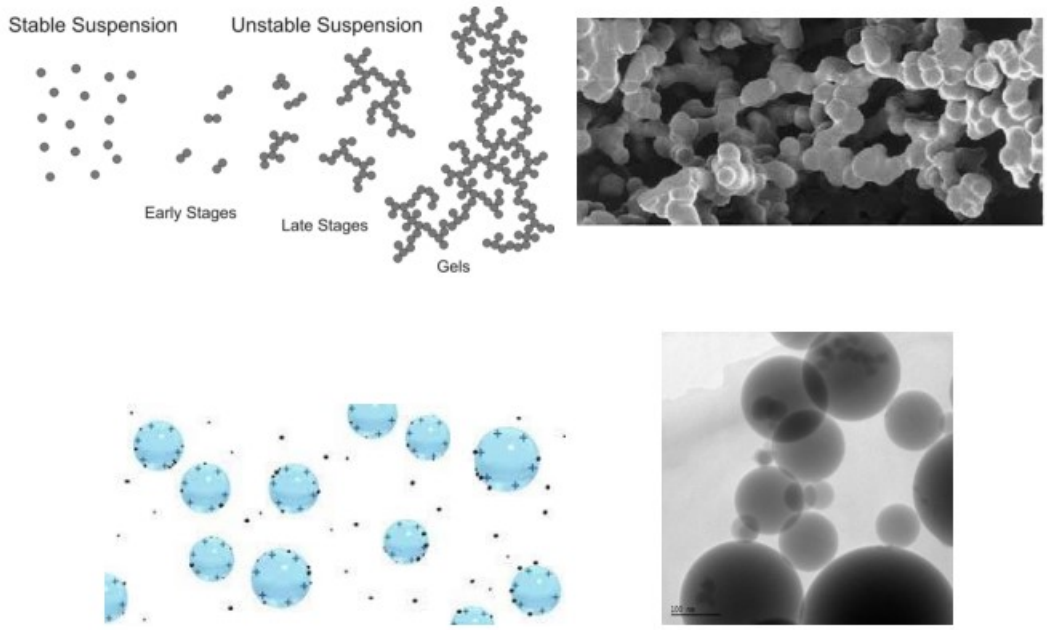


Figure 2: Particelle aggregate (sopra) e particelle agglomerate (sotto)

- Metallici: elevata conducibilità elettrica e termica, duttili, malleabili, tenaci, suscettibili all'ossidazione ed alla compressione;

- Polimerici: spesso di matrice organica, sono flessibili ed elastici, hanno scarsa resistenza ad ambienti aggressivi (pH e T), è termoindurenti o termoplastici.

- Compositi

Il materiale nanostrutturato `e costituito da uno o pi`u materiali solidi formati da particelle che hanno una lunghezza caratteristica minore di 100 nm. Quindi anche l'agglomerato `e nanometrico purch´e il costituente dell'agglomerato sia nanometrico. Sono classificabili come materiali nanostrutturati: nanoparticelle, nanocristalli, nanowires, nanotubes, nanofibrilles, nanomembranes (materiale che esibisce pori nanometrici). Uno tra i primi materiali nanometrici realizzati `e la nanomembrana. Tutti questi materiali esibiscono propriet`a chimico-fisiche differenti rispetto al corrispettivo macroscopico. esempio: in forma nano, il gesso è estremamente duro e trasparente e viene prodotto come guscio protettivo da alcuni crostacei. Le nanotecnologie si possono adoperare in differenti ambiti. Per poter sviluppare i nanomateriali adatti al uno scopo specifico `e importante avere i tools: conoscenze, strumenti, processi. Tra le applicazioni nanotecnologiche risultano importanti nella realizzazione dei materiali compositi, coating. Risulta importante andare anche ad osservare la catalisi

che permette di realizzare alcuni materiali, o velocizzare alcuni processi di produzione di questi. Le nanotecnologie esistono da secoli, solo che in alcuni casi non si sapeva che si stavano realizzando i nanomateriali in altri invece non si voleva farlo sapere. L'introduzione delle nanotecnologie come concetto di ricerca 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 qualit`a, riducendo i costi di accesso alla tecnologia e quindi a servizio della comunit`a. Nelle nanotecnologie `e importante la qualit`a e non la quantit`a. I prodotti nanotecnologici possono essere distinti per la loro apparenza:

- Polveri
- Dispersioni: polvere in liquido
- Rivestimenti: film sottili che coprono delle superfici
- Macrosolidi: interconnessione di particelle solide attraverso nanoparticelle, chiamati nanowhiskers.

L'utilizzo dei liquidi o gel per la gestione delle nanopolveri `e necessaria in quanto queste sono molto volatili e si disperdono facilmente e pertanto possono essere facilmente inalate e per la loro dimensione non vengono filtrate dalle vie respiratorie. Poich´e le nanoparticelle presentano delle dimensioni minori rispetto alla lunghezza della luce incidente (380-780 nm) esse esibiscono propriet`a ottiche differenti rispetto alla loro forma macro. esempio: la torbidit`a pu`o essere assente anche per sospensioni di nanoparticelle molto concentrate. Il rapporto tra le particelle e gli atoni `e molto basso, per cui molti atomi subiscono un maggiore effetto di bordo, che cambia sensibilmente l'attivit`a superficiale fisica e chimica della superficie, conferendo propriet`a chimico-fisiche al materiale diverse se confrontate con la stessa particella in forma macro. Pertanto il materiale ai bordi risulter`a ancor pi`u attivo.

Reazione chimica: è un processo di reazione tra due reagenti che porta alla formazione di uno o più prodotti:

$$A + B \longrightarrow C + \Delta H \tag{1}$$

Poich´e ogni composto chimico ha la sua energia interna caratteristica, e solitamente non sono uguali tra di loro, spesso si ha la formazione o richiesta di calore per compensare il computo energetico dei prodotti verso il computo energetico dei reagenti iniziali. Se l'energia del o dei prodotto/i `e minore di quella dei reagenti, ma che serviva per superare il gap energetico per effettuare la reazione, quell'energia la dovr`o spendere, quindi andr`o a togliere quell'energia fornendo calore e quindi ho una reazione esotermica. Se per far avvenire la reazione richiedo

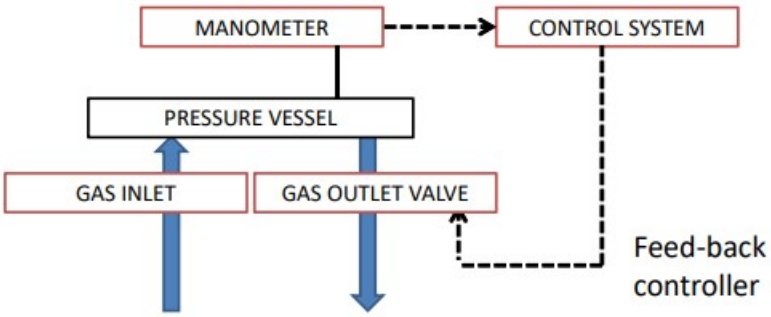


Figure 3: Esempio di un sistema di controllo di processo

ulteriore energia dovrò andare a fornire dell'energia dall'esterno, ho delle reazioni come quelle che avvengono ad alta temperatura, ho il calore/energia esterna come uno dei reagenti (in tale caso il ΔH sarà dalla parte dei reagenti nella reazione prima scritta).

Tra le reazioni che possiamo avere si hanno anche la *dissociazione*, dove il prodotto che è composto da più di un atomo si suddivide nei suoi costituenti, oppure la *metatesi*, dove nella reazione di due composti si ha una " sostituzione", esempio di sotto:

- Dissociazione:

$$AB \longrightarrow A + B + \Delta H \tag{2}$$

- Metatesi:

$$AH + B \longleftarrow A + BH + \Delta H \tag{3}$$

Possiamo poi avere delle reazioni chimiche incomplete se si giunge ad un equilibrio chimico e quindi si hanno i reagenti ed i prodotti che coesistono in un equilibrio chimico:

$$A + B \longleftrightarrow C + \Delta H \tag{4}$$

Il valore di un prodotto chimico sta nell'energia che tale possiede all'interno della propria molecola.

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. Per avere i prodotti tutti della stessa dimensione si deve avere un processo ben controllato dall'inizio alla fine, che vada a garantire le caratteristiche desiderate. Il processo richiede di essere controllato sui suoi parametri di funzionamento, saranno richiesti quindi una serie di controllori che vadano a regolare e mantenere i parametri del processo nelle condizioni ottimali. 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.

Tutti i sistemi hanno un sistema di feedback di controllo, questo è essenziale, spesso si hanno però dei sistemi di feedback che sono passivi: intervengono solo nel momento

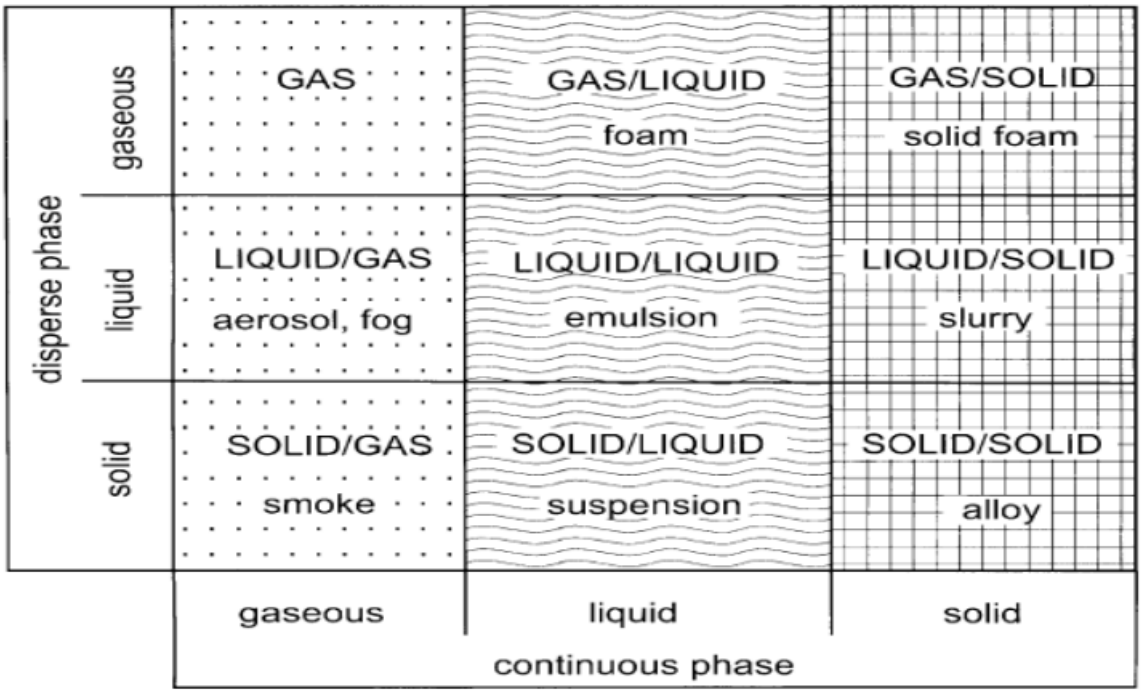


Figure 4: Schema fasi intermedie a partire dalle fasi liquido, solido e gas

in cui si presenta il problema e non fanno nulla per prevenirlo. I sistemi di feedback sono per`o l'unica logica di controllo che "vedendo" la variabile di controllo sottoposta alla loro osservazione che varia vanno ad intervenire qualsiasi sia la causa della variazione di questa. Le fasi di cui ci occuperemo noi, dovendo produrre le nanoparticelle, saranno le schiume solide, smoke, slurry, sospensioni. Il tutto quindi dipende dalla fase continua e dalla fase dispersa, la fase continua sar`a quella di maggior volume rispetto alla fase dispersa. Non ci occuperemo delle fasi solido/solido e quindi delle leghe metalliche. A seconda della fase che si ha saranno differenti sia le caratteristiche che le forme con cui si presentano. Quelle che andremo ad affrontare maggiormente durante il corso saranno le sospensioni, solido-liquido, e le emulsioni, liquido-liquido. Le emulsioni si ottengono a partire da due soluzioni liquide che sono di loro natura immiscibili, ma che se opportunamente disperse hanno una stabilit`a di dispersione. Ciascuna transizione di fase richiede molta energia e quindi ad ogni transizione di fase dobbiamo apportare dell'energia al sistema. Nella Figura 5 abbiamo alcuni esempi per quanto riguarda le fasi che si possono ottenere. Per quanto riguarda lo slurry e nello specifico il mud, non serve molta fase solida per ottenere il mud, basta gi`a un 15%. Il quarto stato della materia `e il plasma. Il riscaldamento di un gas pu`o portare alla sua forte ionizzazione, trasformandolo in un plasma. Il plasma contiene quindi particelle cariche altamente energetiche. In questo stato le molecole risentono dei campi

Examples	Class	Disperse phase	Continuous phase
Disperse systems			
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
Macromolecular colloids			
jelly, glue	gel	macromolecules	solvent

Figure 5: Esempi di fasi

magnetici circostanti, diventano fortemente conduttive e possono formare filamenti, strutture a raggi o a doppio strato. Come il gas, il plasma non ha una forma o volume proprio ma assume quello del recipiente. Per realizzare il plasma `e richiesta molta energia e è complesso realizzare strutture adatte alle applicazioni industriali.

2 Cristallizzazione

Tutte le microparticelle inizialmente si trovano in forma di nanoparticelle che per diversi fattori vanno ad accrescere. La cristallizzazione dal canto suo è il processo di formazione del solido a partire dalla sua fase disciolta in un liquido solvente. E' da osservare che la fase non viene determinata dalla singola molecola che compone la fase; ogni singola molecola, essendo fatta di massa è un solido, ma l'interazione tra le molecole tra di loro è quella che determina la fase che si ha. Nella dissoluzione si ha che l'interazione tra il liquido ed il solido è tale che il solido perde a sua forma e diventa una cosa unica con il liquido, diventa parte di questo.

La *cristallizzazione* è il processo di separazione di un soluto da un solvente come solido. Alla fine del processo, il liquido sarà meno concentrato del soluto che è parzialmente precipitato sotto forma di cristalli. La cristallizzazione è una delle unità di processi più comuni nell'industria chimica, circa il 10%: è usato per la produzione di sali, zuccheri, fertilizzanti, farmaceutici.

Esistono due modi per operare la cristallizzazione: da soluzione o da fuso. La cristallizzazione da fuso `e un caso particolare. La trattazione riguarda principalmente della cristallizzazione da soluzione. Ogni solvente ha verso un soluto specifico una capacit`a di dissoluzione, in termini di massa, di quel soluto. Il valore massimo di massa che si riesce a dissolvere `e detto solubilit`a: `e la massima massa che un'unit`a di massa o volume di solvente `e in grado di dissolvere. Il solvente con la dissoluzione cerca di disperdere le sostanze "aliene" in maniera tale che non diano fastidio alla matrice complessiva del solvente. Nel momento in cui si giunge al limite e la dissoluzione non ha pi`u senso si osserver`a del precipitato. La solubilit`a dipende dalla temperatura, pressione e dalla coppia soluto-solvente adoperati.

Il sistema è detto sottosaturo se il soluto è presente nel solvente a concentrazioni inferiori a quella di solubilità. Appena si raggiunge la solubilità il solvente si dirà saturo. In tali condizioni il soluto è completamente disciolto nel solvente. Superata la solubilità il sistema si dirà sovrasaturo ed il solvente non è in grado di mantenere tutto il soluto allo stato disciolto ed è in tale condizione che si ottiene il precipitato, i cristalliti. Una volta che si sono formati i cristalliti questi possono accrescere fino alle dimensioni di alcuni millimetri.

Si pu`o osservare per quanto esposto che la condizione di sovrasaturazione `e molto importante in quanto in questa condizione la soluzione si trova in una situazione di crisi e per ritornare ad una condizione sostenibile si trova a dover consumare dell'energia andando cos`ı a riformare la fase solida, infatti formando superficie si ha

un consumo di energia.

La soluzione sovrasatura non la si può ottenere andando ad aggiungere nel solvente il soluto da disciogliere si ha che da soluto puro si va verso una soluzione sottosatura fino a giungere alla soluzione satura, quando si è nella condizione di saturazione aggiungendo altro soluto non si va in sovrasaturazione in quanto questo da solo non satura. Quello che si fa è giungere alla saturazione e poi variando le condizioni al contorno giungere alla condizione di sovrasaturazione. E' possibile quindi osservare come una condizione sovrasatura tende sempre a riportarsi alla condizione di saturazione. Per quanto riguarda la variazione della temperatura, rispetto a quanto vedremo più avanti dove all'aumentare della temperatura diminuisce il precipitato, nel caso del $MgCO_3$ e $CaCO_3$ questi precipitano all'aumentare della temperatura.

Se nel caso del solvente a questo conviene espellere il soluto, al soluto non conviene tornare alla forma solida.

Le soluzioni sovrasature sono importanti nell'innesco del fenomeno che ha come obbiettivo quello di riuscire a separare del soluto, precedentemente disciolto nel solvente, dal solvente stesso. Per ottenere le soluzioni sovrasature si parte da delle soluzioni sature ed inseguito si vanno a cambiare prontamente e velocemente le condizioni della soluzione affinch´e si giunga alla condizione sovrasatura. Generare una soluzione sovrasatura andando ad aggiungere ulteriori sali nella soluzione non `e pensabile, infatti in quel caso si avrebbe come risultato la precipitazione del sale sul fondo. Quindi l'unica soluzione per ottenere delle soluzioni sovrasature `e quella di operare sulle soluzioni che si hanno gi`a e quindi modificare le condizioni in cui si trovano:

- Variare la T: riscaldando o raffreddando il solvente, si ha una variazione nella solubilità di questo nei confronti del soluto. La relazione è spesso lineare, a tratti e positiva.

- Evaporazione: causando l'evaporazione del solvente il soluto si trover`a in maggior concentrazione. A parit`a di quantit`a di soluto ho una minor quantit`a di solvente. Questa `e possibile farla avvenire andando ad abbassare la pressione senza variare la temperatura.

- Reazione chimica: facendo reagire due composti si può causare la precipitazione di sali, inducendo così una maggior concentrazione del soluto.

- L'aggiunta di altro solvente e/o soluto in grado di alterare il valore della saturazione del soluto obbiettivo, salting-out. In tale caso si aggiungono nel solvente due soluti che sono entrambi solubili in acqua e che nel momento in cui si trovano disciolti reagiscono tra loro formando un composto che non è solubile

– Solubilità in acqua di alcuni composti di uso comune

CHIMICAMENTE.IT

Composto		*Solubilità in H_2O (g/100 ml)*	
NH_4Cl	cloruro di ammonio	29,7	a 0°C
NH_4NO_3	nitrato di ammonio	118,3	a 0°C
As_2O_3	anidride arseniosa	1,2	a 2°C
$BaCO_3$	carbonato di bario	0,0022	a 18°C
$CaCl_2$	cloruro di calcio	59,5	a 0°C
$CaCO_3$	carbonato di calcio	0,00153	a 25°C
$Ca_3(PO_4)_2$	fosfato di calcio	0,002	—
$FeCl_2$	cloruro ferroso	64,4	a 10°C
KBr	bromuro di potassio	53,48	a 0°C
K_2CO_3	carbonato di potassio	129,4	—
$KClO_4$	perclorato di potassio	0,75	a 0°C
KF	fluoruro di potassio	92,3	a 18°C
K_2CrO_4	cromato di potassio	6,38	a 20°C
KNO_3	nitrato di potassio	31,6	a 20°C
K_2SO_4	solfato di potassio	12,0	a 25°C
AgCl	cloruro di argento	0,000089	a 10°C
CH_3COONa	acetato di sodio	119	a 0°C
NaCl	cloruro di sodio	35,7	a 0°C
Na_2CO_3	carbonato di sodio	7,1	a 0°C
$NaNO_3$	nitrato di sodio	73	a 0°C
Na_2SO_4	solfato di sodio	4,76	a 0°C

Figure 6: Tabella con alcuni valori di solubilità in acqua

in acqua. In tale condizione la solubilit`a dei due soluti non `e uguale nel solvente che si sta adoperando e pertanto `e possibile determinare la quantit`a del soluto da aggiungere alla soluzione (contenente gi`a il primo soluto) per avere il minimo di energia ed quindi si osserver`a una certa quantit`a di precipitato. La quantit`a di precipitato e quale precipitato si ha dipende dalla solubilit`a dei singoli soluti.

I prodotti della cristallizzazione sono da una parte il liquido madre, ovvero il residuo di solvente, e dall'altra i cristalli solidi.

L'effettuazione dell'evaporazione o del raffreddamento dipende dal tipo di sistema che si ha e quindi dal sale, e quindi dal soluto. Se il soluto mostra una variazione di concentrazione di solubilit`a nel solvente elevata rispetto alla temperatura conviene passare per un raffreddamento. In Figura 8 Si osserva il caso in cui conviene effettuare il raffreddamento. Si ha che la linea blu mi rappresenta l'equilibrio di saturazione, mentre la linea rossa mostra l'andamento del raffreddamento a concentrazione costante, il gap che si osserva tra le due curve rappresenta la sovrasaturazione. Se la variazione della temperatura non altera sensibilmente il valore di solubilit`a del soluto `e preferibile passare per l'evaporazione, Figura 9. Quello che si fa `e quindi realizzare il vuoto all'interno del cristallizzatore, in modo da causare l'ebollizione del solvente a quella temperatura, non si ha variazione della temperatura nell'evaporazione.

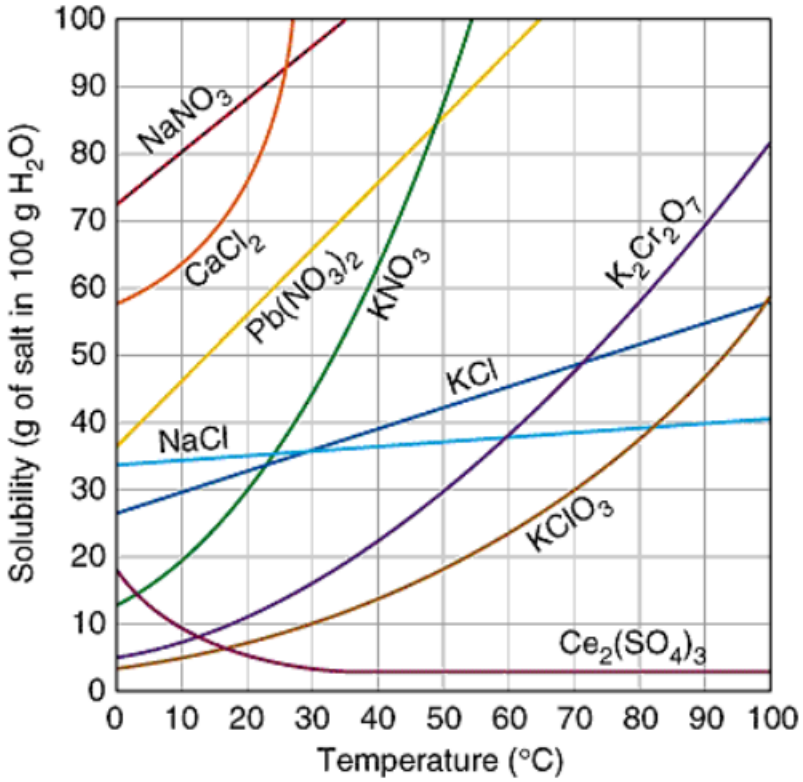


Figure 7: Andamenti della solubilità al variare della temperatura

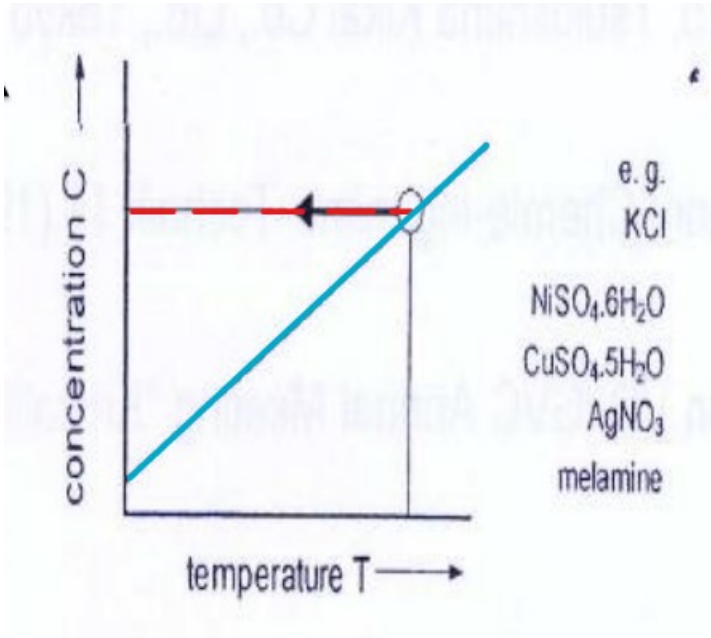


Figure 8: Raffreddamento

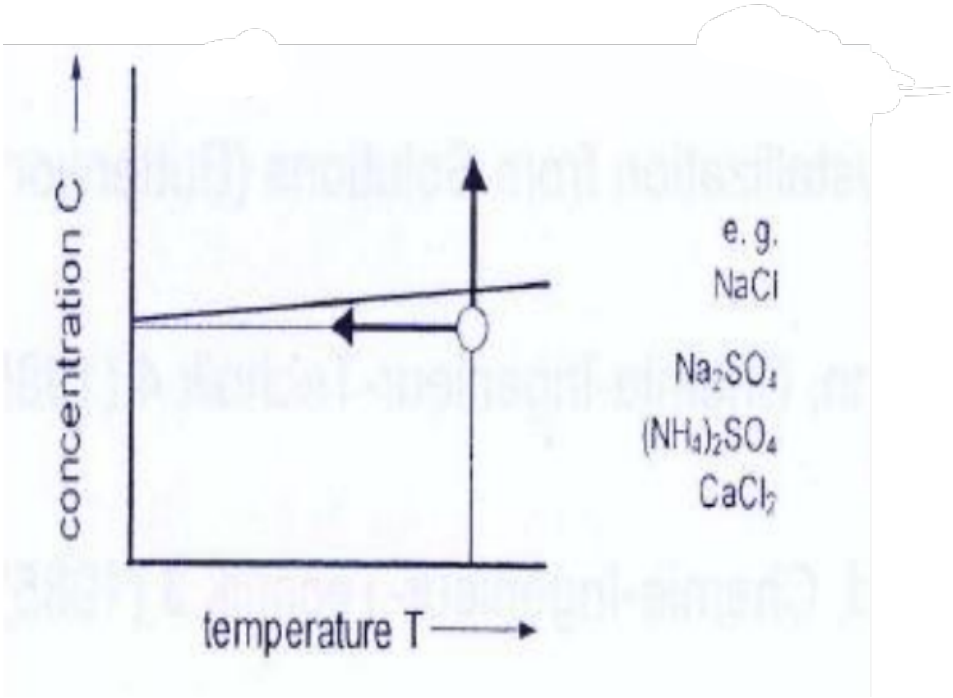


Figure 9: Evaporazione

La traiettoria dell'evaporazione sarà quella che va verso l'alto.

Le prestazioni del processo di cristallizzazione sono quantificate come:

- La composizione chimica dei cristalli ottenuti, in caso di produzione del solido, o del liquido madre, in caso di purificazione. In alcuni casi ci interessa avere il solvente depauperato del sale.
- La CSD: crystal size distribution, è la distribuzione granulometrica dei cristalli prodotti e con la distribuzione anche del loro abito cristallino, la loro forma.

Fissato il grado di purezza (con le tecniche odierne si riescono ad ottenere dei cristalli con elevata purezza), in molti casi il parametro più rilevante per la qualità della produzione è il CSD che maggiormente conferisce al prodotto un corretto utilizzo.

La cristallizzazione influenza molti dei fenomeni che sottostanno alla cristallizzazione. La cristallizzazione influenza direttamente la cinetica delle cristallizzazioni, la forma dei cristalli, gli equilibri di fase, gli eventuali depositi sulla superficie (le incrostazioni). Ciò su cui ha la maggior influenza sono:

- Cinetica della nucleazione
- Cinetica dell'aging
- Cinetica dell'accrescimento

Le tre cinetiche sono quelle responsabili della distribuzione dimensionale delle particelle.

La formazione dei cristalli avviene attraverso più passaggi. I cristalli nascono sotto forma di cristalliti nel momento in cui si innesca il fenomeno della nucleazione. La nucleazione, la formazione del più piccolo cristallo possibile, può avvenire secondo un fenomeno di nucleazione primaria o secondaria. La nucleazione primaria a sua volta può essere omogenea o eterogenea. La nucleazione secondaria ha come base una nascita di nuclei per meccanismo catalitico o per generazione di frammenti per meccanismo collisionale. La nucleazione avviene in quanto è spinta dalla sovrasaturazione, il solvente non riesce più a sostenere tutta la massa di solvente disciolto che spinto da un solvente in crisi nuclea. Il solvente ha infatti poco tempo per risolvere la sua condizione critica. La nucleazione è pertanto un fenomeno diffuso nel solvente e poco localizzato, che viene innescato molto velocemente. Nella nucleazione se incentivata si può osservare che un liquido che prima era limpido diventare torbido.

Nucleazione

La condizione di stabilità ed equilibrio tra fasi in un sistema termodinamico è dettata dall'equivalenza del loro potenziale chimico. Il potenziale chimico varia a seconda che ci si trovi in fase solida, liquida. Se il potenziale chimico di una fase supera l'altra, avverrà spontaneamente un trasporto di massa tale da eguagliare di nuovo i valori del potenziale chimico, La forza spingente del trasporto di massa è proprio la differenza di potenziale chimico $\Delta\mu$, espresso da una generica sovrasaturazione. Se una delle fasi sta in condizioni di metastabilità, la formazione della fase mancante è fortemente favorita, anche se può non avvenire istantaneamente. Ciò dice che nonostante ci possa essere una sovrasaturazione non è detto che l'equilibrio, dal punto di vista cinetico, venga raggiunto velocemente. La zona di metastabilità è quella zona dove la cinetica frena il processo anche se termodinamicamente questo risulta essere favorito, questa zona ha una leggera sovrasaturazione che il sistema riesce ancora a sopportare.

La grandezza termodinamica fondamentale che rappresenta la forza spingente del processo di cristallizzazione è la differenza di potenziale chimico tra il soluto i, sotto forma di cristallo, $\mu_{i,C}$ e la soluzione/fuso $\mu_{i,L}$:

$$\Delta\mu_i = \mu_{i,C} - \mu_{i,L} \tag{5}$$

La cristallizzazione avviene appena $\Delta\mu_i < 0$. In generale, il potenziale chimico può essere espresso mediante la relazione:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RTlna_i \tag{6}$$

dove μ_i^0 è il potenziale chimico per i puro e a_i è l'attività del solvente. L'attività può essere considerata unitaria e quindi pari alla concentrazione del soluto là dove la concentrazione del soluto non sia quella predominante.

All'equilibrio il potenziale chimico dei cristalli deve pareggiare quello chimico del liquido:

$$\mu_{i,C} = \mu^*_{i,L} = \mu^0_{i,L} + RTlna^*_i \tag{7}$$

$$\Delta\mu_i = \mu^*_{i,L} - \mu_{i_L} \tag{8}$$

Da qui è possibile andare a scrivere l'equazione adimensionale della forza spingente per la cristallizzazione, denominata σ_{lna_i}:

$$\sigma_{lna_i} = \frac{-\Delta\mu_i}{RT} = \nu_i ln\frac{a_i}{a^*_i} = \nu_i ln[\frac{\gamma_i x_i}{\gamma^*_i x^*_i}] \tag{9}$$

Dove ν è il numero ionico. Si possono fare le seguenti approssimazioni:

- ν_i è unitario
- il rapporto dei coefficienti di attività $\frac{\gamma}{\gamma^*}$ è pari all'unità
- l'espressione $\frac{x-x^*}{x^*} << 1$

si avrà così l'equazione che diventa:

$$\sigma_{lna} \simeq \sigma = \frac{x - x^*}{x^*} \tag{10}$$

Dove σ è la sovrasaturazione relativa. La concentrazione si può esprimere come:

$$\Delta x = x - x^* \tag{11}$$

Mentre il rapporto di sovrasaturazione si esprime come:

$$S = \frac{x}{x^*} \tag{12}$$

La zona metastabile `e definita prima dalla massima sovrasaturazione praticabile prima dell'osservazione della nucleazione dei cristalli. Dipende fortemente dal sistema e dalle condizioni operative, ed `e di difficile previsione teorica. Spesso di esprime con un valore di massimo sottoraffreddamento del sistema: laddove io parto ad una certa temperatura da una soluzione satura mi aspetto che abbassando la temperatura avr`o inizio il fenomeno della sovrasaturazione. Si deve osservare che per avere il liquido torbido che mi dice che ho una nucleazione ho bisogno di avere un numero di particelle minimo che permetta di avere la nucleazione, pertanto non basta un grado centigrado in meno, ma ne servono un po' di pi`u. La nucleazione avviene non appena di osserva una variazione significativa della torbidit`a della soluzione, dovuta alla formazione di molteplici cristalliti. Spesso si esprime con un valore di massimo sottoraffreddamento del sistema. La curva di stabilit`a che si andr`a ad ottenere sar`a come in Figura 10. Nella Figura 10 si pu`o osservare che la curva inferiore corrisponde alla curva di stabilit`a, mentre quella superiore alla curva di metastabilit`a. Quando si superare la curva di stabilit`a e di entra nella curva di metastabilit`a, la nucleazione

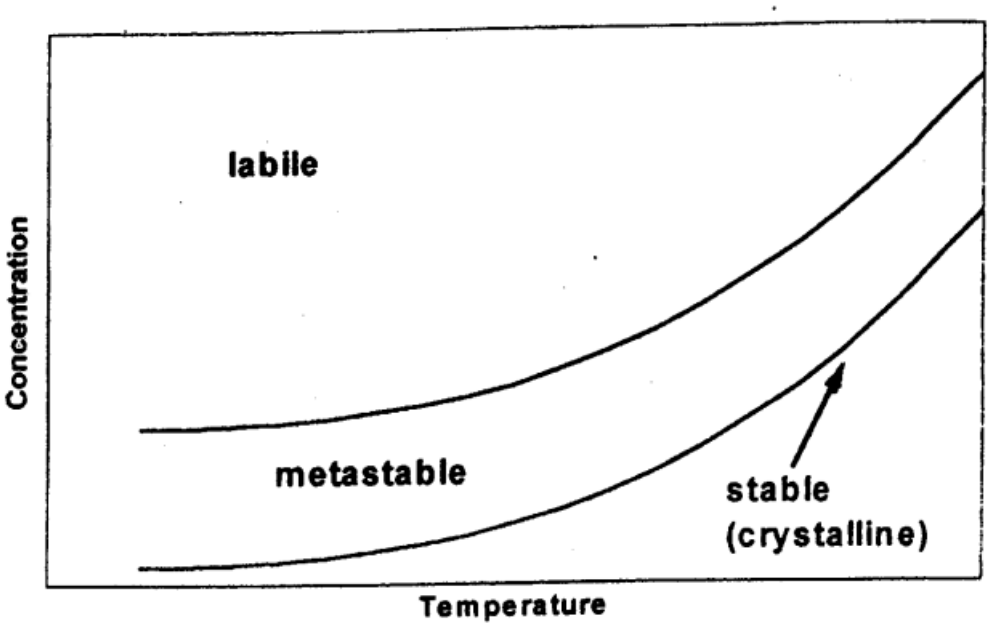


Figure 10: Curva concentrazione-temperatura

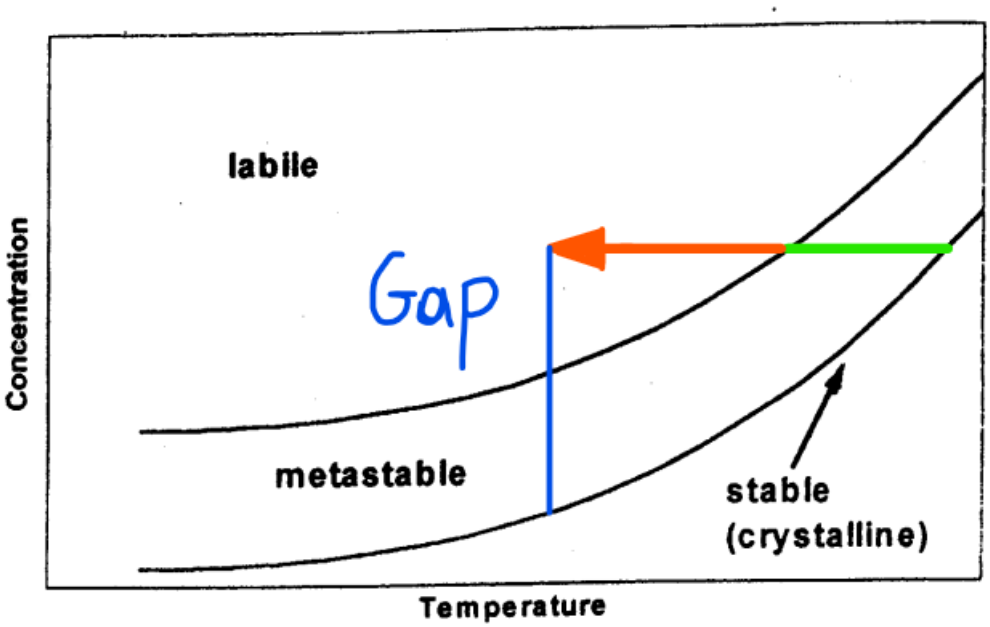


Figure 11: Grafico relativo al gap per un certo raffreddamento

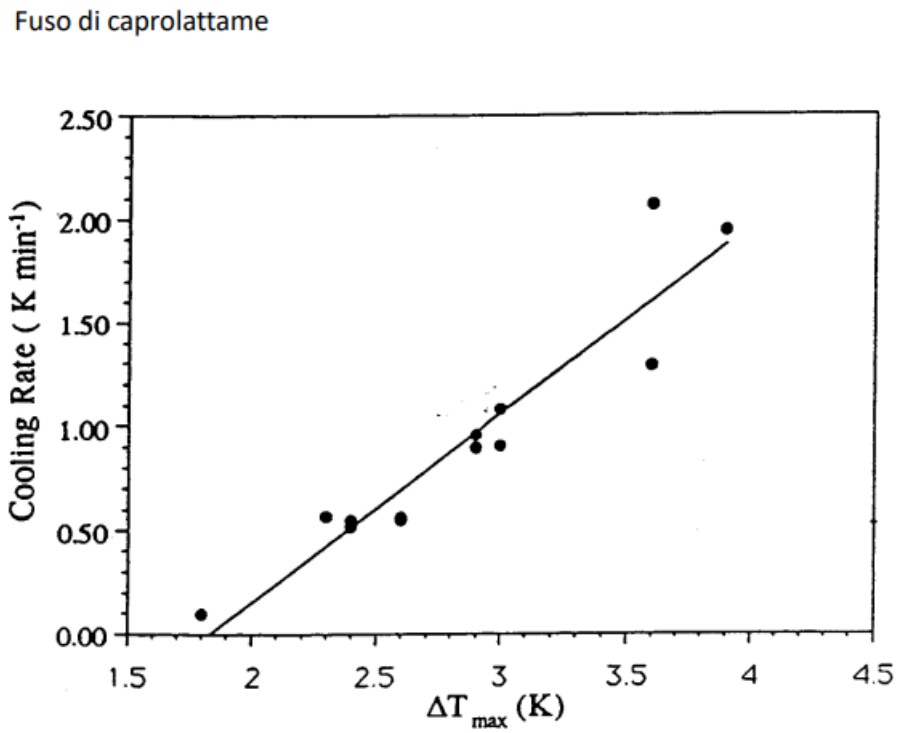


Figure 12: Effetto del sottoraffreddamento sulla zona di metastabilità.

non avviene subito, questa avverr`a solo quando si andr`a nella zona di labilit`a. E' da osservare che sia la zona di metastabilit`a che si labilit`a sono entrambe zone in cui si ha la sovrasaturazione. Osservando la Figura 11 supponiamo di raffreddare, linea verde, fino ad intersecare la curva di metastabilit`a, quindi andiamo a raffreddare ulteriormente giungendo alla zona labile, linea rosa, e quindi ci fermiamo. Il sistema nuclea cos`ı un equivalente di concentrazione di moli di soluto che si trasformano in solido che non `e esclusivamente il gap dal punto in cui ci si `e fermati fino alla curva metastabile ma fino alla curva stabile e quindi di equilibrio termodinamico, linea blu. Da qui si osserva che il sistema "ignora" la curva di metastabilit`a nel momento in cui nuclea e non si andr`a mai a stabilizzare su tale. Il sistema si stabilizza solo e comunque sulla curva di saturazione. Oss: spesso la curva di metastabilit`a `e rappresentata tratteggiata. La curva di metastabilit`a cambia la propria ampiezza a seconda di come opero e raggiungo la zona di sovrasaturazione. Osservando poi la curva in Figura 12, si nota come piuttosto che un'ampiezza di metastabilit`a si abbia un tempo di metastabilit`a, c'`e bisogno di un certo tempo per indurre la nucleazione. Si parla infatti del tempo di induzione esso `e il tempo che `e necessario attendere affinch´e si verifichi la nucleazione.

Una volta che si innesca la nucleazione avverrà la *nucleazione primaria.* La nucleazione primaria consiste nella formazione del solido cristallino, a partire dai

cristalliti detti anche germi cristallini, a partire dal soluto disciolto precedentemente nel solvente. In una soluzione o un fuso sovrasaturo, i germi cristallini possono formarsi spontaneamente in un centro naturale, nucleazione omogenea, oppure per catalisi in un centro artificiale, nucleazione eterogenea. Entrambi i processi vengono classificati come nucleazione primaria. La variazione di energia libera dovuta alla formazione di un cristallito formato per nucleazione omogenea è pari a

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_V \tag{13}$$

Dove si ha che:

- ΔG_S è l'energia libera necessaria alla formazione della nuova superficie del germe
- ΔG_V è la differenza di energia libera del soluto che passa da uno stato liquido, disciolto, ad uno solido.

Nel caso della nucleazione eterogenea la presenza di una superficie solida va a favorire la nucleazione in quanto risulta necessaria minor energia di attivazione del processo. Quindi la differenza che si ha tra la nucleazione omogenea ed eterogenea consiste principalmente nella differenza delle energie di attivazione dei due processi. Nel momento in cui il ΔG_S ed il ΔG_V superano una dimensione critica sarà più conveniente energeticamente formare il solido, piuttosto che mantenere il soluto allo stato disciolto, serve però raggiungere questo valore di raggio critico, al di sotto di tale infatti vince ancora la dissoluzione del soluto. La metastabilità consiste infatti nel fornire al sistema abbastanza energia in modo tale da permettere l'incontro di un certo numero di particelle di soluto che insieme possono dar luogo ad un solido che superi il raggio critico della transizione, formatosi il solido l'energia libera diventa negativa. Il raggio critico della nucleazione eterogenea è inferiore a quello della nucleazione eterogenea, nella nucleazione omogenea e come se il sistema necessitasse di andare a costruire prima l'appoggio solido dove far avvenire la nucleazione.

Affinché quindi si abbia la nucleazione e quindi crescita cristallina l'insieme delle particelle deve giungere e quindi anche superare un raggio critico. Quindi nel caso di una sovrasaturazione ridotta ci si trova nelle condizioni di metastabilità dove la nucleazione è piuttosto ritardata in quanto difficilmente si raggiungono le dimensioni del raggio critico.

In Figura 13 abbiamo l'andamento dell'energia libera al variare della dimensione della particella in formazione. Si può osservare la variazione dell'andamento al raggiungimento della dimensione critica. I valori dell'energia libera e dell'energia libera critica sono:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V \tag{14}$$

$$\Delta G_{crit} = \frac{4}{3}\pi \gamma_C r_C^2 \tag{15}$$

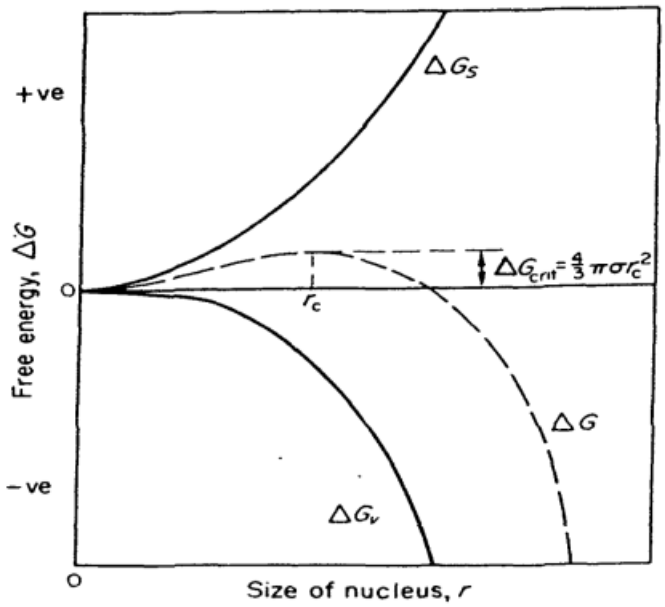


Figure 13: Andamento dell'energia libera al variare della dimensione critica, r, della particella che si sta formando

Un parametro da tener in considerazione è B^0, la velocità di nucleazione, essa è pari al numero di cristalliti formati per unità di volume, solvente e tempo:

$$B^0 = Aexp\frac{-\Delta G_{crit}}{kT} \tag{16}$$

La solubilità dei cristalli piccoli varia al variare della concentrazione di soluto nel solvente, Gibbs-Thompson, secondo:

$$ln(\frac{x}{x^*}) = lnS = \frac{2\gamma\nu}{kTr_c} \tag{17}$$

Unendo le due espressioni di sopra si ottiene che la velocità di nucleazione:

$$B_0 = Aexp[-\frac{16\pi\gamma^3\nu^2}{3k^3T^3(lnS)^2}] \tag{18}$$

La nucleazione *eterogenea* viene eseguita introducendo in soluzione delle particelle solide già formate precedentemente, i processo è detto *semina*, capaci di indurre la nucleazione a livelli più bassi di sovrasaturazione in quanto:

$$\Delta G_{crit}(eterogeneo) = \phi\Delta G_{crit}(omogenea) \tag{19}$$

Dove ϕ è un fattore di correzione minore di 1, relativo all'angolo di contatto tra il solido introdotto ed il germe. E' pertanto possibile andare a riscrivere l'espressione della velocità di nucleazione in termini di ϕ:

$$B^0 = Aexp\phi[-\frac{16\pi\gamma^3\nu^3}{3k^3T^3(lnS)^2}] \tag{20}$$

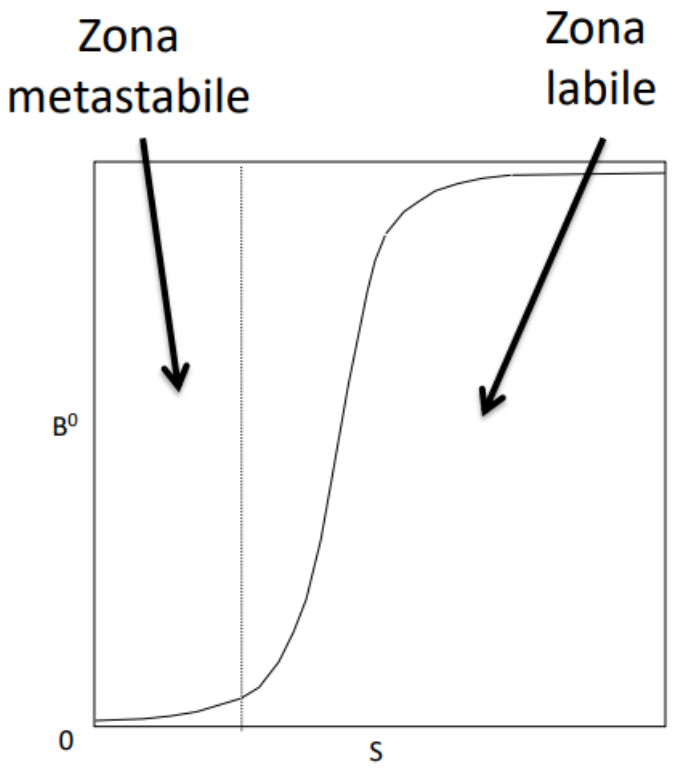


Figure 14: Andamento $B^0 - S$

La nucleazione preferita da un sistema tende ad essere quella eterogenea, poiché richiede meno energia per avvenire. Nel momento in cui ho la soluzione in un recipiente, le pareti di questo diventano dei siti di nucleazione. Infatti, le superfici dei solidi sono delle zone ad alta energia e pertanto tendono ad agire da siti attivi per andare ad impegnare il maggior numero di legami inespressi possibile. A differenza delle superfici del reattore la semina prevede l'utilizzo di solidi precedentemente prodotti che vengono inseriti nella soluzione satura fungendo da siti attivi. In questo caso le particelle che vengono inserite servono anche per evitare l'incrostamento delle pareti del reattore. Tra le due tipologie di nucleazione si preferisce quella con la semina, in tale modo si vanno ad evitare problemi di accrescimento di cristalli di grandi dimensioni, spreco di materiale, problemi di pulizia del reattore, minor efficienza del processo. In Figura 14 possiamo osservare l'andamento della velocità di nucleazione rispetto ad S, e si riscontra un andamento a "S": per valori di S bassi la velocità è ridotta, andando poi a raggiungere un valore soglia di S si osserverà una crescita repentina fino a giungere ad un plateau. Nella prima zona, si osserva che nonostante ci si trovi in condizioni di sovrasaturazione il B^0 non aumenta molto, tale zona è proprio la zona metastabile.

La zona metastabile è quella responsabile dell'accrescimento che si vuole evitare essendo questo non funzionale al nostro scopo di produrre delle particelle di dimensione ridotta. Pertanto lo scopo che ci si pone è quello di far avvenire velocemente la crescita

di B^0 portandosi il prima possibile nella zona labile.

Nel momento in cui si va a nucleare all'interno di un sistema che era sovrasaturo, la sua condizione tenderà a tornare a quella della saturazione e quindi $S = 1$. Quanto detto prima significa che trovandosi in una condizione di labilità, inevitabilmente, si finirà per attraversare la zona della metastabilità, in tale zona le velocità sono basse essendo i tempi lunghi. Per quanto riguarda la produzione delle microparticelle si avrà un'alta permanenza nella zona di metastabilità, mentre nel caso delle nanoparticelle si cercherà di evitare tale zona, tali si realizzano andando ad evitare l'accrescimento.

Ci sono due modi per andare ad evitare la zona di metastabilità, o la si attraversa molto velocemente oppure si esce dal cristallizzatore prima che si giunga alla zona di metastabilità.

La nucleazione secondaria dipende da più fattori tra i quali abbiamo:

- l'idrodinamica della soluzione nell'apparecchiatura, il cristallizzatore
- l'energia dispersa data dal sistema di agitazione per la movimentazione del liquido madre
- la natura e l'abito dei cristalli
- la concentrazione dello slurry
- il livello di supersaturazione

E' possibile esprimere la velocit`a di nucleazione secondaria come:

$$B^0 = k(T)\sigma^b \epsilon^l M_T^j \tag{21}$$

Le espressioni che si osservano sono tutte semi-empiriche che relazionano la velocità di cristallizzazione ai parametri che meglio descrivono i processi. Tutti gli indici che si hanno sono stati studiati e determinati sperimentalmente. Nell'equazione di sopra si ha che:

- $k(T)$ è la correlazione con la temperatura
- σ è la sovrasaturazione
- ϵ è l'energia dispersa
- M_T è la magma density e vine espressa come $\frac{kg_{soluto}}{kg_{solvente}}$ e mi dice quindi la massa di solido sospesa nel solvente, maggiore è maggiore sarà in numero di cristalli nel solvente

Durante la nucleazione secondaria si ha la formazione di cristalli più piccoli rispetto ai cristalli di partenza mediante meccanismi di natura meccanica come:

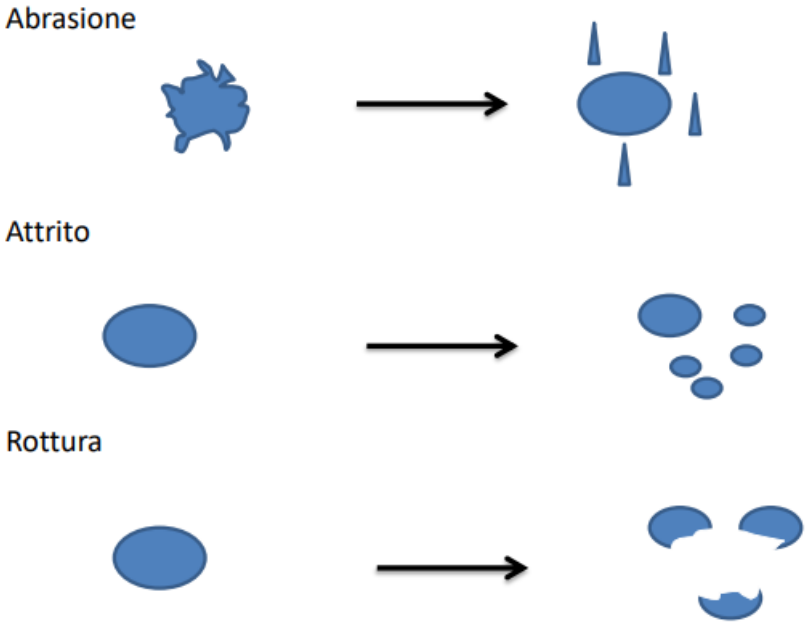


Figure 15: Possibili meccanismi di nucleazione secondaria

- Abrasione: si ha lo smussamento di protuberanze per collisione con altre particelle, pareti del reattore o pale del sistema di miscelazione. Anche in questo caso si ha l'intervento dell'energia in quanto gli urti coinvolgono scambi energetici e si ha che se il materiale presenta delle caratteristiche tali da permetterli di smaltire bene l'energia dopo l'urto, si hanno delle conseguenze minori, se invece il materiale `e tale che l'urto risulta "duro" l'unico modo per smaltire l'energia risulter`a essere quello di creare nuove superfici nella zona dell'urto.

- Attrito: per interazione di due o più superfici si può osservare ad esempio su una superficie liscia la formazione di polvere su questa.

- Rottura: se si hanno dei urti molto energetici si può arrivare alla rottura del materiale.

Si ha in tutti i casi, Figura 15, la formazione di strutture cristalline più piccole, e si ha la nascita di strutture cristalline in classi dimensionali che prima non c'erano. Quindi, nella nucleazione secondaria si ha la formazione di classi dimensionali più piccole a partire dall'alto rispetto a come avviene per la nucleazione primaria.

La velocità di nucleazione la si può esprimere anche come:

$$B^0 = k(T)G^i N^h M_T^j \tag{22}$$

Dove N^h è il numero di giri della girante. Riprendendo l'equazione prima espressa della velocità di nucleazione:

$$B^0 = k(T)\sigma^b \epsilon^l M_T^j \tag{23}$$

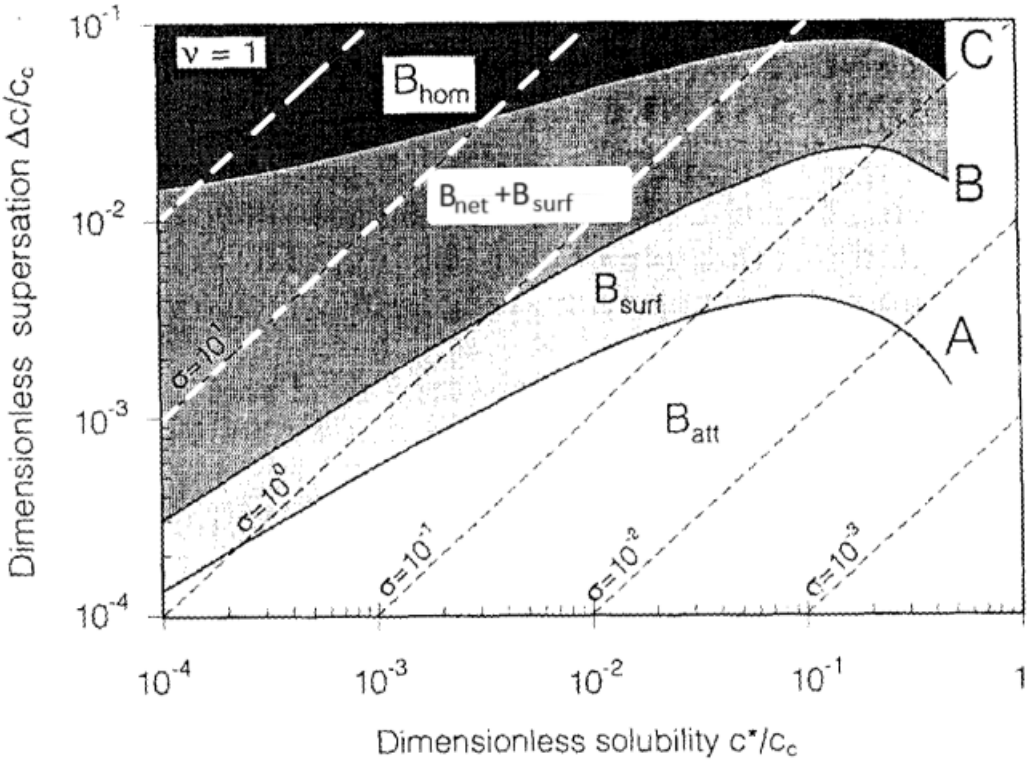


Figure 16: Diagramma di Mersmann

Si osserva i valori degli indici:

- b: 1-3
- h: 1.5-4
- i: 0.5-3
- l: 0.5-1.3
- j: 1-2

Esiste, poi, il diagramma di Mersmann che permette di valutare le condizioni alle quali avviene principalmente un meccanismo rispetto agli altri; c_c è la densità molare del solido. Nel grafico in Figura 16 possiamo osservare la variazione del tipo di nucleazione che si avrà al variare della supersaturazione e della dimensione della solubilità.

Il *tempo di induzione* è il tempo in cui avviene la nucleazione, la si osserva nel momento in cui il liquido diventa torbido. Si può osservare che nel momento in cui si formano i primi cristalliti durante la nucleazione omogenea, si avrà poi la nucleazione che diventerà eterogenea in quanto i primi cristalliti che si sono formati agiscono da centri attivi. Quanto detto accade in quanto la nucleazione eterogenea richiede delle

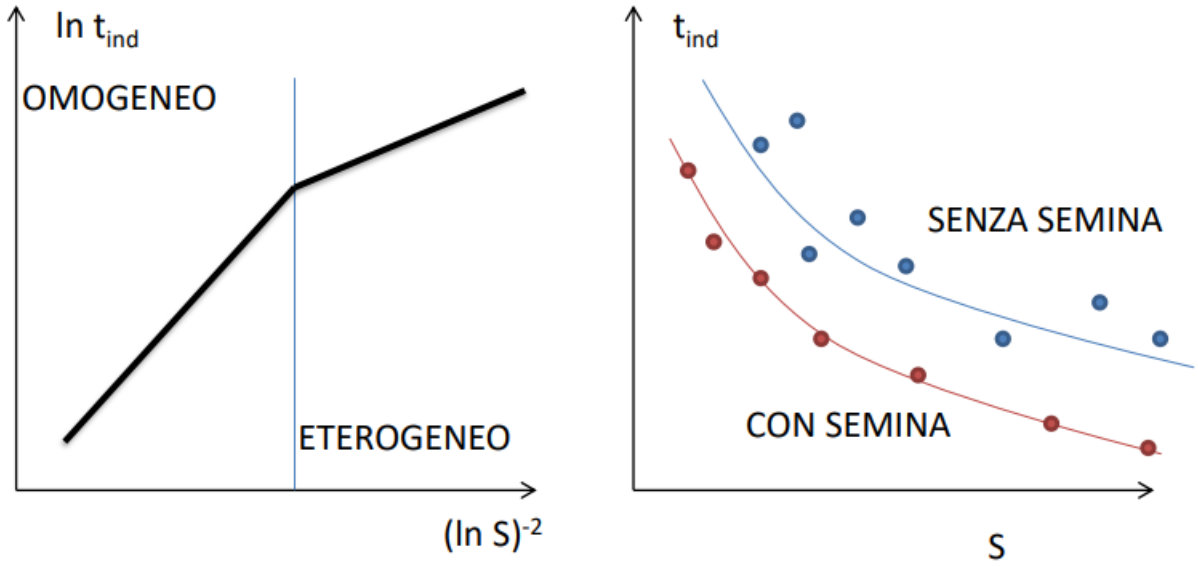


Figure 17: Andamento del tempo di induzione in relazione alla sovrasaturazione

energie pi`u basse e pertanto si avr`a una crescita esponenziale del numero di particelle che si formano. La crescita aumentata che si osserva `e dovuta al fatto che nel momento in cui si `e formato il cristallita in tale zona si ha una diminuzione della concentrazione che quindi porta ad una condizione di accrescimento. E' da osservare che quando l'aumento della dimensione del cristallita dipende da una condizione interna e quindi da azioni dovute ad esempio alla variazione della concentrazione si parla di accrescimento, quando per`o l'aumento delle dimensioni `e dovuto a delle azioni esterne si parler`a di crescita del cristallita. Il tempo di induzione `e pari al tempo che intercorre tra il raggiungimento delle condizioni di sovrasaturazione e l'osservazione della nucleazione. Nel caso della cristallizzazione si parla di decine di minuti, mentre nel caso della precipitazione chimica parliamo di nanosecondi. Si osserva nei grafici in Figura 17, nel grafico logaritmico, come il tempo di induzione cresce al crescere della sovrasaturazione. A seconda, poi, se si abbia la semina o non la si abbia il processo sar`a accelerato o meno, infatti la semina mi favorisce la crescita. Il tempo di induzione diminuisce, esponenzialmente, poi all'aumentare della sovrasaturazione, infatti si ha meno tempo disponibile per la nucleazione.

Effettuata la cristallizzazione da soluzione, per raffreddamento, evaporazione o combinazione delle due, si deve effettuare il *downstream processing*. Il downstream processing consiste nella separazione del solido cristallino dall'acqua madre in cui si trova. La separazione può, ad esempio, essere meccanica come la centrifugazione: si ha l'espulsione dell'acqua madre e per setacciatura viene trattenuta la parte solida che si è prodotta. Il materiale che si ha in questo passaggio è ancora umido e ha sulla propria

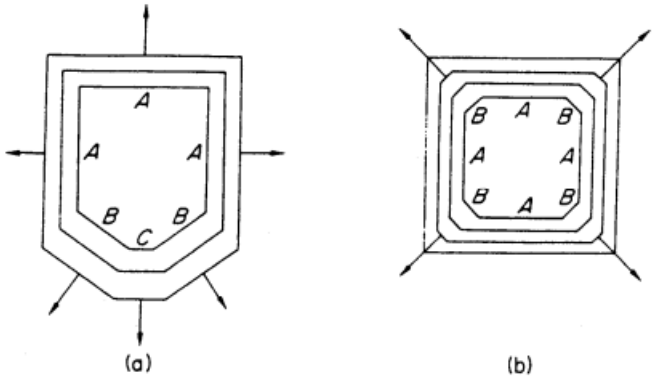


Figure 18: Esempi di crescita ed inglobamento delle facce dei grani

superficie ancora del film di liquido madre, che pu`o evaporare e cristallizzare variando cos`ı la dimensione della particella che si `e prodotta. E' pertanto necessario lavare le particelle con qualcosa che non cristallizza, per rimuovere il liquido madre. Si adopera per tale scopo non il solvente che si era utilizzato nella soluzione iniziale in quanto questo pu`o sciogliere il solido che si `e realizzato, ma si usano dei solventi che non sciolgono tali particelle. In fine si effettua l'essiccamento per rimuovere il solvente adoperato nel lavaggio. E' da osservare che solitamente nel momento in cui si effettua il lavaggio e la successiva essiccazione si andr`a inevitabilmente a contagiare il prodotto.

2. 1 CSD: Crystal Size Distribution

Il CSD è spesso il parametro più importante da valutare sul prodotto cristallino, in quanto è indice di:

- delle prestazioni del processo
- influisce direttamente sulla facilità della separazione dei cristalli dal liquido madre
- influisce direttamente sulla facilità di essiccamento, stoccaggio ed uso del prodotto
- determina indirettamente la purezza del prodotto, le caratteristiche chimico-fisiche come il colore e forma, eventuale formazione di agglomerati.

I cristalli crescono mediante la crescita delle singole facce che lo stesso presenta. Le velocità di crescita variano da faccia a faccia e si avrà che le facce con una crescita più lenta verranno inglobate da quelle con una crescita più veloce, come si può osservare in Figura 18. Si può osservare nel cristallo a) della Figura 18 come la faccia C nonostante sia piccola ha una velocità di crescita tale da aumentare la sua estensione mano a mano

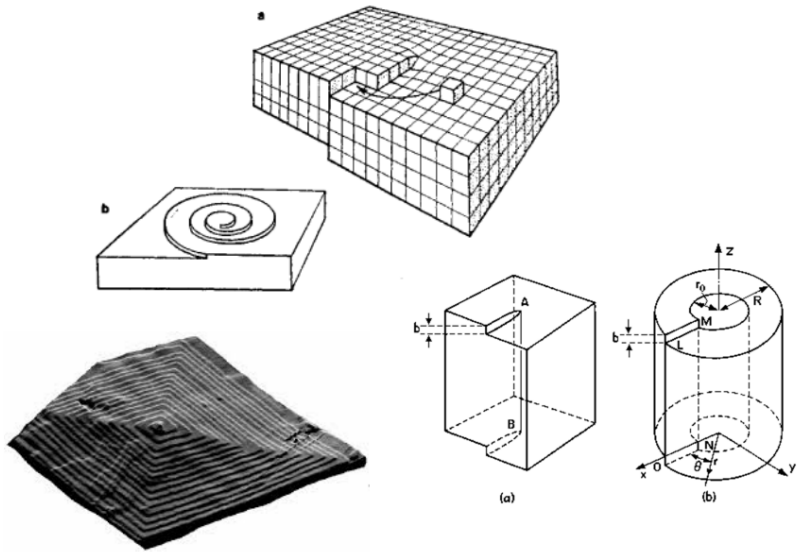


Figure 19: Meccanismi di crescita su dislocazioni cristalline lineari

che cresce, mentre la faccia B presenta una crescita più lenta che è osservabile dal fatto che non si ha variazione della sua estensione. Il tutto implica che la forma potrebbe non essere mantenuta durante la crescita.

I meccanismi di crescita spesso vanno a sfruttare i difetti presenti sulla superficie per crescere. Nel caso a) della Figura 19 si osserva come ci saranno delle zone preferenziali di crescita dei cristalliti e si avr`a per tale motivo una crescita a spirale della superficie. Infatti in tale caso si ha prima il riempimento interno per poi andare verso gli strati che inizialmente sono esterni. Si osserva come una faccia che inizialmente `e piana, a parte la dislocazione lineare che si osserva, si avr`a in seguito alla crescita una superficie che ha 4, nel caso che si sta osservando, facce. Potr`a anche succedere che, in seguito alla crescita di altre facce ed altri cristalliti, si osservi una faccia che `e ritornata ad essere piana.

Per calcolare la velocit`a di crescita cristallina si hanno diversi modi:

- *velocità lineare di accrescimento della faccia*: la velocità di avanzamento della faccia cristallografica v in metri per secondo, misurato perpendicolarmente alla stessa:
$$v = \frac{ds}{dt} \tag{24}$$
Questo tipo di velocit`a, anche se `e quella pi`u reale è la meno usata dal punto di vista pratico.

- *velocità lineare di accrescimento, G*, essa misura la variazione di una dimensione caratteristica del cristallo L in funzione del tempo ed è espressa in $\frac{m}{s}$. L di norma corrisponde alla seconda dimensione, solitamente si prende una dimensione che

interessi due facce. La prima dimensione viene considerata quella in valore assoluto più alta e la terza dimensione è quella in valore assoluto più basso, la seconda si trova tra queste due. E' l'espressione più utilizzata nella pratica tecnico-industriale:

$$G = \frac{dL}{dt} = 2v \tag{25}$$

In tale modo si tralasciare la caratterizzazione delle facce, ci`o `e possibile poich`e quello che `e importante `e la crescita dimensionale del cristallo, nel suo complesso.

- *velocità di accrescimento della massa*, questa si esprime come il flusso di massa verso la superficie cristallina totale ed è espressa in $\frac{kg}{m^2 s}$:

$$R_G = \frac{1}{A_C}\frac{dM_C}{dt} \tag{26}$$

Dove M_C ed A_C sono la massa e la superficie di un cristallo. Il parametro non vede la crescita di una sola dimensione, ma la media complessiva di tutte. E' utile per i calcoli sulle rese e per i design delle apparecchiature. Tra G ed R_G si ha una relazione data da:

$$R_G = \frac{3\alpha\rho_C}{\beta}G \tag{27}$$

Andando quindi a considerare l'espressione della velocità di accrescimento della massa rispetto alla velocità lineare di accrescimento andiamo a determinare e a comprendere chi sono α e β.

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

1. Il soluto, sotto forma di aggregati molecolari, si trasferisce dalla soluzione sulla superficie del cristallo, all'interfaccia, dove viene ospitato ed adsorbito. Si può osservare che se in generale su tutta la superficie si è in una condizione leggermente sovrasatura, in quel preciso punto si avrà un picco di sovrasaturazione e in tali condizioni si osserva la crescita in quella zona. Si potrà osservare, poi, infatti la nucleazione eterogenea che cattura quanto viene prodotto nella matrice cristallina stessa, in tale caso si ha una crescita e non un accrescimento dove la nucleazione considera la formazione dei solidi come entità a se stanti.

2. Gli aggregati molecolari adsorbiti diffondono dall'interfaccia sulla superficie del cristallo, si strutturano in celle cristalline elementari ed infine si integrano nella struttura cristallina, per diffusione solida.

I due passaggi possono essere espressi con le espressioni lineari di primo grado:

$$R_G = k_d A(c - c_i) \tag{28}$$

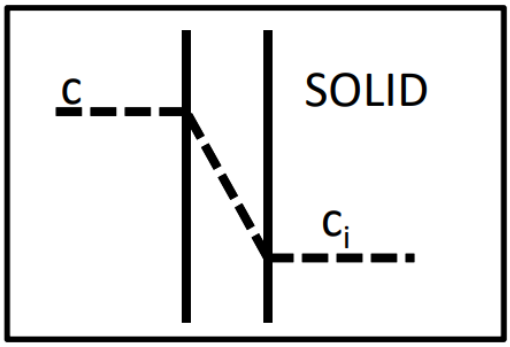


Figure 20: Cinetica della crescita

$$R_G = k_r(c_i - c^*)^v \tag{29}$$

Il motore della reazione è $c - c_i$ che è la differenza di concentrazione all'interfaccia, questa concentrazione è differente rispetto a quella del liquido in quanto in corrispondenza della dislocazione si ha che questa è capace di attirare a se le particelle, il soluto. Nelle formule si ha che c_i è riferito all'interfaccia, mentre c^* è la concentrazione all'equilibrio, ciò poichè il solido non dovrebbe dare alcun contributo: non deve ne accrescere ne sciogliersi rispetto al solvente che si ha. Si hanno infatti due passaggi:

- Un po' sopra il cristallo si ha un film di liquido che ha delle caratteristiche differenti rispetto a tutto il resto, ciò poichè si hanno delle trasformazioni chimiche che avvengono con le trasformazioni di fase. Qui avremo la prima concentrazione di interesse.

- Una volta formato il solido conterà, per far adsorbire il solido sulla superficie del cristallo, farlo integrare nel cristallo sarà la concentrazione del film rispetto al solido che si ha sopra.

Si comprende quindi che le equazioni prima scritte sono delle equazioni di diffusione, dove k_d e k_r sono i coefficienti diffusivi, che possono essere espressi con delle relazioni di tipo Arhenius e quindi in funzione della temperatura:

$$k_d = k_{d0} e^{-\frac{E_d}{R_g T}} \tag{30}$$

$$k_r = k_{r0} e^{-\frac{E_r}{R_g T}} \tag{31}$$

Andando a unire le espressioni è possibile andare ad esprimere la cinetica di crescita come:

$$R_G = k_G(c - c*)^m \tag{32}$$

L'equazione scritta prima risulta essere molto rilevante e quindi da imparare.Dove m è l'ordine di accrescimento, che solitamente è compreso tra 1 e 2. Se il valore non fosse due, ma maggiore significherebbe andare fuori da un processo a due step.

Per cristalli di dimensione diversa, si possono osservare velocità di accrescimento differenti. Il fenomeno può essere spiegato dalla differente densità di dislocazioni presenti che hanno bisogno di un certo spazio per poter esistere. A parità di materiale e della soluzione in cui ci si trova si ha che i grani più grandi cresceranno più velocemente in quanto hanno una maggiore superficie e quindi maggior probabilità di trovare dei difetti e quindi dislocazioni, per tale motivo si avrà un maggior assorbimento da parte di questi dell'energia di accrescimento. Si va quindi a scrivere G corretta per tener conto della variazione in funzione di L (equazione di Abbegg, Stevens, Larson con b e τ parametri di fitting):

$$G(L) = G_0(1 + \frac{L}{G_0\tau})^b \tag{33}$$

Dove si ha che:

- G_0 è la velocità di crescita del cristallo piccolo

Anche tale equazione è semiempirica ed importante agli esami. Nota: Domande possibili agli esami:

- **Dimmi i tre modi di esprimere la velocità di crescita di un cristallo e dire quale tra queste è la più utilizzata**
- **Dato un cristallo ed un cristallito con una certa dimensione e lo si tiene nel cristallizzatore per ad esempio *10 ore*, il valore di G_0 lo dà il prof *10 nm al minuto*, lo teniamo per *120 minuti*, quant'è grande alla fine il cristallo?** senza ricordarsi 33 la risposta sarà errata. La risposta corretta è: τ e b quanto valgono?

Più avanti la velocità lineare di accrescimento non sarà più espressa come $G(L)$ ma semplicemente come G.

Risulta quindi essere importante andare a fissare la dimensione come dimensioni con le relative definizioni si hanno:

- Lunghezza: è la lunghezza massima visibile
- Diametro per setacciatura: è la larghezza dell'apertura a quadrato minima che permette il passaggio del cristallo
- Diametro volumetrico: è il diametro di una sfera avente lo stesso volume del cristallo
- Diametro superficiale: è il diametro di una sfera avente la stessa superficie del cristallo
- Diametro dell'area proiettata: è il diametro di una sfera avente la stessa superficie proiettata del cristallo quando visto da un'angolazione fissata.

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

Shape factors k_a and k_v

crystal surface = $k_a L^2$
crystal volume = $k_v L^3$

Figure 21: Fattori di forma

Il problema `e che i cristalli non hanno una forma precisa, questi hanno delle forme random. Pertanto misurare la lunghezza di ciascun singolo cristallo dell'infinita dei cristalli prodotti e poi farne ad esempio la media è impossibile e laborioso. Un metodo che è valido per la determinazione della dimensione `e il diametro per setacciatura. Questo tipo di misura permette di ottenere una risposta di tipo booleano, si o no rispetto al fatto che la dimensione sia maggiore o minore della dimensione del setaccio. Inoltre si misurare la seconda dimensione con tale tecnica. Per effettuare una buona classificazione con tale tecnica si deve avere un gran numero di setacci con dimensioni differenti della maglia. effettuare una misura del diametro volumetrico è poco pratica e complessa. Ancora pi`u complessa è la misura del diametro superficiale.

Introduciamo quindi quelli che sono i fattori di forma k_a/k_s e k_v, essi sono dei valori percentuali sulla superficie equivalente e sul volume equivalente del cubo. Figura 21 Partendo dalla sfera si ha che questa presenta un volume minore, anche le altre forme presenteranno dei volumi inferiori rispetto al cubo. Per andare ad esprimere la superficie o i volumi delle forme si possono quindi andare ad adoperare i fattori di forma esprimendo le differenti strutture in equivalenti cubo:

$$Superficie_C = k_a L^2 \tag{34}$$

$$Volume_C = k_v L^3 \tag{35}$$

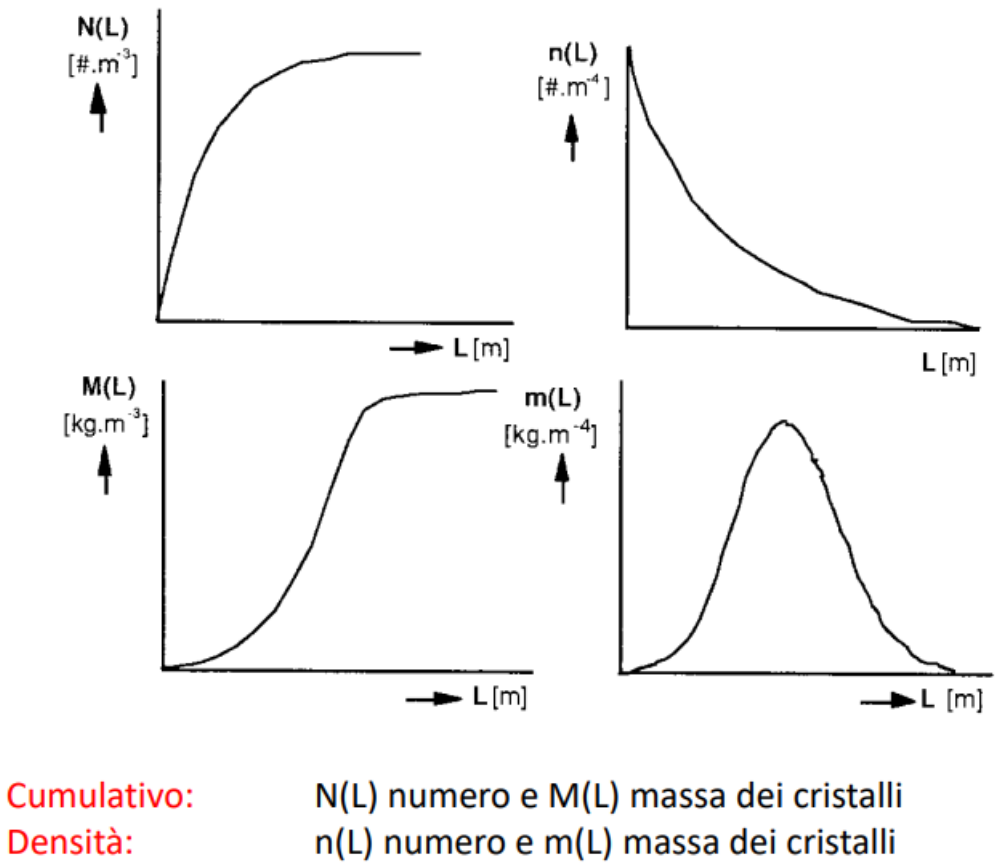


Figure 22: Rappresentazioni equivalenti della CSD

Dove C indica il cristallo.

Si considerano i vari modi con cui `e possibile rappresentare una CSD. Nella Figura 22 abbiamo quattro modi equivalenti di rappresentare la CSD di una popolazione cristallina, tale presenter`a cristalli con dimensioni un po' differenti tra di loro. Possiamo rappresentare la distribuzione o in termini di numero di particelle o in termini di massa. Andiamo quindi a vedere per prima cosa la numerosit`a: numero di cristalli per classe. In Figura 23 la curva a sinistra incomincia non dall'origine degli assi ma da un certo valore di partenza corrispondente alla dimensione iniziale del cristallito, si osserva cos`ı che all'aumentare della lunghezza si ha un aumento anche del numero dei cristalli. Con:

- $N(L)$ indichiamo una curva cumulativa, e pertanto classe per classe avremo non solo il numero di cristalli per quella data lunghezza ma avremo il numero di tutti i cristalli di quella data lunghezza e di quelli sopra essa.
- $n(L)$ indichiamo la curva di densità dove si ha il numero di cristalli per ogni dimensione come nel caso in cui si andasse a contare cristallo per cristallo. Da tale curva (a destra nella Figura 23) si osserva che quelli in maggior numero sono

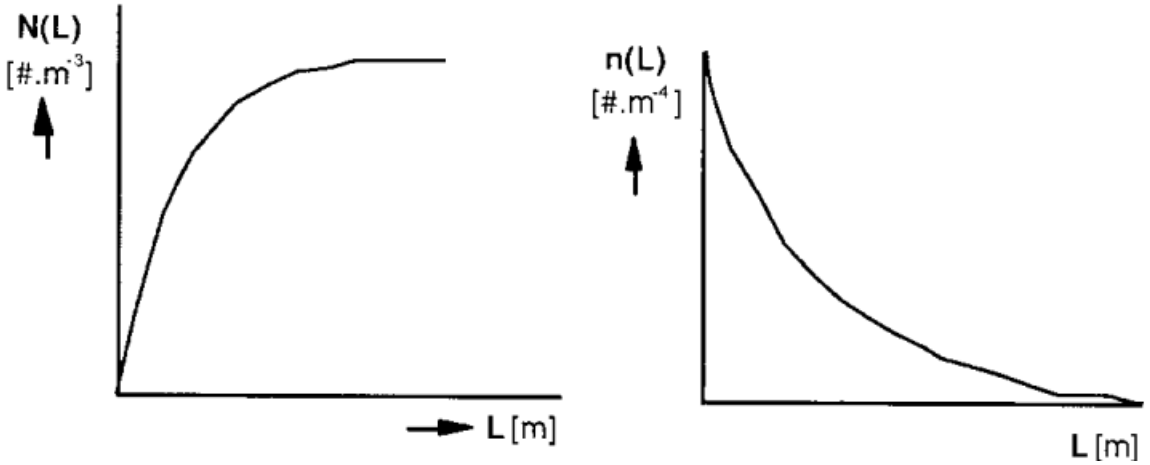


Figure 23: CSD in relazione della numerosità

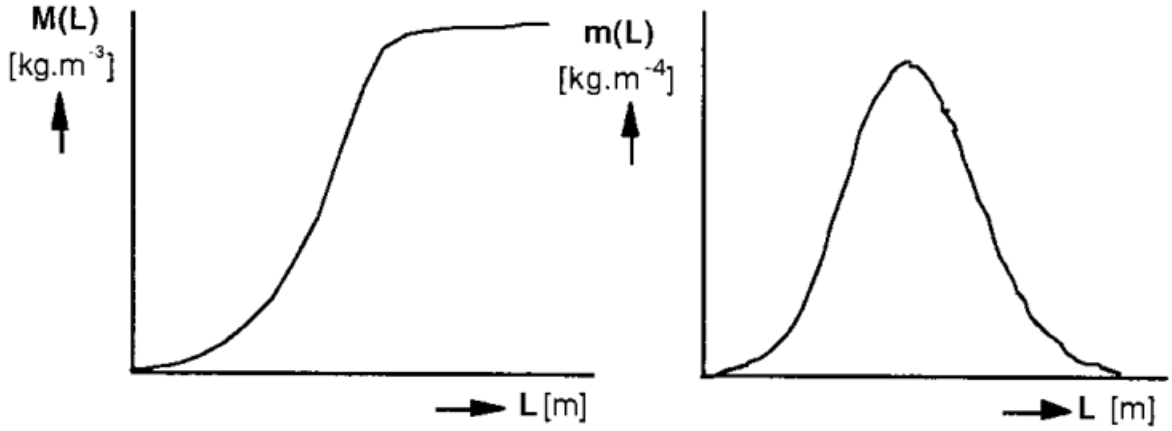


Figure 24: Grafico della variazione della massa in rapporto con la dimensione

i cristalliti, poi andando ad aumentare di dimensione si ha che la numerosità diminuisce, diventano meno frequenti i cristalliti più grandi.

Dei cristalliti che si formano solo alcuni riescono a crescere, infatti quelli che crescono più velocemente vanno a poi limitare gli altri fino ad inglobarli il che risulta nella loro minor presenza al crescere della dimensione come si può osservare dalla curva in Figura 23, dove la loro presenza tende quasi a 0. Osservando i grafici che si riferiscono alla massa, Figura 24 si osserva che, anche se a dimensioni ridotte sono in numero predominante, la loro massa (grafico a destra) è irrisoria e molto minore di quella delle particelle più grandi. Si nota quindi come la densità di massa assume una distribuzione gaussiana. In corrispondenza del picco del massimo si hanno dei cristalli grandi, il cristallo più grande moltiplicato per la sua numerosità decresce con la lunghezza dà il valore di massa più grande. Nella curva cumulativa si osserva come il grosso della massa si trovi nella parte "finale" del grafico. Il picco che si ha sulla densità di massa corrisponde alla tangente su M(L): M(L) è l'integrale di m(L) in dL. **Può chiedere**

all'esame di disegnare queste curve o dei macchinari che si trovano più avanti

Si ha quindi per N(L) e n(L) che:

$$N(L) = \int_0^L n(L)dL \tag{36}$$

Misurati in: $\frac{Unita'}{m^3}$. Il numero di particelle totali sarà dato da:

$$N_T = \int_0^\infty n(L)dL \tag{37}$$

Mentre n(L) è pari alla derivata:

$$n(L) = \frac{dN(L)}{dL}\Big|_L \tag{38}$$

Misurata in $\frac{Unita'}{m \cdot m^3}$.

Per quanto riguarda la massa, volendola legare al numero delle particele la dobbiamo andare a moltiplicare per la densità e si deve andare a rendere tutto al cubo e quindi si deve moltiplicare per $k_V L^3$. Si ottiene così:

$$M(L) = \int_0^L m(L)dL = \rho k_V \int_0^L L^3 n(L)dL \tag{39}$$

Misurata in $\frac{kg}{m^3}$. Mentre la massa totale sarà:

$$M_T = \int_0^\infty m(L)dL = \rho k_V \int_0^\infty L^3 n(L)dL \tag{40}$$

La densità di massa sarà quindi data da:

$$m(L) = \frac{dM(L)}{dL}\Big|_L \tag{41}$$

Misurata in $\frac{kg}{m \cdot m^3}$.

Possiamo osservare quindi come i vari valori e dati sono legati tra loro da integrali e derivate, è pertanto possibile andare ad esprimere un generico m_j come:

$$m_j = \int_0^\infty L^i n(L)dL \tag{42}$$

Misurata come $\frac{m^i}{m^3}$. Se $i = 3$ si parla del volume, se $i = 4$ si parla della massa. Se $i = 2$ si sta trattando della superficie, mentre con $i = 1$ si parla di lunghezze. Andare sopra il momento 3 andando sul momento 4 è complesso e risulta avere poca utilità pratica. Si ha così:

- Numero totale:

$$N_T = m_0 \tag{43}$$

- Lunghezza totale:

$$L_T = m_1 \tag{44}$$

- Superficie totale:

$$A_T = k_a m_2 \tag{45}$$

- Volume totale:

$$V_T = k_v m_3 \tag{46}$$

- Massa totale:

$$M_T = \rho k_V m_3 \tag{47}$$

Si può, da quanto scritto sopra, esprimere il momento totale come:

$$M_T = \rho_c k_V \int_0^\infty n(L) L^3 dL = \rho_c k_V m^3 \tag{48}$$

Se poi n è pari a:

$$n = n_0 e^{-\frac{L}{\tau G}} \tag{49}$$

che è un caso particolare del bilancio di popolazione, la massa totale sarà data da:

$$M_T = 6\rho_c k_V n_0 (G\tau)^4 \tag{50}$$

Si ha che il termine n_0 dipende da B_0, mentre τ è il tempo di residenza nel cristallizzatore. **La formula di sopra è da ricordare**.

Della distribuzione CSD si va ad indicare, per motivi pratici, la media, modale o mediana. La modale è la distribuzione massima di M(L): quella più frequente. La mediana è la lunghezza caratteristica della classe che ha una certa percentuale di massa o di numero per quanto riguarda tutte le classi che stanno sotto rispetto a quelle che stanno sopra. Si ha poi che L_{50} è la dimensione che ha il 50% della massa che si trova sotto la cumulativa ed il restante 50% che si trova sopra, tale può essere o non essere la modale. La lunghezza L_{50} si osserva bene sulla cumulativa, infatti si definirà una lunghezza L_{50} quando la cumulativa raggiungerà il 50% del suo valore finale. Infatti la cumulativa considera la massa di tutti anche dei cristalliti più piccoli. La media in fine è il rapporto tra i momenti m_3 ed m_4, ma tale è poco adoperata in quanto può essere ingannevole, ad esempio nei casi delle distribuzioni frastagliate. Si ha quindi:

- Modale: L_D

- Mediana: L_m

$$L_m = L_{50} \tag{51}$$

$$\int_0^{L_{50}} \frac{n(L) L^3 dL}{m_3} = 0.5 \tag{52}$$

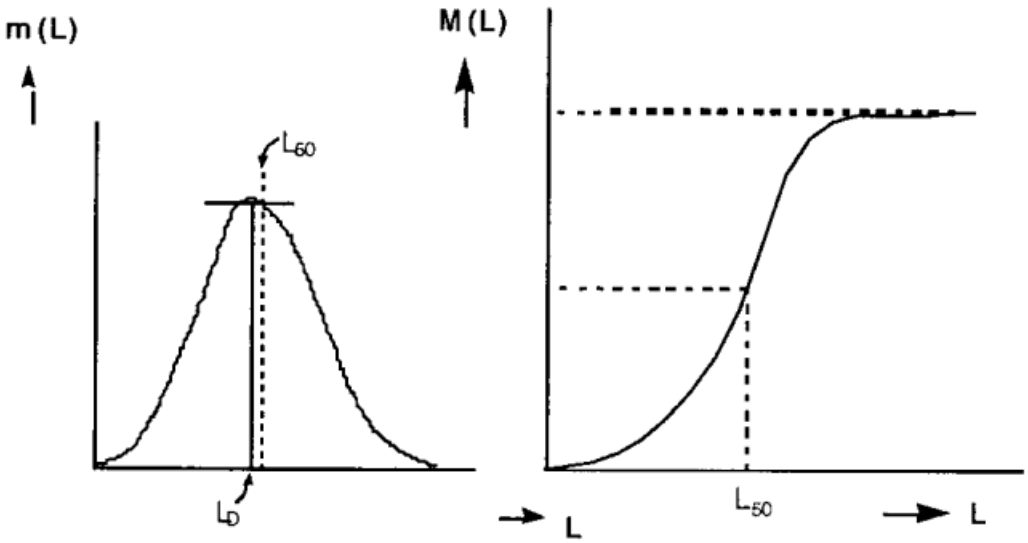


Figure 25: Determinazione della modale e mediana dai grafici

- Media:

$$Media = \frac{m_4}{m_3} \tag{53}$$

Le mediana e modale vengono adoperate più frequentemente e si leggono rispettivamente dai grafici della densità e della cumulativa.

Un altro parametro di importanza `e la larghezza della distribuzione, infatti nella nanotecnologia `e importante avere delle distribuzioni ristrette in quanto al variare della distribuzione della particella con cui si ha a che fare cambiano le propriet`a e quindi il comportamento di questa nella sua applicazione. In molte applicazioni sono infatti richieste delle dimensioni entro un certo range e non oltre. Si possono avere due modi per rappresentare la larghezza di distribuzione. Nel primo caso si ha, Figura 26:

$$CV = [\frac{m_3 m_5}{m_4^2} - 1]^{0.5} \tag{54}$$

Dove:

- m_3 tratta del volume
- m_5 rappresenta un volume per superficie
- m_4 è un volume per lunghezza

Il secondo modo, Figura 27, è:

$$CV = \frac{L_{80} - L_{20}}{2L_{50}} \tag{55}$$

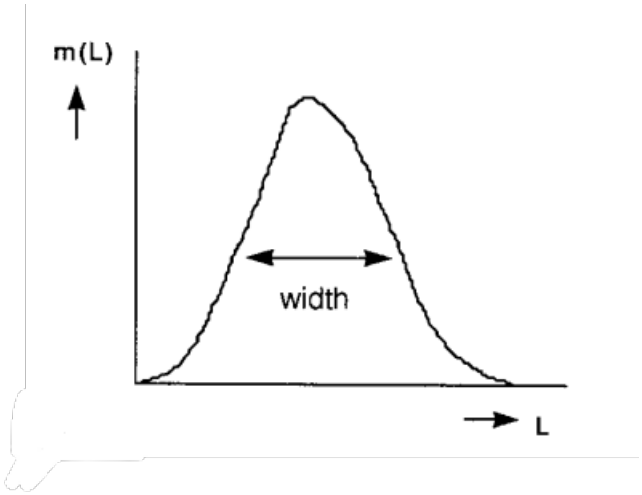


Figure 26: Larghezza di distribuzione, primo metodo

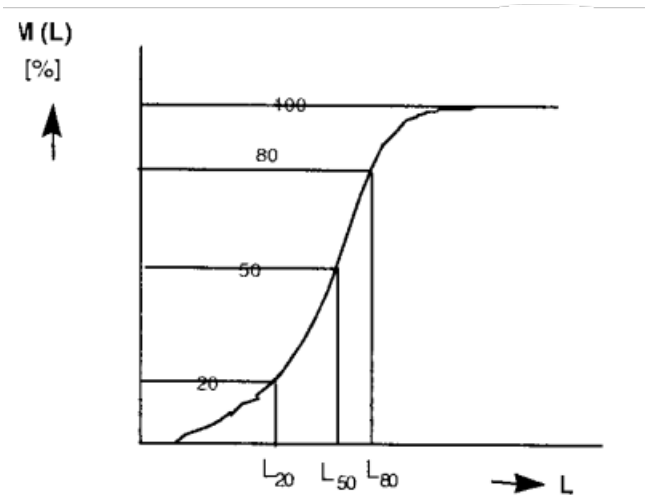


Figure 27: Larghezza della distribuzione CV, secondo metodo

$$CV = ln\frac{L_{75}}{L_{25}} \tag{56}$$

Nel secondo metodo si prendono in considerazione le lunghezze, oltre alla L_{50}, anche la L_{20} ed L_{70} che si ricavano facilmente dai grafici. Sia nel caso in cui si va ad adoperare il rapporto che il logaritmo si ottengono informazioni su quanto è stretta o larga la gaussiana, ma i valori che si ottengono non sono uguali. Quello che si deve quindi fare è andare a calcolare entrambi i parametri ed andare ad indicare, come risultato, "il peggiore".

Nella tabella in Figura 28 abbiamo le unità di misura delle variabili. Per # si intende il numero di cristalliti.

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

Figure 28: Variabili ed unità

2.1.1 Caratterizzazione della CSD

Il metodo più preciso ma difficilmente praticabile, per effettuare la caratterizzazione, è l'analisi delle immagini al microscopio.

Setacciatura Un secondo metodo che si pu`o adoperare `e la Setacciatura. Si vanno quindi a mettere una seria di setacci quelli con la setacciatura pi`u grande sopra e a scendere quelli con la dimensione del setaccio pi`u piccolo sotto. Si pongono tutti i cristalli sul setaccio superiore e si va quindi a porre il tutto in vibrazione e si avr`a cos`ı che i cristalli che riescono a passare scendono gi`u mentre gli altri rimangono sopra. Quando passa anche l'ultimo setaccio significa che la sua dimensione `e ancora pi`u piccola di quella dell'ultimo setaccio che si `e scelto. Si vanno quindi poi a prendere i vari setacci e li si pesano e si determina cos`ı la massa che si ha su ciascun setaccio, conoscendo la massa totale si pu`o determinare la percentuale di massa distribuita per classi.

$$x(L) = \frac{M(L)}{M_T} \tag{57}$$

Quindi adesso si incomincia a parlare non più di L ma di un ΔL: date le dimensioni di due setacci L_i^* ed L_{i+1}^* potrò dire che le dimensioni dei cristalli che si hanno sul setaccio inferiore saranno comprese tra le due dimensioni:

$$L_i = \frac{L_i^* + L_{i+1}^*}{2} \tag{58}$$

si fare una dimensione media, una linearizzazione, ma ci`o presuppone avere dei intervalli piccoli tali da poter considerare il tratto di curava nel grafico della densit`a numerica lineare: i punti di inizio e di fine del tratto devono avere tangenti simili. La distribuzione si valuta quindi come:

$$L_{wm} = \sum_i x_i(L)L \tag{59}$$

$$CV = \frac{1}{L_{wm}}\sqrt{\frac{\sum_i (L_i - L_{wm})^2}{N-1}} \tag{60}$$

Figure 29: Macchinario per la setacciatura

La setacciatura viene effettuata con l'apparecchio in Figura 29, che non è altro che una struttura vibrante. La setacciatura può avvenire a:

- Secco

- Umido: con solubilit`a 0 verso il cristallo, in questo modo si adopera il liquido come un deagglomerante. Si ha spesso che le particelle sfruttano la vibrazione per agglomerarsi e non passare il setaccio

La vibrazione può essere indotta in continuo o ad impulsi:

- Meccanicamente

- Ultrasuoni

Spesso infatti è meglio mandare impulsi differenti in quanto si ha che le particelle, in caso di impulsi in arrivo sempre gli stessi vanno ad accumularsi nei punti in cui gli impulsi non arrivano e quindi non passano i setacci. Il tempo di esecuzione della prova è di 10-15 minuti e la dimensione più piccola misurabile è di 20 micron, ovviamente si va a misurare la seconda dimensione. Per andare ad uniformare globalmente la setacciatura come misura, l'istituto ASTM ha istituito dei parametri da seguire, si possono osservare in Figura 30 le varie misure. Nell'andare ad effettuare le misure si scelgono i setacci con le misure di maggior importanza per il caso di studio, è importante da osservare che nel caso si dovessero andare a saltare dei setacci è preferibile andare a saltare dei setacci con misure più grandi che quelli con le misure più piccole.

I grafici che si ottengono a seguito della setacciatura non sono più delle curve ma si ottengono dei istogrammi in cui il ΔL rappresenta la classe dimensionale, la più piccola e la più grande di quella classe. E' importante osservare che ciascun intervallo di L nei grafici in Figura 31 si intende come classe, ed è per tale motivo che hanno la

ASTM E11 - Sieve Designation

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

Figure 30: Tabella con le misure ASTM

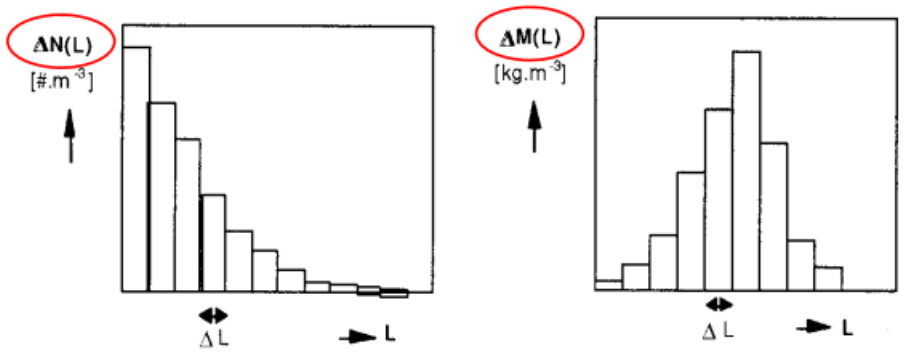


Figure 31: Istogrammi CSD

stessa dimensione (la possono avere tale). Si deve osservare che una curva continua `e quasi impossibile poich´e ci`o presuppone utilizzare dei setacci che scendono di dimensione nanometro per nanometro, e ci`o è un lavoro inutile. Andiamo a vedere gli strumenti di misura che si possono adoperare per determinare una CSD.

FLS

Tra quelli più adoperati, in quanto è affidabile, veloce e robusto, e che permette di avere una buona riproducibilità è il *Forward Light Scattering: FLS*. Questo utilizza un laser, con un raggio caratterizzato da una luce concentrata monocromatica, questo dopo "l'impatto" è fatto convergere nuovamente per andare a finire all'interno del volume di misura. Si ha quindi che l'interazione del laser con il solido produce lo scattering a causa della struttura stessa del solido, il fascio in uscita impatta quindi su di un elemento fotosensibile che misura di quanto ha deviato la luce dall'asse del sistema. Tanta più luce viene diffratta tanto più solido si ha internamente al campione. Nell'ipotesi di avere un solido formato da un unico cristallo con la luce che impatta perpendicolarmente alla faccia di questo si osserverebbe l'assenza della diffrazione, ma con la sola diminuzione dell'intensità del fascio luminoso in uscita. Quindi si ha che il tutto funziona andando a misurare la deviazione dell'angolo di uscita rispetto all'asse di riferimento del sistema e la diminuzione dell'intensità del fascio luminoso.

I dati raccolti, attraverso un'equazione di convoluzione, vengono tradotti in una CSD. Possiamo osservare in Figura 33 lo schema di una FLS. Si registra, durante la prova, l'intensità del raggio diffratto come funzione di un angolo, detto di scattering, con raggio interno pari a s_i. L'energia diffratta dalle particelle di dimensioni L è pari a $e_t(s_i)$, e si valuta mediante l'equazione sulla diffrazione di Fraunhofer.

Ottenuti i dati che ci vengono forniti dall'elemento fotosensibile si deve andare a risolvere un sistema di equazioni. Si va ad utilizzare la tecnica della deconvulazione, dove si risolve procedendo a ritroso. Si ha quindi un sistema non univocamente

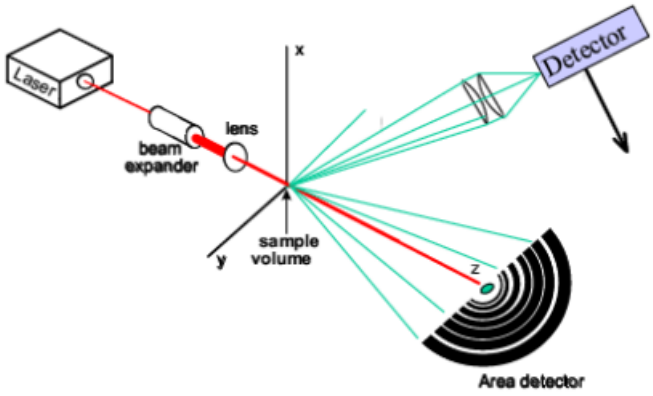


Figure 32: Funzionamento di una FLS

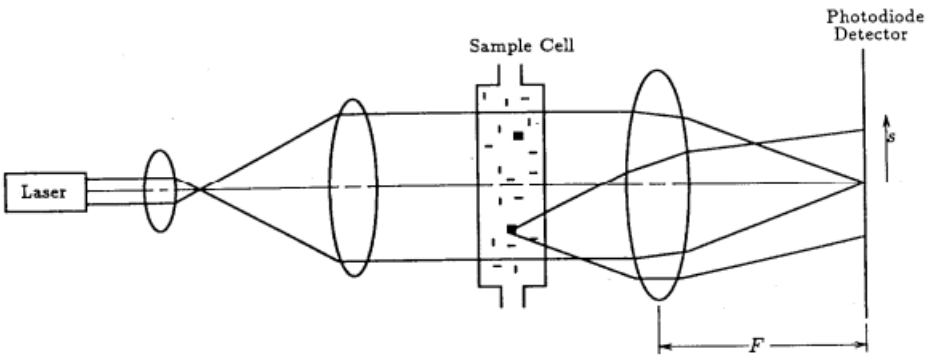


Figure 33: Schema di una FLS

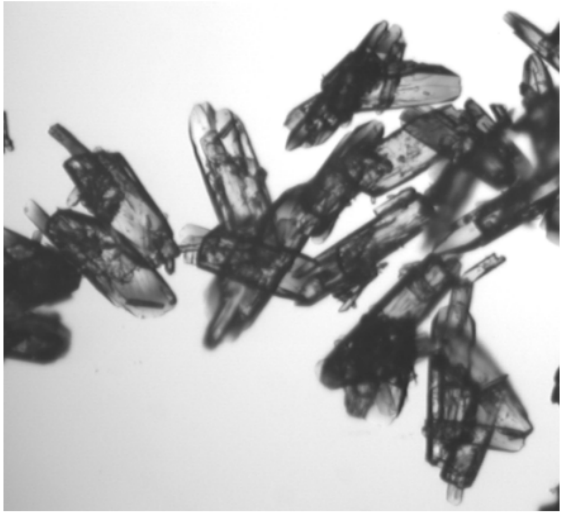


Figure 34: Immagine al microscopio dei cristalli

determinato. E' da osservare che uno stesso pattern di intensità e deviazioni può essere fornito da infiniti set di soluzioni cristalline, ciò che si fa è quindi andare ad escludere le lacune. E' possibile andare a risolvere il set di equazioni ottenendo il vettore sconosciuto m (la distribuzione della massa in funzione di L) dato il vettore e_t.

$$\begin{bmatrix} e_t(s_1) \\ \\ \\ e_t(s_n) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} w_1 e'(L_1, s_1) & \cdot & \cdot & w_p e'(L_p, s_1) \\ \\ \\ w_1 e'(L_1, s_n) & \cdot & \cdot & w_p e'(L_1, s_n) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} m(L_1) \\ \\ \\ m(L_p) \end{bmatrix} \tag{61}$$

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

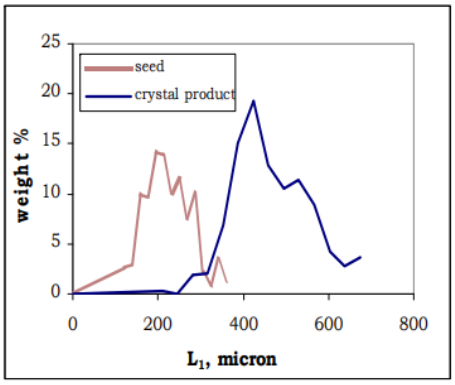
Spesso poichè il raggio laser può andare incontro all'invecchiamento si ha inserito nel FLS un sistema che misura l'intensità del fascio laser iniziale e di quello che arriva sul detector. Si pone, pertanto tra la lente iniziale ed il campione un prisma che divide, a rapporto ottico noto, il raggio che va verso il campione e quello che va verso un secondo fotodiodo che misura l'intensità del laser di partenza.

Come esempio di confronto di misure e dati vediamo di sotto il caso dei cristalli di destrosio monoidrato.

Alcune valutazioni possono essere effettuate al microscopio ottico ma sotto una certa dimensione sono richiesti i microscopi elettronici. In conclusione sulla FLS si può dire che:

- Elevata risoluzione e buona riproducibilità.

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



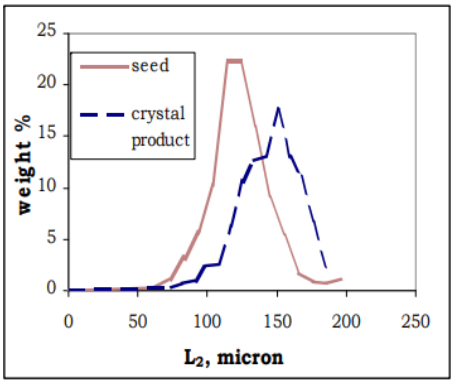
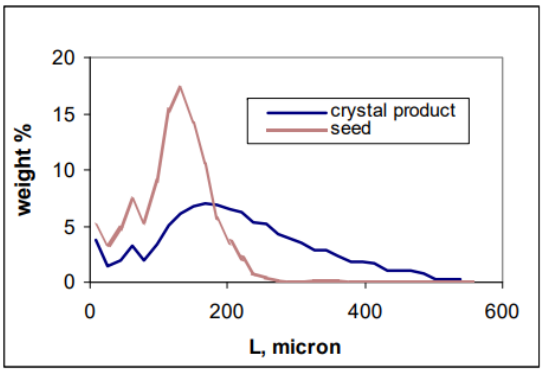


Figure 35: Risultati ottenuti attraverso l'analisi al microscopio, MIA

Risultati FLS



	MIA Valori medi		FLS Valori medi
	L_1, µm	L_2, µm	L, µm
Semina	208	117	129
Prodotto	436	137	201

Confronto

Figure 36: Risultati analisi FLS e confronto dei dati ottenuti con la MIA

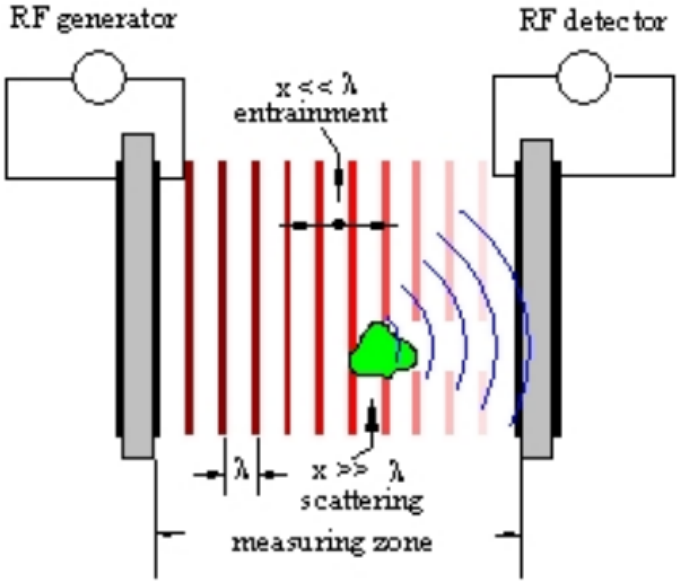


Figure 37: Funzionamento di un UA

- Fornisce valori di area proiettata.

- Ha un elevato intervallo di misura: da valori al di sotto di un µm fino a 6 millimetri. E' importante per avere delle buone misure avere una buona miscelazione della soluzione e pertanto spesso si hanno dei mixer.

- L'applicazione online richiede una diluizione spinta del campione $< 1\%$. Si ha che nel caso di una grande percentuale di cristalli all'interno della soluzione può succedere che i cristalli più piccoli vengano nascosti da quelli più grandi non dando così alcun contributo alla misura. Per risolvere questo problema si può pensare di andare a realizzare un sistema sottile ma in tale caso si perde la percezione che si ha di interazione con il volume.

- La misura delle particelle non sferiche richiede tecniche di correzione della misura

UA: attenuazione degli ultrasuoni

Un generatore ad alta frequenza è connesso ad un trasduttore piezoelettrico ad ultrasuoni. L'impulso ad ultrasuoni interagisce con le particelle in sospensione. Anche in questo caso l'interazione con il campione causa un'attenuazione del suono. L'attenuazione dell'onda sonora a frequenza f_i per la concentrazione di un'area proiettata pari a c_{PF} è data da:

$$\alpha(f_i, L) = \frac{1}{\Delta s c_{PF}} ln(\frac{I_0}{I})\Big|_{f_i} \tag{62}$$

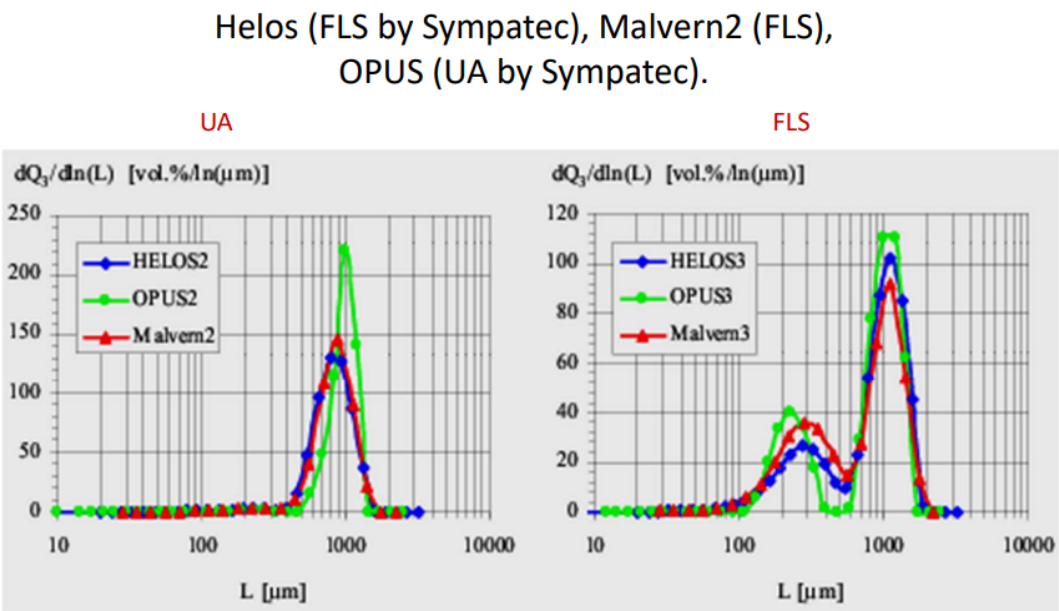


Figure 38: Confronto tra la FLS e la UA

Dove I_0 è l'intensità che viene emessa dalla sorgente, mentre I è l'intensità che si ha in seguito all'interazione con in campione. Per la dimensione di L. Per tutte le dimensioni si ha:

$$a_T(f_i) = \int_0^\infty \alpha(f_i, L) f(L) dL \tag{63}$$

Anche in questo caso per determinare la CSD si deve adoperare la tecnica della deconvoluzione. Nella Figura 38 si pu`o osservare il confronto tra le due tecniche, FLS e UA, e che nel caso della FLS si `e riusciti a identificare anche una distribuzione di misura inferiore, e quindi si ha una distribuzione bimodale, mentre la UA tale distribuzione non l'ha percepita. In conclusione la UA:

- Misura una distribuzione di massa.
- Può essere facilmente online senza altri accorgimenti, fino a concentrazioni dello slurry pari al 70%.
- Intervalli di misura: 0. 1-3000 µm.
- Per la calibrazione sono richieste informazioni di alcune proprietà fisiche delle particelle, non facili da ottenere.

BSP: back scattering probe Un altro metodo per effettuare la CSD senza operare l'analisi per immagini o la setacciatura `e la BSP. Si ha un probe che attraverso dei collegamenti

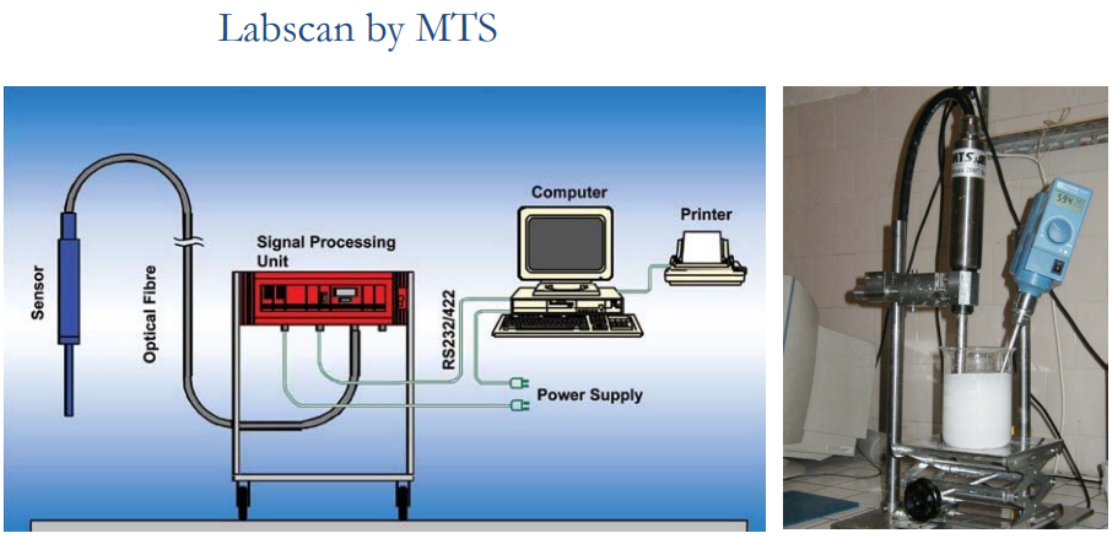


Figure 39: Struttura di un BSP

ottici è connesso all'unità di processamento del segnale che a sua volta è collegata ad un computer per andare ad elaborare i dati che si ricavano. In Figura 40 abbiamo il funzionamento di un BSP. Si ha la fibra ottica che giunge sulla testa della pompa con delle lenti, una mobile ed una fissa, che focalizzano il punto luminoso all'interno del campione. La misura che si ha è una misura puntuale nel campione. E' da osservare che il punto deve muoversi in loop, non può rimanere fermo. Nel momento in cui il laser gira va a misurare delle corde. Nella Figura 41 osserviamo nella parte inferiore cosa succede nell'interazione tra il laser e la soluzione, quando il laser attraversa la soluzione non si ha segnale, mentre nel momento in cui interagisce con il cristallo si osserva un certo segnale che è un segnale di ritorno sulla testa della sonda. Conoscendo la velocità di rotazione del probe e conoscendo di conseguenza il tempo è possibile andare a determinare la lunghezza della corda: $v = \frac{s}{t}$. Le particelle più grandi daranno un segnale maggiore rispetto alle particelle più piccole.

La misura è ottenuta mediante la misura della lunghezza di corda, calcolata dal tempo di ottenimento di un segnale nota la velocità di traslazione del punto focale. Si osserva che questa tecnica ha come limite legato alla forma della particella, infatti particelle che hanno forme differenti possono dare un segnale di corda comparabile, pertanto tale tecnica è più attendibile se le particelle sono di forma uniforme e simile tra loro. E' quindi deducibile che i segnali che si ottengono sono funzione del tipo di posizione assunta dalla particella in quel momento.

La BSP è quindi caratterizzata da:

- Intervallo di misura: 0. 1-2400 µm.
- Buona riproducibilità.
- Compatibile alla misura online.

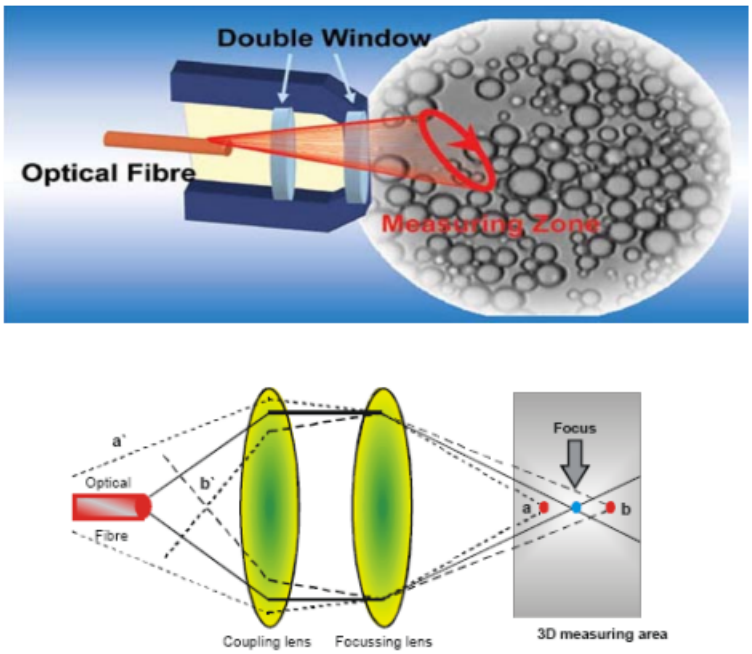


Figure 40: Funzionamento di un BSP

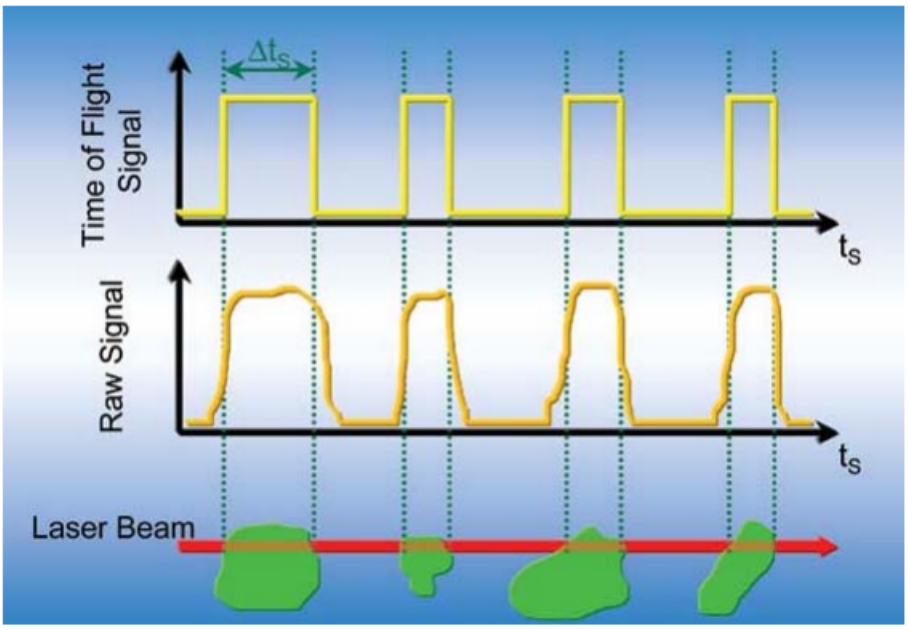


Figure 41: Osservazione funzionamento della BSP

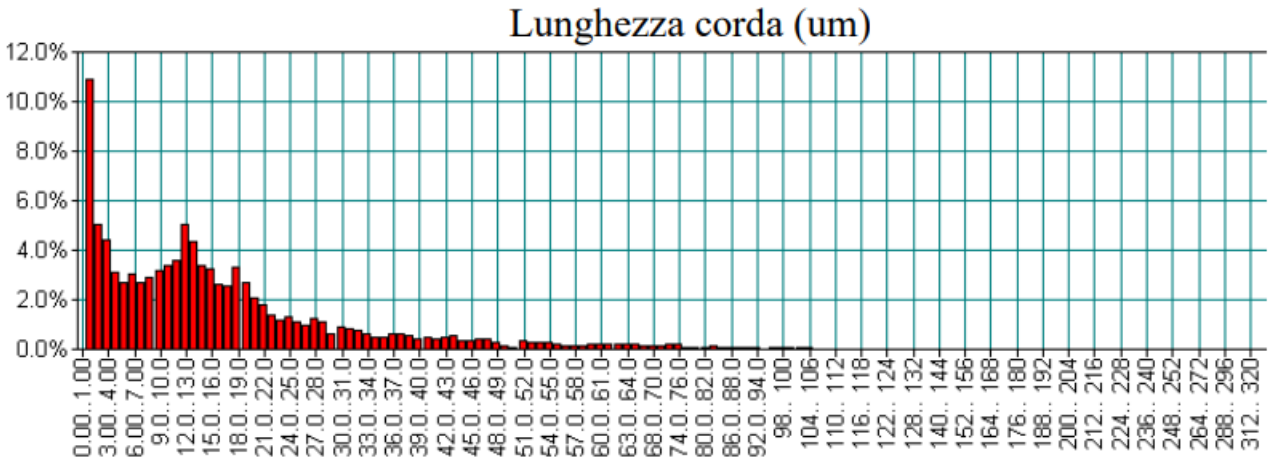


Figure 42: Spettro rappresentativo della misura

- Misura lunghezze di corda, convertite in valori CSD.

E' da osservare che la corda non è ne rappresentativa di L_1 ne di L_2, ma della sola posizione assunta dalla particella in quel momento.

La conversione alla CSD si effettua attraverso l'equazione di Fredholm:

$$h_0(lc) = \int_{l_{c,max}=l_c}^{l_{c,MAX}} p(l_c, l_{c,max}) q_0(l_{c,max}) dl_{c,max} \tag{64}$$

Dove:

- h_0 è il numero di distribuzione della lunghezza della corda
- q_0 è il numero di distribuzione delle particelle in funzione della loro dimensione
- p è la probabilità di misurare la lunghezza di corda l_c se viene colpita una particella di dimensione $l_{c,max}$

Nel tempo sono state proposte diverse tecniche, attraverso delle deconvoluzioni, da parte di diversi scienziati. Il problema nell'determinare un metodo sta nel numero di variabili con cui si ha a che fare. Non si ha quando una soluzione univoca e pertanto ci sono delle ipotesi che si devono fare.

Vediamo in Figura 43 il confronto tra il BSP ed il Sieving (SV). Si hanno diverse curve di BSP con diverse probabilità ciascuna. Si osserva che tale tecnica, sul prodotto in questione ha dei buoni valori che si discostano poco da quelli della setacciatura, si ha però che questa non può essere adoperata per le certificazioni.

In Figura 44 vediamo il confronto tra la BSP e la FLS che mostrano dei andamenti simili che si discostano di poco tra loro.

In conclusione possiamo dire che:

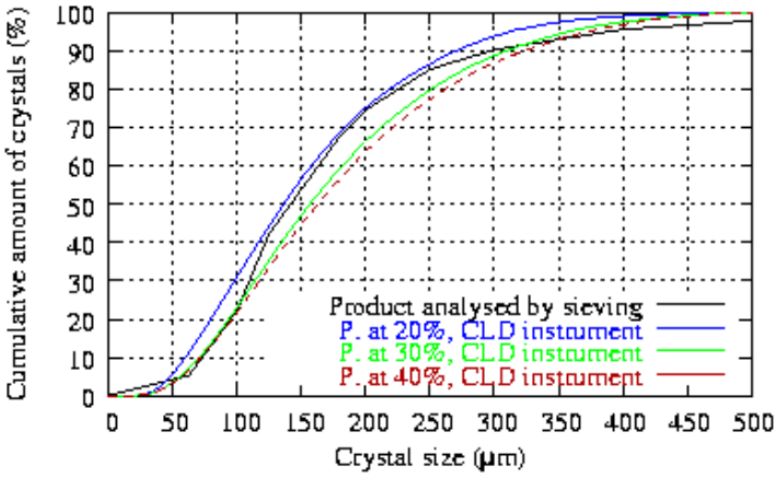


Figure 43: Confronto tra la misura con la tecnica SV e BSP

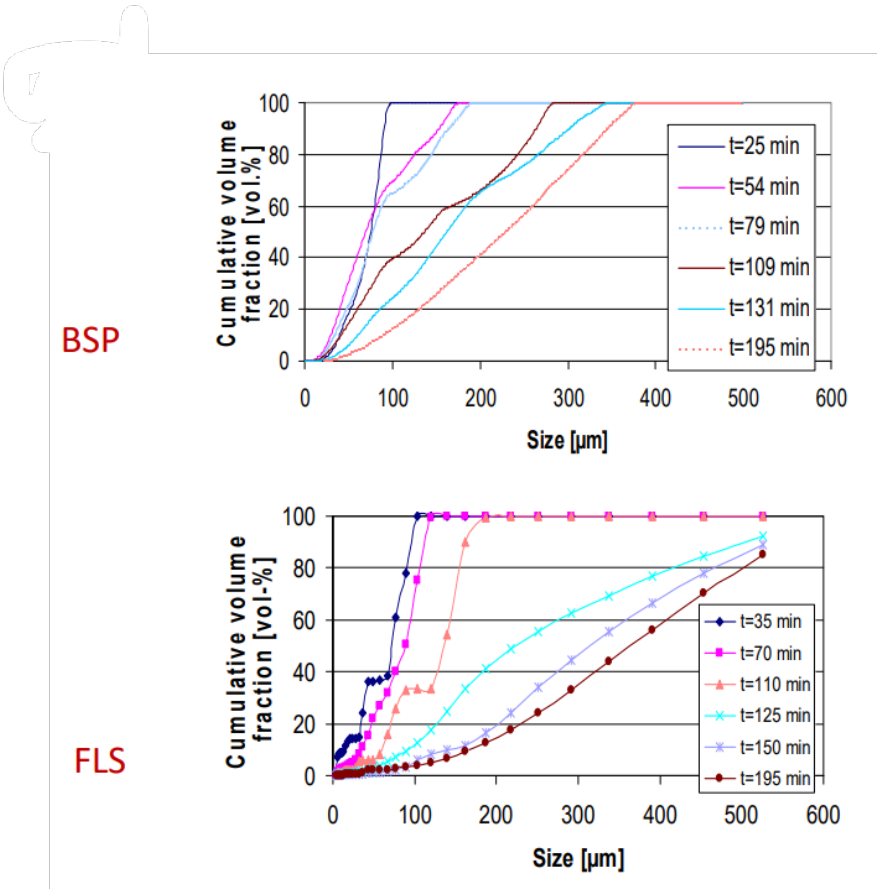


Figure 44: Confronto tra FLS e BSP

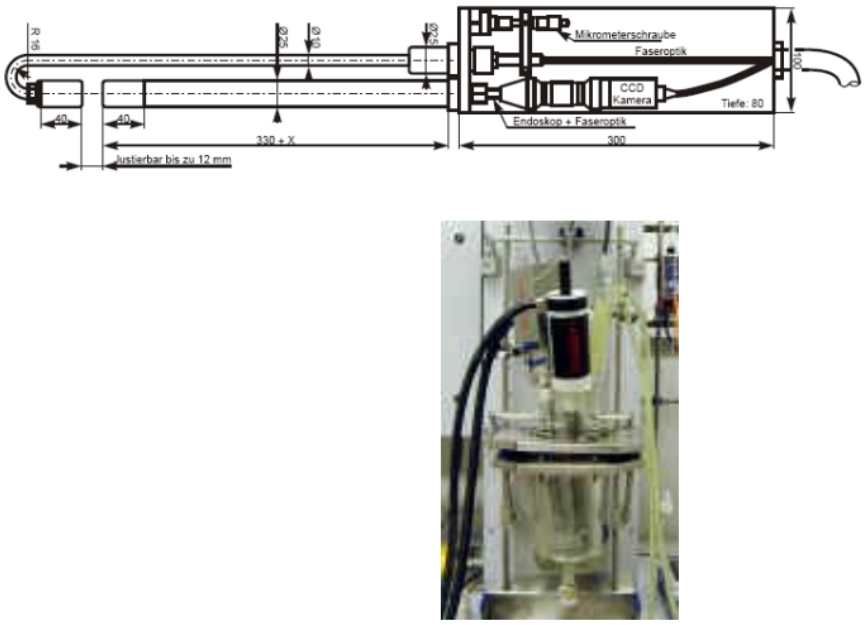


Figure 45: Schema della struttura del IA

- La densità dello slurry influenza la misura quando si converte a CSD e pertanto è necessario indicare quanto slurry si ha.
- Ha risoluzione minore rispetto alla FLS.
- E' possibile osservare dei trend nella CSD, detti anche *fingerprint*
- Non è possibile usarlo per gli studi cinetici.

IA: in process particle image analysis La IA consiste in una fotocamera posta all'interno dello slurry, questa effettua molte foto. Le foto vengono poi analizzate da un software che le misura e fornisce in seguito la distribuzione in seguito all'analisi successiva di più particelle. La tecnica in questione sembra essere la migliore tra quelle viste fin'ora. Si può osservare quanto segue:

- La tecnica può essere adoperata per monitorare l'abito cristallino e la cinetica oltre alla CSD.
- Non può essere adoperata nel caso di slurry molto concentrati, in quanto si rischia di avere delle immagini tutte bianche.
- Il costo del macchinario è elevato.

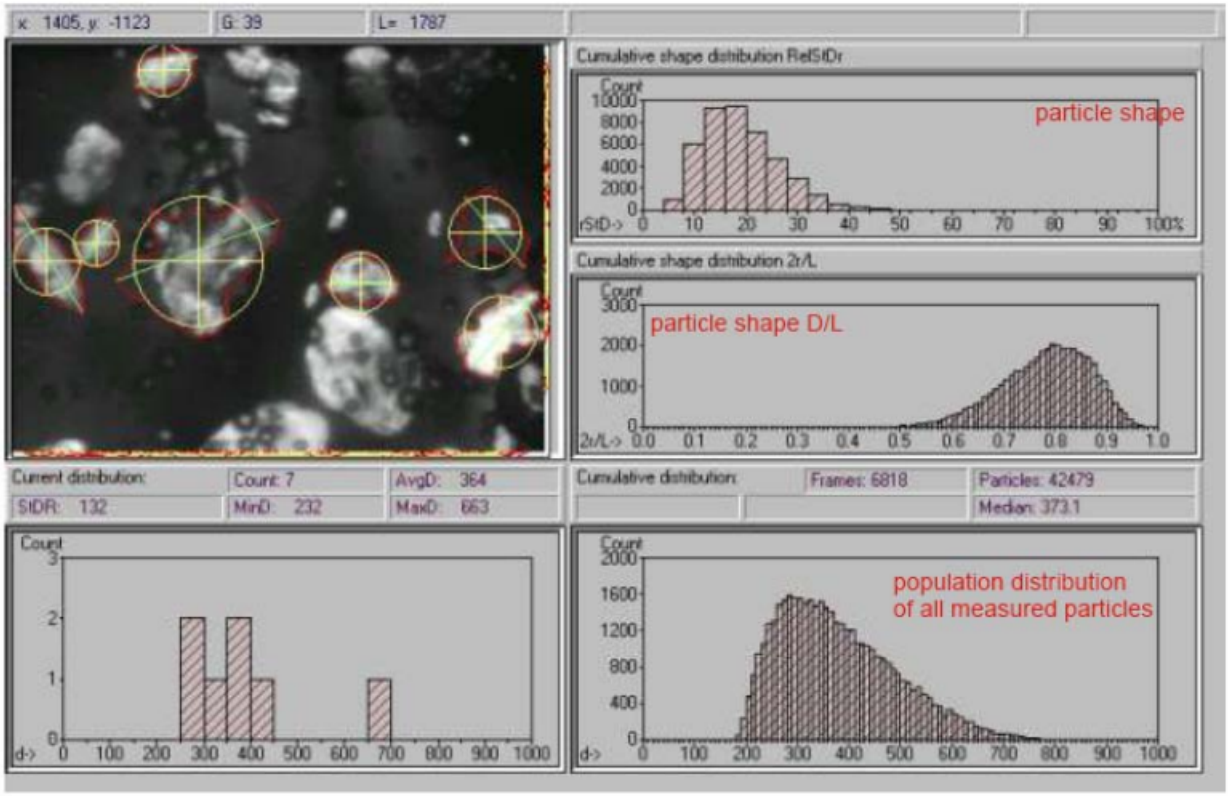


Figure 46: Esempio di risultati ottenibili con la IA

- Anche in questo caso a seconda del fuoco della telecamera si vedranno delle immagini relative ad una sola faccia e non la particella nella sua completezza tridimensionale.

2.2 Abito cristallino

I cristalli sono dei solidi in cui le particelle elementari occupano posizioni ordinate e periodiche. La disposizione spaziale delle particelle si definisce lattice. L'unit`a strutturale che si ripete nel lattice secondo le tre dimensioni spaziali `e detta cella elementare. Una stessa sostanza pu`o presentare pi`u di una struttura cristallina possibile, si former`a una o l'altra a seconda delle condizioni in cui si `e formato il solido, tale fenomeno `e detto polimorfismo dei cristalli. Gli atomi che compongono la cella elementare cercano di occupare lo spazio il pi`u possibile ampio, e quindi tenderanno ad essere pi`u lontani possibili dagli altri atomi ma con il vincolo di dover formare un solido. Il lattice cristallino lo si pu`o determinare con la tecnica XRD: diffrazione a raggi X. Le lunghezze dell'onda dei raggi X, comprese tra 10 e 0. 1 nm sono paragonabili con le dimensioni delle distanze delle particelle nel lattice, per cui subiscono una diffrazione quando attraversano i cristalli. Si segue quindi la legge di Hyugens, se la lunghezza d'onda rispetto agli ostacoli ha una dimensione molto maggiore essa viene riflessa, mentre se le onde sono molto pi`u piccole rispetto agli ostacoli che si incontrano, per

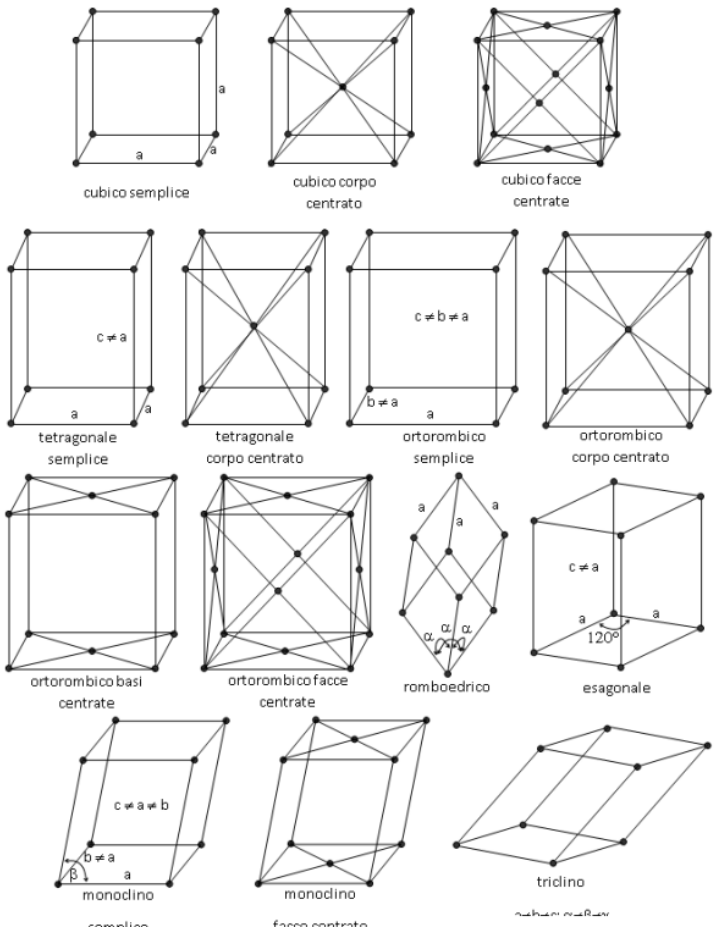


Figure 47: Possibili struttura cristalline

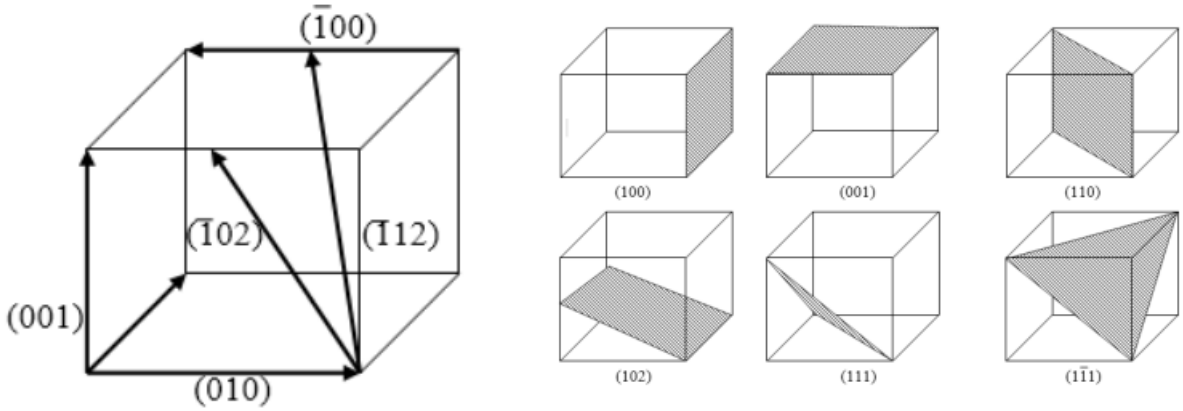


Figure 48: Esempi di rappresentazione degli indici di Miller

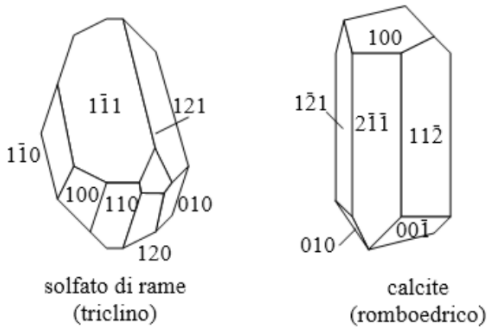


Figure 49: Esempio di utilizzo degli indici di Miller in strutture più complesse

l'onda quell'oggetto risulterà trasparente, infine se la lunghezza d'onda è paragonabile alla dimensione degli ostacoli si avrà la diffrazione. L'angolo di diffrazione θ dipende dalla lunghezza d'onda del raggio λ e dalla distanza tra le particelle d, secondo la legge di Bragg:

$$\lambda = 2dsin\theta \tag{65}$$

Facendo ruotare un cristallo senza difetti e misurando l'angolo di diffrazione di un raggio di lunghezza d'onda nota si possono valutare le distanze tra gli atomi nelle varie direzioni. Per poter comunicare e capire in quale direzione si sta misurando rispetto al lattice cristallino l'angolo si adoperano gli indici di Miller che rappresentano una terna delle componenti che identificano una direzione in un sistema cartesiano. Oss: i numeri segnati sopra con una linea "-" indicano un valore negativo. Vediamo in Figura 49 un esempio di utilizzo degli indici di Miller, li si adoperano per permettere di visualizzare meglio la direzione delle facce delle strutture. Una particolare specie chimica pu`o formare cristalli con una struttura differente ci`o, come precedentemente citato, `e detto polimorfismo. Un esempio di polimorfismo

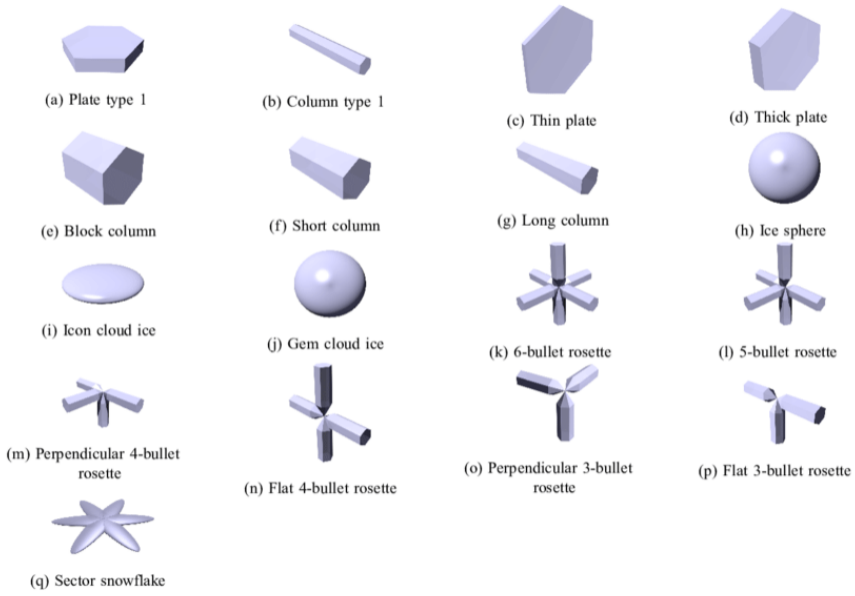


Figure 50: Tipi di abiti cristallini ottenibili

in natura `e il carbonio, che pu`o formare il diamante o la grafite, questi hanno anche caratteristiche fisiche e chimiche differenti. L'accrescimento nello spazio del lattice cristallino va a formare l'abito cristallino. Nell'osservare l'accrescimento della struttura `e da distinguere il suo accrescimento macro e micro, a livello micro la struttura si forma ripetendo nello spazio sempre lo stesso lattice, mentre a livello macroscopico `e possibile osservare alcune facce che vanno ad accrescersi pi`u velocemente delle altre. Quindi possiamo dire che l'abito di un cristallo dipende sia dalla struttura del lattice, sia dalle condizioni esterne in cui avviene la cristallizzazione come: pressione, temperatura, concentrazione, eventuale presenza di impurezze. L'abito cristallino `e il prodotto della cinetica e dell'evoluzione dell'accrescimento dei cristalli. I parametri pi`u influenti sono:

- la sovrasaturazione
- la temperatura

che determinano sia la velocità che la cinetica della crescita. E' importante conoscere come si comporta il sistema per controllare l'outcome del prodotto ottenuto. Anche l'abito cristallino può far variare in maniera sostanziale le proprietà della sostanza cristallizzata. Quindi l'abito cristallino è quello che va maggiormente ad influenzare la superficie attiva dell'abito cristallino, la superficie esterna esibita dall'abito cristallino. Il tutto è poi comandato dalla tendenza del cristallo a minimizzare la superficie attiva e la minima energia si raggiunge andando a realizzare una superficie sferica. Tra i dati di importanza che si misurano, per il controllo si hanno:

- Il punto di nucleazione.

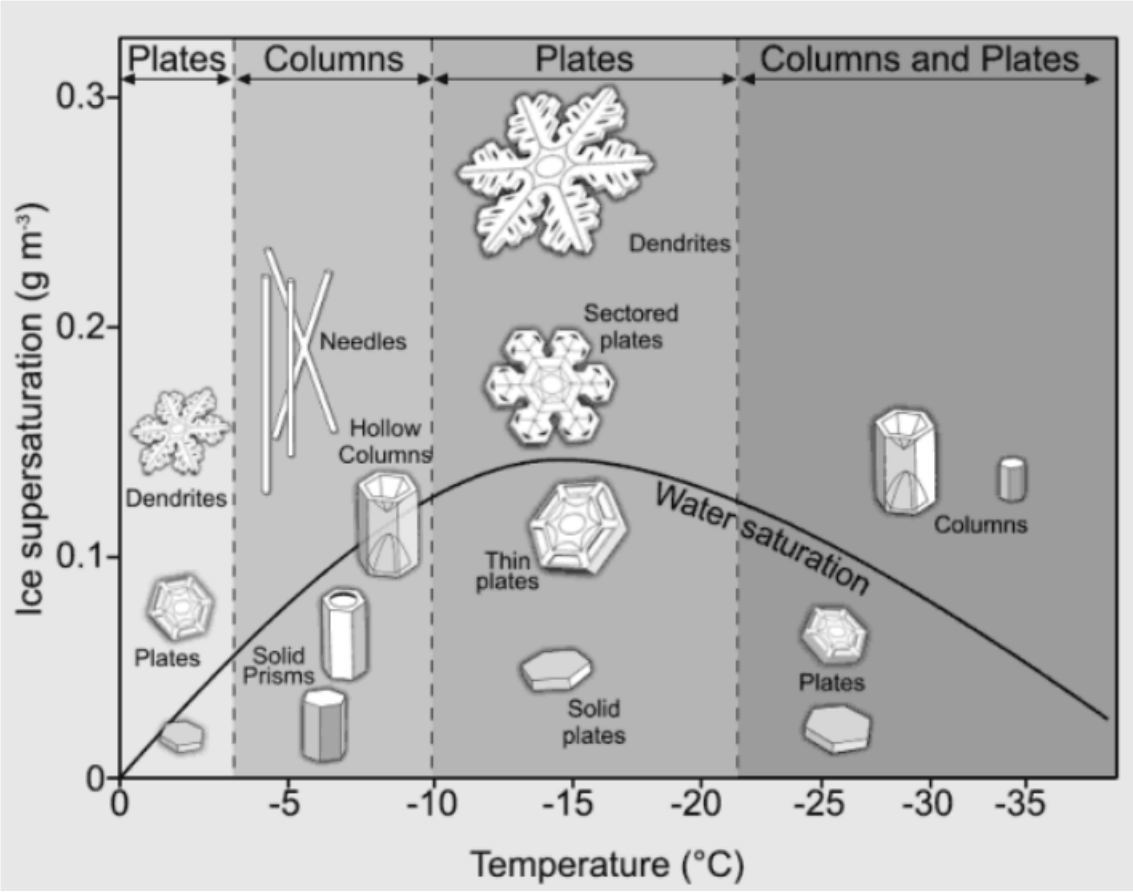


Figure 51: Esempio di tipo di abito cristallino in funzione della temperatura

- La velocità di accrescimento dei cristalli.

Si osserva in Figura 51 come l'influenza della temperatura condizioni la forma dell'abito cristallino.

La misura del punto di nucleazione si può effettuare:

- In laboratorio: usando dei reattori in vetro, l'operatore potrà vedere il punto di nucleazione, viraggio da soluzione chiara a soluzione opaca. In tale caso lo strumento di misura risulterà essere l'occhio dell'operatore.
- Nell'industria, dove i reattori non sono di vetro ma in metallo, si adoperano degli strumenti in situ che usano o la trasmittanza di un raggio o la diffusione della luce per effettuare la misura.

Tra gli strumenti che si possono adoperare si ha il *turbidimetro*. Questo presenta un raggio laser, che però viene espanso ed è quindi come se fosse un raggio di luce, ciò per avere un volume di interazione significativo, il raggio di luce viene invertito mediante un prisma e così esso va ad interagire con la soluzione. Dopo aver interagito con le particelle presenti nel liquido il raggio di luce torna al detector. Nella zona in

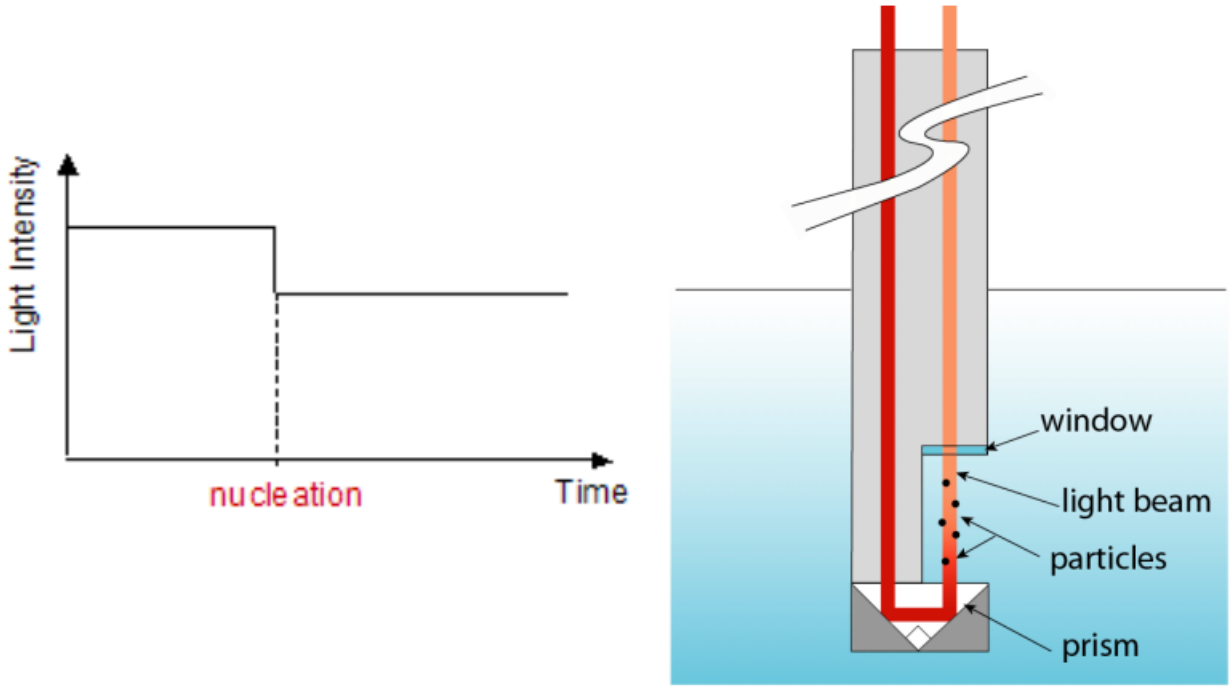


Figure 52: Schema del turbidimetro

cui non si ha interazione con le particelle i due raggi di andata e ritorno si equivalgono, a meno di un certo assorbimento da parte del mezzo, come l'acqua. Nel caso in cui si abbiano delle particelle, avviene la diffrazione e quindi parte dell'intensità luminosa si disperde nell'acqua e l'elemento fotosensibile va quindi a registrare un'intensità inferiore a quella iniziale e si osserverà così il crollo del segnale luminoso rispetto a prima. In corrispondenza del crollo si può constatare la formazione del solido nella zona di interazione e ciò si attribuisce quindi alla nucleazione. Nella Figura 52 si ha un andamento ideale, mentre nella realtà si forma una curva a "S". E' importante quindi osservare che nella realtà si assume come punto di nucleazione il punto di flesso della curva a "S".

Il *nefelometro* ha una struttura simile a quella del turbidimetro, ma la differenza sostanziale è che il raggio laser viene deviato ed esce completamente, disperdendosi nel liquido. Là dove si formano delle particelle si avrà della diffrazione ed, in parte, queste particelle andranno a deviare, statisticamente, la luce in tutte le direzioni e quindi anche nella fibra ottica posta a 90° rispetto al raggio di partenza. La luce che è entrata nella fibra ottica viene misurata dal sensore posto nella parte alta del dispositivo. Nella Figura 53 osserviamo che nel grafico inizialmente il segnale è quasi 0, la minima quantità di segnale che si registra è dovuto alla diffrazione del vetro, nel momento in cui si ha poi la nucleazione si osserva un aumento del segnale recepito dalla fibra ottica.

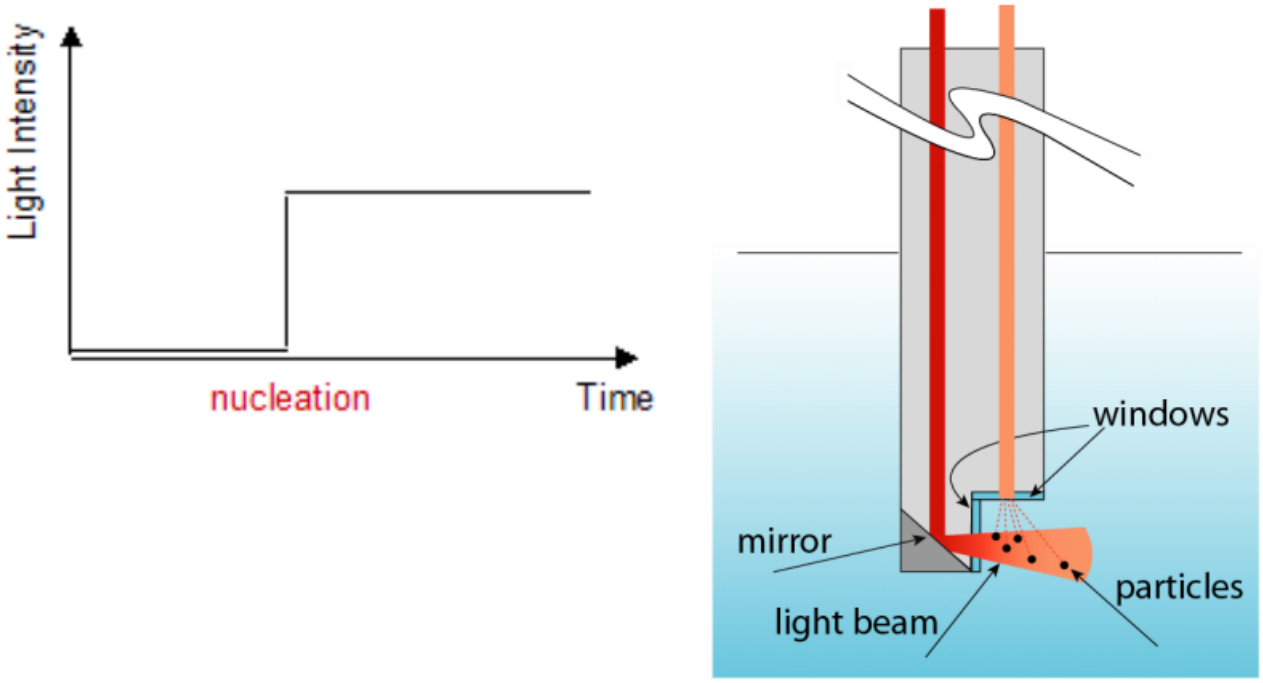


Figure 53: Struttura del nefelometro

Il nefelometro ed il turbidimetro funzionano in pratica uno inverso all'altro. La delicatezza che si osserva `e legata all'elemento fotosensibile che se colpito per lungo periodo da un'intensit`a elevata subir`a gli effetti dei meccanismi di fotocatalisi, che richiedono del tempo per sparire. Il nefelometro ha il vantaggio di non subire i meccanismi di fotocatalisi in quanto non `e esposto per lunghi periodi al raggio laser. Il nefelometro va anche a misurare la temperatura e quindi riusciamo ad abbinare al punto di nucleazione una temperatura di nucleazione. Nella Figura 54 il nefelometro pur sottostimando un po' la misura del metodo visuale `e quello che si avvicina di pi`u a questi rispetto ad altri. Il turbidimetro invece risulta sovrastimare il punto di nucleazione. La bravura della tecnica di misura visuale sta nelle capacit`a dell'operatore. Dal grafico si pu`o quindi, infine, constatare come il metodo visuale e quello con il nefelometro risultino essere i due pi`u rappresentativi della realt`a dei fatti. Il nefelometro ha la capacit`a di percepire i primi nuclei che si formano all'interno della soluzione. In Figura 55 possiamo osservare come i dati nefelometrici sono i accordo pi`u con quelli visivi che con quelli turbidimetrici. Le prove per la misura della velocit`a di accrescimento possono essere eseguite in due modi:

- In costanza del valore di sovrasaturazione, la prova in tale caso è detta differenziale
- Con valore della sovrasaturazione variabile, la prova è detta integrale.

Il metodo differenziale necessita dell'uso di letti fluidizzati, mentre il metodo integrale

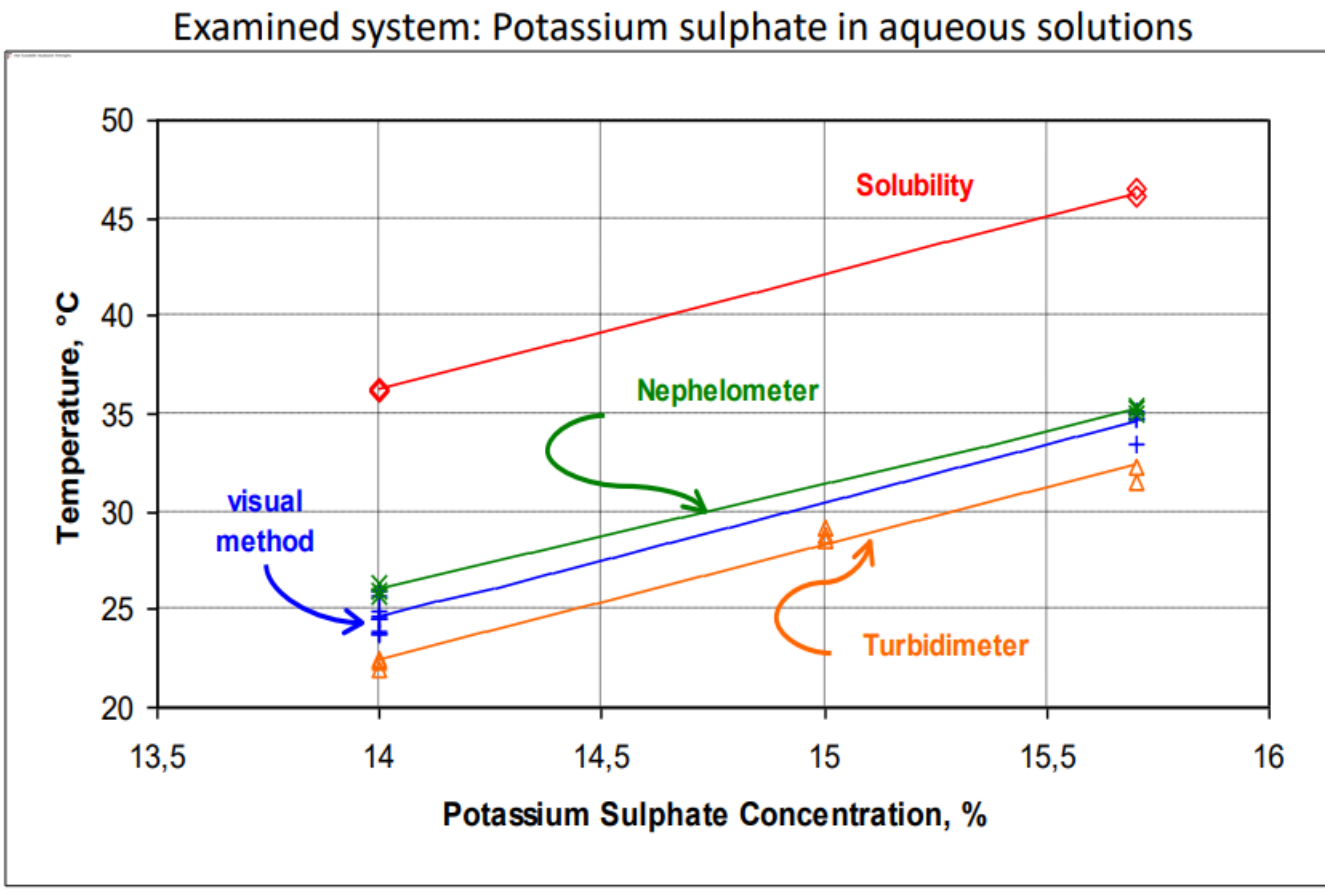


Figure 54: Confronto tra le varie tecniche di misurazione della nucleazione

ΔT = T lab - T sensore

Concentrazione destrosio g/g solution	Nefelometria ΔT, °C	Turbidimetria ΔT, °C
0.665	0.65	2.60
0.568	0.03	1.70

Figure 55: Tabella rappresentativa dei dati raccolti dalle prove illustrate nei grafici in Figura 54

pu`o essere applicato a qualsiasi cristallizzatore. I dati ricavati dal metodo differenziale forniscono delle informazioni pi`u accurate. La misura relativa al metodo differenziale si ottiene adoperando un letto fluidizzato. Il letto fluidizzato `e un letto di un solido in liquido che tenderebbe a sedimentarsi velocemente e che pertanto tenderebbe a formare sul fondo della ”fanghiglia”, quindi se il liquido `e statico, e quindi stagnante, si immette del solido questo si deposita sul fondo e piano piano il liquido sale e quindi alla fine si ottiene una sospensione dei solidi. L'acqua dal canto suo da sotto fluisce verso l'alto e quindi esercita sulle particelle una spinta verso l'alto. Si ottengono le condizioni di letto fluidizzato nel momento in cui le condizioni che si ottengono sono tali che le particelle riescono a riempire tutto il cilindro ed intrappolare tra gli interstizi l'acqua che `e fluita. Abbiamo detto che per`o l'acqua va ad esercitare nella sua risalita una forza di trascinamento verso l'alto, nei primi stadi il solido si espande un po' e lascia passare l'acqua senza per`o muoversi. Quando la velocit`a del liquido che viene immesso nella parte inferiore `e talmente elevata da sospendere le particelle solide e farle, in pratica, galleggiare nell'aria, si avr`a realizzato il letto fluido, in tali condizioni la spinta del liquido contrasta la forza di gravit`a che tende a far ricadere verso il fondo delle particelle. In tali condizioni i cristalli immessi rimarranno intrappolati e non solo si avr`a una separazione tra tali a seconda della dimensione di questi, ad esempio i cristalli pi`u grandi andranno a sedimentarsi sul fondo mentre si avr`a in sospensione una certa taglia di cristalli. Un secondo vantaggio di tale prova `e la possibilit`a di operare in condizioni di sovrasaturazione, ci`o si esegue con un macchinario esterno che viene collegato al sistema. Infatti, nella crescita dei cristalli si pu`o calibrare il sistema in modo tale da avere un ripristino delle condizioni di sovrasaturazione iniziali nei punti in cui tali vengono a mancare. Questo strumento permette di andare anche a valutare la crescita dei cristalli, se si introducono dei cristalli questi aumentando le loro dimensioni, non rimarranno pi`u nella sospensione ma si andranno a sedimentare e pertanto a seconda della velocit`a con cui sedimentano sar`a possibile valutare di quanto sono cresciuti. La permanenza dei cristalli nella sospensione, la spinta che loro subiscono o la loro sedimentazione non dipendono tanto dalla loro massa quanto dalla superficie che presentano. In seguito all'aumento della superficie, nel caso della sedimentazione, si avr`a anche l'effetto della massa che assumer`a importanza. Alla fine della prova si andranno a prelevare i cristalli e a misurarne le caratteristiche, le dimensioni di importanza, `e da osservare che ci interessa di quanto `e cresciuto il cristallo nella sua interezza e non tanto faccia per faccia. I dati ricavati a fine prova verranno poi confrontati con quelli dei cristalli prima della prova. Tra i parametri di processo che si vanno a controllare si hanno la sovrasaturazione e quindi la temperatura del processo, la portata del fluido che si sta immettendo nel sistema. La sovrasaturazione che si ha `e quella relativa alla nucleazione eterogenea e non quella omogenea. La temperatura e concentrazione del soluto sono costanti mentre cambia la massa dei

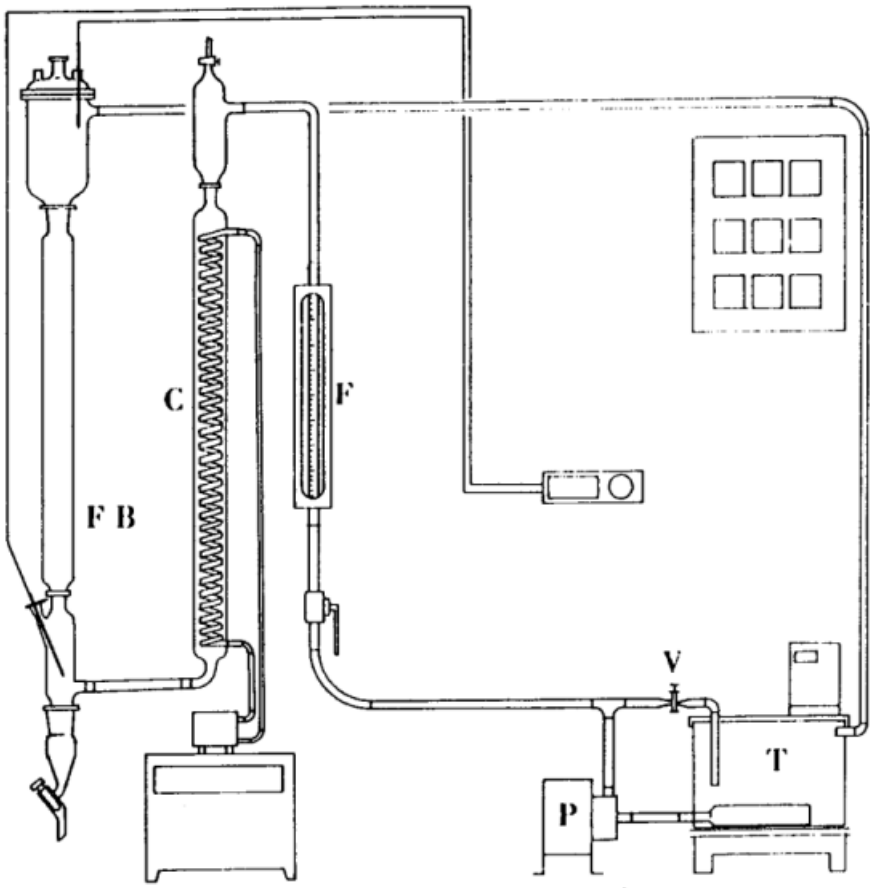


Figure 56: Struttura del sistema con il letto fluidizzante per il metodo di calcolo della velocità di accrescimento differenziale

cristalli, circa $+20 - 30\%$.

Dalla misura del peso dei cristalli prima e dopo la prova, la loro differenza, si ottengono:

- La velocità lineare di massa:

$$G = \frac{M_{fin}^{\frac{1}{3}} - M_{in}^{\frac{1}{3}}}{(\alpha \rho_C N_C)^{\frac{1}{3}} t} \tag{66}$$

- Il rapporto di massa, ΔM, alla superficie dei cristalli, A_{av}, come:

$$R_G = \frac{\Delta M}{A_{av} t} \tag{67}$$

Possiamo quindi andare a valutare la superficie dei cristalli media dalla CSD iniziale e finale:

$$A_{av} = \frac{k_s}{2 k_v \rho_c} (\frac{M_{in}}{L_{av,in}} + \frac{M_{fin}}{L_{av,fin}}) \tag{68}$$

Un modo un po' pi`u complesso di valutare la velocit`a di crescita e quello di analizzare la velocit`a di crescita di un singolo cristallo, tale tecnica prevede la presenza di un microscopio ottico che osserva la crescita di questo. Il problema sta nel seguire gli spostamenti del cristallo, che anche se `e in un letto fluido avr`a delle fluttuazioni e seguire i suoi spostamenti con un puntatore laser non `e pensabile. Quello che si fa `e prendere un vetrino e gli si pratica una cavit`a dove si far`a alloggiare un singolo cristallo. Alloggiato il cristallo si fa sempre fluire una soluzione leggermente sovrasatura. Rispetto al letto fluidizzato il cristallo che si trova nella trappola ha un minor ricircolo del liquido, pertanto si deve progettare il gradino in modo tale da avere un certo ricircolo in quella zona, ma stando attenti che il cristallo non venga sollevato al punto tale da essere portato via. Un esempio di procedura si ha di seguito:

- Si prepara un cristallo e lo si mette nella cella.
- La soluzione sovrasatura viene ricircolata a $50 \frac{ml}{min}$ nella cella, per evitare che il cristallo venga trascinato via.
- La T della soluzione è tenuta costante e pari a $\pm$ 0.1°C del valore iniziale.
- Immagini dal microscopio prese ogni 10-30 minuti o anche più spesso.
- La dimensione del cristallo è stata valutata con un software esterno, Image J esso permette di convertire una lunghezza in pixel in cm equivalenti.

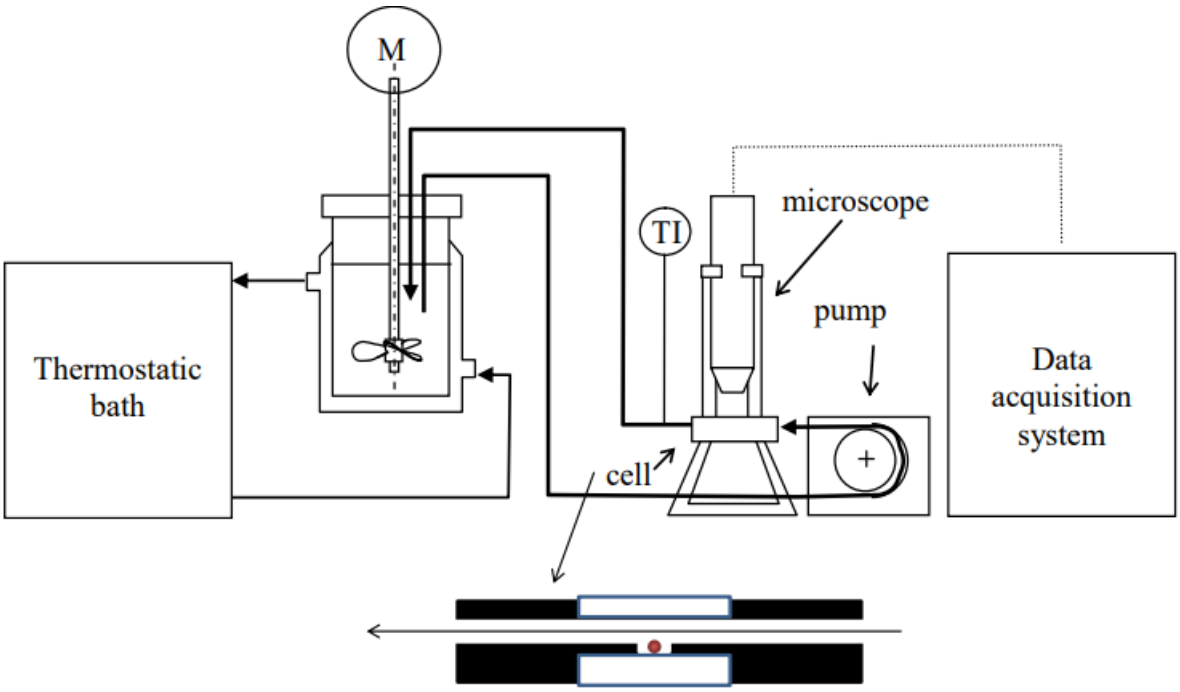


Figure 57: Schema per la misurazione della velocità di crescita di un cristallo singolo

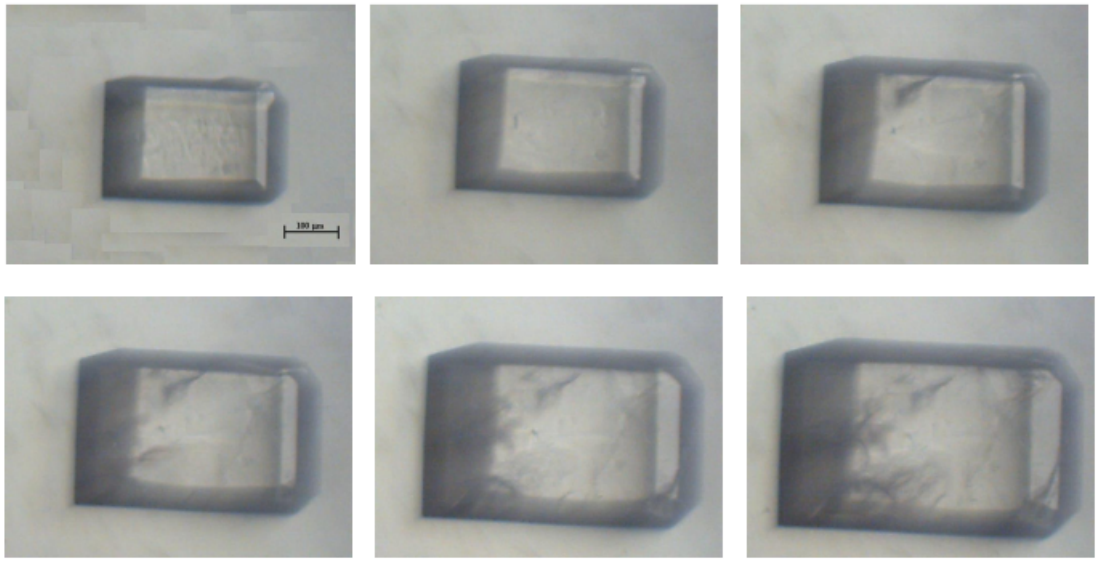


Figure 58: Crescita del cristallo di destrosio

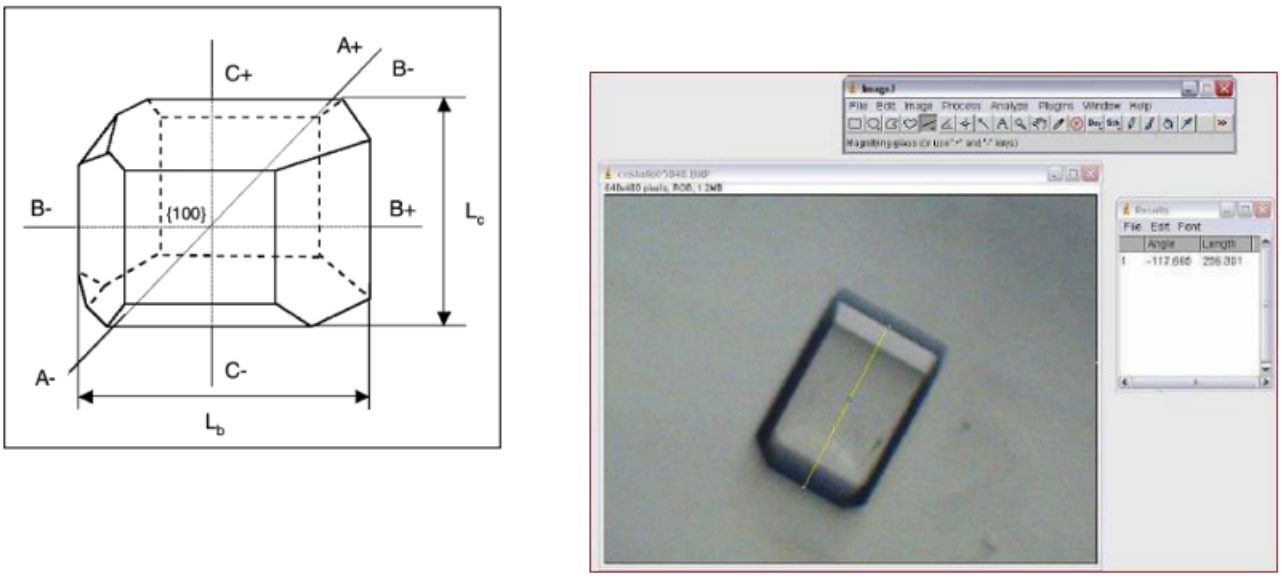


Figure 59: Funzionamento dell'Image J

Si può osservare in Figura 58 la crescita del cristallo di destrosio. Dalle foto si può osservare quali siano le facce che hanno una maggiore crescita, in questo caso sono le facce laterali, mentre quelle più corte hanno una crescita più ridotta. Nella Figura 59 possiamo osservare il funzionamento del programma Image J, è da notare che nell'analisi è necessario stare attenti a come sono disposte tridimensionalmente le facce e quindi si misurano in pratica più facce e non una sola. Possiamo osservare in Figura 60 come i cristalli con dimensioni iniziali più piccole che presentano delle velocità di accrescimento più piccole rispetto ai cristalli con delle dimensioni più grandi.

Dalla tabella in Figura 61 si può osservare come, dal valore di R, L_1 ed L_2 presentino una crescita simile mentre i rapporti di G_1 e G_2 siano differenti, infatti i primi sono dei accrescimenti di massa e non dimensionali. Possiamo osservare in Figura 62 i dati raccolti durante i test in diverse condizioni di temperatura iniziale e ΔT di rampa di raffreddamento. Si ottengono nelle differenti condizioni differenti valori che dipendono non solo dalla variazione di massa ma anche da un differente valore relativo alla velocità di crescita delle facce. Questi dati sono necessari nel caso in cui si vanno a realizzare i cristallizzatori per ottenere dei valori ottimali per il tipo di prodotto finale che si vuole ottenere, relativamente a tutti i cristalli e non un singolo cristallo. Nella Figura 63 possiamo osservare l'effetto della temperatura sulla velocità di crescita. Possiamo osservare che i punti blu indicano le rampe di temperatura. Si può osservare come l'abbassamento della temperatura non va ad influenzare il tipo di accrescimento che si ha. Abbassando la temperatura teoricamente si dovrebbe andare ad abbassare la cinetica, ma di contro si ha che aumenta la saturazione e quindi si ha un bilancio dei due effetti contrastanti tra di loro.

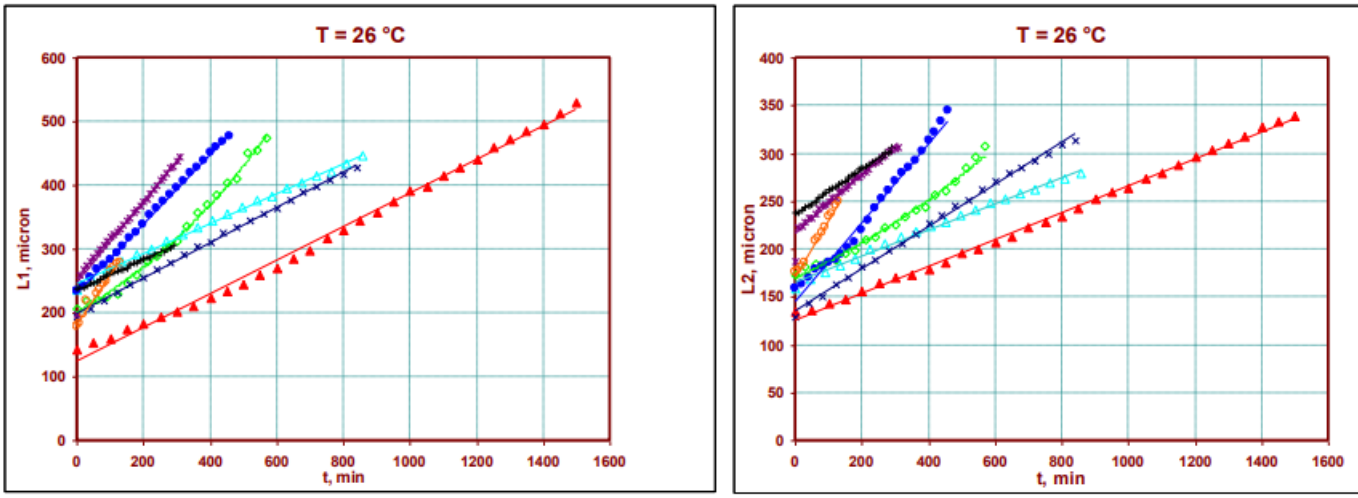


Figure 60: Rappresentazione delle misure di L_1 ed L_2 durante la crescita dei cristalli

T = 26°C, S = 1,1

RUN	$L_{1\,(t=0)}$	G_1	R	$L_{2\,(t=0)}$	G_2	R	G_1/G_2
ID	µm	µm/min	#	µm	µm/min	#	#
1A	206	0.49	0.991	173	0.23	0.987	2.2
1B	236	0.23	0.998	159	0.14	0.997	1.7
1C	143	0.26	0.998	134	0.14	0.999	1.9
1D	194	0.28	0.999	130	0.22	0.999	1.3
1E	198	0.54	0.999	187	0.41	0.993	1.3
1F	235	0.63	0.986	159	0.31	0.981	2.1
1G	178	0.78	0.990	176	0.60	0.996	1.3
1H	238	0.23	0.998	180	0.23	0.999	1.0
mean		0.43			0.28		1.6
st. dev.		0.21			0.16		0.4

Figure 61: Tabella che illustra i vari andamenti e le medie delle velocità di accrescimento

RUN	w	cooling policy		G_1	R	G_2	R	G_1/G_2
ID	% b.w.	Δt (min)	T (°C)	μm/min	#	μm/min	#	
3A	72.4	50	40	2.48	0.999	0.67	0.988	3.7
		30	35					
3B	72.4	40	40	0.46	0.997	0.31	0.995	1.5
		50	35					
		50	30					
		50	25					
		50	20					
		50	15					
		40	10					
3C	70.1	200	26	0.18	0.997	0.09	0.999	1.9
		120	21					
		160	16					
		140	11					

Figure 62: Raccolta dei dati

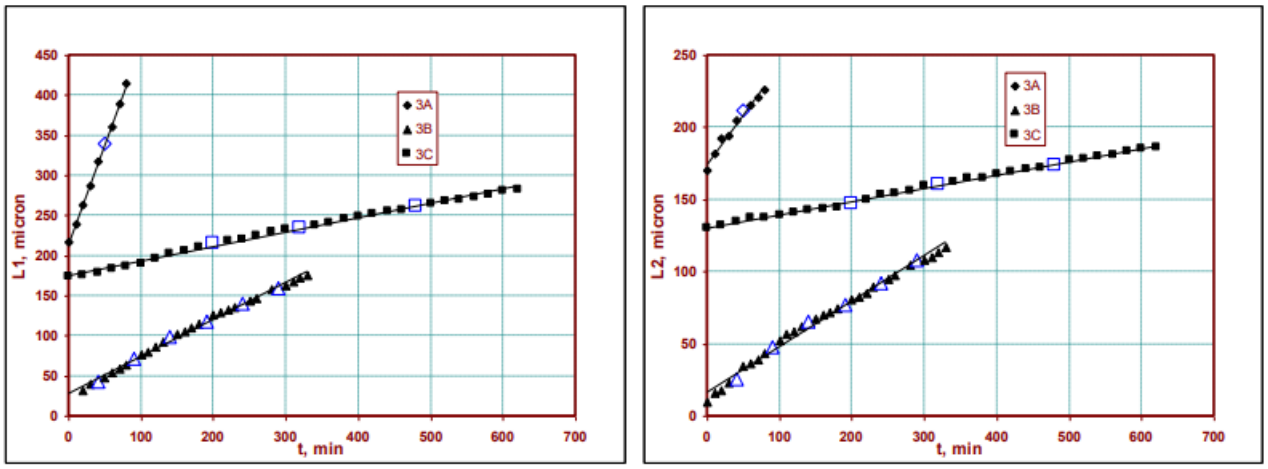


Figure 63: Effetti della T

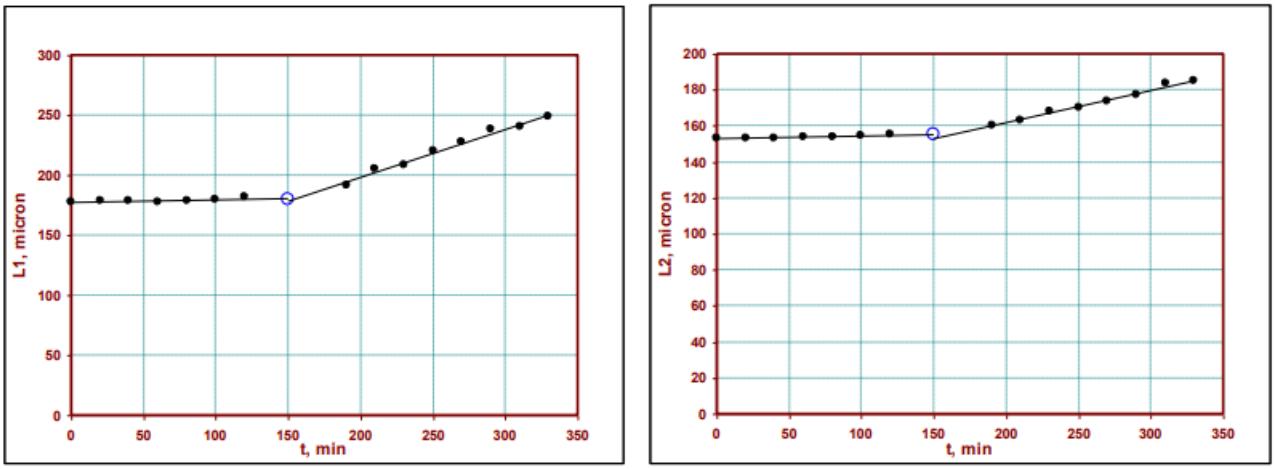


Figure 64: Effetto della saturazione

In Figura 64 abbiamo un altro soluto dove si osserva come all'abbassamento della temperatura si osserva un cambio nella velocità di accrescimento. In questo caso l'abbassamento della T ha un effetto importante sulla cinetica che diventa predominante e cresce molto più velocemente.

2. 3 Bilanci di materia, energia e popolazione

I bilanci coinvolti per ogni apparecchiatura sono di materia e di energia. Nel caso della cristallizzazione si aggiunge anche il bilancio della popolazione avendo un sistema bifasico liquido-solido. I bilanci verranno visti per un cristallizzatore di tipo MSMPR: mixed suspention mixed product removal, la caratteristica del MSMPR `e che la corrente che esce dal cristallizzatore ha le stesse identiche caratteristiche di tutto il volume del cristallizzatore. Quindi tutto il volume operato dall'MSMPR è indifferente, ovunque prelevo ho gli stessi soggetti. La portata in ingresso non `e la stessa, ma essa si miscela perfettamente immediatamente con la massa che `e presente all'interno del cristallizzatore. Poich´e si deve avere il bilancio della materia la portata in ingresso deve essere uguale alla portata in uscita, altrimenti il livello cambierebbe:

$$F_{in} = F_{out} \tag{69}$$

$$\rho_c \frac{dV}{dt} = F_{in}\rho_{in} - F_{out}\rho_{out} \tag{70}$$

Dove la massa dei cristalli è data da:

$$M = \rho_c V \tag{71}$$

In condizioni stazionarie si vuole che $\frac{dV}{dt} = 0$, che non ci sia variazione del volume nel tempo. In F_{out} e ρ_{out} si intende lo slurry, il liquido ed il solido, mentre in ingrasso si ha il solo liquido.

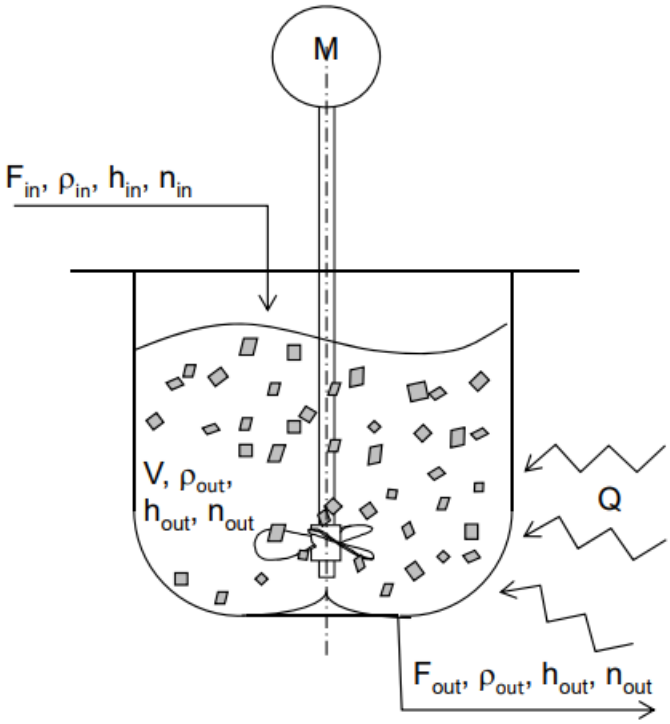


Figure 65: Parametri in gioco durante il processo di cristallizzazione

Nel caso del **bilancio dell'energia**, un bilancio entalpico si ha:

$$H_{feed} - H_{slurry} - Q_{raffreddamento} + Q_{cristallizzazione} = 0 \tag{72}$$

Il calore di raffreddamento `e quello che viene sottratto per mandare in saturazione il sistema. Il calore di cristallizzazione si riferisce a quello che si pu`o sviluppare nel momento in cui si formano i cristalli. In forma differenziale si avr`a:

$$V\rho c_p \frac{d(T)}{dt} = F_{in}\rho_{in}h_{in} - F_{out}\rho_{out}h_{out} + Q \tag{73}$$

Con Q si indica il calore esterno, mentre con h l'entalpia specifica. Il calore di cristallizzazione è trascurato in caso di reattori adiabatici. E' da notare che nella maggior parte dei casi si adopera un raffreddamento, ma nei casi come quello del carbonato di calcio si deve effettuare un riscaldamento per un differente comportamento, opposto, in termini di concentrazione di solubilità. Quindi in generale si può andare ad intendere un Q in direzione della sovrasaturazione.

Il **bilancio di popolazione per una certa classe** ΔL è data da:

$$F_{in}n_{in}\Delta L\Delta t + Vn_{in}G_{in}\Delta t = F_{out}n_{out}\Delta L\Delta t + Vn_{out}G_{out}\Delta t \tag{74}$$

Si considerano i vari termini che si hanno nel bilancio:

- $F_{in}\Delta L\Delta t$ tutto questo termine normalmente sarebbe nullo in quanto inizialmente in ingresso si ha il solo liquido, ma nel caso della semina tale termine potrebbe non essere nullo e dettato dai cristalli di semina non legati alla nucleazione omogenea.

- $Vn_{in}Gf_{in}\Delta t$ si hanno le varie classi inferiori a ΔL che crescono, alcuni cristalli cresceranno fino ad un punto tale da raggiungere la classe ΔL. I cristalli in questione vanno quindi ad aumentare la popolazione della classe che si è definita prima

- $Vn_{out}G_{out}\Delta t$ questo termine mi va a rappresentare tutti quei cristalli che prima erano nella classe ΔL ma che ora accrescendo escono fuori da tale.

- $F_{out}n_{out}\Delta L\Delta t$ questo termine invece è relativo ai cristalli che vengono prelevati in quanto non fanno più parte della classe ΔL e che escono quindi insieme allo slurry.

Andando a dividere il tutto per Δt ed effettuando le dovute operazioni si ottiene:

$$V(G_{out}n_{out} - G_{in}n_{in}) = (F_{in}n_{in} - F_{out}n_{out})\Delta L \tag{75}$$

Passando alle differenze infinitesimali:

$$V\frac{d(Gn)}{dL} = F_{in}n_{in} - Fn \tag{76}$$

Gli indici *out* sono stati quindi tolti perché n è diventata una variabile.

Ponendo $\frac{V}{F} = \tau$. Il tempo τ mi rappresenta il tempo di permanenza della molecola all'interno del reattore, se questa è pari a 1 significa che la molecola in media rimane all'interno del reattore per circa 1 ora prima di uscire. Questo tempo τ è detto *tempo di residenza* ed è il tempo caratteristico durante il quale possono avvenire tutte le caratteristiche trasformazioni di fase e chimiche. Il tempo di residenza è importante soprattutto nei casi in cui avvengono le trasformazioni chimiche si ha infatti che se queste durano 2 minuti si dovrà progettare il reattore in modo tale da avere un tempo di permanenza della particella pari a 2 minuti. Infatti, se questo tempo fosse minore, anche se statisticamente si possono avere delle molecole che rimangono più tempo nel reattore, ci saranno anche quelle che ci rimangono più tempo, ciò significherebbe che il reattore non è progettato in modo tale da permettere alle reazioni di avvenire. Poiché F determina la capacità produttiva dell'impianto, se voglio avere lo stesso tempo di residenza, variando la capacità produttiva, avrò una diretta influenza su V del reattore, quindi si andrà a determinare questo. Determinato il volume del reattore potrò andare a realizzare il reattore che soddisfi la capacità produttiva desiderata. E' inoltre importante andare a controllare che il volume che si vuole realizzare sia possibile.

Ritenendo G costante in dL, si avrà:

$$G\tau\frac{dn}{dL} + n = 0 \tag{77}$$

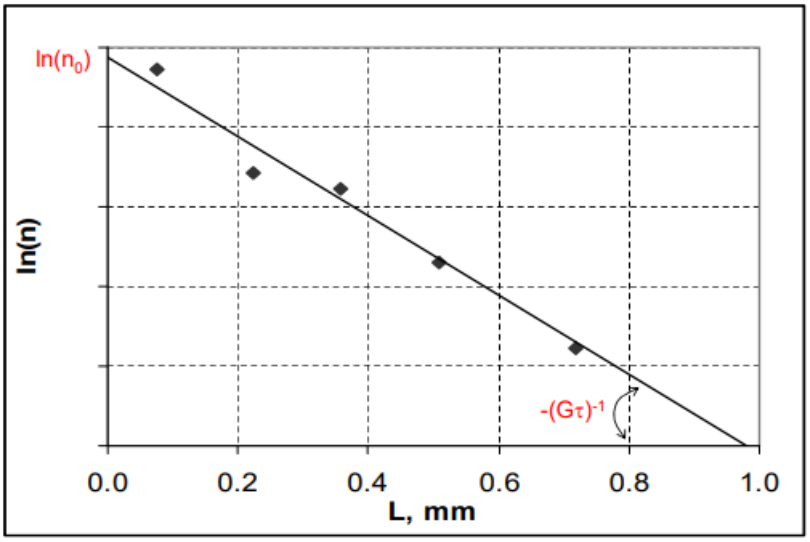


Figure 66: Rappresentazione logaritmica del bilancio di popolazione

Dove si ha che n è il numero di cristalli inizialmente presenti nella classe ΔL Integrando poi si avrà:

$$\int_{n_0}^{n} \frac{dn}{n} = -\int_{0}^{L} \frac{dL}{\tau G} \tag{78}$$

Si fa quindi un integrale su tutte le classi dimensionali. Si intende poi per n_0 il numero dei cristalliti che hanno quasi dimensione 0. L'errore, dal punto di vista ingegneristico, che si effettua con tale approssimazione è piccolissimo. Si ottiene così:

$$n = n_0 e^{-\frac{L}{\tau G}} \tag{79}$$

Dove, considerando che per $L \longrightarrow 0$ si ha la formazione dei cristalliti che è pari a B_0:

$$n_0 = \frac{B_0}{G_0} \tag{80}$$

Per B_0 si intende il numero di cristalliti che si forma nel volume nell'unità di tempo, G_0 è la crescita relativa alla classe 0 e quindi la crescita iniziale del cristallito.

Andando a disegnare un grafico semilogaritmico adoperando l'espressione di sotto:

$$ln(n) = ln(\frac{B_0}{G_0}) - \frac{1}{\tau G} L \tag{81}$$

si ottiene: Il grafico in Figura 66 mi dice che dopo τ l'accrescimento tale che il cristallo massimo è quasi di un millimetro, pochi cristalli hanno dimensioni intermedie, e molti cristalli sono rimasti piccoli. Quindi pochi cristalli sono riusciti ad esprimere pienamente il G, questo infatti dipende dalla classe dimensionale: se questa cresce anche G cresce, si ha un effetto autoalimentante. Una distribuzione che prima era ristretta andrà quindi ad assumere la forma della "parte che scende" della gaussiana.

Noi siamo interessati a produrre una certa classe di cristalli, quelli più grandi, pertanto si deve operare su due fattori o si va ad aumentare G oppure si aumenta τ, in tale modo il coefficiente angolare della retta andrà ad appiattirsi e a parità di massa (è l'area sottesa dalla curva) si avrà una produzione di cristalli più grandi. E' da osservare che nonostante si possa pensare che si possano andare a recuperare le nanoparticelle essendo quelle in maggior numero, ma ciò non è possibile in quanto la qualità di queste non è adatta ai nostri scopi.

Il bilancio della popolazione lo si può anche scrivere in termini di Momenti:

$$M_T = \rho_s k_V M_3 = 6\rho_s k_V n_0 (G\tau)^4 \tag{82}$$

Il 50% della distribuzione granulometrica cumulativa:

$$L_d = \frac{M_4}{M_3} = 3(G\tau)^3 \tag{83}$$

La dimensione media ponderale sarà:

$$L_a = 3.67(G\tau) \tag{84}$$

Queste equazioni possono essere adoperate per rispondere ad una domanda come: Voglio produrre delle particelle di una certa dimensione per quanto tempo deve rimanere nel cristallizzatore? A tale domanda `e da chiedersi quale sia il valore di G. Ma il solo G non basta in quanto per essere pi`u precisi va chiesto il G in funzione di L.

Caso particolare di cristallizzazione con rimozione dei fini

In questo caso si rimuovono i cristalli che sono al di sotto di una certa dimensione opportunamente selezionata detta *cut size*. E' possibile rimuovere i cristalli più fini, che hanno dimensione inferiore a quella di un sistema filtrante L_C, per promuovere la crescita dei cristalli più grandi e controllare meglio la dimensione media prodotta. I fini vengono prelevati dal cristallizzatore ed eliminati mediante un circuito di dissoluzione rappresentato in Figura 67 Lo scopo del processo è quello di andare a togliere i fini, scioglierli ed andare a ripristinare le condizioni di sovrasaturazione, in tale modo si fornisce ai cristalliti che stanno crescendo altra materia che possono sfruttare. Un secondo motivo per cui si esegue ciò è per andare a far nucleare sempre la stessa materia, infatti il sistema cerca sempre di nucleare. Il circuito di rimozione dei fini è formato da una spirale di rame, di diametro piuttosto stretto, in modo da avere un'elevata portata che indurrà nei cristalliti più fini una forza centrifuga che andrà a spostarli verso la parete. La parete viene surriscaldata da dell'olio bollente, si ha così che la superficie delle particelle subisce uno shock termico che va a frantumare le

Figure 67: Schema della rimozione dei fini

particelle in altre molto più fini che si dissolvono nel film. Questa tecnica funziona per quei liquidi che presentano la solubilità che aumenta all'aumentare della temperatura. Il fluido così ottenuto viene raffreddato nel bagno a bassa temperatura e si avrà nuovamente la nucleazione e formazione dei cristalliti.

Nel fare il bilancio della popolazione si deve tener conto del fatto che i cristalli fini e quelli grossi avranno dei tempi di residenza differenti,e quindi si applica ai due casi di L minore o maggiore di L_C:

- per i cristalli fini si ha:

$$\tau_F = \frac{V}{Q_R + Q_U} \tag{85}$$

- per i cristalli grossi si ha:

$$\tau_P = \frac{V}{Q_U} \tag{86}$$

Per pedice "R" si intende la portata di ricircolo, mentre per "U" si intende quella di uscita. Si ottengono così:

- Per $L < L_C$

$$n_F = n_0 exp(-\frac{L}{G\tau_F}) \tag{87}$$

- Per $L \geq L_C$

$$n = n_0 exp(-\frac{L_C}{G\tau_F}) exp(-\frac{L}{G\tau_P}) \tag{88}$$

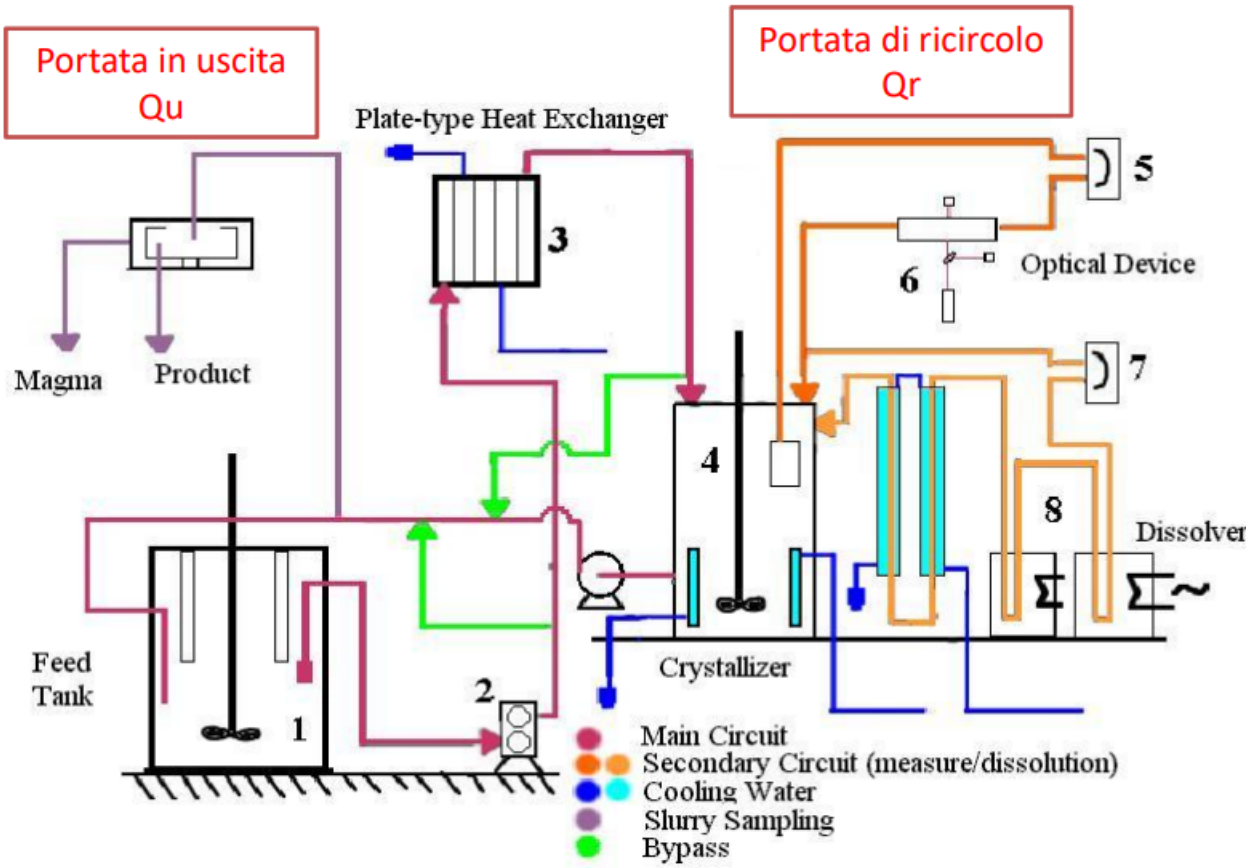


Figure 68: Schema della struttura del separatore dei fini

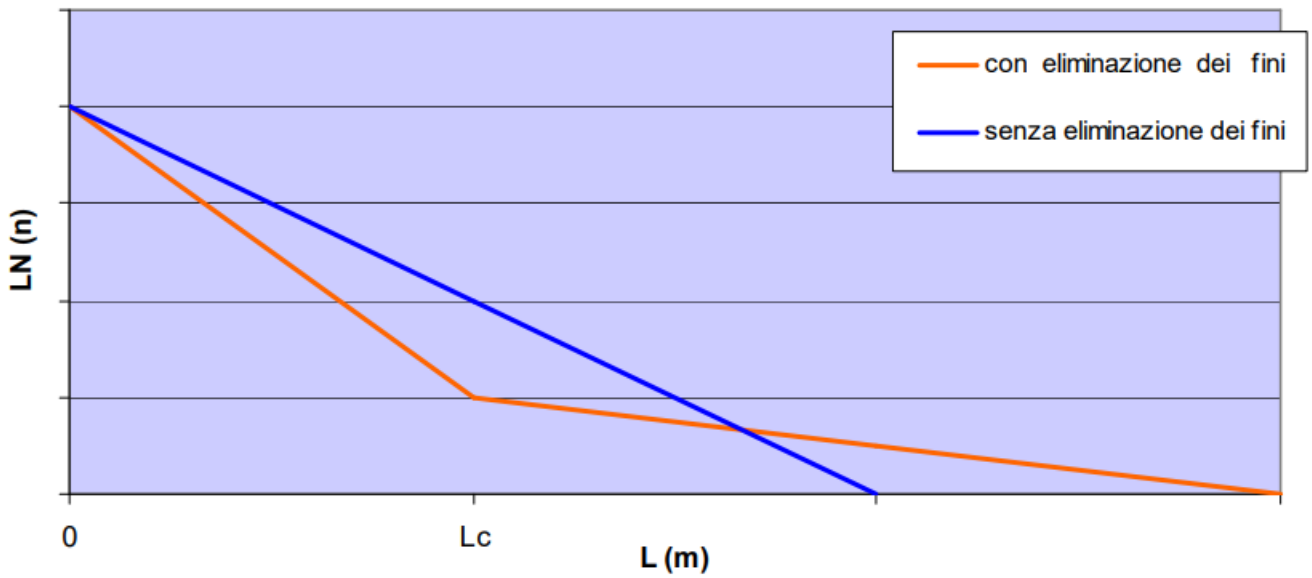


Figure 69: Confronto della granulometria con e senza eliminazione dei fini

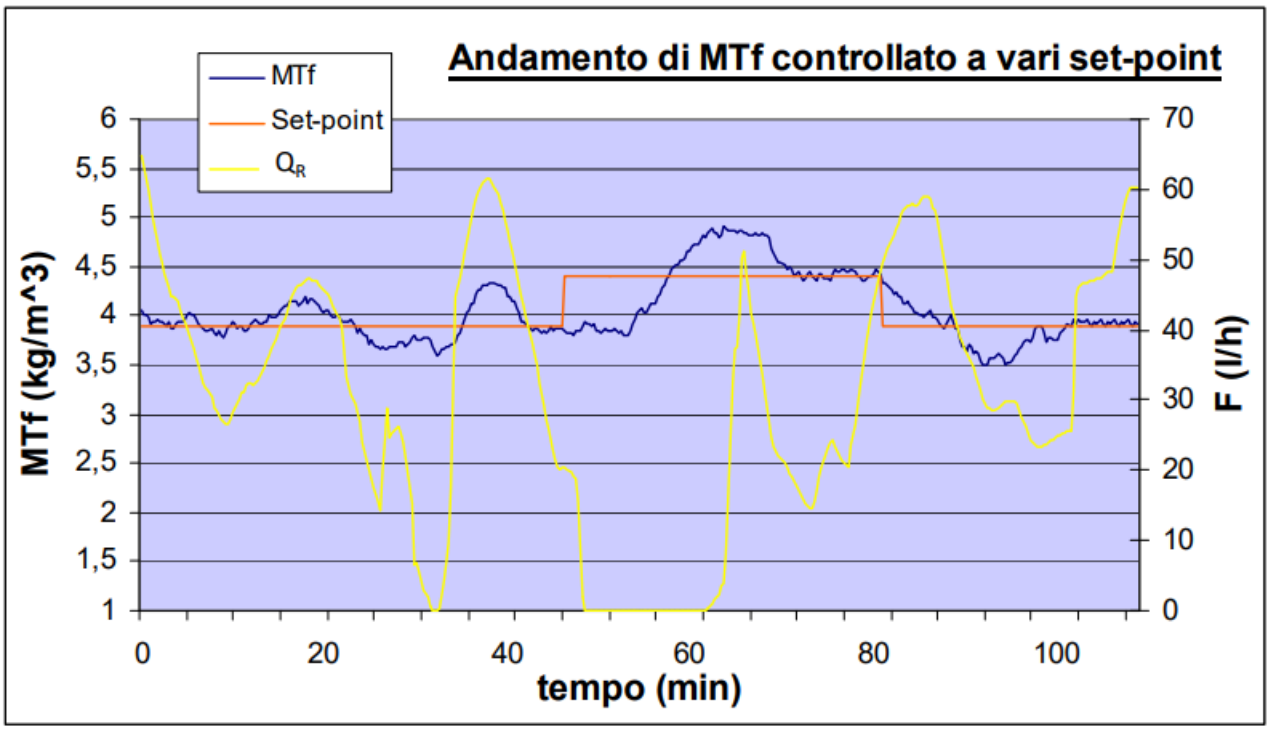


Figure 70: Andamento di MTf controllato a vari set-point

In Figura 69 possiamo osservare nell'andamento con la rimozione dei fini la comparsa del gradino, in più si nota come si riescono a realizzare dei cristalli molto più grandi rispetto al caso senza la rimozione dei fini. Quindi si è riusciti a spingere a dimensioni maggiori i cristalli.

Per andare a regolare al meglio il punto di arrivo, poiché a noi quello che interessa è andare ad ottenere cristalli di una certa dimensione. Per andare a regolare il tutto si va quindi a regolare Q_R, questa infatti mi varia τ_f quella relativa ai fini, e si riesce così a variare la pendenza della curva. Andando a variare, aumentando, Q_R si avrà maggior portata nello scambiatore e la parete si andrà a raffreddare, in quanto si ha maggior flusso di liquido freddo, il processo quindi per avvenire avrà bisogno di maggior tempo (per scaldare sono richiesti tempi maggiori). Se invece si va ad abbassare Q_R si ha un maggior effetto di dissoluzione, e si ha una risposta immediata del sistema. Il tipo di risposta, più lenta o più veloce che si avrà lo si può osservare in Figura 70. Il controllo del sistema che si ha è di tipo asimmetrico: una medesima variazione percentuale a gradino verso una direzione piuttosto che un'altra del set-point della magna density mostra variazioni della variabile controllata Q_R diverse.

In caso di nucleazione secondaria non trascurabile, equazione di bilancio della popolazione sarà:

$$\frac{dn_{out}(L)}{dt} = -\frac{d(Gnout)}{dL} + \frac{F_{in}}{V} n_{in}(L) - \frac{F_{out}}{V} n_{out}(L) + b(L) - d(L) \tag{89}$$

Gli ultimi termini sono quelli adoperati in quanto si ha la rimozione dei fini, e si

dicono b=birth e d=death, il primo si riferisce a quelle particelle che per nucleazione secondaria e quindi rottura entrano della classe dimensionale di interesse, mentre il secondo si riferisce a quelle particelle che, anche se fanno parte della classe dimensionale di interesse, si frantumano ed escono dalla classe di interesse.

2.4 Cristallizzatori industriali

I cristallizzatori industriali possono differire nel loro design e nel modo e nella posizione del sistema di ricircolazione: differiscono nel modo in cui la soluzione sovrasatura viene realizzata e riscircolata. In molte applicazioni, si mira alla produzione di cristalli grandi che hanno un mercato più grande (maggiore purezza, facilità di gestione). Sarà quindi importante:

- Controllare la sovrasaturazione nel cristallizzatore tale da non superare la zona di metastabilità e garantire elevati valori di accrescimento.
- Adottare un sistema di mescolamento e di ricircolo che minimizzi la nucleazione secondaria. Là dove non si riesce ad eliminare la nucleazione secondaria si cerca di limitarla al punto tale che questa risulterà essere un valore costante.

Il **mixing** è un altro parametro di importanza. Mescolare le sostanze in modo da avere un sistema omogeneo che permetta di avere una sovrasaturazione omogenea è difficile.

Cristallizzatore a ricircolazione forzata

Il FC: forced recycle è quello maggiormente usato nella pratica industriale. Nella sua operatività più comune, evapora il solvente sotto vuoto, con conseguente aumento del valore della sovrasaturazione per abbandono del solvente. Il sistema, Figura 71, consiste di quattro componenti base:

- Reattore: è il volume più ampio nel quale si realizzano i tempi di residenza desiderati.
- Pompa di ricircolazione: essa provvede allo spostamento del liquido madre nell'apparecchiatura e al suo mescolamento. In questo caso quindi si usano i volumi per causare il mescolamento e non delle eliche come in altri casi. Si adopera quindi una pompa centrifuga.
- Scambiatore di calore a termosifone: provvede all'immissione di energia ed al controllo della temperatura del liquido madre.
- Sistema da vuoto: rimuove il solvente evaporato. Si opera sotto vuoto in quanto si vuole evitare di avere la nucleazione nello scambiatore. Quanto spinto il vuoto dipende dal tipo di solvente e dalla temperatura a cui si opera. Inoltre, se si

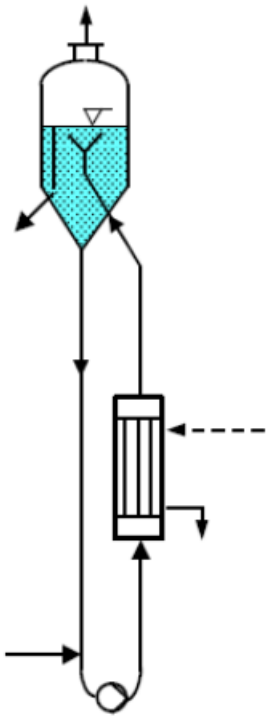


Figure 71: Schema struttura di un cristallizzatore a ricircolazione forzata

hanno composti termosensibili `e importante non adoperare temperature troppo elevate.

Il cristallizzatore FC è usato per operazioni di cristallizzazione piuttosto semplici, dove la produzione di grandi cristalli non è strettamente necessaria. Il design minimizza la nucleazione secondaria ma non permette di spingere aggressivamente l'accrescimento. In Figura 72 abbiamo lo schema di un FC. Va osservato che dal cristallizzatore escono tutti i cristalli dal più piccolo al più grande, la separazione avviene attraverso un setacciatore e si avrà che i cristalli più piccoli verranno processati per essere reintrodotti nel sistema.

Cristallizzatore OSLO Questo cristallizzatore `e una modernizzazione del cristallizzatore FC, inventato ad Oslo ed `e da qui che ne deriva il nome. Questo tipo di cristallizzatore `e anche chiamato di tipo growth, fluid-bed oppure ancora Krystal. Esso `e considerato il top di gamma in quanto produce dei cristalli molto grandi, di dimensioni anche di 2-3 mm. Anche in questo caso si limitare il fenomeno della nucleazione secondaria andando ad utilizzare il ricircolo dei cristalli fini. Il terzo vantaggio `e quello relativo alla possibilit`a

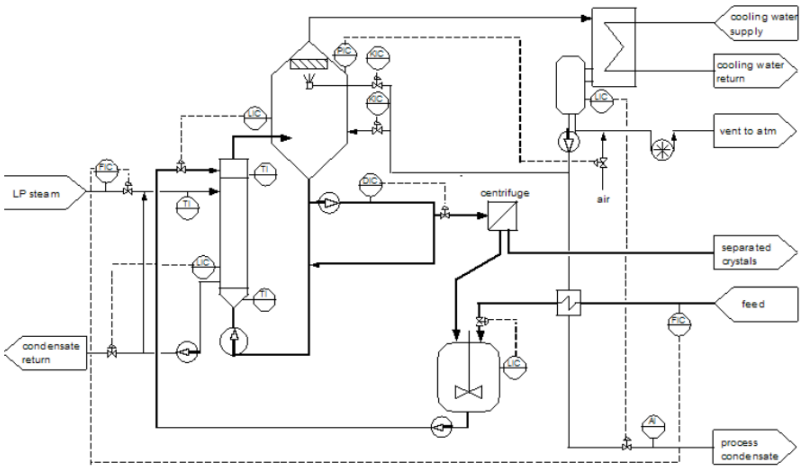


Figure 72: Struttura del sistema

di classificare i cristalli e quindi permette di prelevare solo i cristalli di grandi dimensioni. Il tutto `e permesso dalla presenza del letto fluidizzato, si ha cos`ı che il cristallo di una certa dimensione sar`a in sospensione. Se il cristallo continua a crescere ma la portata non aumenta, tale cristallo, per prevalenza della forza di gravit`a, precipiter`a verso il fondo e se trova nella sua discesa una condizione che permetta di avere l'equilibrio esso rimarr`a sospeso ad una nuova quota. Il cristallizzatore OSLO, Figura 73, `e composto da:

- Una prima camera di preparazione della soluzione dove avviene la nucleazione. Si fa quindi avvenire la nucleazione portando la zona ad una metastabilità in modo da controllare meglio la sovrasaturazione ed il ricircolo della soluzione. La soluzione si porta quindi verso il basso.
- Nella parte bassa la soluzione esce da un condotto e fa da controcorrente al letto fluidizzato. Si ha quindi che i cristalli vengono in continuazione investiti da una soluzione fresca sovrasatura a seconda della loro quota.
- La soluzione sovrasatura impoverita esce da sopra, viene ripristinata con anche in ingresso della soluzione sovrasatura dall'esterno (si ha un reintegro).

I cristalli pi`u grandi scendono quindi verso il basso andando a spingere verso l'alto i cristalli pi`u piccoli. E si ha che i cristalli pi`u piccoli di tutti, i fini, vengono trascinati nel ciclo di ricircolo, mentre quelli piccoli ma non troppo si troveranno nelle zone pi`u alte, i pi`u grandi, come già osservato, scenderanno verso il basso. E' da osservare che la forma del cristallizzatore nella parte bassa `e conica in tale modo si ha un maggiore sostegno per quanto riguarda i cristalli pi`u grandi. Un tale cristallizzatore pu`o evitarci la setacciatura del post processing in quanto sul fondo ho i soli cristalli grandi.

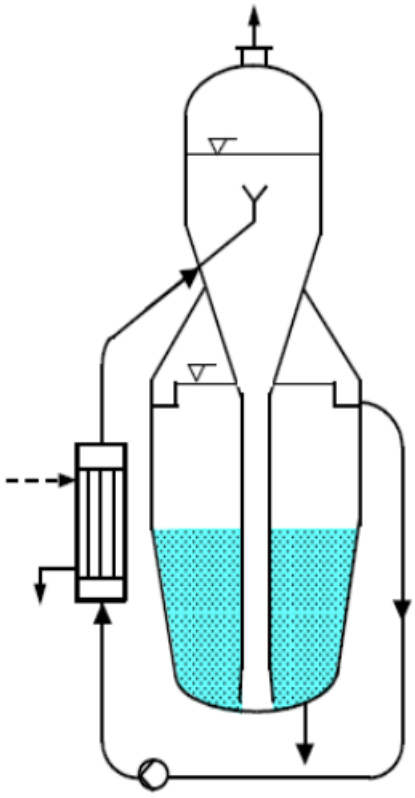


Figure 73: Cristallizzatore OSLO

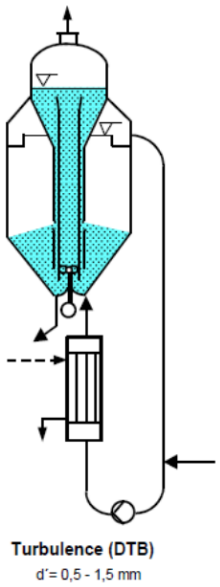


Figure 74: Struttura DTB

Lo slurry viene rimosso dal letto fluidizzato ed inviato a centrifugazione. Una volta chiarificato, può essere ricircolato nel letto di cristallizzazione alle condizioni di sovrasaturazione desiderate. La velocità di ricircolazione determina le condizioni operative del letto fluidizzato, trascinamento dei fini, e la classificazione in fondo all'apparecchio.

Cristallizzatore a turbolenza: DTB

Il DTB: draft tube and buffle crystallizer, ha il suo nome per la presenza di due zone distinte: in fondo, la rimozione dei cristalli (slurry) e verso l'alto, del liquido madre contenente i fini. E' uno dei cristallizzatori più studiati dal punto di vista idrodinamico, sono disponibili molti modelli molto accurati per assistere il corretto design. Le zone separate di accrescimento e di rimozione del liquido madre permettono di definire con precisione tutti i parametri cinetici, velocità di accrescimento e velocità di nucleazione. Di conseguenza risulta più semplice controllare tale apparecchiatura rispetto alle altre.

Questa apparecchiatura riprende il concetto del letto fluidizzato, anche se per poter operare deve mettere in comunicazione interna l'apparecchiatura, infatti non può delegare il tutto al ricircolo esterno e pertanto c'è un ricircolo interno, pertanto sarà richiesto un *impeller*.

L'impeller manda il liquido verso l'alto e questo poi scende nell'intercapedine, i cristalli nucleati si accumulano in fondo all'apparecchiatura per poi tornare verso l'alto. I cristalli che scendono e quindi si sedimentano nel fondo, lo riescono a fare in quanto il sistema di ricircolo non li riesce a catturare perché troppo grandi.

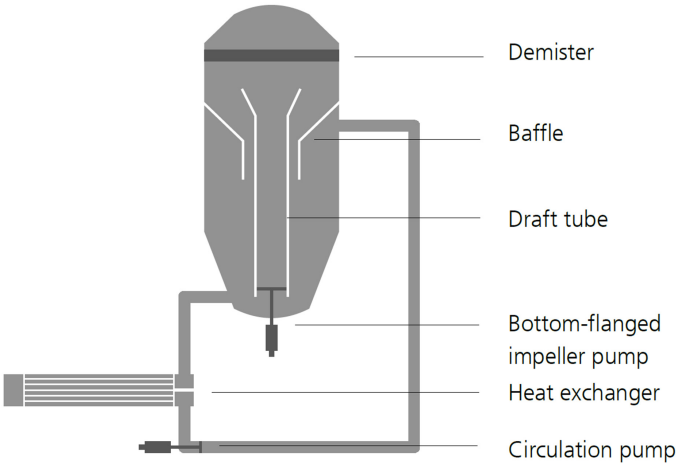


Figure 75: Struttura DTB

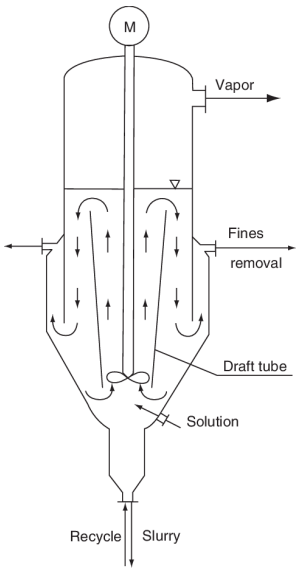


Figure 76: Struttura del DTB in dettaglio

Figure 77: Sezione della struttura DTB IN 3D

Il modello di un cristallizzatore prevede:

- La scelta dell'operatività:
  - Continua, quindi con elevate capacità
  - Batch, con capacità piccole: si carica, cristallizza e poi si scarica
- Dinamica del fluido:
  - MSMPR: mixed suspention mixed product removal, in una zona confinata del reattore si presuppone che ci sia omogeneità rispetto alla corrente in uscita. La corrente in uscita è rappresentativa della zona da cui si preleva.
  - CFD: segregazione dei cristalli o/e del liquido madre, è un modello più di fluidodinamica computazionale.
- Forza spingente può essere:
  - Evaporazione: in vuoto o per riscaldamento.
  - Variazione di temperatura, cinetica: raffreddamento
  - Reazione: se presente, infatti la cristallizzazione pu`o avvenire anche per reazione
  - Aggiunta di altro solvente: se presente. Ci pu`o essere anche il caso di un solvente che si comporta differentemente a seconda delle condizioni in cui si trova ad operare, infatti `e possibile sciogliere il solvente in certe condizioni e poi switcharle andando a sovrasaturare la soluzione.
- Semina: si va cos`ı a promuovere una nucleazione eterogenea rispetto alla nucleazione omogenea. Inoltre un altro vantaggio della semina `e quello di evitare o comunque a ridurre la nucleazione sulle pareti del reattore.

Cristallizzatore a tubi coassiali

In tale caso il sistema ad elica è un sistema ad elica doppio, tale sistema incrementa la ricircolazione del solvente nell'apparecchiatura interna al draft tube, permettendo di usare velocità di rotazione molto più basse, in tale modo si riesce a contenere, rispetto al draft tube, la nucleazione secondaria. Le palette in questo caso rispetto al draft tube ruotano più lentamente e quindi grazie a tale design l'energia del mixing è suddivisa a metà tra il liquido che sale e quello che scende. In Figura 78 si ha:

- 1) Zona di evaporazione
- 2) Draft tube

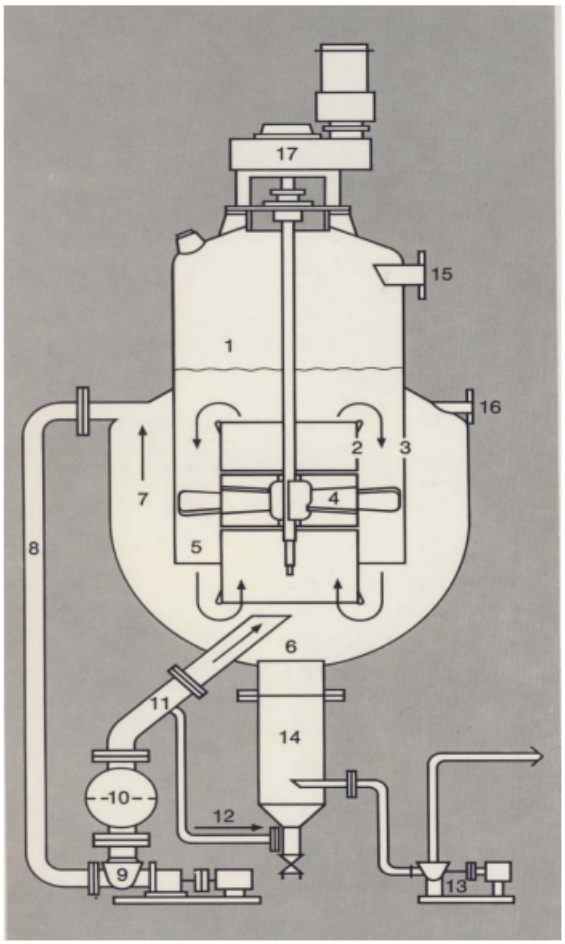


Figure 78: Catalizzatore a tubi coassiali

- 7) Zona di classificazione dei fini
- 10) Scambiatore di calore
- 13) Pompa di prelievo slurry
- Sistema di diluizione dello slurry

Processi di down stream

Lo slurry estratto dal cristallizzatore ha densità intorno al $15 - 25wt\%$ ma di norma le centrifughe lavorano al meglio con sospensioni al $50 - 60wt\%$. Per questo motivo lo slurry viene concentrato ed ispessito in apposite apparecchiature, come gli idrocicloni. Gli idrocicloni, detti anche pre-thickener, cercano di concentrare il più possibile i cristalli all'interno di un volume di liquido madre inferiore e si basano sulla forza centrifuga del liquido. La forma conica dell'apparecchiatura, con il liquido inviato tangenzialmente all'interno crea all'interno della struttura un moto che può

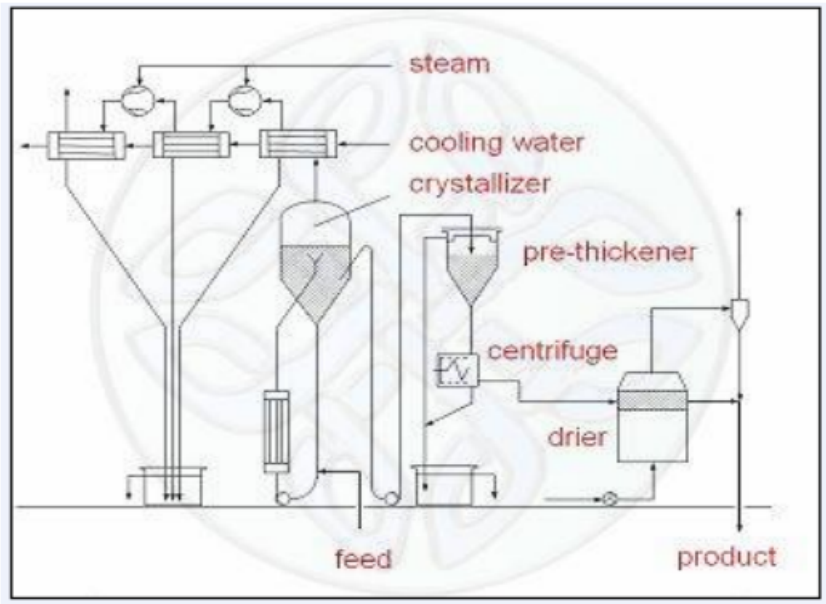


Figure 79: Processi di down stream

essere detto a ”tornado”, tale moto causa una spinta verso la parete delle particelle che in tale condizione scendono gi`u lungo la parete. Con una tale procedura il liquido si libera delle particelle e tali si accumulano sulla punta del cono dove vengono raccolte e abbandonano l'apparecchiatura dal basso, mentre il liquido abbandona l'apparecchiatura dall'alto. Il liquido viene immesso nel pre-thickener tangenzialmente per creare il moto ”ciclonico”. Lo slurry chiarificato viene ricircolato al cristallizzatore, con una parte che viene spurgata per allontanare le impurit`a. Una volta separato nella centrifuga il prodotto viene essiccato in apparecchiature draft-tube o a letto fluidizzato. Per quanto riguarda l'essiccamento si ha che o si lavare lo strato di liquido madre che inevitabilmente si forma sulla superficie del solido e con un liquido che ovviamente non scioglie il solido o si accetta una cristallizzazione che per`o pu`o causare ulteriori problemi al solido in quanto una cristallizzazione non solo modifica la superficie ma pu`o modificare anche le caratteristiche del solido.

3 Nanoparticelle

Le modalit`a di produzione delle nanoparticelle possono essere differenti e si possono suddividere in base al modo in cui queste vengono prodotte:

- In base all'approccio metodologico adoperato:
  - Top down
  - Bottom up
- Natura del processo impiegato:
  - Fisica
  - Chimica
  - Chimico-biologica
  - Una combinazione tra queste.
- Sorgente energetica richiesta per la produzione delle nanoparticelle
- Mezzo utilizzato:
  - Fase gassosa
  - Fase liquida
  - Fase solida

Approccio Top-down:

- Prevede un approccio che prevede la lavorazione di un solido grezzo di dimensioni non ridotte che viene frantumato fino a quando non si ottengono delle forme e dimensioni desiderate. Nel caso delle nanoparticelle non si ha la riduzione fino alla scala nano di tutte le particelle ma solo di una parte, pertanto gran parte del materiale diventa scarto sotto forma di particelle microniche.
- Il processo che si ha viene detto macinazione.
- E' da osservare che la produzione delle nanoparticelle avviene piuttosto per scheggiatura e per tale motivo non si riesce ad ottenere la riduzione a nanoparticelle di tutto il materiale di partenza ma di solo una parte di questo.

La polvere di $\gamma - Al_2O_3$ può essere trattata in questo modo per la produzione di nanoparticelle cristalline con elevata superficie specifica sino a $100\frac{m^2}{g}$, in dipendenza al tipo di atmosfera che si adotta nei mulini: aria o inerte.

Approccio metodologico Bottom-up

	TOP-DOWN	BOTTOM-UP
VANTAGGI	• Basso costo	• Elevata purezza • Assenza di inclusioni • Assenza di inquinanti • Se presenti, distribuiti omogeneamente • Controllo del PSD • Assenza di scarti
SVANTAGGI	• Modesta purezza • Presenza di inclusioni • Presenza di inquinanti • Se presenti, distribuiti eterogeneamente • Basso controllo del PSD • Presenza di scarti	• Elevato costo

Figure 80: Confronto tra la tecnica Top-down e Bottom-up

La strategia bottom-up prevede di partire dai reagenti per andare a formare per nucleazione le particelle nanometriche con l'inibizione però della successiva nucleazione di queste. In linea di principio questa seconda strategia non dovrebbe comportare scarti, che però potrebbero derivare da lavorazioni con componenti estranei al prodotto finale. Questa strategia è quella maggiormente adoperata nelle tecnologie che conducono alla produzione delle nanoparticelle per via chimica: costruendole atomo dopo atomo e molecola dopo molecola.

Con tale tecnica si possono andare a produrre particelle di TiO_2 e si avranno i seguenti due stadi:

- Reazione che avviene in una fiamma tra $TiCl_4$ gassoso ed ossigeno per produrre TiO_2:
$$TiCl_4 + O_2 \Longrightarrow TiO_2 + 2Cl_2 \tag{90}$$
- Fenomeni di nucleazione ed accrescimento che determinano le particelle primarie nanometriche nella loro forma finale.

Uno dei problemi della tecnica di Top-down è che nel solido di partenza si avrà un certo numero di inclusioni di altri materiali e quindi di impurezze che si trovano tra le particelle che si vogliono produrre, per di più si hanno anche particelle di varia dimensione oppure si possono avere anche delle nanoparticelle che oltre a essere fatte del composto di interesse hanno anche delle altre impurità al loro interno. Il prodotto che si ottiene in tali casi costerà poco ma anche il suo valore sarà basso e nelle nanotecnologie ci interessa la qualità.

Nel caso di produzione chimica se ci fossero degli inquinanti questi provengono dai reagenti di partenza e si distribuiranno omogeneamente nelle nanoparticelle. Le particelle che si ottengono hanno tutte la stessa particle size distribution anche se sono con una certa impurità ma distribuita in modo omogeneo.

Processo di sintesi: metodo fisico

Un processo fisico è quello che porta alla formazione del prodotto solo attraverso una modifica dello stato fisico, quale la dimensione, la forma o lo stato della materia. A questa categoria appartengono i seguenti processi che conducono alla produzione delle nanoparticelle:

- frantumazione del materiale che porta ad una riduzione della sua dimensione e della forma e quindi si intende la macinazione, questo è un processo fisico.
- produzione di materiale solido per condensazione del vapore del materiale stesso mediante l'uso di una camera fredda o di un inerte.

Processo di sintesi: metodo chimico

I metodi chimici sono quelli che conducono alla produzione di un materiale attraverso una reazione chimica. Gli esempi di metodi di sintesi chimica in:

- Fase liquida sono:
  - precipitazione chimica
  - processi sol-gel
  - processi idrotermali
- Fase gassosa sono:
  - processi a fiamma
  - processo con l'uso di un laser
  - sintesi da aerosol

Processi di sintesi: metodi biologici

In natura esistono le nanostrutture realizzate mediante un processo noto come la *biomineralizzazione*: formazione in vivo di cristalli inorganici o particelle amorfe in sistemi biologici controllata da membrane biologiche, questi si creano come scarto ai loro processi biologici. Analogamente agisce la tecnologia chiamate *membrane*

crystallization che pu`o condurre alla produzione di cristalli di dimensioni e forme ben controllate. Questi metodi possono essere ancora pi`u sofisticati con l'utilizzo di micelle o vesciche polimeriche in grado di produrre nanocristalli come l'ossido di argento e cristalli di dimensioni inferiori di 10 nm di Pt, Pd, Rh, Ir. Quindi i micro-organismi sono capaci di organizzarsi in strutture tali che nella loro attivit`a vitale metabolica formano come prodotto di scarto la nanoparticella che è di nostro interesse.

Classificazione basata su sorgenti energetiche

La produzione di nanoparticelle passa sempre attraverso il consumo di energia, tra le principali sorgenti energetiche adoperate per produrre le nanoparticelle si hanno:

- laser
- plasma
- riscaldamento per effetto joule
- fascio di elettroni
- microonde
- trattamenti idrotermali
- essiccazione per raffreddamento: freeze drying
- macinazione con mulini a pale
- combustione
- fiamma
- fluidi supercritici

Distinzione basata sul mezzo di produzione

Questa è tra le classificazioni maggiormente adoperate. Le particelle possono essere prodotte in fase gassosa, liquida o solida. Le tecnologie in fase liquida sono quelle che garantiscono una maggiore purezza dei prodotti ed una maggiore flessibilità del processo, si anche un maggior numero di modelli per tale fase ciò poichè è quella maggiormente studiata.

3.1 Precipitazione chimica

Questo è un metodo di produzione in fase liquida. Il processo di precipitazione chimica è un processo di cristallizzazione detta per precipitazione o semplicemente precipitazione. Si ha in questo processo la cristallizzazione di sostanze poco solubili, questi provengono dalla reazione di due composti che si dissolvono nel solvente e reagiscono tra loro in quanto tra loro sono estremamente reattivi. La sovrasaturazione a cui si opera è molto elevata in quanto le cinetiche delle reazioni chimiche sono molto veloci in quanto si scelgono appositamente dei reagenti che le presentino tali. I livelli di sovrasaturazione che si raggiungono sono molto più elevati di quelli della metastabilità. L'immediata creazione di un' elevatissima sovrasaturazione implica una nucleazione molto veloce seguita da un accrescimento non elevato e da altri fenomeni quali aggregazione e cambiamenti delle proprietà chimico-fisiche dei cristalli prodotti al trascorrere del tempo. Si deve pertanto porre attenzione all'accrescimento dei cristalliti che si formano in quanto una loro elevata crescita implica il non trovarsi più in condizioni di nanoparticelle.

Le caratteristiche del processo sono:

- elevatissimi valori di sovrasaturazione relativa, anche di alcune migliaia, che danno luogo a velocità molto elevate del fenomeno di nucleazione, che può assumere un carattere di nucleazione omogenea.

- la velocità di nucleazione è molto elevata ed è dell'ordine dei $10^{19} \frac{cristallitiocristalli}{cm^3 s}$

- una bassa velocit`a di accrescimento dovuta ad un rapido esaurimento della sovrasaturazione prodotta dalla reazione. Una nucleazione cos`ı forte ed ampiamente distribuita nel volume del reattore innesca un consumo della sovrasaturazione in maniera omogenea e massiccia. Giungendo alle condizioni di metastabilit`a (qui ci giunge non per momenti successivi di equilibrio del sistema) si avr`a il sistema che ci arriva con una certa veemenza andando ad esaurire anche la metastabilit`a in tempi ridotti, per tale motivo i fenomeni di accrescimento sono limitati. E' da osservare che dicendo che sopra la metastabilit`a c''e la nucleazione e sotto l'accrescimento vuol dire illustrare in tali zone i fenomeni principali che avvengono, infatti si ha che sopra la metastabilit`a si potranno osservare anche dei fenomeni di accrescimento ma solo in numero ridotto. I fenomeni quindi di accrescimento e nucleazione coesistono sempre ed avvengono in contemporanea, solo che in alcune zone si ha la predominanza di un fenomeno rispetto ad un altro.

- Perché si verifichi la reazione è necessario che il mescolamento tra le soluzioni dei reagenti che danno origine alla reazione chimica sia ottimale, in quanto questo è molto importante per avere una buona riuscita del processo. Un cattivo

mescolamento comporta un minor numero di nuclei prodotti, una sovrasaturazione residua che causa un accrescimento non trascurabile dei cristalli prodotti ed un acuirsi dei fenomeni non desiderati come l'agglomerazione. Un buon mescolamento permette di andare ad ottenere un numero elevato di cristalli, $10^{11} - 10^{16} \frac{particelle}{cm^3}$ di dimensione nanometrica compresi in un range ristretto di dimensioni. Le elevate velocità dei fenomeni cinetici: nucleazione, accrescimento, aggregazione; determinano l'incapacità di controllare l'abito cristallino che spesso si sviluppa in modo molto irregolare/naturale.

Il mescolamento `e un processo molto importante che presuppone la fornitura di grandi quantit`a di energie per disaggregare le molecole e miscelare le particelle ottenute con le altre "non simili" `e di elevata quantit`a. Nel momento in cui non si riesce a fornire un'energia sufficiente e quindi non si realizza una miscelazione ottimale non `e possibile garantire una buona riuscita del processo di precipitazione chimica. Oltre alla miscelazione altri due parametri importanti sono i volumi e spazi a disposizione. Infatti ammettendo di aver realizzato una miscelazione ottimale nel momento in cui vado ad aumentare i volumi che si mescolano andr`a ad aumentare anche la difficolt`a di rendere a livello molecolare omogenea la soluzione miscelata. Pertanto la resa del processo pu`o diminuire. Quindi per avere un buon prodotto c''e bisogno di realizzare una buona miscelazione e fornire del tempo alle particelle per formare i cristalliti, ma noi vogliamo far nucleare velocemente consumando la sovrasaturazione, il tempo che si d`a a disposizione sono decine di millisecondi in cui si deve mescolare perfettamente il tutto. Se il tempo `e poco si potrebbe supporre che ci sia un elevato trasferimento di energia, ma anche il trasferimento di energia è limitato. Si comprende che poich`e si ha il tempo e l'energia che sono limitati il processo che è essenziale `e il mescolamento della soluzione che permette di mescolare sostanze differenti permettendo di avere un'interfaccia tra questi tale da nucleare. Nel momento in cui le molecole si trovano ad interfacciarsi queste presenteranno dell'agitazione chimica dovuta alla loro differente natura e pertanto sta a noi a fornire dell'energia esterna maggiore di questa.

La precipitazione è di grande interesse sia nell'ambito della produzione di nanopolveri che di particelle nanostrutturate. Tra i settori di maggiore interesse industriale vi sono:

- i materiali ceramici utilizzati per produrre pigmenti, creme solari, rivestimenti superficiali;
- i prodotti farmaceutici.

Esistono processi di precipitazione che coinvolgono materiali inorganici ben noti e spesso prodotti in grande quantità quali il carbonato di calcio, il solfato di calcio ed il fosfato di calcio provenienti da trattamenti ambientali.

La forza spingente della precipitazione è una sovrasaturazione determinata dalla reazione tra due reagenti, entrambi in fase liquida od uno in fase liquida e l'altro in fase gassosa. Quando il precipitato coesiste con la soluzione in condizioni di equilibrio, un parametro che rappresenta adeguatamente il sistema dal punto di vista termodinamico è il prodotto di solubilità K_{sp}. Quindi per un elettrolita $A_{\nu+}B_{\nu-}$ la sovrasaturazione, espressa come il rapporto di sovrasaturazione S, si può definire come il rapporto tra il prodotto delle attività $\pi = a_A a_B$ ed il prodotto di solubilità $K_{sp} = a_{A_{eq}} a_{B_{eq}}$:

$$S = \frac{\pi}{K_{sp}} \tag{91}$$

Una forma approssimata, più usualmente impiegata, del rapporto di sovrasaturazione è:

$$S = \frac{c}{c_{eq}} \tag{92}$$

Dove:

- c_{eq} è la solubilità del soluto

Tale forma sostituisce le attivit`a con le concentrazioni e si pu`o adoperare per`o quando le concentrazioni sono piuttosto contenute. Per cristalli inferiori al µm `e importante tener conto dell'effetto della dimensione dei cristalli sulla solubilit`a espressa attraverso l'equazione di Gibbs-Thomson:

$$\frac{lnc_{eq}(r)}{lnc_{\infty}} = \frac{2\sigma V_m}{RTr} \tag{93}$$

Dove:

- σ è l'energia superficiale, edge energy
- V_m volume molecolare
- R è la costante dei gas
- T è la temperatura assoluta.

Solo se l'energia superficiale tra solido e soluzione `e molto elevata si ha una significativa dipendenza della solubilit`a dalla dimensione dei cristalli. Per l'AgBr i cristalli di 50 nm hanno una solubilit`a del 15% maggiore rispetto ai cristalli micrometrici. Quindi risulta pi`u semplice diffondere delle particelle piccole rispetto a quelle pi`u grandi, ci`o poich´e queste presentano un maggior rapporto di superficie su volume cosa che significa che la dissoluzione che avviene sulla superficie della particella solida `e pi`u efficiente

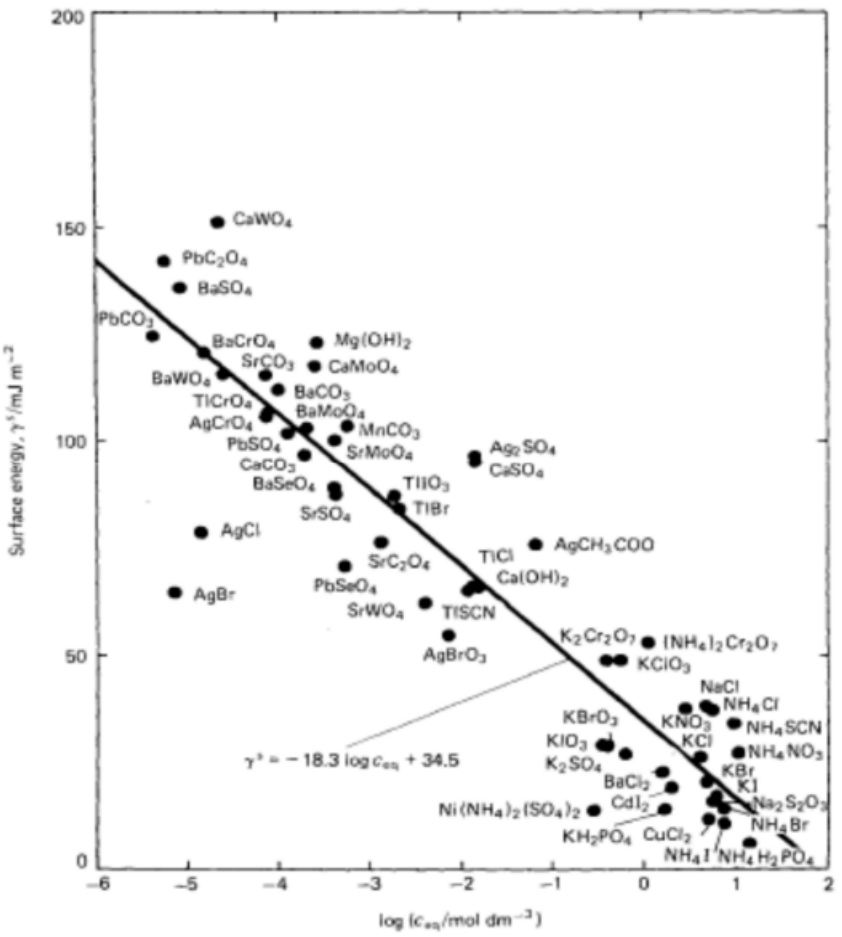


Figure 81: Solubilità di alcuni composti

a "smantellare" il volume lì dove il rapporto in questione è inferiore. Pertanto le nanoparticelle si sciolgono molto più velocemente.

Le sostanze che si sciolgono poco sono quelle che sono pi`u dure, e tali presentano un'energia superficiale molto elevata. Delle particelle che presentano una superficie coesa saranno quelle che pi`u difficilmente si scioglieranno in quanto prima di interagire con la superficie si deve superare la barriera energetica di tale. Figura 81 Poich`e `e pi`u facile solubilizzare un cristallo pi`u piccolo che uno pi`u grande, localmente pu`o avvenire un fenomeno di accrescimento dei cristalli dovuto a questo fatto. I cristalli pi`u piccoli si sciolgono e provocano una leggera sovrasaturazione del solvente che porta all'accrescimento del cristallo pi`u grande, tale fenomeno `e detto Fenomeno di Ostwald ripening. In Figura 82 possiamo osservare il fenomeno di Ostwald ripening dove la distribuzione delle polveri non varia, quasi per nulla, fino a quando non si aggiungere l'acqua che causa un discioglimento dei cristalli pi`u piccoli ed un accrescimento dei cristalli pi`u grandi. Il motivo per cui i prodotti nano sono solitamente prodotti e venduti all'interno del liquido madre, non solo perch`e le

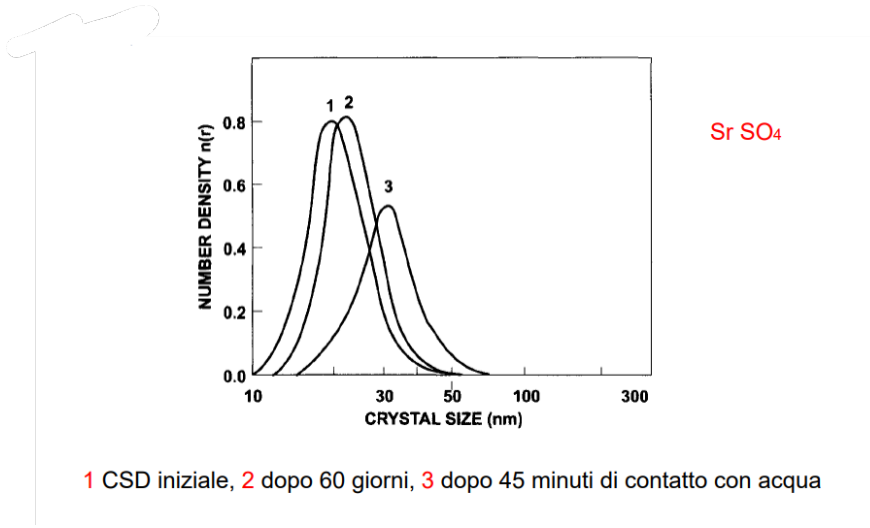


Figure 82: Fenomeno di Ostwald ripening nel caso del $SrSO_4$

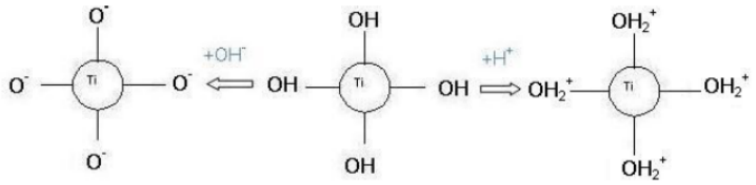


Figure 83: Colloidi e le cariche elettriche in superficie

polveri sono di difficile gestione, ma anche perch`e si evita cos`ı che avvengano fenomeni come quello di Ostwald ripening. Le sospensioni di precipitati presentano un grande numero di micro- e nanoparticelle che presentano complessivamente un'elevatissima superficie. In tale caso sia la chimica delle superfici che la stabilit`a dei colloidi assumono una grande importanza. L'aggregazione tra le particelle, connessa alla stabilit`a delle sospensioni `e dovuta alla competizione di forze attrattive e repulsive tra le particelle. Le forze attrattive sono di natura fisica, le forze di van der Waals, e sono inversamente proporzionali al quadrato della distanza tra le particelle. Le forze repulsive sono di origine elettromagnetica e discendono dalla carica superficiale che circonda le particelle, il cosiddetto doppio strato elettrico.

I colloidi finemente dispersi, inoltre, per diminuire l'elevato valore di energia superficiale, adsorbono sulla superficie gli ioni presenti nel solvente, prendendo una carica positiva o negativa a seconda della soluzione acida o basica con cui `e a contatto. Per mantenere la neutralit`a la particella `e costretta a rivestirsi di un secondo strato elettrico di carica opposta che attrarr`a a sua volta ioni opposti. La maschera che si forma `e cos`ı ben adesa che `e difficile staccarla dal supporto che le sta sotto senza danneggiare il supporto stesso, lo strato elettrico, il primo, che si forma `e positivo ed `e detto strato di Stern.

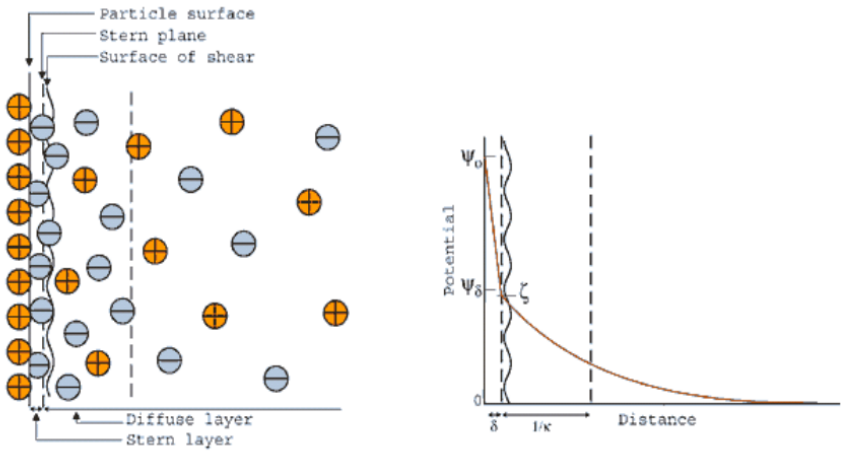


Figure 84: Rappresentazione dell'andamento del potenziale Zeta

Lo strato di Stern è lo strato esterno che mostra la materia, esso è positivo. Lo strato di Stern a sua volta attira delle cariche su di sé che questa volta sono negative, si forma così lo strato elettrico negativo che risulterà più mobile e meno coeso. Il secondo strato seguirà con un certo ritardo il movimento imposto al sistema formato dallo strato di partenza più lo strato di Stern. A seconda del legame che si ha tra lo strato di Stern e il secondo strato di avrà una maggiore o minore coesione tra i due. La forza che lega lo strato di Stern al secondo strato elettrico la si può misurare ed è determinata dal valore del *potenziale Zeta*. Il valore del voltaggio dello strato di Stern è capire con quale forza riesce a calamitare a se il doppio strato elettrico. Laddove lo strato di Stern ha un potenziale elevato questo avrà una maggior forza di attrarre a sé il doppio strato elettrico, mentre lì dove è nullo significa che il doppio strato elettrico è libero di muoversi.

In Figura 84 si ha:

- ψ_0 è il valore iniziale del potenziale
- ψ_δ è il valore del potenziale Zeta

La grandezza ed il segno del potenziale Zeta, ζ, sono funzioni della forza ionica, cioè dal tipo di ioni e dalla loro concentrazione. Quando la concentrazione degli ioni aumenta, gli ioni nello strato diffusionale tendono a legarsi con quelli degli strati diffusionali delle particelle adiacenti e la stabilità delle particelle si riduce. Il valore del potenziale Zeta può passare per un massimo, (a), per ioni monovalenti o bivalenti, tendere a zero, (b), o passare attraverso un minimo, (c), se in presenza di ioni bi e trivalenti, Figura 85

Se il valore del potenziale non è compreso tra $\pm 30mV$ la sospensione di particelle è stabile, cioè vi è una forza repulsiva tra le particelle in grado di evitare la loro

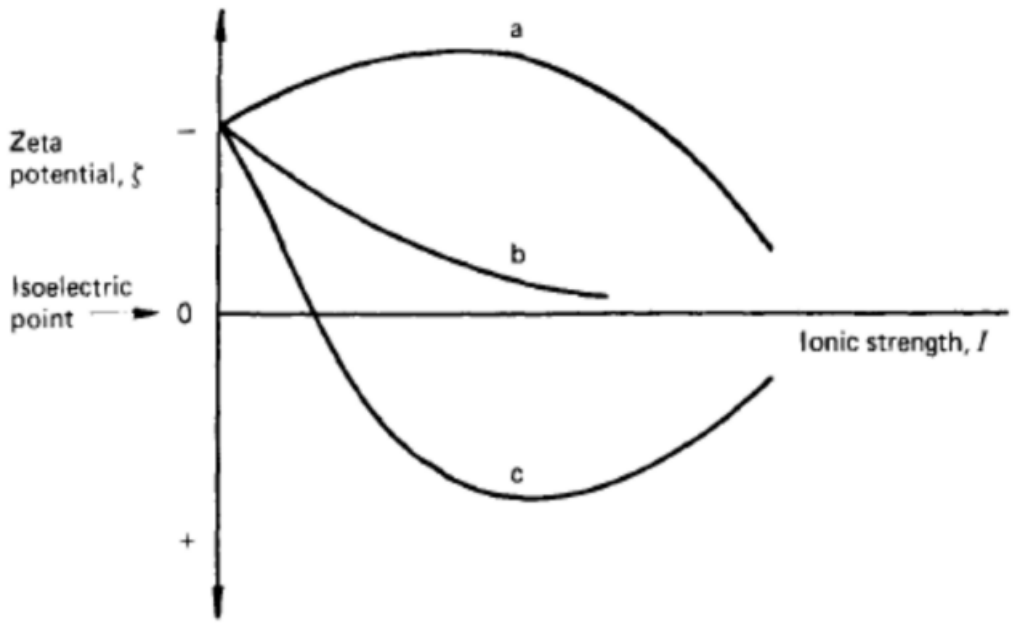


Figure 85: Andamento del potenziale Zeta

coagulazione, accrescimento sul punto di contatto. Il processo che porta ad una stabilizzazione delle sospensioni per effetto delle forze repulsive è chiamato *stabilizzazione elettrostatica*. Nel momento in sui si ha un potenziare Zeta al di fuori del range che si è prima definito il doppio strato che si è formato è di "buona qualità" e non si ha il rischio che arrivi un'altra particella che lo scansi e si leghi alla prima particella.

Per stabilizzare le sospensioni possono essere utilizzati degli additivi polimerici o macromolecolari che vengono adsorbiti sulla superficie delle particelle. Il caso tipico è quello della gelatina che è adoperata per stabilizzare le soluzioni di alogenuri di argento. I polimeri o le macromolecole creano nella soluzione una serie di circuiti e catene molecolari che impediscono l'aggregazione delle particelle e per tale motivo la forma di stabilizzazione che ne deriva è detta *sterica*.

Il processo di coagulazione `e il processo che va a promuovere l'agglomerazione delle molecole e particelle. Studiando il processo della coagulazione si riesce a comprendere come evitarla. Come prima cosa per far avvenire la coagulazione ci`o che si deve fare `e rimuovere lo strato protettivo che si ha sulla superficie, devo quindi rimuovere il doppio strato negativo. Per rimuovere il doppio strato negativo si deve introdurre nell'acqua degli ioni positivi che elettricamente compensano gli ioni negativi, si introducono nell'acqua quelli che sono detti coagulanti che sono dei sali contenenti i cationi. I coagulanti che si adoperano, quali i sali di alluminio, sono spesso trivalenti e quindi i cationi presentano una forza tre volte tanto quella dei anioni e quindi ne bastano poche quantit`a per smantellare gli ioni presenti sul doppio strato. Per evitare il contatto tra due particelle e pertanto evitare la loro coagulazione

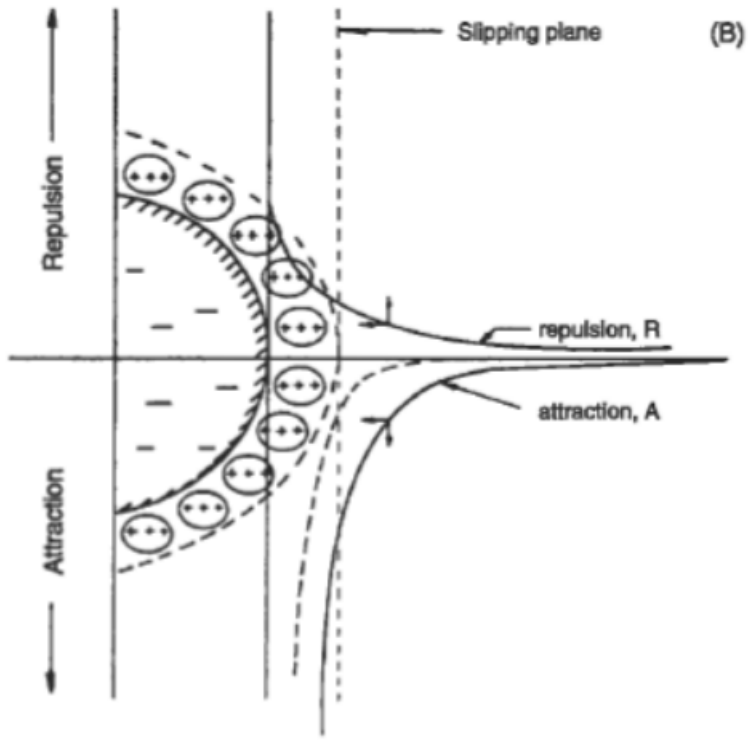


Figure 86: Struttura dei doppi strati

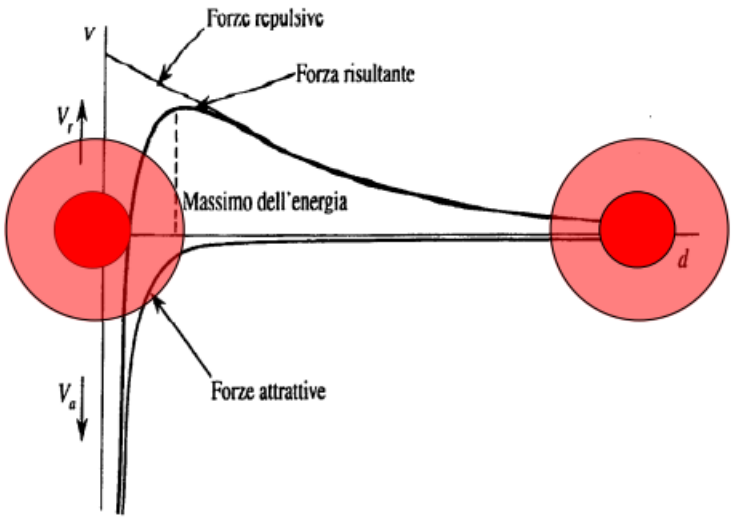


Figure 87: Andamento delle forze repulsive ed attrattive

si pu`o adoperare il metodo elettrostatico: si forma sopra lo strato di Stern un doppio strato elettrico che ha la stessa carica dell'altra particella e quindi si respingono; il secondo metodo consiste nell'innestare sulle particelle di gruppi tali da tenere le particelle separate tra loro per via fisica e quindi si ha l'effetto sterico. Nella Figura 87 possiamo osservare come nel caso della condizione in cui le forze repulsive si trovano a lungo raggio quelle attrattive saranno a corto raggio e faranno in modo tale da tenere qualsiasi altra particella lontana dal nucleo. Infatti nel momento in cui due particelle con le nuvole degli strati elettronici dello stesso segno si avvicinano si avr`a una certa distanza in corrispondenza della quale si verificher`a la repulsione tra le due e le particelle non coagulano. Se invece lo strato elettrico venisse rimosso le due particelle che si avvicinano subirebbero l'effetto delle forze di attrazione che causerebbe la coagulazione delle due. La stabilizzazione degli strati elettrici `e importante nei casi in cui non si sono adoperate delle particelle che causino un ingombro sterico. E' da osservare che l'introduzione dell'ingombro sterico comporta l'introduzione nel sistema di sostanze che sono estranee e per di pi`u la loro impiantazione `e un problema anch'essa.

La coagulazione `e importante anche nel caso della miscelazione in quanto durante questa dobbiamo garantire che le particelle si avvicinino abbastanza tra loro per reagire. La miscelazione `e un processo complesso che passa attraverso diversi stadi. La miscelazione inizia con la disintegrazione dell'alimentazione fluida in singoli volumi di liquido che si distribuiscono nel recipiente e divengono sempre pi`u piccoli. Tale situazione va cambiando nel corso di una fase dinamica del processo con lo spezzamento sempre pi`u spinto dei singoli volumi. Per dividere la corrente, e quindi effettuare una buona miscelazione, `e necessario introdurre un'ulteriore fase che separa fisicamente il flusso.

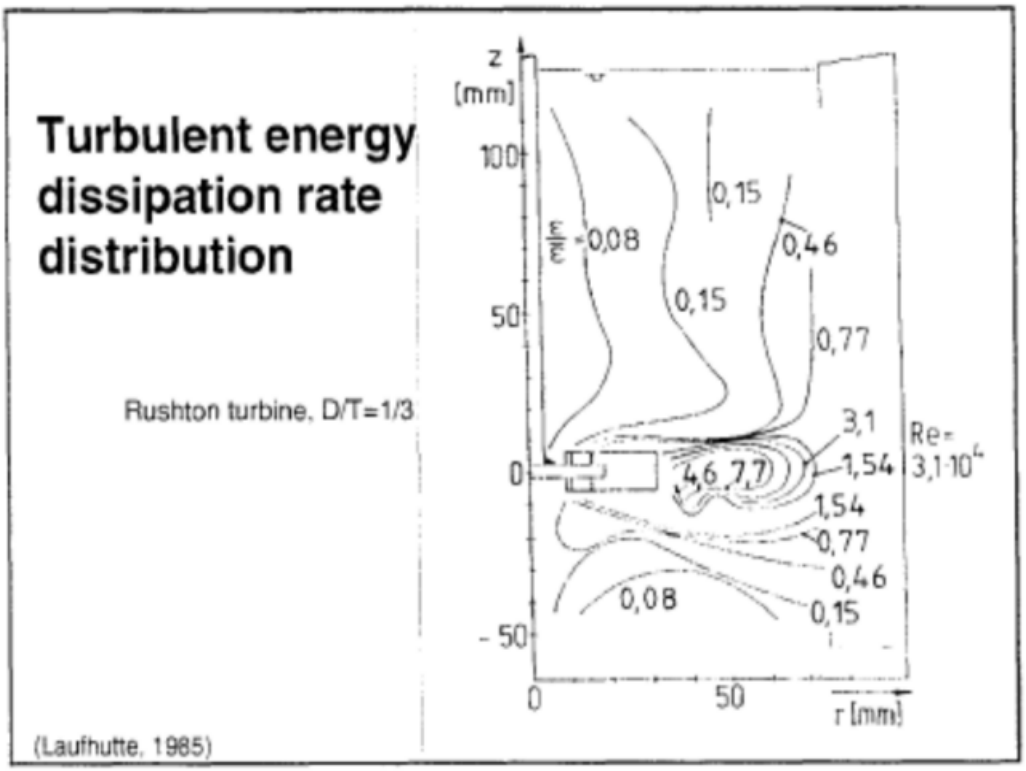


Figure 88: Moto turbolento, caso girante radiale

Conviene fare il processo in un regime turbolento esso d`a la possibilit`a di trasferire anche pi`u energia e forza al liquido e d`a anche la possibilit`a di sfruttare tutte e tre le dimensioni per effettuare lo spezzettamento per poter entrare nell'altra fase. I gruppi di molecole che sopravvivono insieme e che quindi compongono una piccola porzione di liquido sono delle entit`a a forma di spirale dette eddie. Nel caso della girante radiale si osserva che il fluido che si approssima alla pala viene spinto verso la parete. Andando ad osservare i valori dell'energia trasferita al liquido nelle varie zone si osserva come in prossimit`a della pala si trasferiscono elevati valori di energia libera, si ha un mescolamento spinto. Vediamo come si "separano/spezzettano" gli eddies (in realt`a se si vuole essere molto precisi l'eddie `e l'entit`a pi`u piccola che si pu`o ottenere). A causa del ridotto spazio gli eddies tendono ad assumere una forma cilindrica, Figura 89, e si pu`o osservare come nelle zone periferiche questi vadano a subire gli effetti delle sollecitazioni che agiscono su di loro. L`ı dove le pressioni riescono a procurare nel "gruppo" un punto di strizione tale diventer`a debole ed in corrispondenza delle strizioni si ha anche l'intensificazione degli sforzi pertanto risulter`a facile suddividere gli eddies in strutture pi`u piccole. La girante che si ha deve essere tale da riuscire a trasferire l'energia del moto delle pale ad un'energia di moto del liquido e ci`o lo riesce a fare solo mediante la viscosit`a del liquido. Trasferita l'energia alle entit`a di dimensioni maggiori tali andranno a trasferire le energie alle entit`a di dimensioni minori formando gli

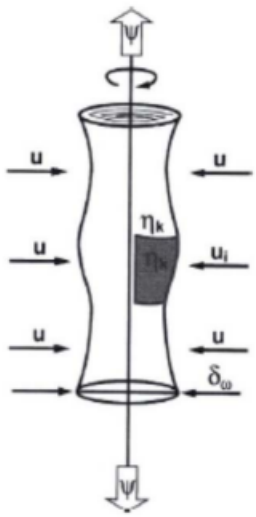


Figure 89: Rappresentazione dell'eddie con gli sforzi su di esso applicati

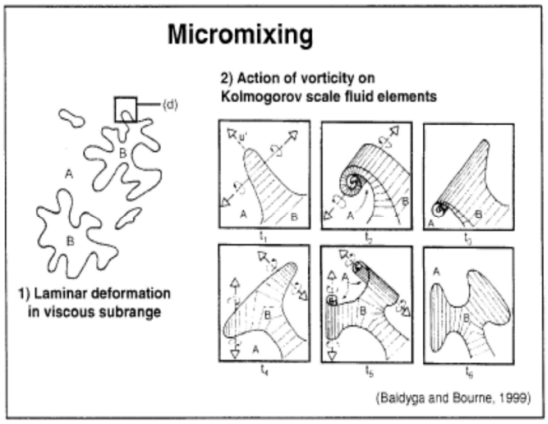


Figure 90: Arrotolamento dei lembi del liquido

eddies. Gli eddies che si trovano sottoposti a queste energie di sovrapressione piuttosto che subirle ancora preferiscono separarsi in entità più piccole ancora, andando così a creare della superficie diminuendo la pressione che subiscono (spendono l'energia della sovrapressione).

Il mescolamento del liquido non avviene in maniera bidimensionale, ma si ha una spralizzazione dei lembi di liquido che si ritrova sotto le forze di pressione e quindi si continua ad arrotolare. Se l'arrotolamento continua troppo e si assottiglia di molto il liquido questo diventerà fragile alla rottura a causa delle pressioni e quindi verrà spezzato il lembo, Figura 90.

La *microscala di Kolmogorov* ci permette di descrivere le dimensioni dell'entità più piccola nel fluido ed è la lunghezza caratteristica per la dissipazione viscosa dell'energia cinetica, il tutto in determinate condizioni. E' da osservare che lo scopo della miscelazione

`e anche l'formare dei microreattori che permettano la nucleazione/formazione delle particelle di nostro interesse, abbiamo dei reattori con la parete di liquido. Si ha inoltre che pi`u piccoli è le goccioline che si formano e quindi i reattori, pi`u piccole saranno le particelle che si riescono ad ottenere. In tale situazione si pu`o anche permettere di far avvenire l'accrescimento, infatti, le particelle che si formano sono nano, in caso di accrescimento le particelle ottenibili saranno comunque piccole ed al massimo grandi quanto due eddies. Per tutti i motivi precedentemente detti conoscere la scala di Kolmogorov risulta di elevata importanza per progettare i reattori. Se non conosco bene la scala rischio di ottenere delle situazioni in cui si ha la coagulazione.

Il mixing si distingue in tre fasi separate:

- Macromixing: Un liquido è disperso in un altro liquido e si ottiene una composizione media costante, ma alla scala micro vi è una segregazione tra i due liquidi. Questi si sono miscelati tra loro formando esclusivamente i lembi che si possono sovrapporre e stare a contatto. Ci si accorge poi che la superficie di contatto tra i due liquidi in miscelazione viene completamente minimizzata dai due liquidi. I liquidi cercano di allargarsi e formare i lembi in modo da minimizzare la pressione che subiscono. Nel caso del macromixing si ha una miscelazione che va da 0 fino a 120 di spin.

- Mesomixing: Durante questa fase i lembi variano la loro struttura tridimensionale andando ad assumere delle strutture più allungate. La segregazione dei liquidi si riduce progressivamente nel volume considerato, sicché l'area di contatto tra i due liquidi aumenta notevolmente e si ha un mescolamento convettivo inerziale.

- Micromixing: Questo avviene quando durante il mesomixing i lembi si arrotolano si riesce in tale caso ad eseguire la disintegrazione dei lembi. In tale caso il mescolamento tra le sostanze è molto pi`u fine a livello molecolare. Le si ha il mantenimento della loro integrit`a nei limiti della scala di Kolmogorov, ma vicino alla gocciolina su scala Kolmogorov non si individua una stessa sostanza, ma sostanze differenti. Si ottiene cos`ı una miscelazione omogenea.

E' da osservare che il macromixing smette di esistere nel momento in cui si smette di mescolare, ma il micromixing ha una buona resistenza di esistenza ed una volta realizzato difficilmente si ha una separazione, il mesomixing è invece totalmente reversibile e se si smette di mescolare questo tenderà a ritornare alla condizione di macromixing. Da tale osservazioni si deduce che ad ogni step progressivo del mescolamento si ha un aumento dell'energia richiesta per effettuarlo.

La scala del macromixing è quella dell'apparecchiatura e la dinamica è di alcuni secondi. Supponiamo, all'inizio dell'esperimento, di avere una girante, un detector che

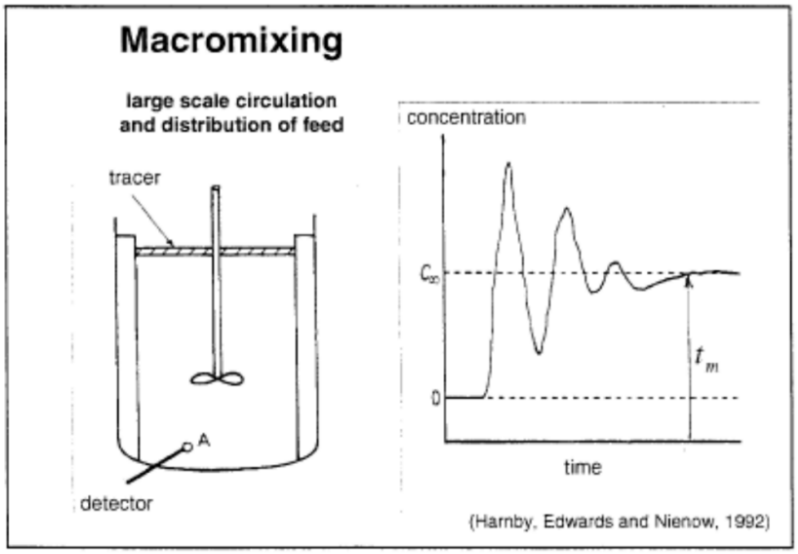


Figure 91: Macromixing

vede la concentrazione di un composto tracciante che si trova sulla superficie del liquido (questo ad esempio, per una differente densità potrebbe trovarsi non miscelato sulla superficie del reattore), nel momento in cui andiamo ad azionare il motore il tracciante andrà a miscelarsi nel resto del liquido. Si andrà così a tracciare l'andamento del tracciante nel tempo ottenendo un grafico come in Figura 91. Si avrà così un tempo caratteristico dato da:

$$\tau_c = \frac{V_c}{Q_c} \tag{94}$$

In questo caso per Q si intende la portata che la girante riesce a muovere, e V è il volume del recipiente, mentre τ è il tempo di residenza.

Il micromixing si riferisce alla deformazione dei volumetti di fluidi elementari e comporta la diffusione dei reagenti sino al contatto e alla reazione tra questi. La velocità del micromixing dipende dall'energia dissipata localmente, mentre non dipende dall'apparecchiatura né dall'organo che ha generato la movimentazione del fluido. Quello che ci interessa è andare a legare il micromixing localmente alla situazione della densità di energia che il liquido in quel momento, come moto turbolento, possiede. Il tempo del micromixing è calcolato in modo approssimato dalla reazione proposta da Baldiga e Bourne (1986):

$$\tau_\omega \cong 12(\frac{v}{\epsilon})^{0.5} \tag{95}$$

Dove ϵ è la quantità media di energia dissipata per unità di massa nell'unità di tempo. Ed è da qui che è possibile andare ad ottenere la scala del micromixing, la scala di Kolmogorov, come:

$$\lambda_k = (\frac{v_f^3}{\epsilon})^{\frac{1}{4}} \tag{96}$$

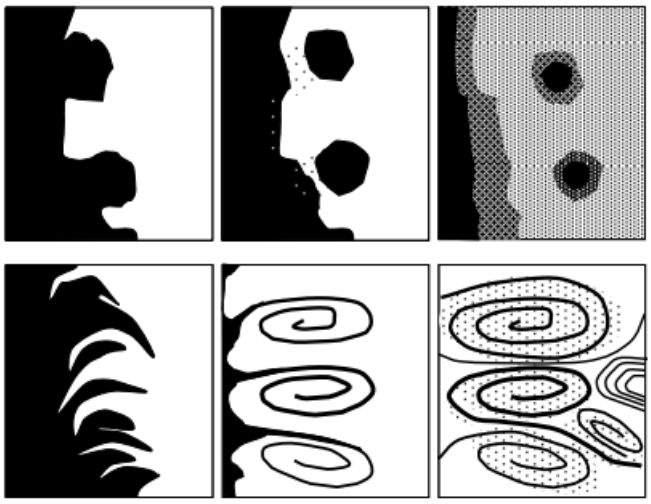


Figure 92: Effetti del mixing su un materiale poco viscoso (figure in alto) e viscoso (figure in basso)

Dove v_f è la viscosità cinematica del fluido, λ è espressa in nm nelle scale di nostro interesse. **Questa è un'equazione essenziale e quindi da studiare.**

Il micromixing può avere luogo attraverso due possibili meccanismi:

- distribuzione laminare delle regioni segregate
- erosione delle regioni segregate per turbolenza.

Nella Figura 92 si può osservare il comportamento di due materiali uno viscoso e uno non viscoso. Il materiale non viscoso al primo tentativo di formazione dei lembi avrà il distacco delle particelle e si osserverà come una nucleazione secondaria. La superficie di questo materiale subirà quindi dei processi di erosione diffusa delle superfici in zone di micromiscelazione. Laddove il liquido resiste meglio si formeranno i lembi e si giungerà alla condizione in cui anche in questo caso avverrà l'erosione della superficie, la micromiscelazione che si ha in tale caso è molto più efficiente, ciò poiché si ha una superficie molto maggiore rispetto al caso precedente. Comparando le due situazioni si osserva che nel primo caso si giunge alla micromiscelazione molto prima ma questa è una micromiscelazione meno efficiente avendo minore superficie. Nel caso in cui la micromiscelazione non avvenisse completamente nel secondo caso si avrà la ricostituzione della superficie, mentre nel primo le particelle non vanno a ricostituire la superficie di partenza.

La reazione ha luogo all'interfaccia tra le regioni segregate e nelle regioni dove vi è la miscelazione, da qui l'importanza della micromiscelazione.

I processi di miscelazione e di reazione devono essere molto più veloci del processo di nucleazione se si vuole che essi non influenzino quest'ultimo processo e l'intera operazione di precipitazione:

$$t_m + t_r << t_{ind} \tag{97}$$

Dove:

- t_m, t_r, t_{ind} sono i tempi di mescolamento, reazione ed induzione.

La condizione di sopra `e necessaria per evitare la cristallizzazione. Se io riesco a mescolare e far reagire i reagenti prima che l'induzione porti alla nucleazione del solido mi garantisco di esaurire immediatamente la sovrasaturazione prima che si possa verificare l'accrescimento. I tempi di induzione è elevati anche alcuni minuti nel caso in cui si abbiano dei reagenti molto veloci, anche molto aggressivi, quindi in tali condizioni `e sufficiente verificare che:

$$t_m << t_{ind} \tag{98}$$

Se si adopera una turbina Rushton, che è una turbina radiale e la si mette in movimento si può dire che il tempo caratteristico di mixing della turbina sarà pari a:

$$t_c \cong \frac{V}{v_l} = \frac{V}{N_Q N d_T^3} \tag{99}$$

Dove:

- d è il diametro della turbina
- N è il numero di giri

Nel caso delle prove eseguite in laboratorio i valori che si ottengono delle condizioni di mescolamento molto più intensificate rispetto all'impianto industriale, gli stirer che si adoperano nei due casi sono di due scale differenti, nonostante ciò gli ϵ che si riescono a trasferire sono comparabili, come si può osservare in Figura 93

Nel passare dalla scala di laboratorio a quella industriale non solo si devono maggiorare i volumi ma si devono anche intensificare gli effetti locali che si hanno in modo da rendere il dispositivo industriale rappresentativo di una grande insieme di dispositivi da laboratorio, tutto lo studio che si deve eseguire ava sotto il nome di process intensification. Poich´e si devono estremizzare i processi non `e pi`u possibile operare su scala industriale le giranti.

Il mescolamento è molto importante anche per la forma finale delle nanoparticelle. Nel momento in cui si ha un distacco repentino delle particelle le forme

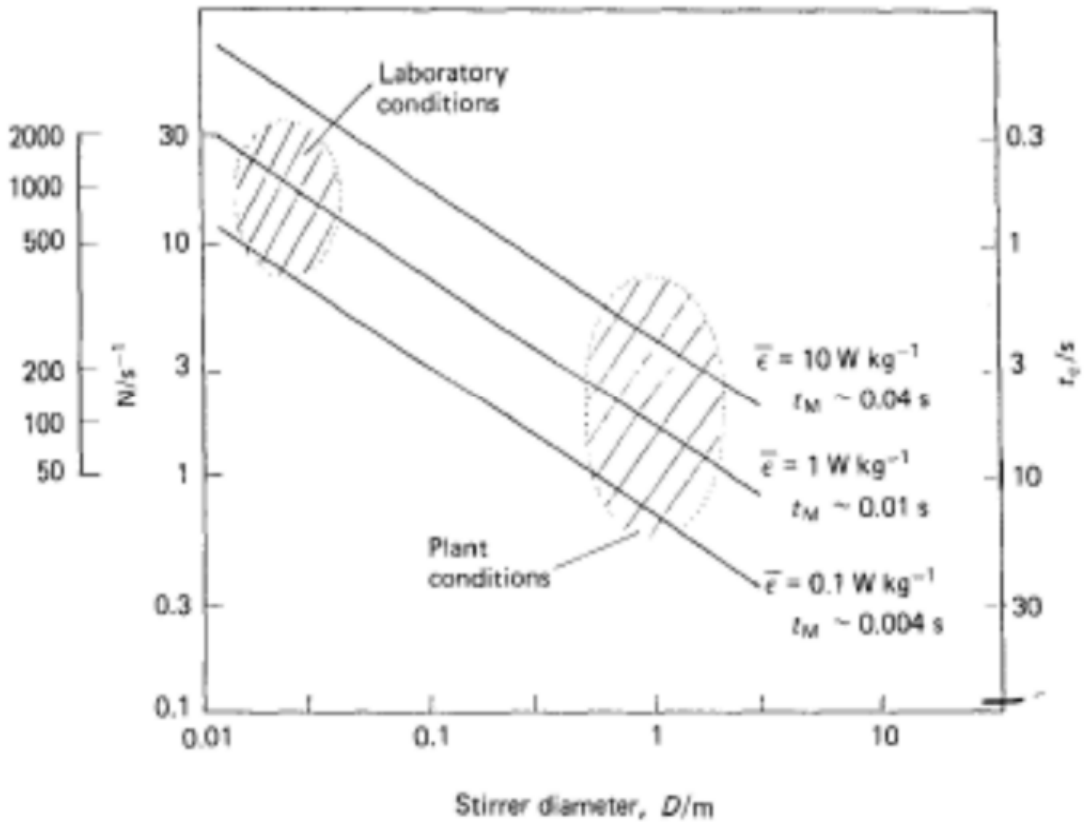


Figure 93: Andamento del mixing

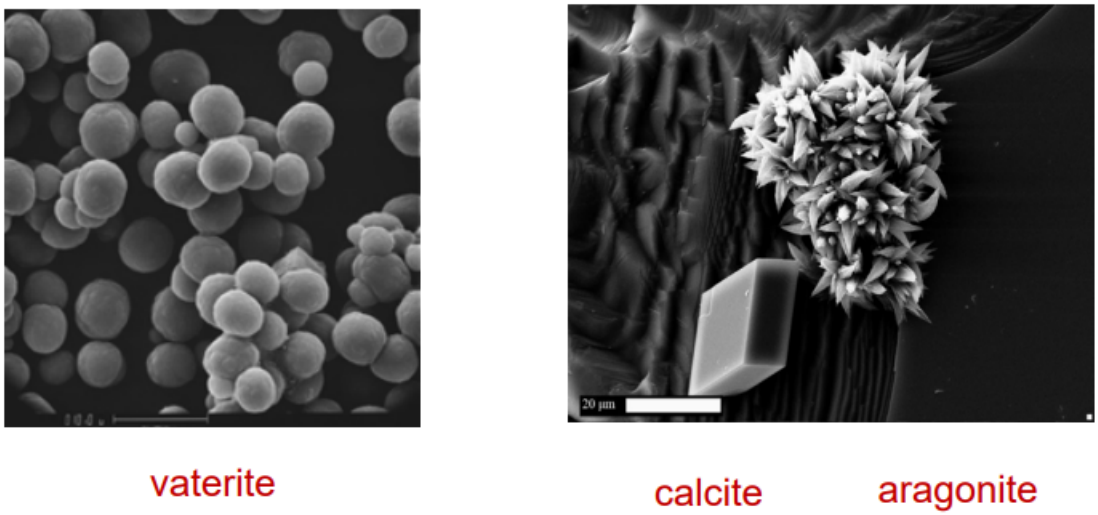


Figure 94: Le tre forme del carbonato di calcio

finali saranno piuttosto sferiche mentre nel caso della formazione dei lembi si avranno più le forme aghiformi. In Figura 94 si può osservare come nella precipitazione del carbonato di calcio a 30°C con blanda agitazione si osservano tre morfologie differenti: aragonite, vaterite, calcite; mentre sotto agitazione molto spinta si ha solo la prima forma: aragonite. Le proprietà delle tre strutture sono differenti, sarà differente la loro adesione alle superfici ad esempio. In base al valore di ϵ che si ha si riesce a descrivere la micromiscelazione ottenuta indipendentemente dal macchinario adoperato ed è inoltre possibile andare a comparare macchinari differenti.

3. 2 Tecnologie per la sintesi delle nanoparticelle in fase liquida

La fase liquida è quella che è stata maggiormente studiata. Le sintesi in fase liquida sono quelle più utilizzate nella produzione delle nanoparticelle. Lo stadio critico del processo avviene in fase liquida. Il solvente più comune è l'acqua, ma sempre più spesso viene utilizzato come solvente un composto organico per ridurre l'agglomerazione tra le particelle. La sintesi in fase liquida va anche sotto il nome di "wet chemical synthesis".

Rispetto alle sintesi nel mezzo gassoso o solido, la sintesi liquida presenta i seguenti vantaggi:

- lo scale-up del processo è semplice;
- il processo di produzione è più facilmente controllabile per l'approfondita conoscenza sul controllo di reazioni chimiche in fase liquida, inoltre si ha un gran numero di solventi.
- le condizioni operative, bassa temperatura e pressione atmosferica o poco elevata,

possono essere attuate a costi bassi e con apparecchiature non complesse e non massicce;

- è possibile indirizzare abbastanza agevolmente la dimensione e la forma delle particelle prodotte;
- è possibile ed agevole introdurre in soluzione agenti che riducono l'agglomerazione tra le particelle;
- la distribuzione granulometrica può essere discretamente controllata facendo avvenire la nucleazione in condizioni omogenee, riducendo l'accrescimento e l'agglomerazione.

Si ha quindi modo di designare l'apparecchiatura ed i processi in modo efficace e preciso. L'adoperazione della sintesi in fase liquida per conseguire i seguenti obiettivi:

- la dimensione e la forma desiderata, nel limite di quello che si ottenere in "natura";
- l'uniformità della dimensione;
- la composizione chimica, ovvero la purezza del materiale delle particelle;
- a cristallinità, è da osservare che anche gli amorfi sono particelle cristalline ma non sono organizzati secondo una certa cristallinità. La condizione vetrosa non interessa solo i ceramici ma anche alcuni metalli sotto a certe temperature hanno un comportamento vetroso e perdono la loro duttilità;
- la creazione di una particella composita costituita da più strati su una parte centrale, chiamata cuore della particella.

Per i materiali ceramici tutte queste proprietà influenzano sensibilmente le sue proprietà funzionali, una piccola variazione di tali parametri va a cambiare totalmente le proprietà di tali materiali.

Le sintesi chimiche vengono classificate come:

- precipitazioni chimiche e co-precipitazioni;
- sintesi sol-gel;
- sintesi idrotermali;
- sintesi in microemulsioni o micelle inverse;
- sintesi in soluzioni non acquose;
- sintesi assistite da microonde e da ultrasuoni;

- sintesi elettrochimiche;
- sintesi in fluido supercritico, è la più recente.

Quelle illustrate non sono tutte le tecniche che si hanno, ce ne sono molte altre ed alcune sono anche l'unione di quelle sopra illustrate.

La precipitazione chimica e la co-precipitazione

E' il processo di produzione di nanoparticelle dovuto alla precipitazione del solido da una soluzione divenuta sovrasatura a seguito di una reazione chimica tra componenti della soluzione, M_1 e A, con la produzione del composto che successivamente precipita come solido:

$$M_1(acq) + A(acq) \Longrightarrow M_1A(s) \tag{100}$$

Solitamente si va a formare un ossido e quindi se M è il metallo, A sarà l'ossigeno. Sia M che A provengono dalla dissoluzione di due sali in delle soluzioni acquose. Si ha la precipitazione in quanto il solido che si è formato non è solubile nella soluzione in cui si trova. Nel volume del reattore la reazione di precipitazione è globale la sovrasaturazione impenna immediatamente, si ha poi un boost in più infatti laddove le concentrazioni dei reagenti di partenza sono dell'ordine dei $10^{-3} - 10^{-2} \frac{mol}{L}$ quando si forma M_1A la sua solubilità passa immediatamente a $10^{-8} - 10^{-10}$, quindi la concentrazione diminuisce di $10^{-4} - 10^{-5}$ volte che porta il prodotto in condizioni di sovrasaturazione di 10^5. Tali condizioni rendono problematica la sopravvivenza del liquido come tale, un modo per rendere le condizioni più sostenibili è quello di nucleare perché si giunge a condizioni di sovrasaturazione molto elevate.

Quando più di un metallo è coinvolto può precipitare una seconda specie metallica, attraverso la reazione:

$$M_1(acq) + M_2(acq) + A(acq) \Longrightarrow M_1M_2A(s) \tag{101}$$

Si ha in questo caso una co-precipitazione di metalli. Si formano dei sali complessi che sono poco stabili e che in alcuni casi sono richiesti. Si osserva di seguito nella tabella in Figura 95 dei esempi di particelle prodotte per precipitazione chimica.

Si devono poi, nella realizzazione delle nanoparticelle, limitare se non totalmente negare i fenomeni di aggregazione, ciò si può ottenere:

- Adottando in soluzione degli stabilizzanti chimici quali polivinilpirralidone (PVP), polivinilalcol (PVA) ed acido poliacrilico (PAA). Quelli che si sono citati prima sono dei polimeri che presentano dei siti di attacco adatti ai metalli.
- Utilizzando solventi non acquosi:

Nanoparticelle	Caratteristiche	Processo	Applicazioni
CrO_2	4-5 nm Sferiche, monodisperse	$T_{ambiente}$, Aggiunta di acido nitrico o soluzioni ammoniaca	Shift di raggi Raman
ZnO	Particelle da 1 µm da agglomerazione di nanocristalli	Soluzioni di zinco acetato portate a pH 9 con ammoniaca	Pigmenti (rosso)
Fe_2O_3	Nanoparticelle sferiche	Elemento precipitante acetato di ammonio	Materiale magnetico
Idrossiapatite	Particelle prismatiche da 50 a 100 nm	Reazione tra idrossido di calcio e acido fosforico T=25 – 85 ℃	Materiale ceramico per protesi umane
SbO_2	Particelle policristalline da 10 sino a 200 nm	Reazione di $SbCl_5$ in soluzioni idroalcoliche	Materiale ritardante di fiamme, proprietà ottiche, sensibile all'umidità

Figure 95: Esempi di prodotti per precipitazione

- Miscele acquose di etanolo e etilenglicole (EG) sono state utilizzate per produrre ossidi colloidali di differente morfologia.
- In particolare l'EG offre due importanti vantaggi: un'alta costante dielettrica che incrementa la solubilità dei sali inorganici e un alto punto di ebollizione (195 °C a pressione atmosferica) che consente di operare in fase liquida a temperature relativamente elevate.

Sintesi sol-gel Le semplici "dispersioni colloidali" sono sistemi bifasici che consistono in una fase dispersa, ad esempio una polvere, distribuita in maniera omogenea in un mezzo disperdente (gas o liquido). I "sol" e le "emulsioni" sono le dispersioni colloidali pi`u importanti. Il sol `e difatti una dispersione di un solido di dimensioni inferiori a 1000 nm con un assetto stabile, cio`e in assenza di fenomeni di sedimentazione. Le emulsioni sono, invece, piccole goccioline liquide presenti in un liquido immiscibile. Il metodo di produzione delle particelle solide da sol-gel era noto sin dall'800 ed `e stato applicato dal 1930. Il sol colloidale `e una sospensione nella quale la fase dispersa ha dimensioni ridotte (10–1000 nm) e le forze gravitazionali sono trascurabili, mentre le interazioni sono dominate da forze a corto-raggio di tipo van der Waals. La sintesi da sol-gel ha subito in tempi recenti notevoli sviluppi per la produzione di nanoparticelle ceramiche e di sostanze vetrose. in generale un processo sol-gel implica una transizione di un sistema dallo stato di una sospensione in una fase liquida, "sol", ad una fase "gel", che pu`o essere considerata una struttura solida in cui sono presenti dei volumi di liquido con un solido in sospensione. Si ha quindi la fase liquida formata da delle catene lunghe e che riescono a dare una struttura solida al liquido, che per`o è comunque estremamente fragile. Questa struttura si muove in moto viscoelastico e facilmente si rompe sotto sforzi di taglio, la viscosit`a che si osserva non `e lineare.

L'utilità di tale struttura sta nel fatto che si vanno a realizzare delle strutture che sembrano quasi spugnose e che riescono ad intrappolare al loro interno porzioni di volumi di liquido del diametro delle nanoparticelle, ed è come se si avessero dei nanoreattori.

I materiali di partenza per il processo è solitamente un sale organico di un metallo, quale un alcossido (alcol molto aggressivo), disciolto in soluzioni omogenee acqua-alcol. Acqua ed alcossido sono immiscibili, pertanto la presenza di un alcol è richiesto per rendere miscibile l'alcossido stesso: appena si mette l'alcossido in acqua questo reagisce immediatamente, nuclea, accresce e cristallizza come un ossido metallico e per tale motivo è posto in un alcol. Il processo richiede la presenza di un catalizzatore quale un acido minerale, HCl o HNO_3 o una base, ammoniaca, in seguito poi serviranno anche i riducenti:

- I processi catalizzati da un acido portano a produrre dei polimeri strutturati linearmente o mediante catene laterali, da utilizzare per coating, però ci sono i casi in cui si formano delle nanoparticelle.
- I processi catalizzati da basi producono clusters con numerose catene laterali che si trasformano in particelle.

Il processo di sintesi sol-gel incomincia con l'*idrolisi dell'alcossido* ed in seguito si ha una reazione di condensazione:

$$M(OR)_x + yH - OH \Longrightarrow M(OR)_{x-y}(OH)_y + yROH \tag{102}$$

Dove R è il gruppo alchilico. Se si fosse presa l'acqua l'alcossido si sarebbe allungato come catena ed il radicale assorbiva così su se stesso il radicale, liberando una serie di protoni, da qui la catalisi acida. Si comprende come la presenza del H^+ inibisce la reazione. Gli ROH che si vanno a creare sono dei altri alcoli. Si ha quindi che a fine reazione abbiamo ancora l'OH^- che può ancora reagire, anche se è meno aggressivo rispetto al radicale.

La specie parzialmente idrolizzata subisce quindi la condensazione per disidratazione o dealcolazione:

- Disidratazione

$$-M - OH + HO - M- \Longrightarrow -M - O - M - +H_2O \tag{103}$$

  Si hanno due alcossidi già parzialmente formati che si incontrano e creano una catena del tipo -M-O-M-, ossidi metallici concatenati che rappresentano le nanoparticelle, ed acqua. L'acqua che viene qua espulsa è il reagente della reazione di idrolisi precedente, e quindi l'acqua fa da catalizzatore.

- Dealcolazione

$$-M-OH+RO-M- \Longrightarrow -M-O-M-+ROH \tag{104}$$

Se il prodotto di idrolisi incontra l'alcossido tale quale formerà sempre la stessa struttura polimerica di metallo ossido, che è la struttura gel, più l'alcol.

Mentre la disidratazione dà luogo alla formazione di un reagente che andrà ad alimentare nuovamente l'idrolisi la dealcolazione fornendo un prodotto della dealcolazione andrà ad inibire la reazione di idrolisi. Le reazioni di condensazione possono essere controllate attraverso modificazioni chimiche che avvengono con l'uso di sostanze complessanti/chelanti quali acetilacetone ed altri composti quali polioli, acidi organici, etc. Un altro modo per controllare le reazioni di condensazione è quello di andare a controllare la quantità di acqua utilizzata. Un eccesso di acqua causa dei cristalli di grandi dimensioni ed in alcuni casi non si avrà nemmeno più la formazione della struttura ma di un grosso "sasso" metallico, non si riesce a mantenere la struttura lineare. Nel caso di quantità di acqua ridotte si va a favorire la dealcolazione che limita la reazione di formazione delle strutture reticolari e quindi l'acqua si aggiunge a gocce avendo così un migliore controllo della reazione e delle strutture che si ottengono.

Produzione di TiO_2 con il metodo sol-gel

Idrolisi:

$$Ti(CO_3H_7)_4+4H_2 \Longrightarrow Ti(OH)_4+4C_3H_7OH \tag{105}$$

Disidratazione e dealcolazione:

- Disidratazione

$$-Ti-OH+HO-Ti- \Longrightarrow -Ti-O-Ti-+H_2O \tag{106}$$

- Dealcolazione:

$$-Ti-OH+C_3H_7O-Ti \Longrightarrow -Ti-O-Ti-+C_3H_7OH \tag{107}$$

Si avrà la dealcolazione o disidratazione a seconda della quantità di acqua e di idrossido di titanio che si ha.

Il processo passa attraverso gli stadi:

idrolisi $\longrightarrow$ polimerizzazione (condensazione) $\longrightarrow$ nucleazione $\longrightarrow$ accrescimento

Da una parte si ha a formazione dell'ossido metallico, ce è la nostra particella target, parallelamente a ciò nel volume di liquido che è intrappolato nel gel si ha la formazione di singoli nuclei, cristalliti di ossido metallico e pertanto al loro interno si avrà nucleazione ed accrescimento, infatti parte della struttura (essendo il sol estremamente labile) esce dal reticolo formando i centri di nucleazione.

Struttura di gel ottenuti per condensazione in ambiente acido (sinistra) e basico (destra)

Figure 96: Strutture ottenibili in ambiente acido e in quello basico

Dapprima il soluto si organizza in piccoli clusters " sol" e successivamente avviene un processo di gelificazione con la formazione di una rete tridimensionale "gel", con l'aumento del numero di legami -M-O-M-. In questo modo diminuisce la flessibilit`a del reticolo del reticolo ed aumenta la viscosit`a. Le reazioni che portano alla formazione di gel, in genere, non si arrestano in corrispondenza del punto di gel, poich´e `e presente ancora una quantit`a apprezzabile di oligomeri liberi di diffondere e di reagire. Il punto di gel `e quel momento il cui la struttura reticolare diventa diffusa nel liquido in modo da solidificare il liquido anche se sar`a gelatinoso. Si osserva che poich`e all'interno del composto sono ancora presenti i reagenti si avr`a ancora la produzione del sol. Le propriet`a del gel, quali il modulo elastico, evolvono oltre il tempo di gel e dipendono, quindi, dal tempo di invecchiamento (aging). Durante il processo di invecchiamento si verificano processi di riorganizzazione strutturale del network, variazione del diametro dei pori, precipitazione dei cristalli e irrigidimento, dovuto alla formazione di ulteriori cross-links. Il materiale sol-gel prodotto pu`o essere utilizzato tal quale per operazioni di coating ovvero pu`o condurre alla produzione di materiale ceramico mediante un processo di essiccamento. E' importante osservare che nella maggior parte delle applicazioni le nanoparticelle si adoperano per i coating.

La produzione dei sol-gel consiste principalmente di 4 passaggi:

- Preparazione di soluzioni di precursori adatti;
- Trasformazione del sol e formazione del gel;
- Essiccamento del gel, viene detto anche xerogel;
- Trattamento termico per l'ottenimento del materiale desiderato.

Essiccamento del gel

E' un processo estremamente delicato che deve avvenire progressivamente:

- Inizialmente, il liquido tende a fluire dall'interno dei pori verso l'esterno sostituendo il liquido evaporato per azione della forza capillare che il liquido esercita sulla fase solida; il gel si comprime con una diminuzione di volume proporzionale al volume di liquido evaporato.

- Quando il gel diventa sufficientemente rigido da opporsi alla forza capillare, la contrazione si ferma e il liquido retrocede all'interno del solido. L'essiccamento dei pori più grandi avviene più velocemente rispetto ai pori più piccoli.

- I pori più piccoli avranno ancora liquido all'interno e saranno quindi soggetti a tensioni superficiali che sono assenti nei pori più grandi in cui tutto il liquido è evaporato. Per evitare che questo fenomeno porti alla formazione di cricche, è necessario che l'essiccamento avvenga molto lentamente.

Il gel durante l'essiccamento potrebbe cominciare a fessurarsi oppure potrebbe rimanere integro. E' durante lo stato finale che si è nella fase più delicata e si rischia di avere delle crepe e pertanto è necessario far avvenire il processo lentamente, in modo da permettere alla struttura di riassestarsi in seguito alla perdita di liquido.

I diversi stadi sono illustrati di seguito.

1. Inizialmente il gel subisce una diminuzione di volume proporzionale alla quantità di liquido evaporato e l'interfaccia liquido-vapore è localizzata sulla superficie.

2. Il liquido che si trova all'interno della porosità, con il suo menisco, inizia a retrocedere. Al punto critico il raggio del menisco è uguale ai pori. La tensione capillare risulterà essere massima.

3. Dopo il punto critico il menisco liquido-vapore retrocede verso l'interno. L'evaporazione avviene ancora in superficie poichè il liquido è ancora trasportato verso l'esterno per flusso attraverso il sottile film che riveste i pori. L'evaporazione deve essere lenta in quanto se viene forzata si osserverà una depressione che può causare il collasso della struttura.

4. Quando il liquido è isolato negli spazi interni l'evaporazione avviene ancora all'interno dei pori.

Trattamento termico

La fase finale consiste nell'evaporazione del liquido rimasto, in condizioni controllate, con un trattamento termico. Il trattamento termico è delicato in quanto quando il liquido evapora forma delle bolle di vapore che tendono a distruggere le strutture oppure lasciare dei buchi nelle zone dove precedentemente si trovava. Quindi si cerca

di eliminare il vapore in modo che si lascino delle nanoporosit`a e non microporosit`a. Il trattamento termico `e operato mediante la densificazione o sinterizzazione. Il gel ottenuto dall'essiccamento, lo xerogel, viene riscaldato ad alte temperature. La temperatura a cui far avvenire il processo dipende dalle caratteristiche desiderate del prodotto finale. Durante il trattamento termico, lo xerogel subisce una contrazione alla quale segue una perdita in peso causata dalla rimozione di residui organici e alla totale rimozione dell'acqua ancora presente. Il prodotto finale sar`a una struttura compatta con caratteristiche vetrose o policristalline.

Vantaggi del processo di sol-gel:

- I fattori che influenzano le reazioni di idrolisi e condensazione e quindi la microstruttura costituente il materiale sol-gel sono: il pH, la temperatura, il tempo di reazione, la concentrazione dei reagenti, il rapporto acqua-metallo, la natura del catalizzatore e la sua concentrazione, la temperatura ed il tempo del fenomeno di invecchiamento e l'essiccamento.
- Il processo sol-gel offre numerosi vantaggi per la produzione di materiali ceramici:
  - l'assenza di polveri,
  - a formazione al livello molecolare di materiali avanzati,
  - materiali ibridi organici-inorganici.

Uno dei punti chiave per la buona riuscita del gel, avendo la ricetta, `e la temperatura non solo relativamente al composto ma anche rispetto all'ambiente in cui si trova, spesso la temperatura che si adopera `e diversa a seconda che si eseguano i test in estate o in inverno. Ci sono molte societ`a che nascono realizzando un solo tipo di ricetta sol-gel e producono, in modo ottimale, solo e soltanto quel tipo di coating sol-gel. Con una certa concentrazione di alcossido ed una certa concentrazione di acqua su alcossido si possono ottenere diversi tipi di gel come: monodispersi, polidispersi o aggregati. Figura 98. Osservando la Figura 98 si pu`o comprendere che la finestra per ottenere un buon sol-gel `e piccola, e per realizzare dei buoi prodotti ci vuole esperienza.

Vediamo la produzione dell'idrossiapatite che deve essere porosa in quanto si adopera per le protesi e pertanto dovr`a accogliere tutte quelle strutture che si integrano anche nelle ossa. Si osserva il processo in Figura 99. La preparazione nel primo step si esegue in ambiente basico. Il processo di air-firing `e quello responsabile della distruzione del xerogel. Per formare l'idrossiapatite, come si pu`o osservare in Figura 100, si ha la precipitazione chimica, si va quindi a filtrare lo slurry e si esegue l'essiccazione

Materiale	Caratteristiche delle nanoparticelle	Descrizione del processo
SiO_2	Nanoparticelle monodisperse amorfe	Idrolisi catalizzata da ammoniaca e condensazione con soluzioni idroalcoliche
TiO_2	Cristalli di dimensioni 5-12 nm	Idrolisi di Ti isopropossido stabilizzata da idrossipropilcellulosa.
ZnO	Cristalli 3-5 nm, con presenza di agglomerati	Sintesi riguardante dietilzinco, ter-butilalcol, etanolo ed acqua

Figure 97: Esempi di materiali ottenibili con il processo sol-gel

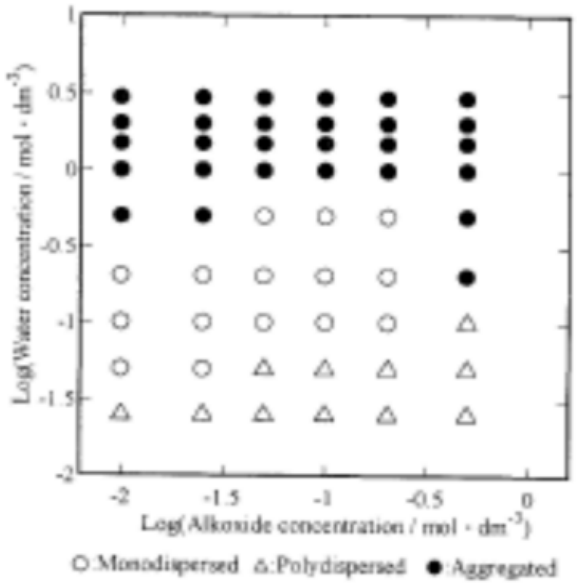


Figure 98: Effetto delle concentrazioni dei reagenti sulla distribuzione granulometrica

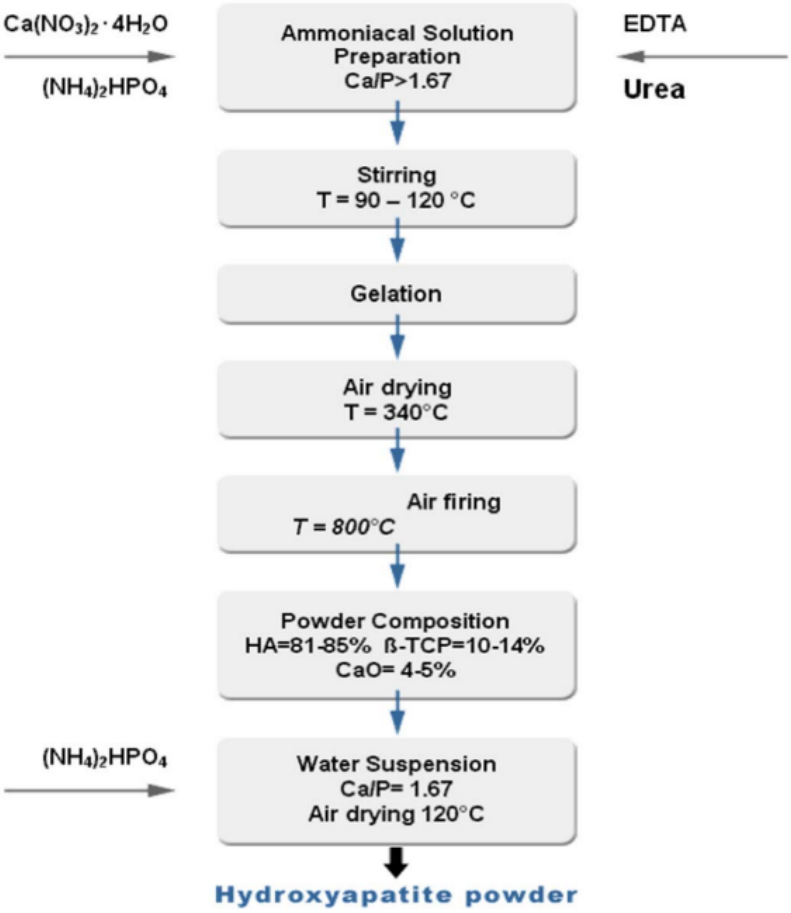
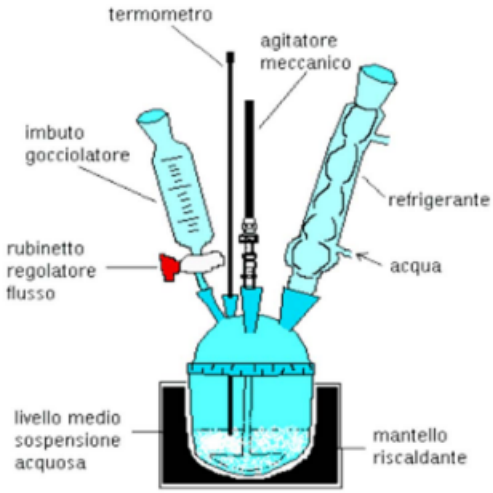


Figure 99: Processo per produrre l'idossiapatite

$$5\ Ca(OH)_2 + 3\ H_3PO_4 \rightarrow Ca_5(PO_4)3OH + 9\ H_2O$$



STADI DEL PROCESSO PRODUTTIVO

1. Reazione – precipitazione
2. Filtrazione
3. Essiccamento per liofilizzazione

Figure 100: Sintesi dell'idrossiapatite

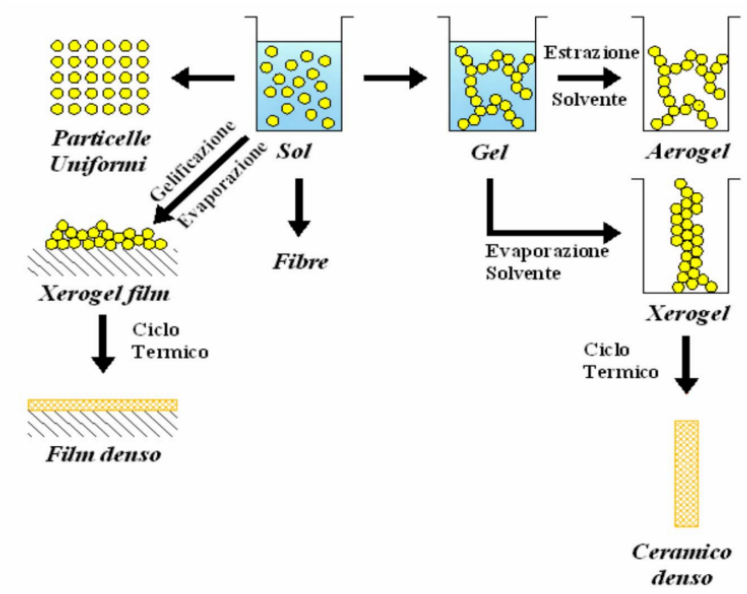


Figure 101: Modi di deposizione dei film sottili di sol-gel

per liofilizzazione. La liofilizzazione `e un processo che riesce ad estrarre il liquido dalla matrice solida in maniera spinta, e quindi si ha la deidratazione senza il passaggio per la fase liquida. Quando si ha lo slurry ci possono essere delle zone cos`ı dense che il vapore fugge dal solido e si va cos`ı a distruggere per`o la struttura. Quello che si fa `e quindi congelare il solido con il liquido al suo interno portando anche il liquido in fase solida per poi estrarlo con il passaggio da solido a vapore. Tali processi avvengono a pressioni bassissime. Si evitano cos`ı l'espansione del liquido, gli effetti di tunneling.

Le possibili applicazioni dei sol-gel sono:

- Coating: ricopertura di granuli porosi per operazioni di adsorbimento, ricopertura di vetro antiriflesso, rivestimento di sferette di vetro per applicazioni di fotocatalisi, etc.

- Nanoparticelle: costituito da materiale singolo o composito vengono usati per applicazioni in campo chimico e biomedico.

- Celle solari: uno strato di pochi µm di materiale sol-gel di biossido di titanio, con particelle nanometriche, viene utilizzato nella produzione di celle solari attivate da un colorante (Die Sensitized Solar Cell).

- Catalizzatori: il processo sol-gel è utilizzato molto spesso per la loro produzione.

Nella Figura 101 possiamo osservare i metodi che si possono adoperare per ottenere certi prodotti rispetto ad altri:

- A partire dal sol se si fa la promozione della struttura, e le si permette di reticolare si ottiene il gel.

- Se la gelificazione che avviene `e parziale si ottiene lo xerogel film, effettuando dei cicli termici si ottenere un film denso.

- Se a partire dal gel si vuole realizzare un solido si esegue l'evaporazione e si ottiene lo xerogel, ed con un ciclo termico si ottiene un ceramico denso.

- Se si fa avvenire invece la precipitazione chimica si ottengono delle nanoparticelle uniformi.

- Se a partire dal gel si effettua l'estrazione del solvente si ottiene l'aerogel.

La *deposizione di film sottili di sol-gel* è detta anche *Chemical Solution Deposition (CSD)* e si distingue sia dalla CVD e PVD. La tecnica CSD consiste nel depositare un film sottile partendo da un precursore, che in questo caso è un sol. Per preparare la sospensione precursore o sol, il modo migliore è partire dall'alcossido metallico del materiale che si intende deporre come ossido.

Metodi di deposizione di un sol

Le tecniche di deposizione sono: metodo per rotazione (spin-coating), metodo a spruzzo (spray-coating) e metodo per immersione (dip-coating). Nel metodo spin-coating, il materiale, una soluzione molto diluita della specie che si vuole depositare, viene depositata su un substrato messo in rapida rotazione tramite un rotore, che permette di spargere il fluido per effetto della forza centrifuga. Quando si raggiunge lo spessore desiderato, per evaporazione del solvente la rotazione viene interrotta. Nel metodo spray-coating, la soluzione del materiale da depositare viene scaldata e spruzzata sul substrato che si vuole rivestire. Il riscaldamento preventivo serve per avere un'evaporazione istantanea del solvente e una migliore adesione del film al substrato. Nel processo dip-coating il substrato da rivestire viene immerso in un sol da cui `e successivamente estratto a velocit`a di estrazione costante, in controllo di temperatura e di condizioni ambientali. E' il metodo pi`u semplice tra quelli prima citati. Si osserva come si esegue il dip-coating in Figura 102. E' da osservare che nonostante sia semplice ci`o che governa il dip-coating `e la gravit`a e le forze che si hanno tra il substrato ed il sol, quindi le forze di adesione e di conseguenza l'interfaccia tra i due. L'angolo di contatto `e importante in tale condizione infatti `e importate la bagnabilit`a della superficie. La velocit`a di estrazione `e

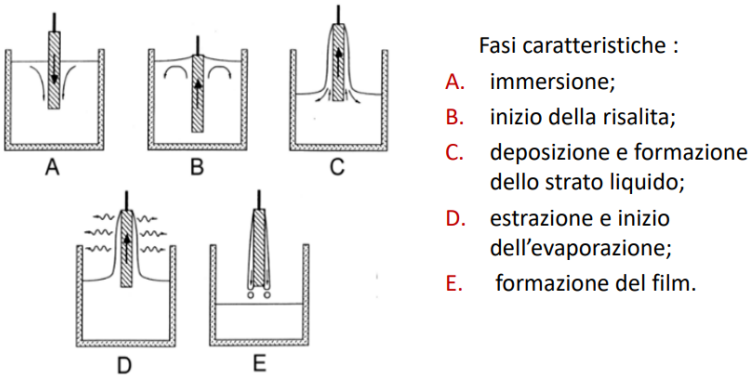


Figure 102: Processo di dip coating

un altro parametro di importanza che si ha ed essa determina lo spessore ed omogeneità del coating, pertanto anche i motori che si adoperano sono particolari in modo da assicurare una velocità costante.

La microstruttura del film dipende principalmente dalle dimensioni e dal grado di reticolazione delle specie in soluzione prima della deposizione e dalle relative velocità di condensazione ed evaporazione durante la deposizione. La fase di immersione e quella di estrazione vanno condotte a velocità più costante possibile per garantire l'uniformità del film finale. La velocità di estrazione influenza, oltre che l'uniformità, anche lo spessore. Per sistemi in regime newtoniano, tale spessore può essere valutato mediante l'equazione di Landau-Levich:

$$h = 0,94 \frac{\eta V^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{LV}^{\frac{1}{2}} (\rho g)^{\frac{1}{2}}} \tag{108}$$

Dove:

- h è lo spessore del film
- η è la viscosità
- γ_{LV} è la tensione superficiale
- ρ è la densità
- g è la gravità
- v è la velocità di estrazione.

Alte velocità di estrazione causano un ispessimento del coating, e questo è dovuto al fatto che gli strati di liquido non possono scivolare gli uni sugli altri. In tale condizione si avrà un accumulo di materia nella parte inferiore ed un assottigliamento nella parte superiore.

La velocità di evaporazione, importante per l'uniformità del coating, dipende dalla velocità di diffusione del vapore sulla superficie secondo l'equazione:

$$m = K(p_e - p_i) \tag{109}$$

Dove:

- m è la velocità di evaporazione
- p_e, p_i sono le pressioni parziali delle specie volatili in equilibrio locale e a distanza di circa 1 mm dalla superficie. La velocità di evaporazione può essere controllata scegliendo opportunamente l'ambiente di deposizione.
- La tensione superficiale del solvente: un basso valore permette a tutta la superficie del substrato di essere bagnata.
- La rugosit`a del substrato: substrati estremamente lisci e puliti, con una rugosit`a dell'ordine di 10 nm sono ideali, mentre superfici con una rugosit`a maggiore di 100 nm possono originare problemi di adesione. Ci`o e dovuto al fatto che se ci sono delle rugosit`a sulla superficie anche il coating andr`a ad assumere quella forma che pu`o in futuro, per la sua irregolarit`a, distaccarsi o comunque rovinarsi a seguito di sollecitazioni dall'ambiente esterno sia fisiche che chimiche.

E' possibile con il dip coating effettuare deposizioni multiple, affinch´e ci`o sia possibile `e poi necessario avere la superficie perfettamente asciutta a seguito dell'operazione precedente.

Vediamo di seguito in Figura 103 un esempio di produzione di sfere di vetro con un coating di TiO_2.

Si è aggiunto H_2O_2 per attivare l'ossido di titanio nello spettro del visibile, si effettua un dopaggio.

1. Reazione del tetrapropionato di titanio con una soluzione di alcol isopropilico in cui vi è una piccola presenza di acido nitrico, che funge da catalizzatore di idrolisi. Il rapporto tra tetraproprionato e alcol isopropilico è pari a $\frac{1}{5}$.
2. Una volta prodotta la fase sol mediante una operazione di reazione- precipitazione su un disco rotante, si esegue una operazione dip-coating della superficie da ricoprire facendo attenzione di controllare molto attentamente il contenuto di umidità nell'atmosfera in cui avviene il coating. Si può anche decidere di non effettuare alcuna aggiunta di acqua e lasciare che questa venga presa dall'atmosfera, ma in tale caso va controllata l'umidità per avere l'apporto ottimale di acqua sulla superficie.

Figure 103: Produzione di sfere di vetro con coating di TiO_2

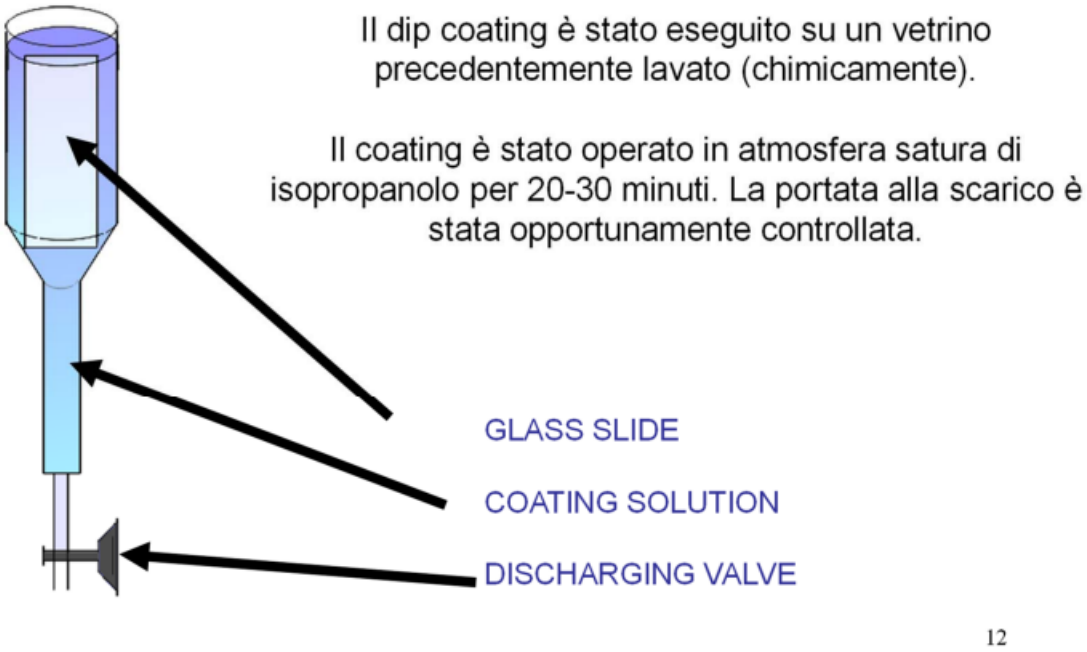


Figure 104: Dip coating di un vetrino

	SPINNING DISC REACTOR	STIRRED TANK REACTOR
Operating conditions	1440 RPM	1500 RPM
Contact angle without UVB radiation	83°	65°
Contact angle after UVB radiation	58°	43°

Figure 105: Confronto tra le caratteristiche del coating con sol prodotto da diversi reattori

In Figura 104 abbiamo illustrato come vengono effettuate le prove per testare i coating autopulenti. In questo caso piuttosto che estrarre il pezzo si `e andato a scaricare a velocit`a costante il liquido. Questo metodo `e analogo a quello dell'estrazione del pezzo, spesso pu`o risultare anche migliore ma ha come svantaggio il fatto che si deve prevedere una pompa di riciclaggio per ri-immettere il liquido nel serbatoio, rimane tra i metodi pi`u adoperati per il dip coating. Si va quindi ad introdurre dell'isopropanolo per ripulire l'ambiente e si lascia questo agire, si ottiene cos`ı un'atmosfera controllata. Successivamente, da sotto, si svuota il cilindro e si attende che il pezzo finisca di reagire con l'area circostante che va a sostituire l'atmosfera che si era formata all'interno del dip coater, si ha un apporto di acqua estremamente leggero e graduale, si forma cos`ı un ottimo coating. In Figura 105 si confrontano i coating, dello stesso materiale, ottenuti da differenti reattori. Gli angoli di contatto, senza e con un'attivit`a fotocatalitica del titanio sono stati misurati e riportati. E' da osservare come le ridotte dimensioni delle particelle dell'ossido di titanio non vanno ad interferire di molto con la trasparenza del vetro, quando invece le sue particelle micro e macro sono caratterizzate dal colore bianco. La deposizione del coating permette di angoli di contatto prossimi agli 80° nel caso dei trattamenti UV, mentre senza questi si approssimano ai 60°, in entrambi i casi rispetto al caso del vetro senza alcun coating si vanno a migliorare le caratteristiche idrofobiche, anche se non si giunge a tale comportamento. I vetri autopulenti ed idrofobici devono avere degli angoli di contatto maggiori di 150°, anche se gi`a a 120° si ha un buon comportamento idrofobico.

Sintesi idrotermale

Un processo idrotermale, altrimenti detto processo di idrolisi o processo di idrolisi

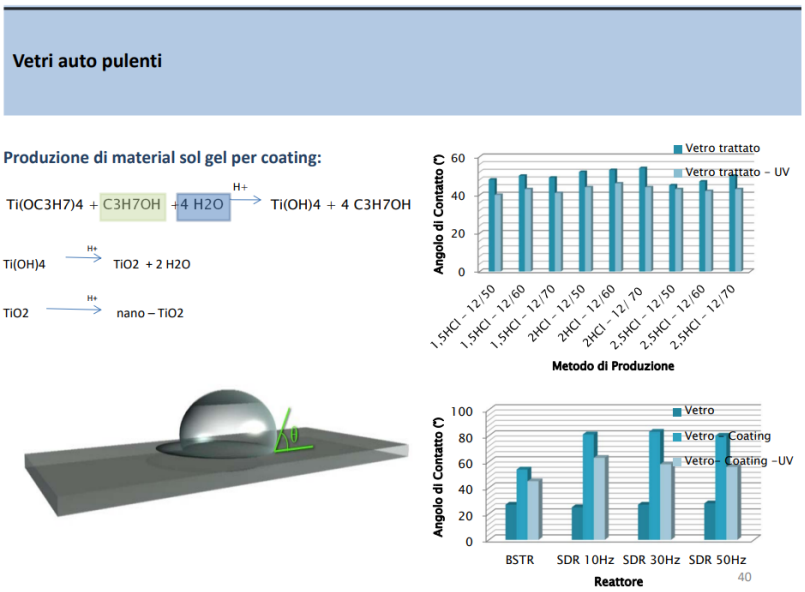


Figure 106: Vetri autopulenti

idrotermale:

- Opera su una soluzione acquosa di un sale metallico o di un metallorganico;
- Produce con un riscaldamento in autoclave la produzione di un materiale sol-gel.

La reazione di idrossilazione di ioni metallici è la seguente:

$$M^{2+}(acq) + [zOH^-(acq) + zH^+] \Longleftrightarrow zH^+ + M(OH)_Z \tag{110}$$

Si ha quindi che l'acqua si scinde subendo l'idrolisi e si hanno due effetti:

- Uno è l'effetto acido degli ioni H^+, questo processo ha infatti bisogno di un catalizzatore
- L'altro è dato dagli OH^- che dall'altra parte formeranno l'ossido metallico.

La reazione di idrossilazione è semplicemente la stechiometria di una particolare reazione che in condizioni di idrolisi forzata realizza una deprotonazione delle molecole di acqua coordinata dalla presenza dello ione metallico solvatato:

$$n[M(H_2O)_P]^{Z+} \Longrightarrow [(M_n(H_2O)_{np-m}(OH)_m]^(nz-m)^+ + mH^+ \tag{111}$$

Successivamente, l'idrossido viene decomposto nell'ossido e in molecole di acqua.

L'idrolisi forzata si esegue ad alte temperature anche senza la presenza di un acido o di una base, in tale caso la pressione e le temperature elevate forzano l'idrolisi dell'acqua. Si hanno dei bussolotti di acciaio spesso dove vengono posti: acqua e gli ioni metallici, il tutto viene quindi sigillato e si riscalda fino a temperature di 200-300°C.

L'acqua nel bussolotto evapora e si ha l'equilibrio liquido vapore che scaldandosi aumenta anche la pressione al suo interno. La pressione aumenta fino al punto in cui il vapore diventa gas e quindi non si ha più equilibrio con la fase liquida. In queste condizioni tutto il liquido evapora e riesce anche a sospendere gli ioni metallici. All'interno del bussolotto quindi tutte le componenti si troveranno perfettamente miscelate tra loro. Raffreddando poi il bussolotto si ritorna all'equilibrio dell'acqua, questa tende infatti a deidrolizzare e quindi riformare l'acqua, lì dove vengono meno gli OH^- gli H^+ non possono più essere presi e si forma un'acqua acida.

L'elevazione graduale della temperatura e la fissaggio di un preciso pH iniziale influenza la reazione di idrossilazione dello ione metallico e la generazione di conseguenti complessi. Il pH tipicamente si riduce nel corso del processo in seguito all'azione di deprotonazione degli ioni metallici e può avvenire la formazione di ossidi da idrossidi. Vi è una continua produzione di ioni da parte del processo idrotermale.

Vediamo di seguito le condizioni operative e le influenze nell'idrolisi idrotermale:

- L'idrolisi forzata richiede una soluzione acida di un sale metallico ad una data concentrazione, che viene sottoposta a riscaldamento per produrre dei legami idrossidi attraverso la deprotonazione dell'acqua.

- La coagulazione tra le particelle viene evitata dalle forze elettrostatiche di repulsione esercitata sulla superficie delle particelle che si mantengono alte proprio per la modesta forza ionica della soluzione. Lo Zeta potenziale delle reazioni è particolarmente stabile.

- Il processo viene influenzato dai valori del pH, dalla concentrazione dei reagenti, dalla temperatura e dagli anioni, in particolare questi ultimi sono responsabili della morfologia delle particelle.

- Se si agisce con cationi che idrolizzano debolmente bisogna ricorrere alla aggiunta di basi deboli, quali urea, formammide o esametilentetrammina (HTMA), per promuovere o accelerare la idrossilazione.

La maggior parte dei processi di idrolisi termale fa uso di acqua come solvente. Il processo di idrolisi può anche avvenire in mezzi liquidi diversi quali polioli o soluzioni idroalcoliche. L'aggiunta di alcol a soluzioni acquose influenza fortemente i fenomeni di formazione delle particelle (nucleazione, accrescimento) e, quindi, la morfologia delle particelle stesse. L'idrolisi forzata può anche essere realizzata con un riscaldamento a microonde, con una velocità di riscaldamento particolarmente veloce, per incrementare la cinetica della precipitazione.

Processi idrotermali per la stabilizzazione dei sol-gel:

- Il procedimento idrotermale può essere anche applicato per uniformare la distribuzione granulometrica di un materiale sol-gel.

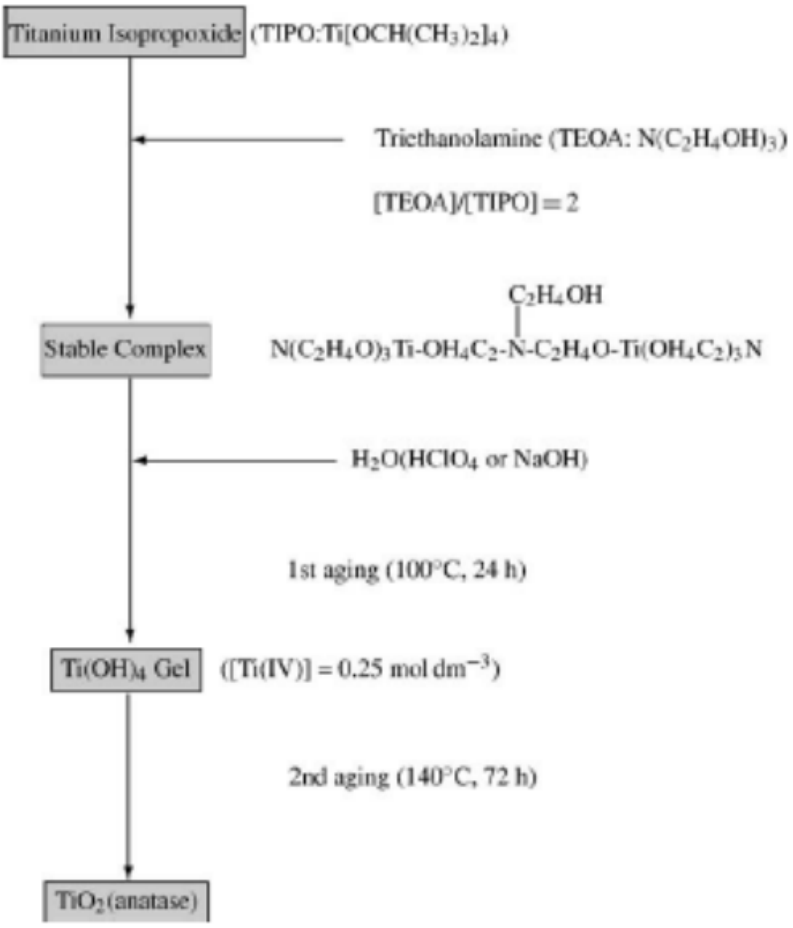


Figure 107: Processo di produzione di nanoparticelle di TiO_2

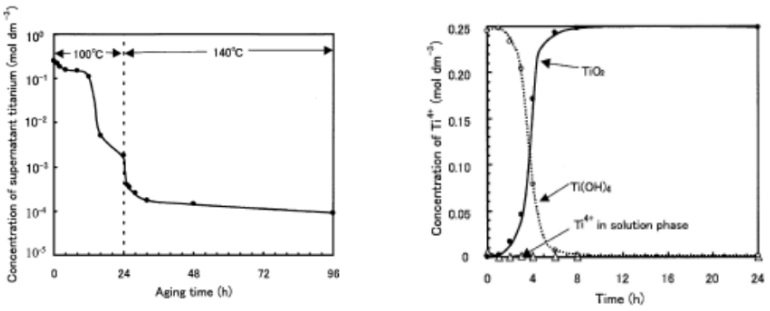


Figure 108: Trasformazione di TiO_2 durante il processo idrotermale

- Ad esempio, una sospensione colloidale di biossido di titanio da utilizzare per coating viene sottoposto ad un processo idrotermale a circa 200°C per alcune ore. Al termine del processo si ottiene una soluzione colloidale stabile con dimensione delle particelle di biossido di titanio di alcune centinaia di nanometri. Il fenomeno che entra in gioco è quello del ripening, che porta a disciogliere le nanoparticelle più piccole e all'accrescimento di quelle più grandi.

- Per lavorare con sospensioni il cui solvente ha un punto di ebollizione inferiore alla temperatura operativa, bisogna adottare un reattore che operi sotto pressione. Per il caso precedentemente esaminato la temperatura operativa di 200 °C genera nel reattore una pressione di circa 20 ata, sono pertanto richiesti dei reattori resistenti.

Con i processi idrotermali con l'aumento della temperatura e della pressione si aumenta la solubilità, di poco ma la si aumenta, in tale caso si riescono a sciogliere anche i cristalli più piccoli, poichè si avrà una leggera sovrasaturazione nel momento in cui si va a raffreddare si verifica l'accrescimento. Le solubilità che si hanno sono intorno a 10^{-5} parlare di nucleazione e di accrescimento è piuttosto difficile, si osserva anche un accrescimento maggiore di quello che si avrebbe con il semplice accrescimento e quindi è possibile constatare una certa mobilità delle particelle di riorganizzarsi, pertanto si constata una diffusione solida e quindi il movimento di atomi che contribuisce all'accrescimento delle particelle. In tali condizioni rispetto ai soliti casi si ha un accrescimento più veloce delle particelle più piccole che di quelle più grandi.

Microemulsioni o micelle inverse Una micella `e un aggregato di molecole in fase colloidale, in genere con propriet`a tensioattive e/o anfifiliche (ovvero contengono sia gruppi funzionali idrofobici che idrofili), riescono quindi a direzionarsi con una parte verso l'acqua e con l'altra verso sostanze diverse dall'acqua. Tipici tensioattivi sono i solfati dell'acido oleico. Gli aggregati micellari si formano quando, in condizioni di temperatura uguale o superiore a quella a cui la solubilit`a di un surfattante aumenta nettamente, la concentrazione del tensioattivo raggiunge una certo livello critico, denominato concentrazione micellare critica (CMC). Quando si aumentare la concentrazione del tensioattivo le particelle vanno a suddividere le goccioline di olio intorno alle quali si trovano e all'aumentare della concentrazione del tensioattivo continuer`a ad aumentare la suddivisione delle gocce d'olio che diventano sempre pi`u piccole. Quando un tensioattivo viene aggiunto in un mezzo acquoso non si formano subito le micelle, a patto che non ve ne sia una quantit`a tale da superare la CMC. Prima che il sistema raggiunga la CMC il tensioattivo si dispone all'interfase acqua - aria con le catene idrofobiche verso l'aria e le teste polari verso la fase acquosa. Quando la concentrazione di tensioattivo supera

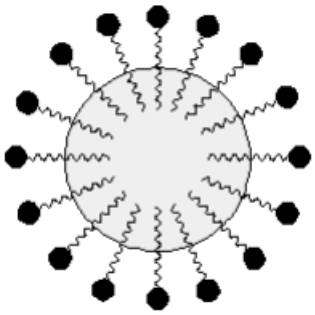


Figure 109: Struttura di una micella

la CMC si verifica l'effetto emulsionante. Ad esempio le micelle formate dai detersivi o dai saponi in soluzione acquosa inglobano al loro interno lo sporco (grasso) favorendone la rimozione.

In Figura 109 si può osservare una tipica struttura delle micelle, la loro caratteristica è quella di poter svolgere la funzione dei nanoreattori. La particolarità di tali particelle è che se pur avvenisse un accrescimento tale non può andare oltre le pareti del nanoreattore e pertanto si ottengono delle nanoparticelle.

La microemulsione è una dispersione (10-100 nm) stabile dal punto di vista termodinamico, isotropica e trasparente dal punto di vista ottico di due liquidi immiscibili, tipicamente acqua ed olio (O/W o W/O). La microemulsione ha luogo quando un tensioattivo o, più spesso una miscela di tensioattivi, abbassa la tensione interfacciale a valori così bassi da rendere una delle due fasi immiscibile semplicemente per effetto termico. Nelle emulsioni convenzionali, costituite ad esempio da micelle olio in acqua, vi è una costanza nelle dimensioni e forme delle gocce della fase dispersa. Nelle microemulsioni prevale la continua fluttuazione della morfologia e dimensione della fase dispersa, dovuta a continui fenomeni di rottura e coalescenza. Qualora piccole gocce vengono disperse solo per effetto di sforzi di taglio si parla di miniemulsioni. Quindi la riduzione delle dimensioni delle gocce d'olio può avvenire anche per miscelazione e realizzazione quindi degli eddies. E' da osservare che le emulsioni non sono stabili e i composti viscosi permettono di andare a stabilizzare meglio le emulsioni evitandone una rapida separazione.

Micelle inverse

Micelle di acqua in olio, dette anche micelle inverse, sono gruppi di molecole organizzate in forma sferica grazie alla presenza dei tensioattivi che hanno cuore idrofilo verso l'interno della micella ed una coda idrofoba sulla superficie della stessa. Allo stesso modo si organizzano gli oligomeri di materiale organico sottoposto a polimerizzazione mediante emulsione. In questo caso il materiale organico è disperso in soluzioni acquose con tensioattivi che hanno una parte filo organica rivolta verso l'interno della micella ed una coda idrofila SO_4 posta sulla superficie della micella. Questo è tra i casi

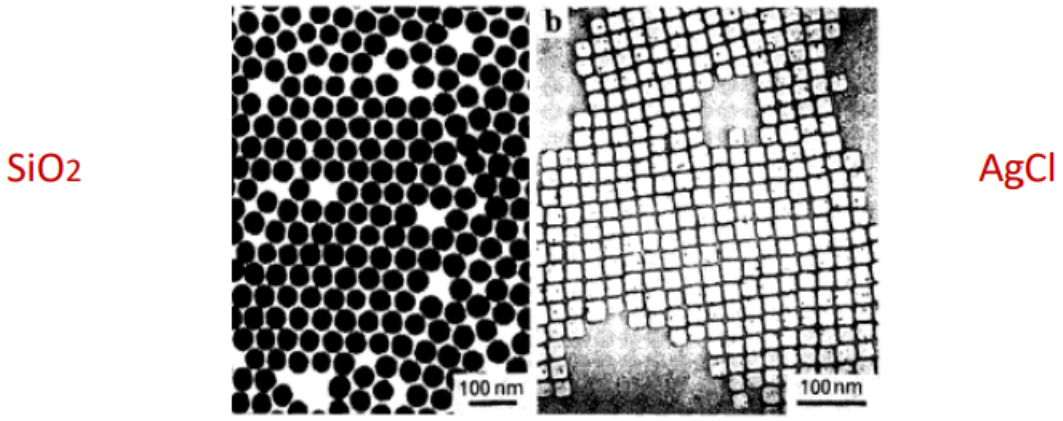


Figure 110: Esempi di particelle ottenute con sintesi per microemulsione

che ci interessano maggiormente in quanto si adopera l'acqua come solvente nel caso della precipitazione particellare. Nel caso ad esempio farmaceutico dove si adoperano sostanze liposolubili interessa pi`u il caso delle micelle. Quindi a seconda della sostanza target si adopereranno le micelle o le micelle inverse. La sintesi per microemulsioni `e la tecnica pi`u recente per la sintesi di nanoparticelle di composti inorganici (ossidi metallici, nanoparticelle ricoperte, nanocristalli semiconduttori, etc. ). L'applicazione di questa tecnica `e rivolta a produrre nanoparticelle di dimensioni molto piccole all'interno delle micelle che rappresentano dei nano reattori. La chiave dell'operazione `e evitare l'accrescimento delle particelle dovuto al fatto che le micelle sono delle barriere steriche che riducono il contatto tra le specie presenti nel mezzo. Come si pu`o osservare in Figura 110 le particelle che si ottengono hanno una buona distribuzione granulometrica e spaziale. Il problema della tecnica `e il costo dei tensioattivi, l'inquinamento dei tensioattivi e la realizzazione su larga scala.

Fenomeni ed influenze nelle sintesi delle microemulsioni:

- Il trasferimento del soluto può avvenire per diffusione da una micella all'altra in fase di contatto, ad esso si oppone lo strato adsorbito del tensioattivo sulla superficie esterna delle micelle. I reagenti devono trovarsi uno in olio ed uno in acqua, diversamente reagirebbero prima che si formino le micelle. Vanno, in tale situazione, valutate le affinità dei reagenti rispetto alle fasi avverse, e quindi la loro solubilità in fasi "non gradite". Il processo pertanto ha delle produttività estremamente basse.

- La presenza del tensioattivo impedisce un contatto tra le particelle formatisi in modo da impedire la loro agglomerazione.

- Uno svantaggio della tecnica può essere la bassa produttività.

Nanoparticelle	Caratteristiche	Processo
SiO_2	30-70nm, monodisperse	Idrolisi di TEOS in microemulsioni di acqua in poliossimetilene, cicloesano, NH_4OH
ZrO_2	Particelle amorfe	Due microemulsioni in acqua: una con Zn^{+4} e l'altra con NH_4OH in cicloesano-esanolo usando Triton da disperdente.
Al_2O_3	Amorfo, 1-2,4 nm	Idrolisi di isopropossido di alluminio in ottanolo in miscela di acqua-acetilacetone
TiO_2	Nanoparticelle con fasi rutile ed anatase	Idrolisi di Tetrabutiltitanato (fase continua) con microemulsioni di acqua in presenza di tensioattivo Span-Tween 80

Figure 111: Esempi di particelle ottenibili con la microemulsione

- Il processo è influenzato dalla temperatura, dalla concentrazione di tensioattivi e dal rapporto acqua/olio.
- La quantità relativamente elevata di tensioattivi utilizzata può influenzare sensibilmente la morfologia delle particelle.

Le modalità e tipologie di particelle prodotte:

- In un processo tipico di produzione di nanoparticelle mediante la tecnica delle microemulsioni un metallorganico o più in generale un sale metallico precursore, disciolto in seno alle micelle, viene a contatto con l'altro reagente nel liquido o nel gas.
- Con questa metodologia sono state ottenute:
  - particelle metalliche monodisperse, da utilizzare come catalizzatori, di Pt, Rh e Pd, di dimensioni 3-5 nm, riducendo i relativi sali trattando le microemulsioni W/O con idrazina o gas idrogeno.
  - nanoparticelle di magnetite, Fe_3O_4 trattando soluzioni acquose di ioni ferrosi e ferrici, disperse in microemulsioni W/O, con ammoniaca.

Gli esempi precedenti sono prettamente per scopi accademici, in quanto al momento le particelle di dimensioni molto ridotte tendono ad avere delle pessime proprietà.

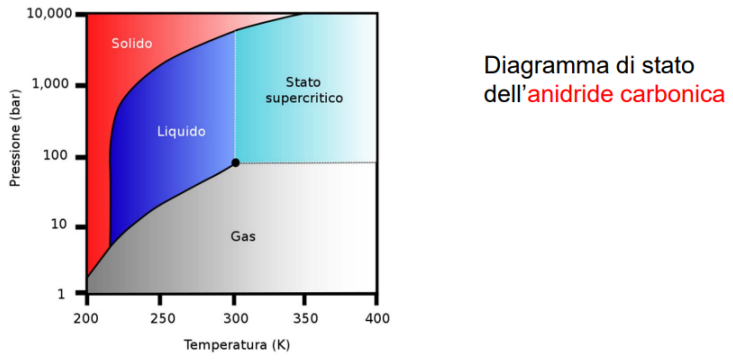


Figure 112: Diagramma di fase dell'anidride carbonica

Fluidi supercritici Un fluido si dice essere in uno stato supercritico (e si dice fluido supercritico) quando si trova in condizioni di temperatura superiore alla temperatura critica e pressione superiore alla pressione critica. In queste condizioni le propriet`a del fluido sono in parte analoghe a quelle di un liquido (ad esempio la densit`a) ed in parte simili e quelle di un gas (ad esempio la viscosit`a). In condizioni supercritiche il gas `e in equilibrio con s´e stesso e presenta dei comportamenti differenti rispetto a quelli che solitamente manifesta. Il gas in tali condizioni assume un comportamento ibrido tra quello del gas e del liquido che era prima, Figura 112. In Figura 113 si osserva l'andamento del diagramma di fase dell'acqua. Al di sopra delle condizioni critiche (T=374 °C, P = 221 kg/cm2) l'acqua ha caratteristiche molto differenti da quelle della fase liquida: diminuisce la solubilit`a degli inorganici ed aumenta quella degli organici. Quindi quello che si fa `e portare l'acqua alle condizioni supercritiche ed immetterci un qualcosa che solitamente l'acqua non riesce a sciogliere, si va quindi a riportare il tutto alle condizioni subcritiche, l'acqua in tali condizioni non mantiene con agilit`a ci`o che era stato sciolto e quindi si ritorna alle condizioni di solubilit`a normali e quindi si ha la precipitazione di cristalliti. Si ha la generazione di nanoparticelle in condizioni di sovrasaturazione che altre tecniche non permettono di ottenere adoperando come solvente l'acqua, e quindi si possono evitare solventi tossici, ad esempio.

Vediamo la sintesi in fluidi supercritici:

- I fluidi supercritici possono essere utilizzati per produrre nanoparticelle inorganiche, mediante nuovi processi basati su reazioni di sintesi.
- I vantaggi di adottare tali tecnologie sono:
  - una grande efficienza nella produzione di nanoparticelle;
  - la possibilità di controllare dimensioni e morfologia delle particelle variando temperatura e pressione;

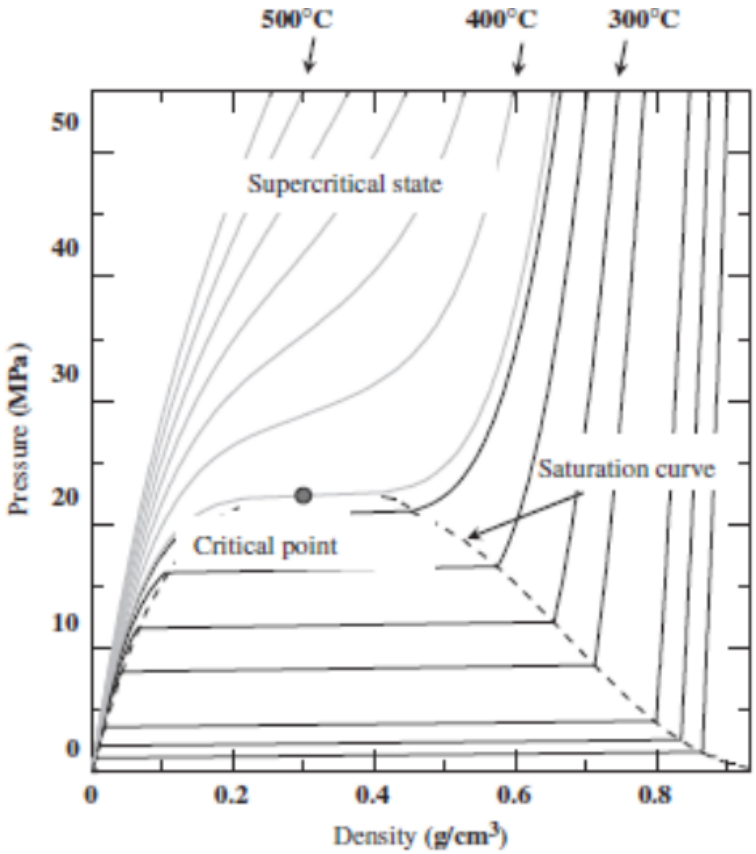


Figure 113: Diagramma di fase dell'acqua

  - la capacità di creare un'atmosfera ossidante o riducente mediante l'introduzione di gas o componenti addizionale: O_2, H_2, H_2O_2

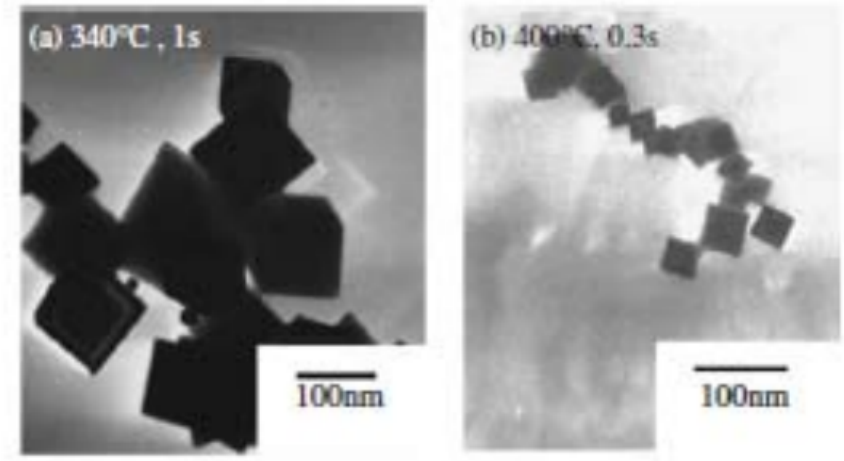
- I fluidi più utilizzati quali solventi sono l'H_2O e la CO_2, ciò anche per il loro gran reperimento e disponibilità.

Processo supercritico idrotermale

I parametri critici dell'acqua sono Tc = 374 °C e Pc = 221 bar. La solubilit`a dei sali inorganici si riduce fortemente, mentre aumenta quella dei composti organici. La riduzione di solubilit`a, conduce ad un forte aumento della sovrasaturazione e ad una riduzione dell'Ostwald ripening. Si ha un aumento della solubilit`a degli organici che possono essere usati come antiagglomeranti. La riduzione della costante dielettrica, per condizioni supercritiche, ha il vantaggio di aumentare molto la cinetica della reazione idrotermale. Grazie a tale tecnica `e possibile formare delle particelle pi`u uniformemente sviluppate, Figura 115

Starting materials	Products	Particle size (nm)
$Al(NO_3)_3$	AlOOH	80~1,000
$Fe(NO_3)_3$	α-Fe_2O_3	~50
$Fe_2(SO_4)_3$	α-Fe_2O_3	~50
$FeCl_2$	α-Fe_2O_3	~50
$Fe(NH_4)2H(C_6H_5O_7)_2$	Fe_3O_4	~50
$Co(NO_3)_2$	Co_3O_4	~100
$Ni(NO_3)_2$	NiO	~200
$ZrOCl_2$	ZrO_2 (cubic)	~20
$Ti(SO_4)_2$	TiO_2	~20
$TiCl_4$	TiO_2 (anatase)	~20
$Ce(NO_3)_3$	CeO_2	20~300
$Fe(NO_3)_3$, $Ba(NO_3)_2$	$BaO \cdot 6Fe_2O_3$	50~1,000
$Al(NO_3)_3$, $Y(NO_3)_3$, $TbCl_3$	$Al_5(Y+Tb)_3O_{12}$	20~600

Figure 114: Sostanze con sui si può lavorare.



Condizioni subcritiche Condizioni supercritiche

Figure 115: Particelle realizzate in condizioni subcritiche e supercritiche

METODO	DESCRIZIONE	Note
RESS	***Rapid Expansion of Supercritical Solutions*** Produzione di particelle mediante espansione rapida e riduzione della P,T della soluzione SC sino a pressione atmosferica	• Soluto deve essere solubile nel SCF
PGSS	***Particles from Gas-Saturated Solutions*** Produzione di particelle mediante espansione rapida e riduzione della P,T della corrente gassosa satura SC sino a pressione atmosferica	• Soluto non deve essere necessariamente solubile nel SCF • E' possibile fare dei coating di goccioline di liquido
SAS	***Supercritical AntiSolvent*** La soluzione con il soluto da precipitare viene immessa nell'ambiente del fluido supercritico, in cui il soluto è poco solubile	• Porta alla formazione di aggregati

Figure 116: Tecnologie supercritiche

La procedura per la produzione di particelle inorganiche in condizioni idrotermali supercritiche:

- La precipitazione delle nanoparticelle può avvenire passando da condizioni idrotermali subcritiche a condizioni supercritiche operando a pressione costante ed aumentando la temperatura.
- La solubilità di un sale inorganico diviene molto più bassa nella regione supercritica e la sovrasaturazione del soluto aumenta con conseguente produzione di nanoparticelle per precipitazione.
- Operare la precipitazione in condizioni idrotermali supercritiche offre il vantaggio di dimensioni più piccole di nanoparticelle prodotte ed una loro minore aggregazione finale, ciò anche perchè si hanno gli ioni H^+ che fanno il doppio strato elettrico, e quindi si impedisce la coagulazione.

In Figura 116 abbiamo illustrate alcune tecnologie supercritiche che andiamo ad osservare. La PGSS è molto buona per fare i coating. In Figura 117 abbiamo illustrati i vari processi che adoperano le tecnologie supercritiche che inizialmente si possono suddividere in metodi:

- Fisici: si basano sulla rapida espansione sul flash del fluido supercritico, si ha una rapida riduzione della pressione e della temperatura
- Chimici: sono principalmente idrotermali ed emulsioni
- Metodi che adoperano solventi povere: riescono a cristallizzare con l'aggiunta dell'anti-solvente, l'anti-solvente è proprio il fluido supercritico.

Processo RESS

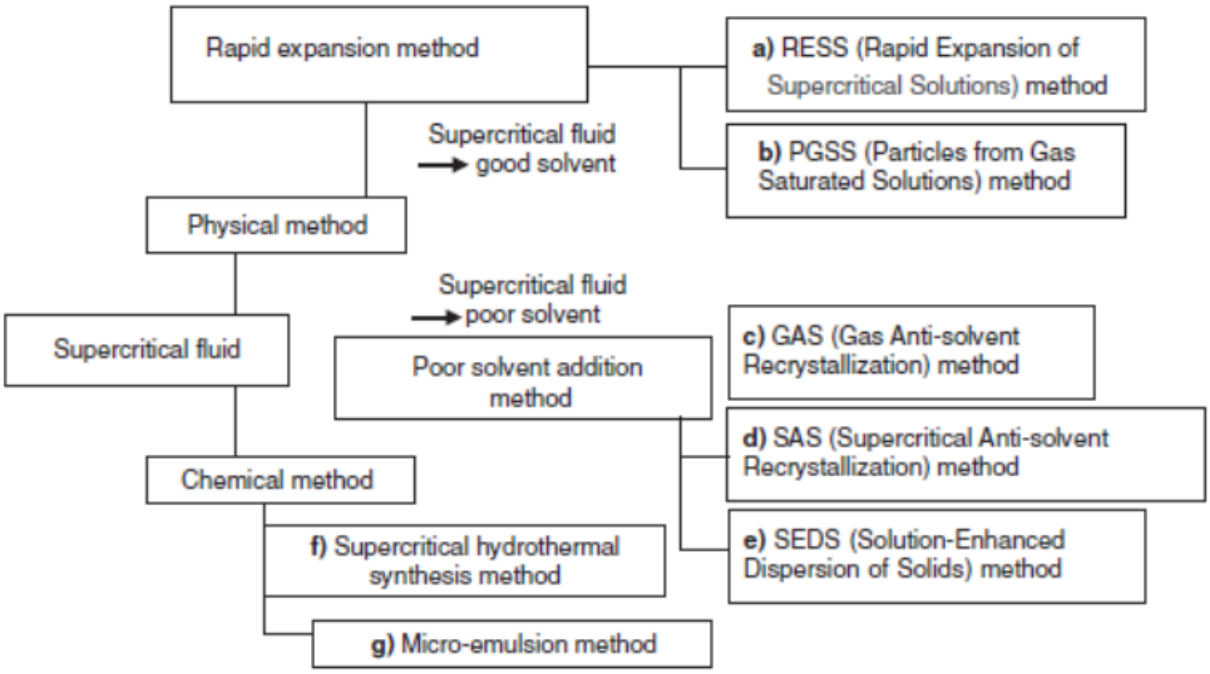


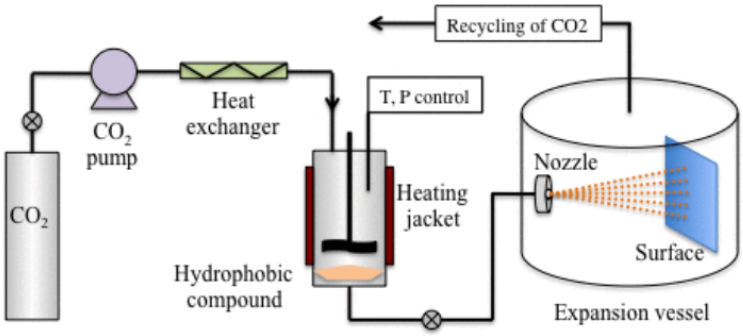
Figure 117: Schema della distinzione dei processi con le tecniche supercritiche

Si parte nel caso del processo RESS, Figura 118, dalla CO_2 che viene pressurizzata da una pompa e viene poi riscaldata fino a quando non si raggiungono le condizioni supercritiche. In condizioni supercritiche il fluido entra nel recipiente contenente il soluto da disciogliere, quindi la CO_2 discioglie il soluto, questo allo stato disciolto arriva al nozzle dove si ha un calo importante della pressione e quindi non si è più in condizioni supercritiche. Ciò che era prima disciolto non può più essere mantenuto in condizioni disciolte e quindi precipita come polvere, la CO_2 dal canto suo ritorna ad essere un gas, essa evapora e si toglie come matrice. In queste condizioni il soluto è una polvere estremamente fine e secca e come tale finisce sulla superficie di raccolta. Ci sono qui due possibilità o la polvere viene raccolta dalla superficie o la superficie viene portata a sinterizzare e a realizzare quindi il coating.

Il beneficio della CO_2 è quello che tale in condizioni supercritiche si comporta come un liquido, mentre quando si abbassa la pressione torna alle condizioni di gas, che non è inquinato e quindi è possibile andare a riciclarlo.

Processo PGSS

Nel processo PGSS, Figura 119, il solvente supercritico entra in autoclave e passa attraverso un soluto in forma liquida e riesce ad adsorbire il soluto in forma liquida cosa che non sarebbe riuscito a fare in condizioni non supercritiche. Dopo il precedente passaggio il tutto entra in una camera dove avviene la depressurizzazione dove si ha



Richiede elevata solubilità del soluto (solido) nella scCO2, usato in questo processo come solvente, e preparato prima dell'operazione.

Figure 118: Processo RESS

lo stesso effetto che si è visto per la RESS.

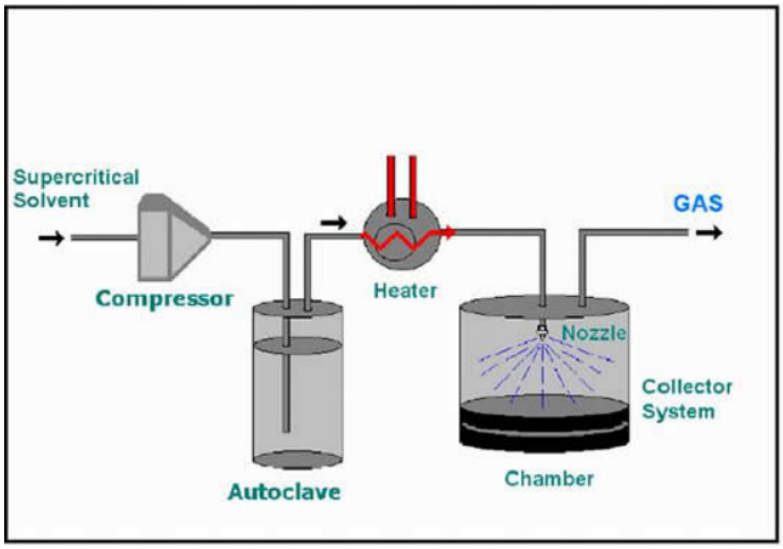
Processo SAS

Nel caso del processo SAS si fa il contrario, si ha infatti un solvente che in condizioni normali riesce a saturarsi perfettamente del soluto, tale soluzione la si porta quindi in un ambiente in condizioni supercritiche. Nell'ambiente supercritico il solvente cambia il suo comportamento e ciò che ha saturato/disciolto in condizioni normali non lo riesce più a mantenere tale e quindi lo fa precipitare, Figura 120. La presenza del fluido supercritico/ambiente supercritico non permette più di mantenere i livelli di solubilità che si avevano in condizioni normali. L'etanolo funziona quindi da anti-solvente in quanto riduce le proprietà di solvente e di dissoluzione di quello che si ha.

Vediamo ora la *produzione di nanoparticelle nanocomposite polimero-inorganico.*
Wang ed altri hanno sintetizzato nano capsule di SiO_2 in un polimero usando la tecnica SAS:

- Dopo aver disciolto il polimero in acetone, le nanoparticelle di SiO_2 sono state disperse in questo mezzo.
- Immettendo per mezzo di un getto questa dispersione in CO_2 supercritico quale fluido non solvente si è ottenuto la nucleazione del polimero e l'accrescimento del polimero sopra le nanoparticelle, ottenendo così nano capsule SiO_2-polimero.

La dimensione media della nanoparticelle di silicio era di 16-30 nm e quella della nanocapsule di 50-100 nm. Questa tecnologia `e alla base delle creme solari. In questa applicazione ci sono due punti a cui si deve stare attenti:



Rispetto al processo RESS, la differenza sta nella formazione del SCF saturo, che viene man mano prodotto durante l'operazione.

Figure 119: Processo PGSS

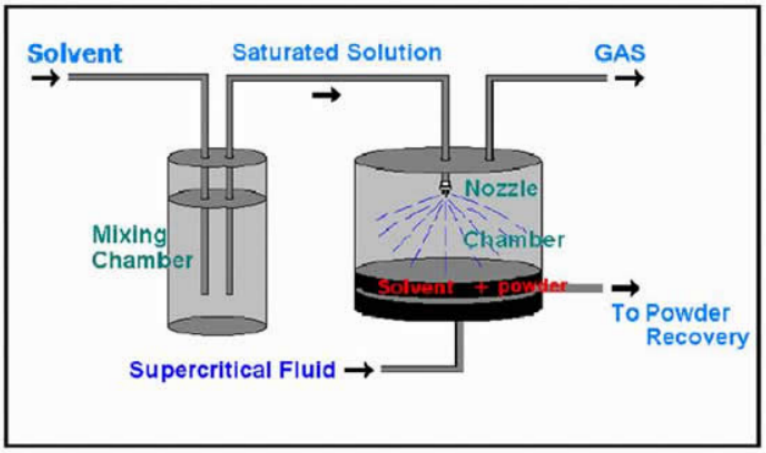


Figure 120: Processo SAS

- Catalizzatore: tale non deve penetrare nella pelle.
- Il catalizzatore deve essere isolato elettricamente, altrimenti, attraverso la radiazione del sole, il catalizzatore si attiva elettricamente e può pertanto potrebbe cedere elettroni alle cellule che così incomincerebbero ad ossidarsi.

Per i due motivi sopra citati è richiesta la ricopertura delle nanoparticelle di catalizzatore con del polimero, in modo da isolare elettricamente. Si ha che 100 nm riescono ad entrare nella pelle e pertanto per mitigare quest'effetto servono dei agglomerati di almeno 600-700 nm. L'effetto protettivo è dovuto al fatto che le nanoparticelle di catalizzatore vanno ad assorbire i raggi UV, nel momento in cui ho a disposizione le nanoparticelle, rispetto ai casi del passato, queste riescono ad assorbire per più tempo la radiazione prolungando così gli effetti. Oltre all'ossido di silicio si può adoperare anche l'ossido di titanio.

3. 3 Reattori per la precipitazione

Le applicazione per i reattori di precipitazione sono:

- Produzione di particelle solide con proprietà specifiche e con elevata resa:
  - Pigmenti non organici
  - Fillers:$CaCO_3$ nella carta per renderla più bianca e rigida e $BaSO_4$ nella copertura delle polveri
  - Reagenti chimici: $Al(OH)_3$
  - Ag per la fotografia
  - Prodotti farmaceutici
  - Polimeri
- Rimozione di inquinanti da reflui, bassa resa:
  - Processi per il trattamento dell'acqua per l'industria alimentare
  - Rimozione di fosfati per il trattamento di reflui civili
  - Rimozione selettiva di metalli pesanti
  - Rimozione degli inquinanti 2. 0: questi sono dei reflui, che ci sono sempre pi`u, composti principalmente da quelli farmaceutici e da stupefacenti.

Per il design di un'apparecchiatura si deve considerare sia la mixing e la cinetica dei fenomeni che avvengono. Per quanto riguarda il mixing lo andiamo a distinguere in: macro-, meso-, micro- mixing, e noi quello che vogliano che in tutta la struttura ci fosse il macromixing in quanto a partire da questo si giunge al micromixing ciò significa che si dovrà fornire tanta energia, concentrandola in piccoli volumi, e si ha

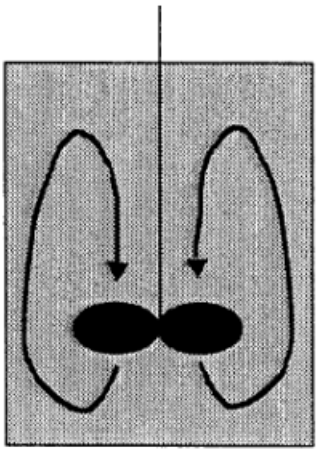


Figure 121: Macromixing

così che V scende notevolmente e se scende V diminuirà anche il tempo di residenza. Il fatto che tali apparecchiature sono caratterizzate da tempi di residenza estremamente bassi è in contrasto con la continuità del processo e quindi con la possibilità di realizzare un'apparecchiatura continua. La cinetica riguarda dal canto suo: reazione, nucleazione, accrescimento, agglomerazione, tutti fenomeni che avvengono più o meno contemporaneamente, anche se la reazione è un po' antecedente ai restanti tre. I quattro fenomeni avvengono con cinetiche proprie condizionate dai reagenti in gioco e dal tipo di reazione e che non possono essere scelte, ci sono dei metodi che permettono però di influenzare, ma di poco le cinetiche di questi.

Il macromixing si esegue in reattori che presentano delle giranti dove è coinvolto tutto il volume del reattore, Figura 121. Il macromixing si ha ad esempio nei becher da laboratorio. I tempi di circolazione nel reattore e quindi i tempi caratteristici sono:

$$t_{macro} = \frac{V}{bND^3_{stir}} \tag{112}$$

Dipende fortemente dal valore dell'energia specifica media. L'ϵ che si ha con questo tipo di pale ha dei valori elevati in prossimità delle pale, mentre diminuisce allontanandosi da queste.

Nel caso del mesomixing, come si può osservare in Figura 122, si cominciano a notare gli effetti diffusivi che si sviluppano fuori dall'asse centrale di movimento del liquido. In questo caso si cerca di omogeneizzare il liquido e non si ha più una struttura coesa del liquido, è come se si ottenessero dei macro-eddies con confini sfocati che indicano una diffusione ai bordi. Il mesomixing si può ottenere con le stesse pale del macromixing. Il mesomixing sarà osservabile nelle zone poco distanti dalle palette, mentre nelle zone prossime alle pale e a contatto con queste, dove si verifica un maggior trasferimento di energia, si avrà il micromixing.

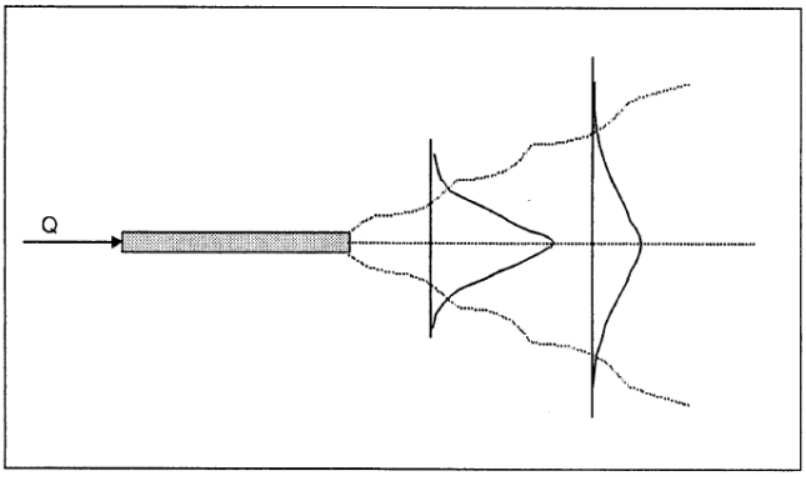


Figure 122: Mesomixing

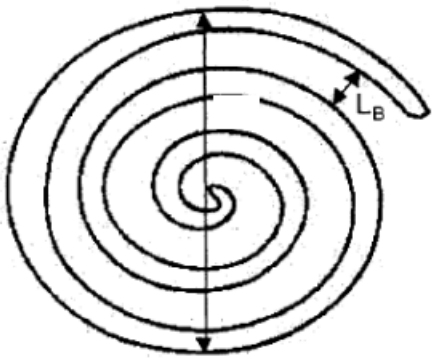


Figure 123: Micromixing

Il micromixing è caratterizzato dalla variazione della forma dell'eddie che pur di mantenere la propria coesione è costretto ad allargarsi ed assottigliarsi sotto l'azione delle forze di taglio, Figura 123. Tanto più piccola è la goccia di partenza tanto più grande sarà la possibilità che la struttura sopravviva. I tempi caratteristici sono:

$$t_{micro} = 12(\frac{v}{\epsilon})^{\frac{1}{2}} \tag{113}$$

Se poi è nota la scala del micromixing e quindi la scala di Kolmogorov, λ_k:

$$t_{micro} = 0.5(\frac{\lambda_k^2}{D}) \tag{114}$$

Con D il coefficiente diffusivo. Si osserva in Figura 124 i tempi di mixing dei tre tipi di mixing e della diffusione. La diffusione che si ha `e una diffusione di massa che si ha per diffusione tra lamelle fluide che si formano sul bordo. Gli altri tempi cinetici di cui tener conto sono:

MACROMIXING	
Processo:	Circolazione del fluido nel reattore
Scala:	volume del reattore
Ordine di scala:	1-10m
Tempo:	tempo di circolazione
Ordine di tempo:	10-50 s

MESOMIXING	
Processo:	Mixing agli iniettori
Scala:	diametro dell'iniettore
Ordine di scala:	1-10cm
Tempo:	Tempo di impatto idrodinamico
Ordine di tempo:	1-10 s

MICROMIXING	
Processo:	Vortici e diffusione
Scala:	Vortice
Ordine di scala:	30um
Tempo:	Tempo di vita del vortice
Ordine di tempo:	10ms

DIFFUSIONE	
Processo:	Diffusione tra lamelle fluide
Scala:	Metà dello spessore di lamella
Ordine di scala:	1um
Tempo:	Tempo di penetrazione diffusionale
Ordine di tempo:	1ms

Figure 124: Tempi di mixing

- Tempo di reazione: $<< 10^{-5}s$ nel caso di reagenti particolarmente aggressivi

$$t_r = \frac{1}{kc_0^{n-1}} \tag{115}$$

- Tempi di nucleazione: $\sim 10^{-4}s$

$$t_n = \frac{6d_m^2 n^*}{D_i lnS} \tag{116}$$

- Tempo di accrescimento: $\sim 10^0 s$

$$t_G = \frac{M}{\rho Ga}\Delta c \tag{117}$$

- Tempo di induzione: $\sim 10^{-4} - 10^0 s$

$$t_i = (JG^3)^{\frac{1}{4}} \tag{118}$$

I tempi che si sono riportati vanno poi confrontati coi tempi precedentemente riportati. E' importante osservare come il fatto che i tempi di accrescimento e di induzione possano essere superiori ai tempi di nucleazione ci permette di operare su questi ed inibirli. I tempi comunque non sono elevati e pertanto l'apparecchiatura che effettua la nucleazione deve essere capace anche di inibire l'accrescimento e l'induzione, questo per`o `e difficile da effettuare.

Dobbiamo quindi selezionare il tipo di reattore da adoperare:

- L'obiettivo principale è lo sviluppo di un reattore per la precipitazione chimica, che intensifica il fenomeno del mixing per produrre nanoparticelle in quantità. Quindi il nostro obiettivo è quello di produrre nanoreattori, infatti in tali casi anche se avvenisse l'accrescimento questo non potrebbe raggiungere dimensioni superiori al nanovolume del nanoreattore.

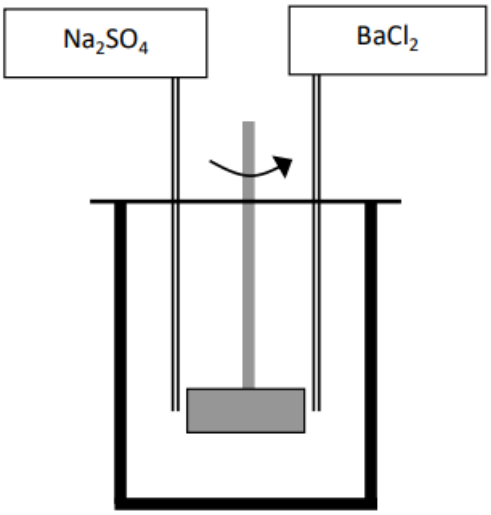


Figure 125: Rappresentazione del processo nell'STR

- Possibili apparecchiature sono il T-mixer e il reattore a disco rotante (spinning disk reactor, SDR). Entrambi assicurano condizioni di micromixing ideali per indurre condizioni di nucleazione primaria omogenea. Queste due apparecchiature sono quelle che sono riuscite ad arrivare ad un livello tecnologico 5, che è il minimo per poter essere impiegati a livello industriale.
- In un primo momento, le apparecchiature sono state confrontate per la produzione di solfato di bario sub-micromico, modello di riferimento per la valutazione delle prestazioni delle apparecchiature investigate.

Reattore miscelato La reazione di produzione del solfato di bario è:

$$BaCl_2 \cdot 2H_2O + Na_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2NaCl + 2H_2O \tag{119}$$

Questa reazione ha delle velocità di reazione basse e non porta assolutamente alla produzione delle nanoparticelle. La concentrazione all'equilibrio del solfato di bario è pari a $10^{-5}M$ a 20°C.

La precipitazione è stata eseguita per immissione dei due reagenti alla portata di 50 ml/s in un volume di reazione di 1000 ml. La concentrazione dei reagenti nelle correnti acquose è stato pari a 0,1 M. Si ha l'STR (becher da laboratorio) con una girante radiale e quindi con il moto del fluido radiale e poi si hanno i punti di immissione dei due reagenti. Il reattore è stato preliminarmente riempito con 300 ml di acqua distillata, ciò per avere un minimo di bulk dove far avvenire la reazione. La velocità di rotazione della girante è stata impostata a 2000 rpm.

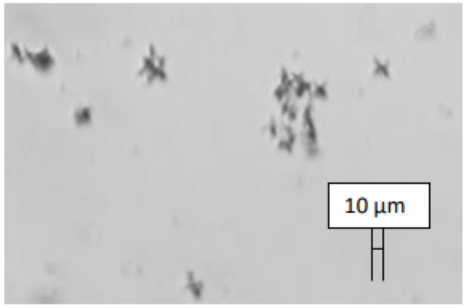


Figure 126: Struttura del solfato di bario al microscopio

All'inizio, il valore della sovrasaturazione relative è stato calcolato pari a 5000. Probabilmente, sono stati ottenuti valori molto più bassi di S, localmente laddove il mixing è stato poco efficace. Dopo ogni produzione, 2 ml di campione sono stati prelevati e messi in una soluzione di 20 ml con $0.02wt\%$ in gelatina. In questa maniera è stato evitato che le particele prodotte potessero agglomerarsi. Con le condizioni operative adottate, i cristalli prodotti hanno una forma stellata con diametro medio di 15 micron e una densità pari a $3 \cdot 10^8 \frac{cristalli}{cm^3}$.

T-mixer

Il T-mixer consiste di due iniettori ad altra pressione, con diametro pari a 1 mm, posizionati in maniera non coassiale per aumentare gli effetti di mescolamento mediante la formazione di un vortice. L'uscita al T-mixer è lungo 30 cm e ha un diametro pari a 2 mm. I diametri sono stati scelti per mantenere, in tutto il T-mixer, il valore di Re costante, e quindi si devono rimanere costanti le condizioni fluidodinamiche. I due reagenti sono all'interno di due serbatoi a pressione ed è possibile iniettarli all'interno del T-mixer in seguito all'apertura di apposite valvole. Nel momento in cui si aprono le valvole si osserva uno scontro tra correnti che si spera possa trasformarsi in tanti eddies, si cerca di trasferire l'ϵ con tale tecnica. Il problema sta nel fatto che se lo scontro avviene d'impulso, e quindi si ha un evento di scontro unico si andrà quindi alla fine a raccogliere i frammenti che si sono formati. Se l'apparecchiatura è già immersa in un liquido, in questo caso le schegge che si formano si ritrovano in un altro liquido che viene velocemente scaricato dall'apparecchiatura. Poiché le collisioni avvengono una dopo l'altra queste formerebbero una specie di zona cuscinetto che non permetterebbe di togliere il risultato delle collisioni e si avrebbe una miscelazione non omogenea, per tale motivo i punti di immissione sono resi non coassiali in modo da scaricare perpendicolarmente al fondo, si ha uno scontro sfasato, la con la camera centrale a diametro doppio delle linea di scarico.

E' da osservare che il mixer in Figura 128, più precisamente è detto *two impinging*

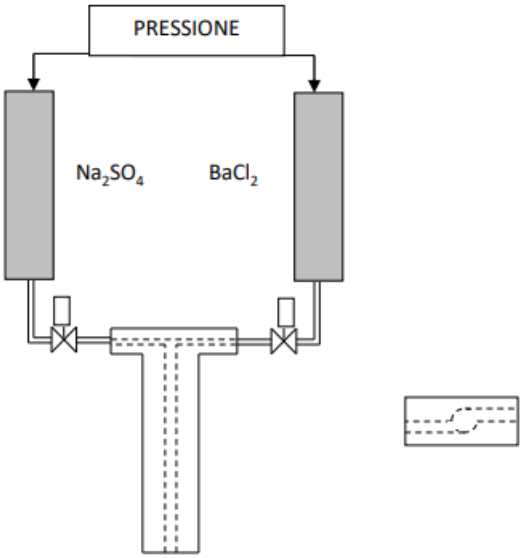


Figure 127: T-mixer

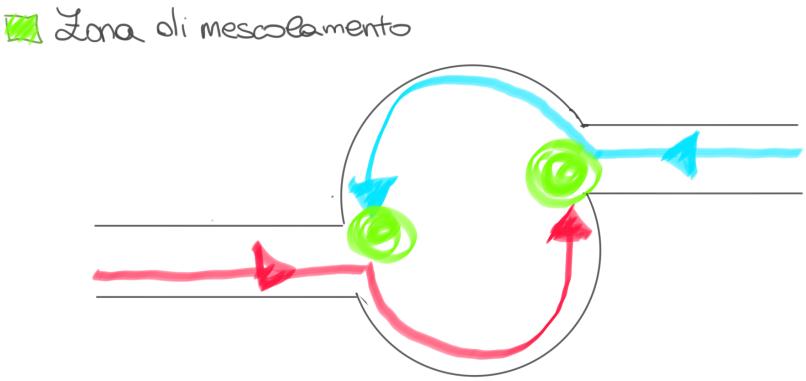


Figure 128: Mescolamento dei due composti

Tanks Pressure [bar]	Flow Rate [ml s^{-1}]	Re number
1	4,12	2624
2	5,96	3796
3	6,74	4292
4	7,66	4878

Figure 129: Calcolo delle velocità del flusso a diverse pressioni

jets

Si osserva in Figura 128 come i due flussi si scontrano, i punti in verde saranno equivalenti se le portate sono equivalenti. Si ha in questo caso che il fluido blu che entra in quello rosso e viceversa con la formazione in corrispondenza dell'incontro dei due flussi del flusso dei prodotti dati in verde. Si ha infatti un movimento di vortice che si crea, infatti le rispettive correnti cercano di "spostarsi" evitando l'altra corrente ma inevitabilmente si scontrano tra loro. Il micromixing che si ha è molto buono, e si ha in corrispondenza di due zone di scontro invece che di una sola.

In un primo momento, è stata usata dell'acqua per il calcolo delle velocità di attraversamento, Figura 129 Attraverso un test colorimetrico è stato misurato anche il tempo di mixing, si può eseguire o con delle vernici oppure con una soluzione acida o basica ed un rilevatore di pH. Il tempo di mixing è pari a 0,76 ms a 4 bar. Uno dei motivi per cui si adoperano dei tubi di diametro ridotto è poiché si debbono avere delle velocità di scontro elevate. Sapendo poi le concentrazioni molari dei reagenti, ipotizzando una certa compressione è possibile andare a calcolare quanti grammi o micro-grammi si riescono a produrre, ho quindi modo di sapere la produttività dell'impianto, questo andando a relazionare la pressione alla velocità di flusso.

Si sono osservati cristalli di dimensioni pari a 0,7-1 micron. I cristalli più piccoli hanno forma sferica, mentre quelli più grandi stellata. La densità dei cristalli prodotti è stata valutata essere intorno ai $6.5 \cdot \frac{cristalli}{cm^3}$.

SDR: spinning disk reactor

Il disco rotante, Figura 130, fatto di ottone, ha un diametro di 0.5 m. Un inverter regola la velocità di rotazione del disco, tra 100 e 1500 rpm. I reagenti sono stati iniettati sulla superficie del disco ad una distanza dal centro del disco pari a 0,05 m. La temperatura dei reagenti è stata pari a 25$\pm$0.5°C. Il SDR si rifa ad un grammofono, e quindi si ha un disco che gira e su cui si mette del liquido, questo si espande per forza centrifuga. Se sul disco si mettono più reagenti questi si scontreranno tra loro all'interno di un film sottile. All'interno del film sottile si trasferiscono tutte le forze centrifughe e quindi si ha il trasferimento di ϵ, il numero di giri aumenterà a valori tali

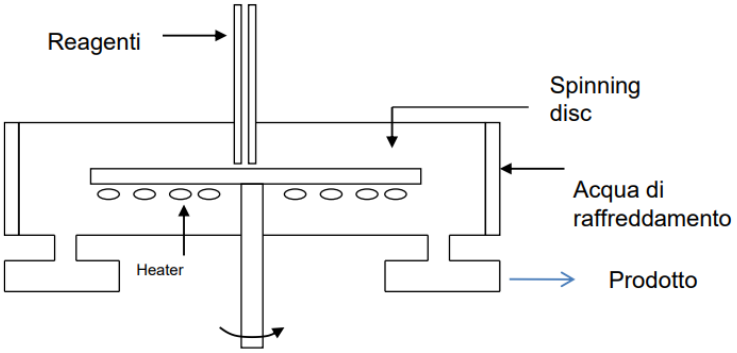
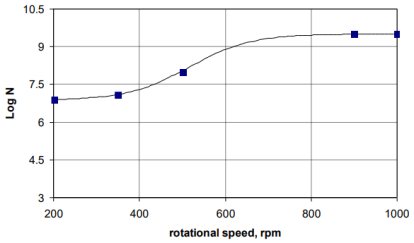


Figure 130: Struttura del SDR

Effetto della sovrasaturazione

S	Numero di cristalli #/cm3
100	6,9 10^7
2000	3,2 10^9
2500	4,0 10^9

Effetto della velocità del disco



Cristalli prodotti

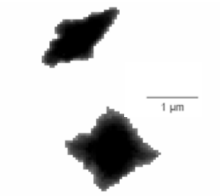


Figure 131: Dati raccolti a seguito della prova

che si renderà possibile il micromixing. Poiché il liquido viene proiettato in maniera radiale verso l'esterno intorno al disco è previsto un sistema di raccolta di questo. Il motore del disco è regolabile nella sua velocità. E' da osservare che l'iniettore del fluido non è immerso nel fluido stesso in modo da evitare che si verifichino fenomeni di incrostazione dell'iniettore.

A seconda delle velocità del disco si ottengono dei cristalli più o meno piccoli con delle sovrasaturazioni di iniezione differenti, come di può osservare in Figura 131.

Si osserva che le forme delle particelle non sono propriamente stellate e che a seguito di un aumento della velocità di rotazione si giunge al micromixing con particelle di dimensioni sempre più piccole. Si osserva che ad un certo punto si giunge comunque alla saturazione.

E' da osservare che nel caso del T-mixer si ha che le particelle che nucleano non hanno una nucleazione omogenea ma preferiscono quella eterogenea e si ha il problema dell'incrostazione della bocca dell'iniettore, tale fenomeno si verifica sempre più al diminuire del diametro dei iniettori.

	Stirred Tank Reactor	T-mixer	SDR
Condizioni operative	N = 2000 rpm S_0 =5000	P = 4 bar S_0 = 2000	N = 1000 rpm S_0 = 2000
Numero cristalli per cm3	$2 \div 4 \cdot 10^8$	$6{,}5 \cdot 10^9$	$3{,}2 \cdot 10^9$
Diametro cristalli (µm)	$10 \div 15$	$0{,}7 \div 2$	$1 \div 2$
Energia specifica dispersa (W/kg)	661	197596	115
Tempo di mixing (ms)	N/A	0,76	0,9

Figure 132: Confronto dei risultati ottenuti

Energia specifica dispersa

Vediamo l'energia specifica dispersa nei tre casi di reattori:

- T-mixer
$$\epsilon = \frac{\Delta p \cdot Q_L}{\rho_L \frac{\pi d^2}{4} \cdot L} \tag{120}$$
- Reattore miscelato
$$\epsilon = \frac{N_P \rho N^3 D^5}{V} \tag{121}$$
- SDR: ϵ si calcola come le condizioni al punto di iniezione fino a quando i reagenti non abbandonano il disco e si ha quindi l'inner radius ed il outer radius.
$$\epsilon = \frac{1}{2t_{res}}[(r^2\omega^2 + u^2)_0 - (r^2\omega^2 + u^2)_i] \tag{122}$$

Dove:

- t_{res} è il tempo di residenza del liquido sul disco
- r è la distanza radiale dal centro del disco:
$$t_{res} = \frac{3}{4}(12\pi^2)^{\frac{1}{3}} \cdot [\frac{\mu_L \cdot (r_0^4 - r_i^4)}{\rho_L \omega^2 Q_L^2}]^{\frac{1}{3}} \tag{123}$$
Il tempo di residenza deve essere superiore di quello di reazione.
- ω è la velocità angolare del disco
- u è la velocità media del liquido sul disco:
$$u = (\frac{\rho_L Q_L^2 \omega^2}{12\pi^2 \mu_L r})^{\frac{1}{3}} \tag{124}$$
dove:
  - Q_L è la portata di liquido immessa sulla superficie del disco
  - ρ_L è la densità della soluzione
  - μ_L è la viscosità della soluzione

Vediamo i criteri per effettuare lo *scale up*.

Per incrementare la capacità dell'apparecchiatura si può operare su 3 parametri:

- Il diametro del disco.
- Il numero di dischi in parallelo su una stessa pila.

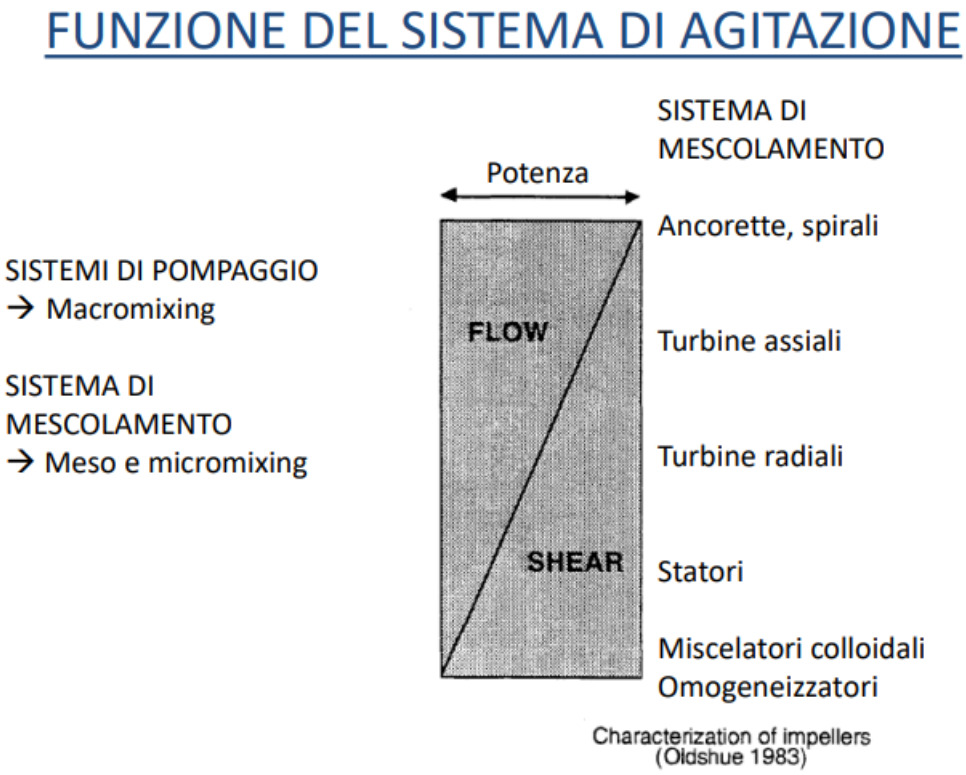


Figure 133: Possibili sistemi di miscelazione

- Il numero di pile di dischi.

Ogni disco lavora sul film sottile e pertanto non si può aumentare la portata quanto si vuole, si ha un limite. **E' da ricordare che durante lo scale up è essenziale andare a mantenere gli stessi valori del tempo di residenza e di ϵ.** Se si variano i due parametri prima citati le particelle che si ottengono avranno dimensioni differenti rispetto al caso studiato in laboratorio. Supponendo di voler produrre il doppio, invece di andare a realizzare un doppio sistema è possibile andare ad impilare i dischi, nel caso proposto due di questi, andando ad utilizzare un solo motore ed un solo sistema di raccolta. Il criterio di ottimizzazione è la minimizzazione dei costi di investimento, salvaguardando la stabilità della struttura rotante. In Figura 133 si possono osservare i possibili sistemi di miscelazione. Si osservano sistemi che o favoriscono il micromixing o che favoriscono il trasferimento di energia. Nelle zone in cui si forma il micromixing il liquido non si movimenta di molto e pertanto dovrebbe essere previsto un sistema di pompaggio per portar via il liquido. Quindi a seconda che si debba andare a realizzare il macro o micro mixing si utilizzeranno differenti sistemi.

Per effettuare lo scale up si prende il valore dell'energia specifica dispersa medio e:

- Se si adopera un sistema di mixing differente: si deve mettere in conto che i

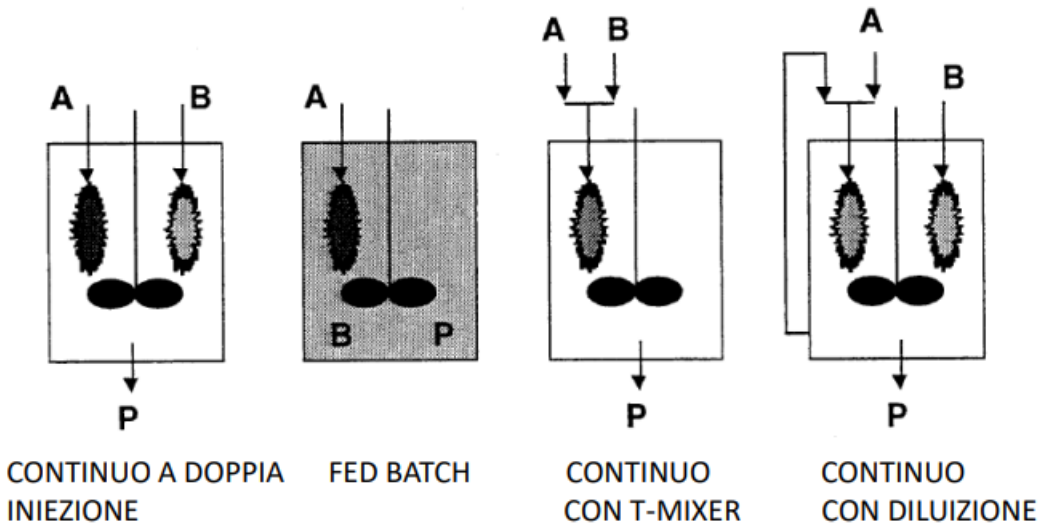


Figure 134: Modalità operative

valori dell'energia specifica dispersa locale saranno differenti, e quindi si dovrà prevedere la conversione della ϵ.

- Se si ha un aumento del volume del reattore, che è il caso più comune, si osserverà comunque un cambiamento dell'idrodinamica, il grado di mescolamento del sistema ed anche in questo caso la ϵ varia e si dovrà prevedere ciò nei calcoli dello scale up.

I software di tipo CFD: computational fluid dynamics, permettono di studiare e simulare la fluidodinamica nelle apparecchiature. Nel caso dei flussi radiali si ha il maggior trasferimento dell'energia in prossimit`a delle palette e che pertanto spingeranno il fluido verso le pareti che l`ı si trover`a a dividersi in due andando nella parte alta e poi nella parte bassa della parete finendo cos`ı per richiudersi infine sulle stesse palette. E' da osservare che in corrispondenza dei punti in cui si ha l'energia delle palette massima `e un'energia cinetica e non tanto quella dissipata e quindi trasferita al liquido. La dissipazione dell'energia massima si ha in corrispondenza delle palette e al di fuori di queste si ha un frastagliamento di questa. Facendo una media di tali valori si possono osservare invece delle zone pi`u omogenee e meno frastagliate.

Per effettuare un SDR si possono adoperare diverse modalit`a operative, come si pu`o osservare in Figura 134. Anche se il processo è un processo batch noi lo possiamo adoperare in continua andando ad estrarre da sotto il prodotto del reattore ed immettendo i due reagenti nella parte superiore. Nel caso in continua si vanno ad iniettare i prodotti sulle pale e si fanno reagire questi sulle pale e non nel bulk e ci`o risulta in un processo molto pi`u efficiente.

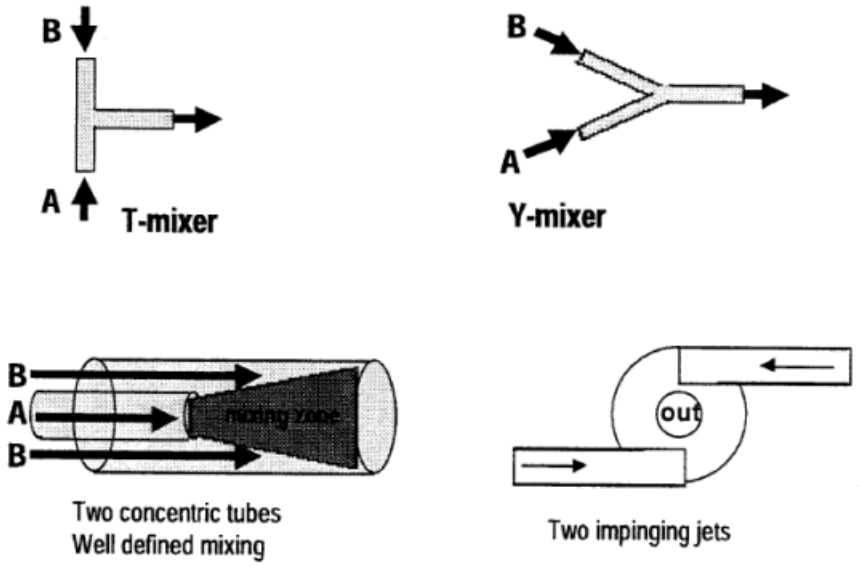


Figure 135: Tipi di mixer

Un altro metodo `e quello del FED batch, in cui uno dei reagenti costituisce il bulk e noi andiamo ad aggiungere solo l'altro reagente. In questo caso non `e possibile avere un processo in continua in quanto si devono prevedere le operazioni di scarica e carica. Si pu`o iniettare con un T-mixer, in questo caso si pu`o pensare di operare con un T-mixer con una miscelazione pi`u soft dei reagenti che li inizia a miscelare e mettere a contatto ma prima che finisca il tempo di induzione si finire sulla girante e quindi si va in condizione di micromixing prima che avvenga la nucleazione. Si pu`o pensare anche di operare in continuo con diluizione. Infatti nel momento in cui si hanno delle elevate concentrazioni anche i fenomeni di nucleazione sono pi`u frequenti, questo in quanto aumenta S e se per la nucleazione ci`o `e benefico non `e lo stesso per l'incrostazione.

Ci sono differenti tipi di reattori a mixer oltre al T-mixer prima introdotto. L'Y mixer è quello che accompagna maggiormente le correnti e quindi si ha maggior scontro tra le correnti, i reagenti, in questo caso, non perdono velocità e vanno entrambi nella stessa direzione e pertanto si ha un minor fenomeno di incrostazione.

Nella Figura 136 possiamo osservare lo schema di un T-mixer industriale, questo, è da osservare, che presenta dei iniettori, certamente non da 1mm, ma da 6mm che risultano comunque essere di dimensioni estremamente piccole. L'incrostazione è uno dei limiti dei mixer statici. In Figura 137 possiamo osservare un sistema SDR, che anche se presentasse delle incrostazioni è facilmente ripulibile rispetto al caso dei iniettori dei T-mixer.

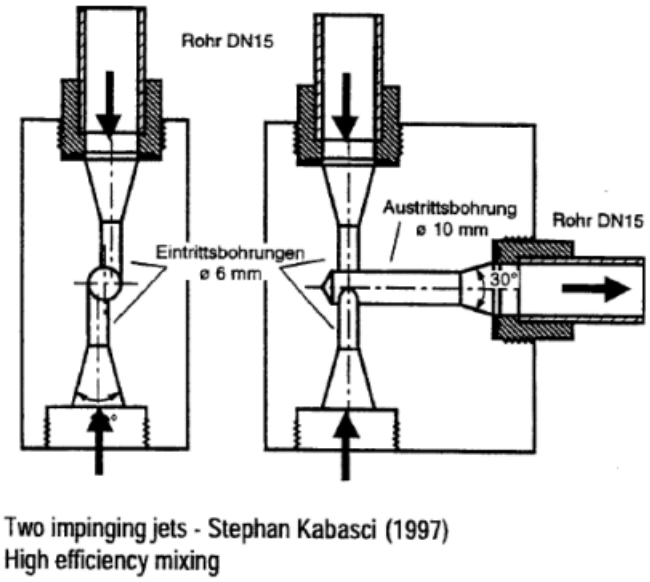


Figure 136: T-mixer industriale

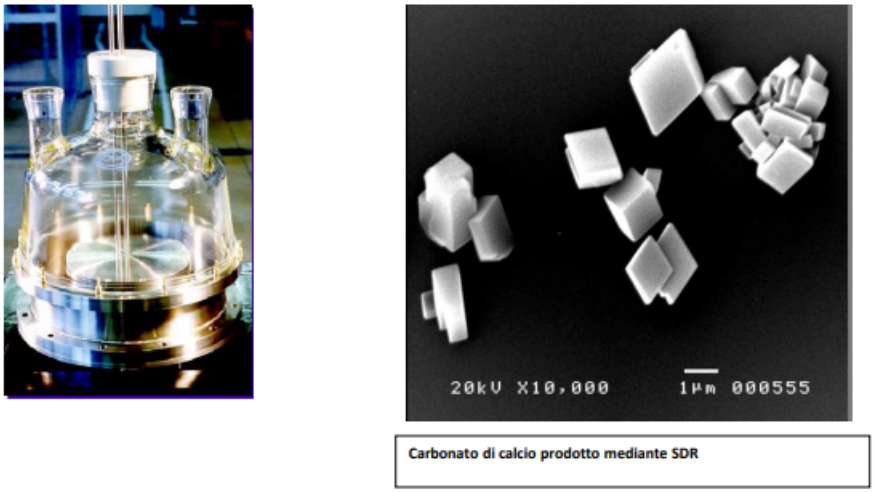


Figure 137: Esempio di SDR

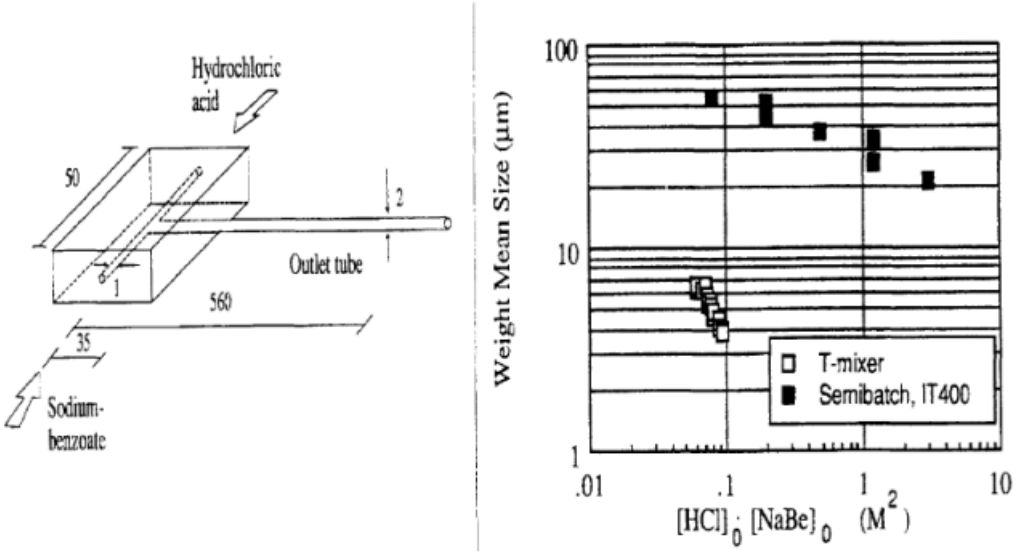


Figure 138: Confronto T-mixer e Semibatch

Nella Figura 138 si ha un confronto tra il T-mixer ed il Semibatch che ci permette di osservare che le particelle ottenibili con il primo sono migliori e vengono inoltre garantite delle condizioni di ϵ migliori.

E' da osservare che se si riescono a realizzare delle nanoparticelle con i becher allora con i sistemi più avanzati questi si realizzeranno in modo ancora più efficiente e migliore.

Precipitatori a letto fluidizzato Si possono anche utilizzare i precipitatori a letto fluidizzato. I problemi che si possono riscontrare sono:

- il composto da rimuovere è presente a basse concentrazioni $< 1\%$
- si hanno delle alte portate.

Quello che, spesso, si richiede è:

- tempi di residenza bassi, alcuni minuti, pertanto va incentivata l'agglomerazione delle nanoparticelle appena queste si formano in quanto così vanno a precipitare più velocemente
- particelle grandi da separare facilmente dal refluo.

Questa tecnologia è ancora in fase di sviluppo per la produzione delle nanoparticelle, mentre nel caso del trattamento dei reflui questa tecnica presenta dei coaguli veloci che ne permettono l'impiego.

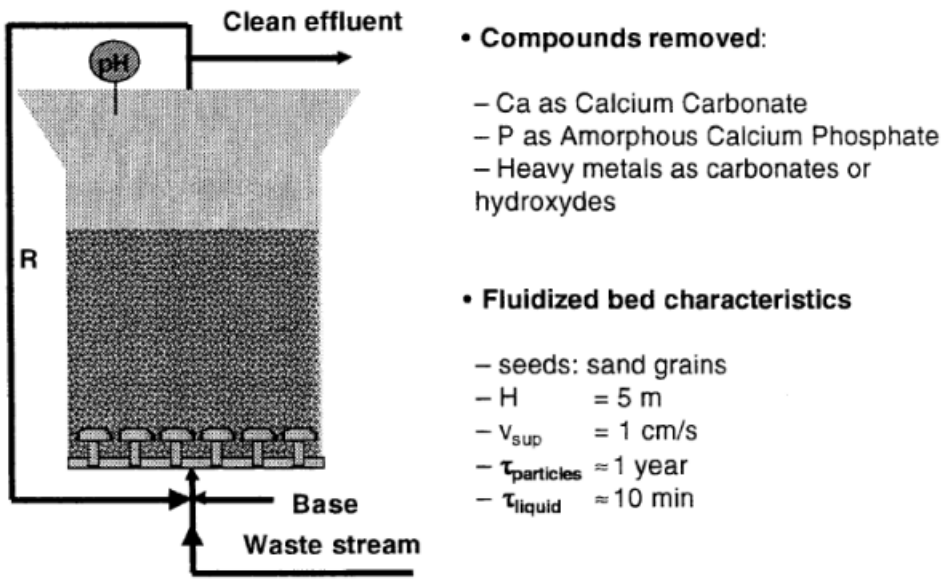


Figure 139: Trattamento delle acque reflue

Le nanoparticelle che coagulano fortemente vengono adoperate per la formazione del letto fluidizzato nel reattore, queste particelle possono essere adoperate come materiale adsorbente per la pulizia dei reflui, rimuovendo sostanze come il calcio, fosforo, inquinanti del sistema fognario e metalli pesanti, Figura 139. E' da osservare che i sistemi per il trattamento dei reflui sono ad esaurimento, una volta che si `e esaurito l'assorbimento si scarica tutto a rifiuto speciale e poi si riformare di nuovo il tutto.

3. 4 SDR: spin disk reactor

Durante la produzione di nanoparticelle mediante l'operazione di reazione-precipitazione si ha che due o più soluzioni reagenti miscelate tra loro danno origine a:

- reazione istantanea: si scelgono dei reagenti estremamente aggressivi per effettuare la precipitazione chimica e quindi con delle velocità di reazione estremamente elevate,
- elevata sovrasaturazione del prodotto
- forte nucleazione
- basso accrescimento dei nuclei
- intensi fenomeni di aggregazione e di agglomerazione

Ciò richiede dei bassi tempi di miscelazione dei reagenti: $t_m + t_r << t_{ind}$ con $t_m \sim 1ms$:

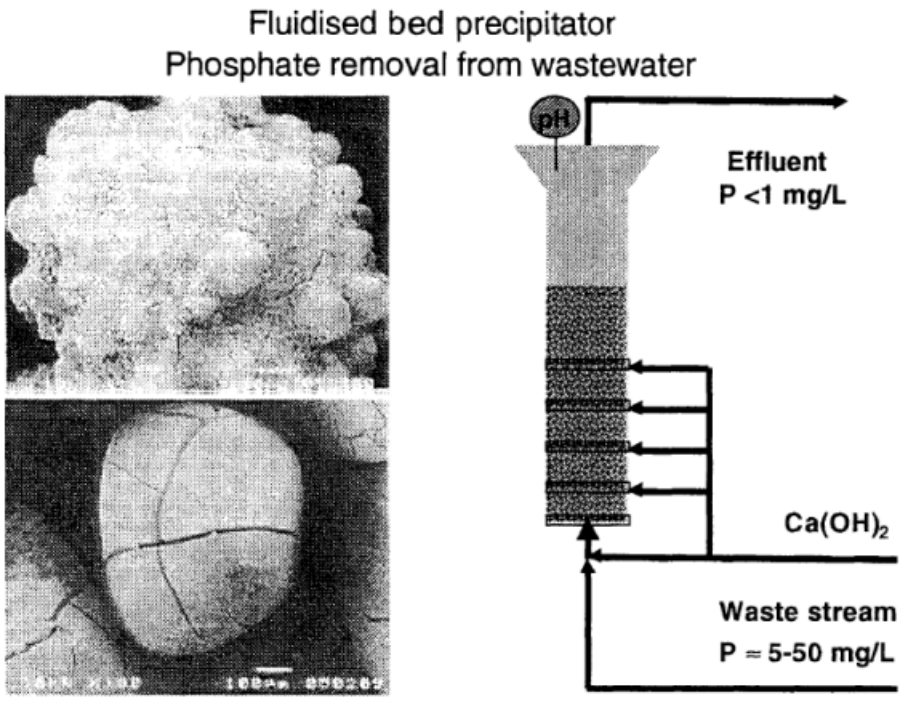


Figure 140: Trattamento delle acque reflue

- massima concentrazione possibile del prodotto di reazione
- bassa velocità di accrescimento e agglomerazione delle particelle prodotte
- si vuole omogeneizzare il sistema per una maggiore velocità possibile di nucleazione
- omogeneità dimensionale delle particelle prodotte

In Figura 141 si può osservare come gli iniettori dei reagenti sono posizionati uno al centro del disco e uno in un raggio posto tra il centro ed il bordo del disco. Il liquido quindi viene proiettato verso i bordi del disco per poi scendere ed uscire sul fondo del reattore. Le caratteristiche del sistema sono:

- diametro del disco: 8, 5 cm;
- superficie del disco in metallo;
- velocità di rotazione del disco regolabile (max 1400 rpm)
- entrata delle correnti dall'alto mediante iniettori di 1 mm di diametro;
- uscita del prodotto dal basso mediante tubicino di scarico in continuo.

E' da osservare che al centro del disco la miscelazione `e nulla e quindi non si possono iniettare entrambi i reagenti al centro del disco, ma `e possibile realizzare il film del liquido a partire dal centro del liquido, infatti il liquido dal centro si sposta di poco

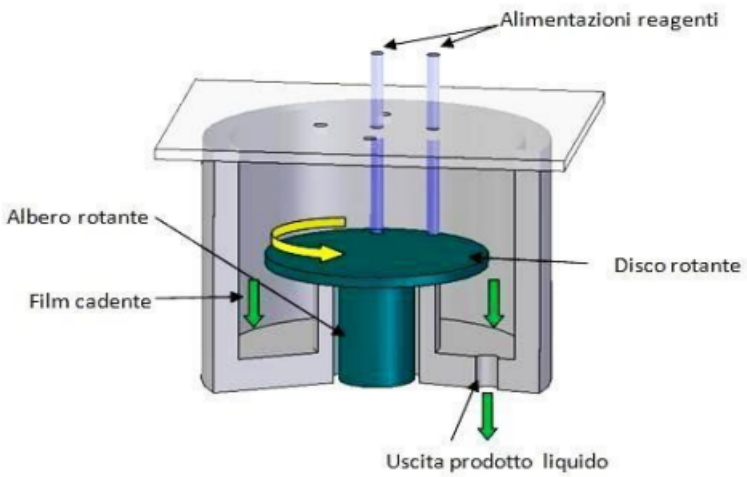


Figure 141: Struttura di un SDR

e di conseguenza in seguito a ciò subirà la forza centrifuga e si espande radialmente (in ciò consiste ad esempio la tecnica dello spin coating).

Si adopera per lo studio la CFD che permette di simulare i sistemi fluidi e tutti i fenomeni ad essi correlati. Il codice che si adopera `e il Fluent ed `e composto da tre step:

- Pre-processing: caratterizzazione del problema da studiare, quindi si vanno a realizzare i modelli
- Solving: risoluzione delle equazioni che governano il sistema
- Post-processing: analisi dei risultati delle simulazioni.

La modellizzazione del sistema ha diversi aspetti che vanno presi in considerazione:

- I campi di velocità che si formano nell'idrodinamica sul disco
- Gli scambi di materia nel film liquido
- Multifase: si ha un sistema che presenta tutti e tre stati, solido, liquido e gassoso. Lo stato gassoso è quello presente nel reattore, che può essere sia aria che inerte, si ha poi il film liquido nel quale si forma il precipitato, solido. Le tre fasi che si hanno presentano tre comportamenti fluidodinamici differenti.
- Nel liquido è presente anche la turbolenza.

Per andare a studiare la fluidodinamica si devono risolvere le equazioni differenziali: le *equazioni di Navier-Stokes* queste sono descritte in termini di variabili radiali e per ogni direzione principale r, ϕ, z si ha un'equazione differenziale corrispondente, equazione locale di bilancio del moto. Alcune di queste verranno semplificate e pertanto

non verranno adoperate nella forma completa. Ad esempio, poiché la geometria del SDR gode della simmetria radiale significherà che in ϕ nulla cambia e quindi in generale si potrebbe eliminare, è però da osservare che per effetti diffusivi e turbolenti questo potrebbe avere un profilo caratterizzante. Trascurando ϕ si fa un discorso di media lungo tutte le direttive del sistema. Le equazioni sono:

Equazioni di continuità

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rv_r) + \frac{1}{r}\frac{\partial v_\phi}{\partial \phi} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \tag{125}$$

Equazioni di bilancio locale di quantità di moto, equazioni di Navier-Stokes

$$\rho[\frac{\partial v_r}{\partial t}+v_r\frac{\partial v_r}{\partial r}+\frac{v_\phi}{r}\frac{\partial v_r}{\partial \phi}-\frac{v_\phi^2}{r}+v_z\frac{\partial v_r}{\partial z}] = \mu[\frac{\partial}{\partial r}(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rv_r))+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 v_r}{\partial \phi^2}-\frac{2}{r^2}\frac{\partial v_\phi}{\partial \phi}+\frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2}]-\frac{\partial P}{\partial r}+\rho g_r \tag{126}$$

$$\rho[\frac{\partial v_\phi}{\partial t}+v_r\frac{\partial v_\phi}{\partial r}+\frac{v_\phi}{r}\frac{\partial v_\phi}{\partial \phi}-\frac{v_r v_\phi}{r}+v_z\frac{\partial v_\phi}{\partial z}] = \mu[\frac{\partial}{\partial r}(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rv_\phi))+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 v_\phi}{\partial \phi^2}+\frac{2}{r^2}\frac{\partial v_r}{\partial \phi}+\frac{\partial^2 v_\phi}{\partial z^2}]-\frac{1}{r}\frac{\partial P}{\partial \phi}+\rho g_\phi \tag{127}$$

$$\rho[\frac{\partial v_z}{\partial t}+v_r\frac{\partial v_z}{\partial r}+\frac{v_\phi}{r}\frac{\partial v_z}{\partial \phi}+v_z\frac{\partial v_z}{\partial z}] = \mu[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r\frac{\partial v_z}{\partial r})+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 v_z}{\partial \phi^2}+\frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2}]-\frac{\partial P}{\partial z}+\rho g_z \tag{128}$$

Le equazioni di bilancio locale sono:

$$[\frac{\partial T}{\partial t}+v_r\frac{\partial T}{\partial r}+\frac{v_\phi}{r}\frac{\partial T}{\partial \phi}+v_z\frac{\partial T}{\partial z}] = \frac{k}{\rho c_p}[(\frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r})+\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 T}{\partial \phi^2}+\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}] \tag{129}$$

Le equazioni di bilancio locale di materia:

$$[\frac{\partial c_A}{\partial t}+v_r\frac{\partial c_A}{\partial r}+\frac{v_\phi}{r}\frac{\partial c_A}{\partial \phi}+v_z\frac{\partial c_A}{\partial z}] = D_{AB}[(\frac{1}{r}\frac{\partial c_A}{\partial r})+\frac{\partial^2 c_A}{\partial r^2}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 c_A}{\partial \phi^2}+\frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2}] \tag{130}$$

Possiamo così ottenere un profilo di temperatura sul disco ed un profilo di velocità che dividiamo in velocità radiale e velocità tangenziale. La velocità radiale, dove δ è lo spessore del film, alla fine della giostra avrà un profilo di tipo viscoso, e sarà nullo quando si è in contatto con il gas e pari a $\omega \cdot r$ in corrispondenza del primo film del

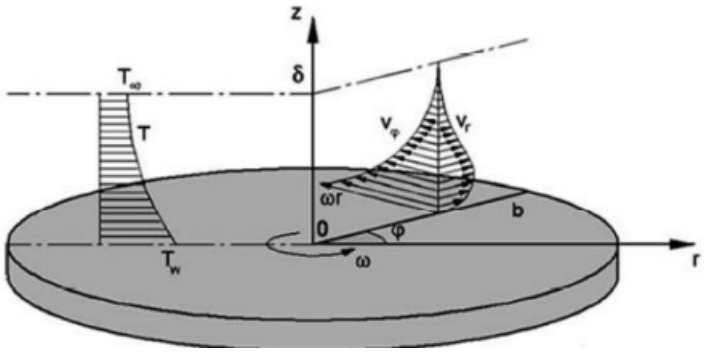


Figure 142: Profili di velocità e di temperatura su un disco rotante

liquido che si deposita sul disco e rimane adeso ad esso, mente tutti gli strati intermedi incominciano a shiftare tra loro e spostarsi con un moto viscoso disegnando il profilo parabolico. Il profilo di v_r è quello di un liquido che si muove in un tubo e quindi nel punto di contatto sarà nullo (nella realtà non è nullo perchè si sposta per questioni di continuità) e riprende lo spessore del film della tubazione dove le pareti hanno velocità nulla e si sviluppa come x^2 come profilo i velocità. Si osserva, Figura 142, come il picco di velocità non è quello gaussiano e quindi non si trova a metà ma è spostato a circa $\frac{1}{3}$ del profilo, ciò è dovuto al fatto che i materiali che compongono la tubazione sono differenti: sopra si ha il gas e sotto il solido, inoltre si hanno differenti coefficienti di attrito.

Per quanto riguarda la temperatura si ha un profilo di uno spessore di liquido che si trova a contatto con un solido caldo e aria a T più bassa e quindi si ha un tipico profilo diffusivo, ma non è lineare.

Poichè si hanno più fasi si può adoperare il modello detto *Volume of fluid* in cui ad ogni fase presente nel sistema corrisponde la variabile una frazione volumetrica della fase nella cella computazionale α_i, da determinare nel corso della simulazione. In ogni cella sono possibili tre condizioni:

- $\alpha_i = 0$: la cella computazionale è priva della i-esima fase;
- $\alpha_i = 1$: la cella computazionale è piena della i-esima fase;
- $0 < \alpha_i < 1$: la cella computazionale presenta un'interfaccia tra la i-esima fase e un o più altre fasi.

Nel modello elaborato, l'uso del VOF `e necessario per la determinazione dell'interfaccia tra l'aria e la fase acquosa che costituisce il film. Nel modellizzare il sistema si suddividere il sistema come se fosse composto da pi`u celle e quindi per studiare il comportamento di tutto il sistema si studiare il comportamento di ciascuna cella. Nel realizzare le celle le si danno dei limiti estremamente rigidi.

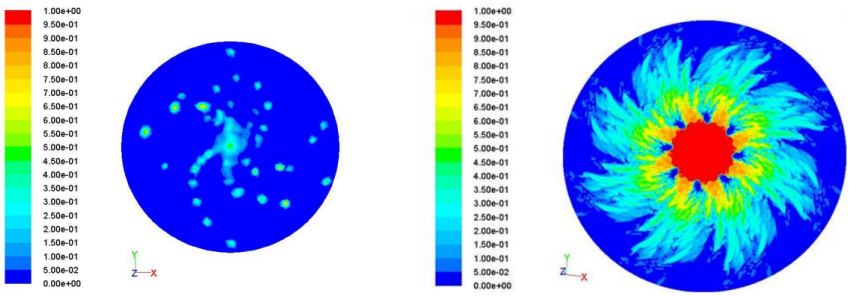


Figure 143: Esempio di tipi di mesh

Si ha il problema di modellizzare la turbolenza. Su ciascuna cella si deve modellizzare anche il contributo della cella: si devono determinare delle leggi che governano soprattutto le relazioni tra le celle, per un passaggio di massa non dovuto a Navier-Stokes. Infatti Navier-Stokes va ad osservare il fenomeno come se il liquido una volta depositatosi assume una quota e non la cambia pi`u uscendo dal disco radialmente. Infatti, nel caso reale ci saranno punti in cui parti di materia scenderanno e altre saliranno e viceversa, ci`o poich`e si deve rispettare il bilancio di materia. Quindi nella realt`a si ha un mescolamento anche lungo l'asse z, che `e un mescolamento caotico dovuto a locali di pressurizzazione e depressurizzazione che permettono al liquido di spostarsi di quota. Un tale comportamento viene esplicato dalla LES: large edgy simulation. Questo modello sostiene che un eddie manterr`a la sua quota se questo ha una dimensione superiore al reticolo che si sta adoperando, e quindi l'eddie rispetta Navier-Stokes, ma all'interno dell'eddie si ha un movimento interno possibile. Quindi questo processo di filtraggio che separa i medi e grandi vortici da quelli pi`u piccoli della dimensione della cella computazionale considerata, e quindi i vortici maggiori sono risolti direttamente dalle equazioni di Navier-Stokes, mentre i vortici minori sono modellizzati all'interno degli eddie stessi. I vortici di dimensioni maggiori hanno le dimensioni caratteristiche dei gradienti del flusso e sono simulati tramite la griglia assegnata, i pi`u piccoli sono modellizzati mediante sotto-griglie costruite da Fluent. Per realizzare la griglia da una parte si deve ricorrere ad una griglia fine, infatti pi`u la griglia `e fine pi`u i dati ricavati saranno coerenti alla realt`a, vado ad aumentare la risoluzione, la una griglia fine richiede molti dati di elaborazione, pertanto si deve mantenere un tempo computazionale sostenibile. Se sia adopera una mesh per`o grossolana i risultati non sono esplicativi e pertanto si deve trovare una via intermedia. Figura 143. Solitamente le dimensioni del sistema sono:

- raggio del disco: 8, 5 cm
- spessore del film: 30-200 µm

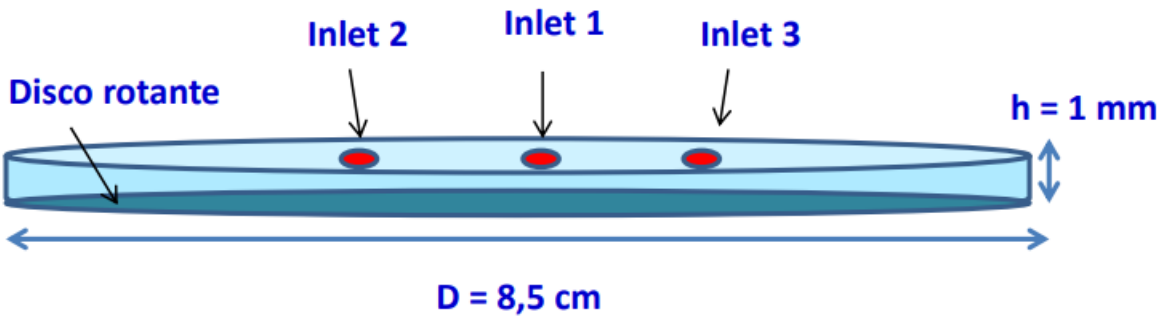


Figure 144: Schema disco per idrossiapatite

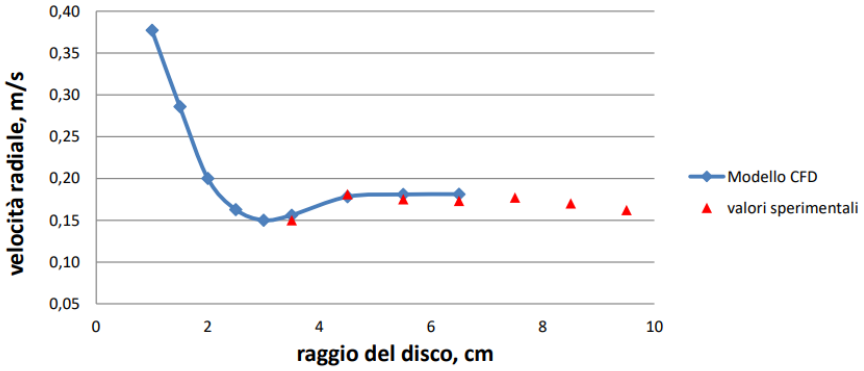


Figure 145: Profilo radiale della velocità in funzione del raggio del disco

Nel caso dell'idrossiapatite si adoperano tre ingressi uno centrale e due laterali, poich´e si hanno tre reagenti, come si vede in Figura 144. Gli iniettori sono tra di loro a 180°, e gli inet 2 ed inet 3 hanno la stessa distanza dal centro rispetto all'inet 1 che `e posto al centro e forma il bulk, esso `e quello adibito all'acqua. La generazione di mesh strutturati all'interno di ciascun volumetto `e tale da avere un quadrato di base con lato 500 µm. La cosa importante `e di non operare una mesh uguale dappertutto, ma di concentrarsi sulle zone di maggior interesse con mesh pi`u fine. Nel caso di studio si `e adoperato una suddivisione del dominio in 18 volumetti cilindrici sovrapposti e tra loro interconnessi, di altezza variabile: 5-150 µm. Si sono ottenute 538 992 celle computazionali, che vanno legati con delle relazioni dettate dalle equazioni che ci permettono di esprimere una certa continuit`a. I tempi di calcolo sono 8 giorni (3Gb di RAM, 4 processori), o 2, 5 giorni (12Gb di RAM, 8 processori). Vediamo di seguito i dati ricavati sperimentalmente. Quindi abbiamo il profilo della velocit`a radiale del film rispetto al raggio del disco, Figura 145. Al centro si ha l'acqua che entra nel sistema si deposita sul disco e si allarga. Il liquido non viene mosso subito dalla forza centrifuga: il basamento, sotto, che si sta formando non viene tolto subito, ci`o poich´e la disgregazione della colonna d'acqua che

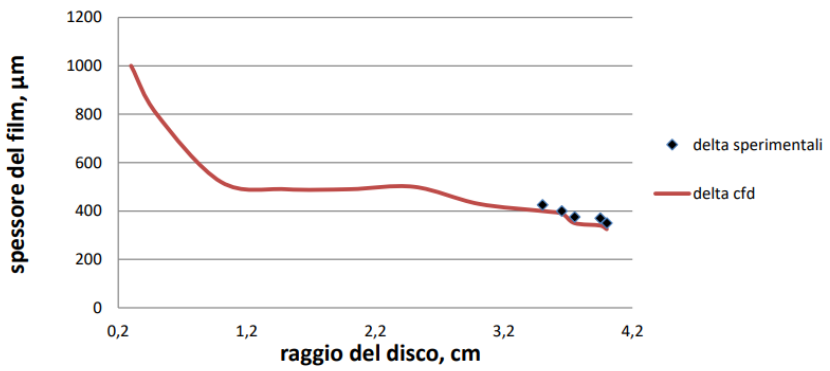


Figure 146: Andamento spessore rispetto al raggio del disco

si deposita sul disco avviene sia per il proprio peso che lo fa collassare e poi appena esce un po' dal centro si ha l'azione della forza centrifuga che disgrega. Poich´e dall'alto arriva altra acqua la colonna d'acqua che si forma sar`a abbastanza massiccia e quindi riesce a stratificarsi e tenersi in equilibrio e pertanto il film vicino al centro risulter`a spesso, mentre allontanandosi si assottigliare. I dati relativi a tale prova sono:

- $Q = 0,01\frac{kg}{s}$ di acqua
- $\omega = 21\frac{rad}{s}$
- $r = 7cm$

I dati sperimentali provengono da Burns et al. (2003). I dati relativi a tale prova sono stati:

- $Q = 0,01\frac{kg}{s}$ di acqua
- $\omega = 21\frac{rad}{s}$
- $r = 4,25cm$

Anche in tale caso il modello realizzato in laboratorio `e stato comparato ai dati presenti in letteratura per verificarne la validit`a. In Figura 147 abbiamo la reazione di produzione dell'idrossiapatite e i dati relativi alla prova. Le particelle che si realizzano hanno una tendenza all'agglomerazione ed aggregazione e pertanto risulta difficile una loro valutazione. Per misurare le particelle si `e utilizzato un nanosizer e si `e dovuto adoperare un protocollo specifico per valutare le particelle. Si `e addizionato al campione un tensioattivo, molecola che agisce come antiagglomerante sterico dopo si `e effettuato un bagno ad ultrasuoni in modo da permettere al tensioattivo, Tween60, di posizionarsi l`ı in mezzo alle particelle. L'obiettivo era quello di indagare le condizioni idrodinamiche nel punto di immissione dei reagenti nel modello CFD in Fluent. Quindi:

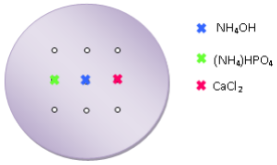
$$10CaCl_2 + 6\,(NH_4)_2HPO_4 + 8\,NH_4OH \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 20\,NH_4Cl + 6H_2O$$

Ca/P=1.67

temperatura ambiente

pH di reazione pari a 10: per garantire purezza e minori dimensioni

alimentazione	Portata (ml/min)	Composizione (g per 100 g di H_2O)
centrale	80	10 g di NH_4OH
laterale 1	100	5,58 g di $CaCl_2$
laterale 2	100	3,49 g di $(NH_4)_2HPO_4$



velocità di rotazione del disco:
560-1400 rpm

Figure 147: Processo di produzione di nanoparticelle di idrossiapatite

1) riempire un becker con una soluzione 0,1 M di NaOH a pH 10
2) immettere 0,5 g di Tween 60 nella soluzione
3) sciogliere con ultrasuoni il Tween 60 nella soluzione
4) immettere 5 gocce di sospensione nella soluzione sottoposta ad ultrasuoni
5) continuare ad ultrasonicare per circa 3 minuti
6) effettuare la misura del campione al Nanosizer

Figure 148: Step del processo

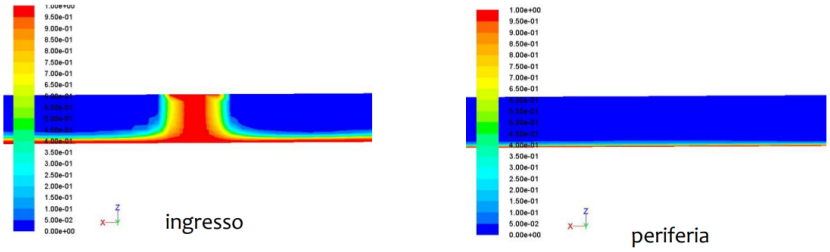


Figure 149: Valutazione dello spessore del film

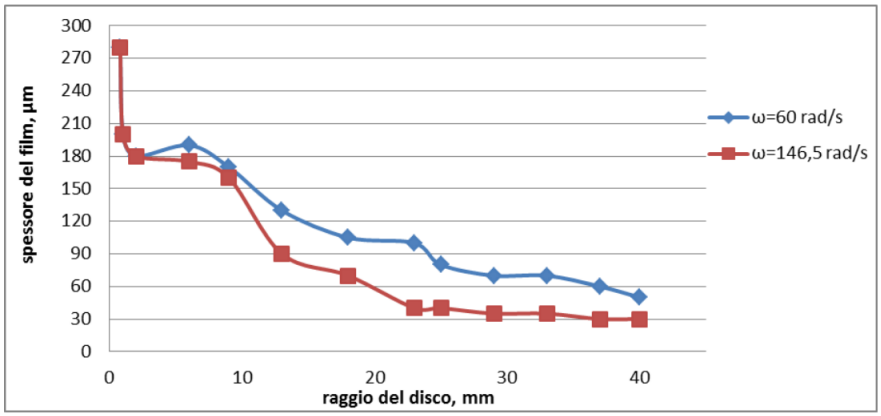


Figure 150: Andamento dello spessore in funzione del raggio del disco a differenti velocità angolari

- Portata delle correnti
  - uguale a quella usata nella sperimentazione.
- Proprietà fisiche:ρ, μ, D:
  - ρ, μ pari a quelle delle soluzioni alimentate sul disco
  - per ciascuna corrente si è assunta una diffusività pari a quella di una corrente acquosa che diffonde in un bulk costituito da acqua: self diffusivity
- non è stata presa in considerazione la reazione chimica: non si considera la cinetica chimica e quindi si suppone che la reazione chimica avviene nella cella nel tempo di residenza all'interno di ogni singola cella.

Si è andato a valutare quindi lo spessore del film. Il film liquido presentava un $\omega = 146,5\frac{rad}{s}$. Si osserva in Figura 149 come in ingresso il liquido si concentra e poi scende verso la periferia. In blu è riportato lo spessore del gas. In Figura 150 possiamo osservare come a seconda della velocità di rotazione si ottengono spessori differenti, ma con andamenti simili. Alle due velocità di rotazione si ottengono: 50 micron con 560rpm e 30 micron con 1400rpm In Figura 151 si osserva che al variare della velocità ω varia anche la velocità radiale media.

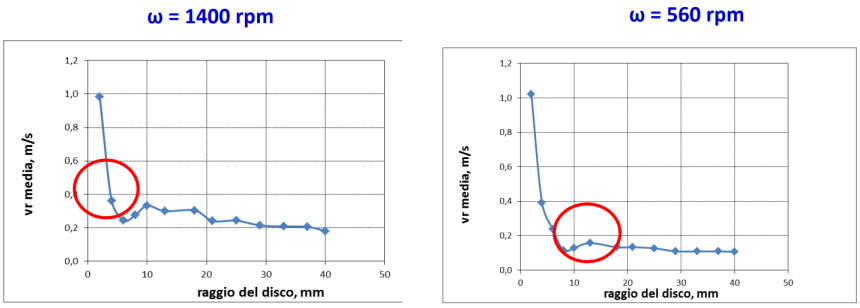
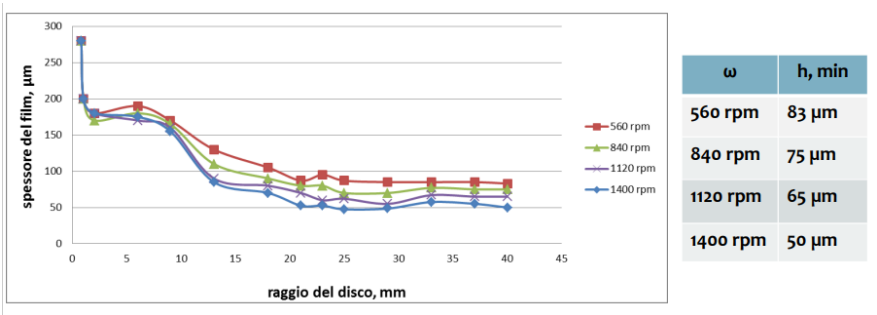


Figure 151: Andamento delle velocità radiali



ω	h, min
560 rpm	83 µm
840 rpm	75 µm
1120 rpm	65 µm
1400 rpm	50 µm

Figure 152: Andamento dello spessore del film lungo la posizione radiale del disco

Si possono così identificare tre zone a comportamento differente del film sul disco:

- Zona di iniezione: lo spessore va ad infinito o comunque ad altezza dell'iniettore

- Zona di accelerazione: la sezione del film è assottigliata, il moto lungo z si trasforma nel moto radiale, si ha la discontinuit`a che strappa il liquido dal basamento.

- Zona di sincronizzazione: è la zona dove tutto va all'equilibrio, in tale zona la velocità assiale diventa radiale. In questa zona per certi versi il liquido rischia di strapparsi, nelle zone con portate sufficientemente piccole il film rimarrà adeso e coeso, ciò anche per garantire una sufficiente bagnabilità del sistema

Nella Figura 152 si pu`o osservare come a seconda del numero di giri varia lo spessore e come all'aumentare della velocit`a questo scenda. Si osserva per tutte le velocit`a la zona in cui il film cambia spessore repentinamente, questa `e la zona sotto l'iniettore e pertanto queste si hanno forti effetti di tipo splashing sul disco. Le zone dove il movimento del liquido `e sincronizzato sono preferibili, in termini di spessore. La zona che si ha di sincronizzazione del movimento del disco `e quella dai 2 cm di raggio in poi, pertanto non `e consigliabile iniettare le correnti dei reagenti nelle zone al di sotto dei 2 cm.

Andiamo a vedere il calcolo della potenza dispersa per unità di massa del film:

$$P_{diss} = \frac{1}{2t_{res}}[(r_e^2\omega^2 + v_{re}^2) - (r_i^2\omega^2 + v_{ri}^2)] \tag{131}$$

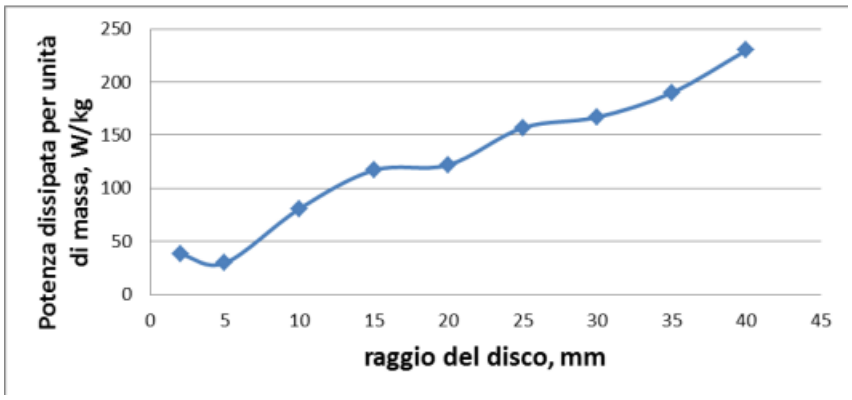


Figure 153: Andamento della potenza dissipata per unità di massa al variare del raggio del disco

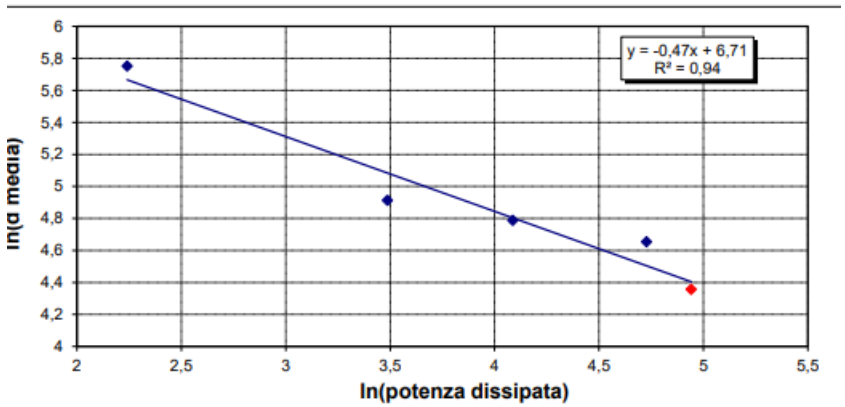


Figure 154: Andamento logaritmico su entrambi gli assi della dimensione rispetto ai valori di potenza dissipata

La potenza dissipata aumenta con il raggio e con la velocità di rotazione del disco. Il grafico in Ficura 153 ci rappresenta l'andamento di ϵ in funzione di r, a parità di ω la rotazione del liquido nelle zone periferiche è superiore e quindi anche il valore di ϵ in tali zone è superiore. A valori di ϵ maggiori diminuisce la dimensione delle particelle e cresce la scala di Kolmogorov.

In Figura 154 osserviamo l'andamento della dimensione delle particelle in funzione dell'energia dissipata, si nota la dimensione delle particelle all'aumentare della potenza dissipata e quindi all'aumentare del raggio. Dal grafico si osserva che $d \simeq \epsilon^{-0,5}$, il dato sperimentale è il accordo con la correlazione di Bourne $\tau_m = 12(\frac{v}{\epsilon})^{0,5}$.

In Figura 155 si vede l'andamento dei CFT, in blu si hanno le zone in cui la concentrazione è nulla, in rosso si indica che in tale zona è presente soltanto quel reagente. Si osserva, nel primo grafico a sinistra, come in roso venga indicato il punto in cui si va ad iniettare il componete. Si osserva in giallo-verde che avviene la miscelazione e quindi si consuma il reagente rosso in quanto incontra il secondo reagente. Nel secondo grafico si osserva una condizione speculare a quella di prima solo che interessa il secondo reagente e quindi la sua zona di immissione. Nell'ultimo

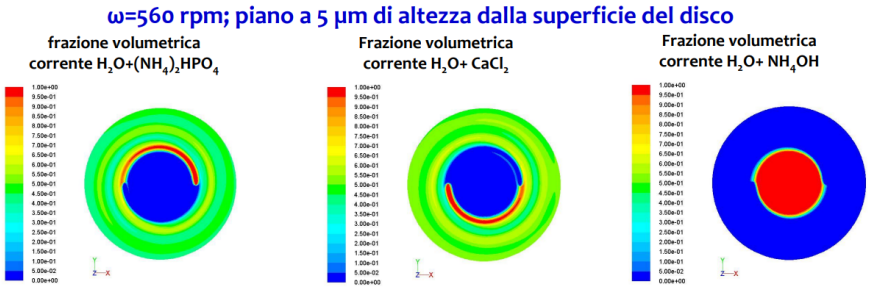


Figure 155: Studio CFT

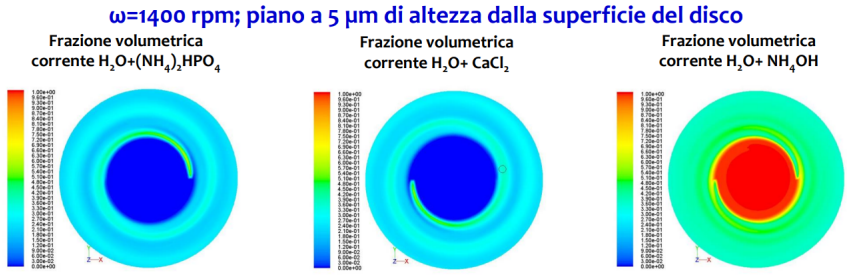


Figure 156: Studio CFT

grafico si osserva l'immissione dell'ammonia, dove fino a quando non ci sono le iniezioni degli altri reagenti è presente solo lei, nei punti in cui incontra gli altri reagenti questa si annulla in concentrazione e svolgerà solo la funzione di bulk. Le situazioni descritte sopra sono relative a dei bassi numero di giri cosa che ci permette di osservare le striature dei reagenti che a poco a poco diminuiscono nella loro concentrazione. Si ha continuità dei reagenti e si osserva come le spire di questi si "incastrano" bene tra loro.

Si osserva che per basse velocità di rotazione del disco, $< 1000rpm$, si ha:

- bassa potenza dispersa per unità di massa di film
- basso mesomixing
- segregazione delle correnti immesse,

quindi l'outcome della produzione delle nanoparticelle è più scarso rispetto alle situazioni in cui si ha un numero maggiore di giri. Si può inoltre dire che:

- le correnti laterali penetrano il bulk acquoso e aderiscono al disco e pertanto il bulk acquoso viene scalzato verso gli strati superiori del film
- se si ha una reazione in assenza del pH ottimale le particelle che si ottengono avranno dimensioni maggiori ed un'elevata tendenza ad agglomerarsi ed ad aggregarsi.

Nella Figura 156 si osserva come a delle velocità elevate i reagenti già nelle zone di immissione non riescono a mantenere la loro integrità e si mescolano e diluiscono con gli altri reagenti effettuando già lì il micromixing. Si può anche osservare che il reagente

cerca di mantenere la propria integrità, lo si nota per la presenza delle spirali, ma le concentrazioni in quelle spirali sono molto più basse rispetto ai casi precedenti.

Per la presenza delle elevate velocità di rotazione, $> 1000rpm$, si ha:

- elevata potenza dispersa per unità di massa di film
- assenza di segregazione delle correnti immesse.

Si può poi osservare che:

- Le correnti si mescolano rapidamente tra loro e quindi la corrente centrale è presente nella zona di reazione
- nel caso in cui si ha la reazione con pH ottimale le particelle che si formano sono di dimensioni minori e con minor tendenza ad agglomerarsi ed aggregarsi
- non si è raggiunto ancora il completo mesomixing, ci sono ancora zone coese dei reagenti.

Dal punto di vista modellistico:

- Efficace tecnica di discretizzazione del dominio considerato ottenuto grazie al metodo sviluppato per la generazione della griglia
- Soddisfacente simulazione dell'idrodinamica di una corrente sul disco validata sulla base di dati sperimentali
- Utilizzo del modello per l'interpretazione dei dati sperimentali:
  - Determinazione dell'influenza della velocità di rotazione sulla dimensione delle particelle simile a quella sul tempo di micromixing, a dimostrazione della stretta interdipendenza fra tempo di micromixing e dimensione delle particelle.
  - Evidenziazione dei fenomeni di mesomixing che si attenuano all'aumentare della velocità di rotazione.
  - Influenza del punto di immissione in dipendenza dei fenomeni di mesomixing.
  - Segregazione delle correnti per basso macromixing (velocità di rotazione ¡ 100 rpm)

Dal punto di vista sperimentale:

- Produzione di particelle di dimensioni ottimali (100 nm)
- Messa a punto di un protocollo di misura efficace (aggiunta di un tensioattivo, il Tween 60, alla sospensione)

Figure 157: Impianto SDR

Impianto pilota SDR In Figura 157 si può osservare la struttura di un impianto SDR con le seguenti caratteristiche:

- diametro di 30mm
- velocità regolabile nel range 500-1500 rpm
- possibilità di posizionamento delle alimentazioni a raggi prefissati
- possibilità di operare in atmosfera di azoto.

In Figura 159 possiamo osservare l'interfaccia grafica del sistema di controllo e monitoraggio del processo.

Il sistema di controllo sviluppato permette di ottenere attraverso la produzione tramite reattore a disco rotante soluzioni di nano-HAP (HAP: idrossiapatite) con dimensioni nel range 92-104 nm. Nella tabella in Figura 161 si può osservare la variazione dimensionale e della densità al variare dei parametri operativi del sistema. Le parti essenziale della tecnica SDR sono:

- forma geometrica del reattore
- velocità del disco
- caratteristiche della superficie rotante (se è ad esempio liscia o ruvida)

Figure 158: Configurazione e misure eseguite sullo strumento

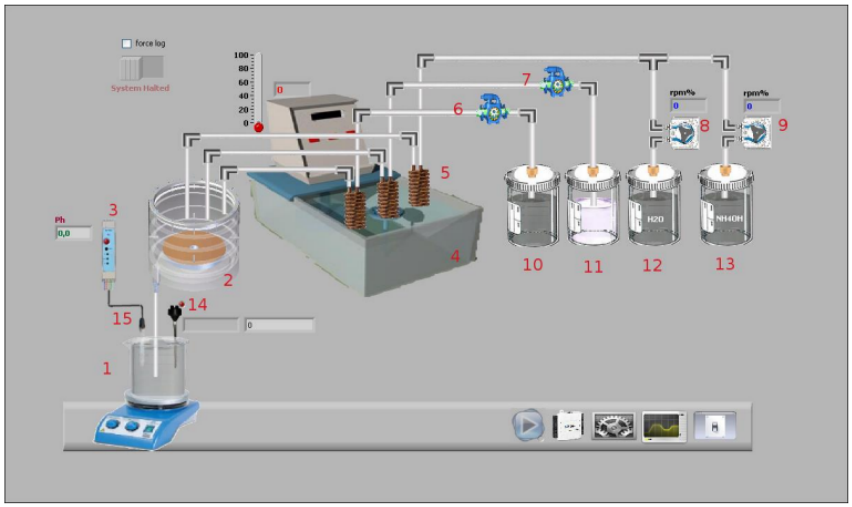


Figure 159: Interfaccia grafica del sistema

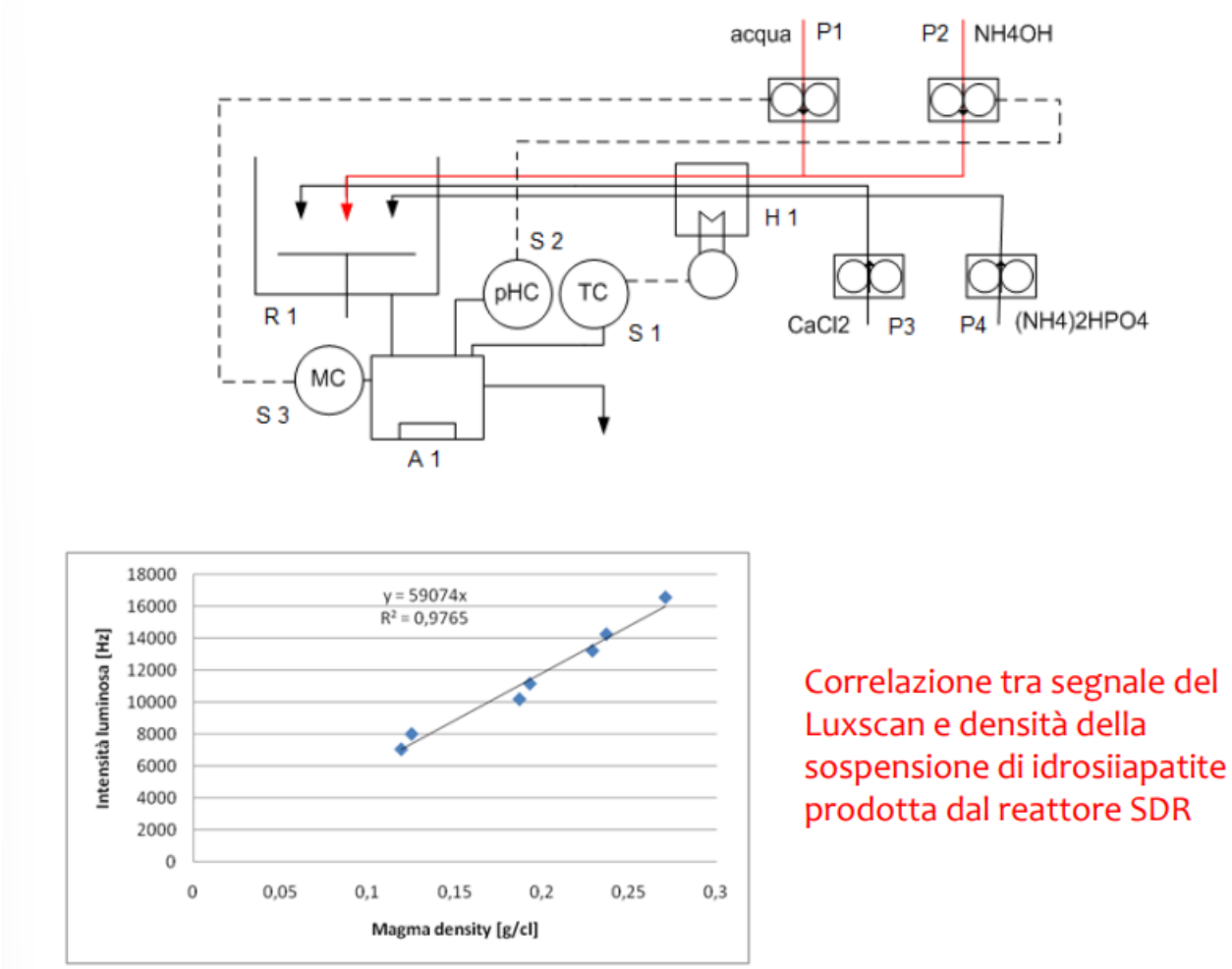


Figure 160: Sistema di controllo

t [min]	T [°C]	pH [-]	Portata bulk [ml/min]	Intensità Hz	Dimensioni [nm]	Magma density [g HAP / cl soluzione]
0	40	10.0	83	13416	102	0.231
10	40	10.0	78	14016	122	0.221
20	40	10.0	75	11934	100	0.189
35	40	10.1	71	10278	92	0.200
50	40	10.3	73	11722	92	0.193
65	40	10.0	84	14124	104	0.207

Figure 161: Variazione delle dimensioni delle particelle al variare dei parametri del sistema

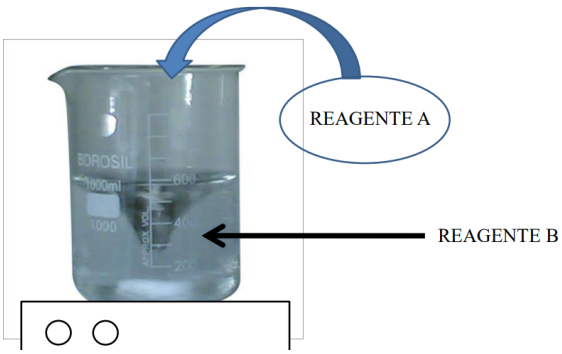


Figure 162: Processo BSTR

- il posizionamento e la forma degli iniettori dei reagenti, dal posizionamento dipende il mixing, dalla forma dipenderà la velocità, portata di immissione così come la zona di interesse dell'immissione
- trasferimento di calore.

Quando si sviluppa una tecnica in laboratorio, spesso non è adatta per uso industriale perché:

- Le quantità prodotte sono insufficienti.
- La produzione non avviene di continuo.
- La produzione non è di sufficiente qualità.
- L'efficienza del processo si abbassa nello scale-up.
- Lo scale-up a livello industriale non è fattibile mantenendo la stessa tecnologia.
- Il controllo del processo è completamente o parzialmente compromesso.

In tal caso il processo non è più economicamente valido.

La tecnica SDR è stata sviluppata nell'ambito di una *process intensification* per precipitazioni chimiche che mirano alla produzione di nanoparticelle. In laboratorio la precipitazione chimica (con la speranza di produrre interessanti quantità di nanoparticelle) si opera tramite BSTR. Nelle Figure 162, 163, 164 possiamo osservare i vari passaggi nel test di laboratorio.

In Figura 165 abbiamo una tabella di confronto delle due tecnologie SDR e BSTR. Visto che la tecnica SDR incorpora tutti i vantaggi della Process Intensification, migliorando il sistema di riferimento di laboratorio(BSTR), si ottimizza la tecnologia:

- Riducendo i costi di investimento
- Aumentando l'efficienza del reattore (maggiore micromixing con minor spesa energetica)

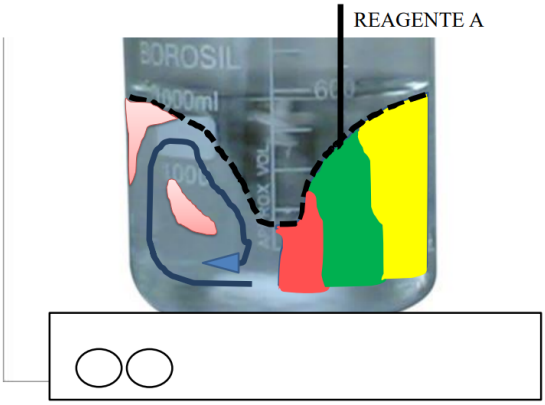


Figure 163: Processo BSTR

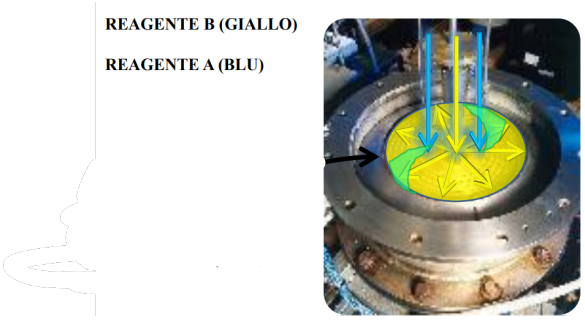


Figure 164: Processo BSTR

BSTR	SDR
Produce in batch	Produce in continuo
Produce quantità piccole	Produce quantità grandi
Scale-up impossibile	Scale-up semplice
Produce poche nanoparticelle	Produce molte nanoparticelle
Favorisce l'agglomerazione	Inibisce l'aggolemrazione
Il controllo del processo è difficile	Il controllo del processo è facile
L'apparecchiatura costa poco	L'apparecchiatura costa

Figure 165: Confronto BSTR e SDR

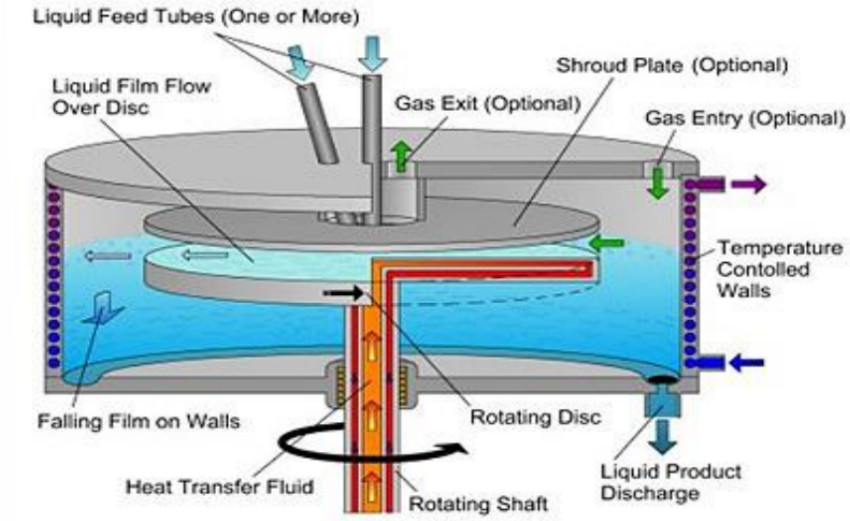


Figure 166: Reattore SDR

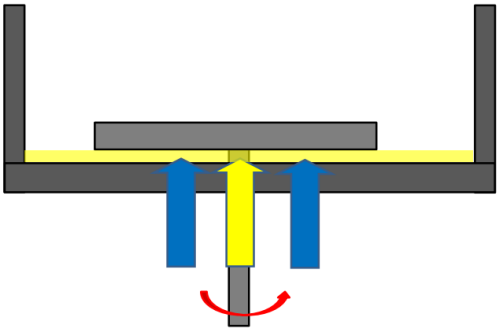


Figure 167: Esempio di reattore SDR

- Evitando accumuli di precipitato nel reattore, intasamenti del sistema iniezioni, altro.

I reattori SDR possono essere usati sua per sistemi G-L, V-L che L-L. Nella precipitazione chimica interessa soprattutto l'ultimo caso. In Figura 166 possiamo osservare la forma del reattore di tipo SDR con i suoi componenti. I vantaggi di questo tipo di reattore sono la sua più facile pulizia e film di spessore costante, di contro abbiamo il fatto che si trascinino dei prodotti grossi, nel caso di geometria come in Figura 167. In Figura 168 abbiamo un secondo esempio di reattore che ha il vantaggio di catturare le particelle grosse ma di contro presenta un micromixing inibito, problemi di stabilità del rotore ed altri relativi alla pulizia del sistema. Un terzo tipo di reattore è riportato in Figura 169 che ha il vantaggio di essere compatto e di catturare le particelle grosse, di contro ha la difficoltà nella pulizia. In Figura 170 possiamo osservare la variazione della dimensione delle particelle a differenti velocità di rotazione. Si può notare come delle velocità di rotazione elevate ci danno non solo dei picchi di intensità più elevati ma delle distribuzioni delle dimensioni delle particelle più ristrette ed in un range nano. In riferimento alle velocità di rotazione possiamo andare ad esprimere l'energia ϵ come:

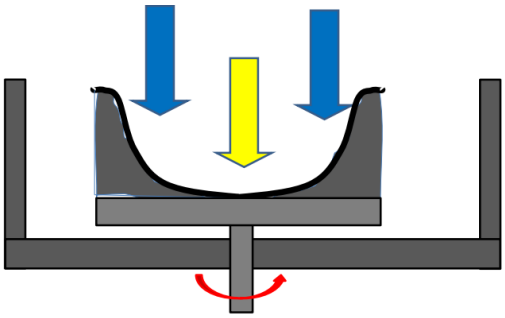


Figure 168: Reattore SDR con disco ad U

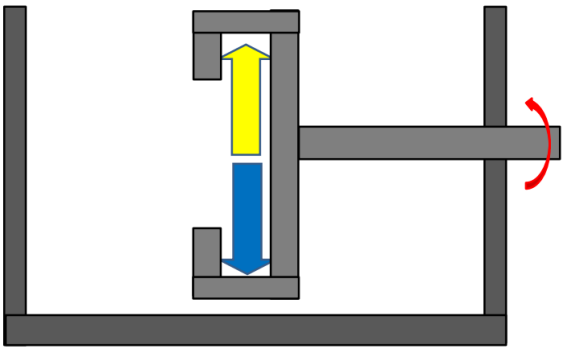


Figure 169: Reattore SDR

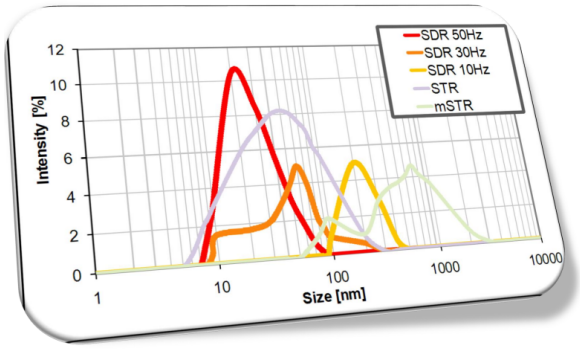


Figure 170: Variazione delle dimensioni delle particelle al variare delle velocità di rotazione.

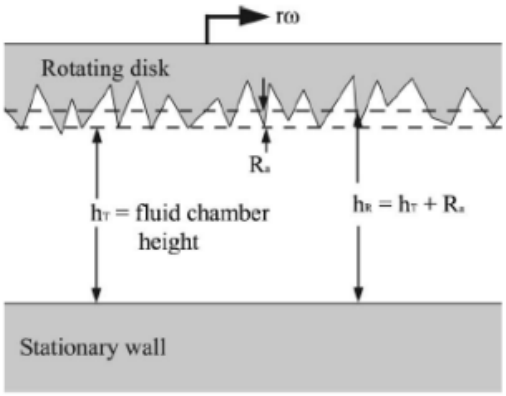


Figure 171: Caratteristiche della superficie rotante

$$\epsilon = \frac{1}{2t_{res}}[(r^2\omega^2 + u^2)_o - (r^2\omega^2 + u^2)_i] \tag{132}$$

I pedici i ed o si riferiscono alle zone di iniezione (in) ed esterne (out).

$$u = (\frac{\rho_L Q_L^2 \omega^2}{12\pi^2 \mu_L r})^{\frac{1}{3}} \tag{133}$$

$$t_{res} = \frac{3}{4}(12\pi^2)^{\frac{1}{3}}[\frac{\mu_L(r_o^4 - r_i^4)}{\rho_L \omega^2 Q_L^2}]^{\frac{1}{3}} \tag{134}$$

L'energia specifica dispersa è quindi proporzionale a $\omega^{\frac{8}{3}}$, alla $Q^{\frac{4}{3}}$ ed a $r^{-\frac{4}{3}}$.

Non si possono andare ad utilizzare velocità qualsiasi si vogliano ciò per motivi di limite fisico di ω: si hanno dei limiti meccanici e si velocità rotazionale.

Per quanto riguarda le caratteristiche della superficie rotante si ha:

- Il disco può essere liscio, sagomato o ruvido. Cambiano le forze tangenziali τ (di frizione)

- Nelle nanotecnologie le superfici ruvide possono essere perse velocemente: il nanomateriale si deposita nei pori, effetti di coating, altro.

- Per le nanotecnologie servono scanalature o sagomature submicroniche. Una scanalatura di 1mm per una particella di 100 nm `e 1000 volte pi`u grande (e quindi sarebbe come tuffarsi in una piscina di 2km). Inoltre ce il rischio di zone stagnanti.

Nelle Figure a seguire 171, 172, 173 si possono osservare le caratteristiche della superficie rotante. Al centro del SDR non si ha la sincronizzazione del liquido, questo infatti come giunge al centro si deve allargare e pertanto per le varie problematiche che si hanno in tale zona non si iniettare. Si inietta a valle, circa 2-2, 5 cm dal centro del disco. La zona gialla si ha un fenomeno contrario a quello atteso, in tali zone si osserva una

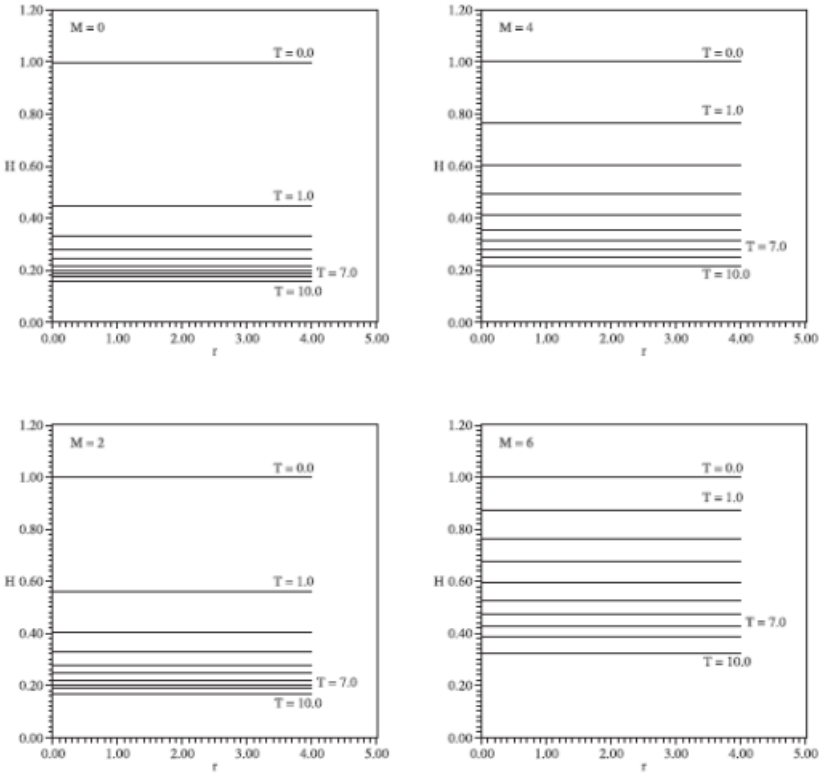


Figure 172: Caratteristiche della superficie rotante

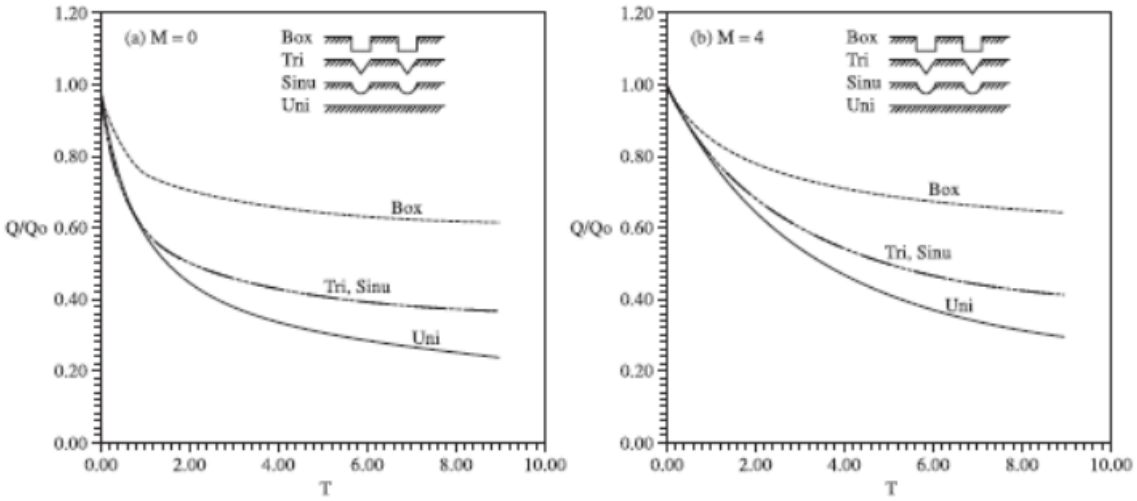


Figure 173: Caratteristiche della superficie rotante

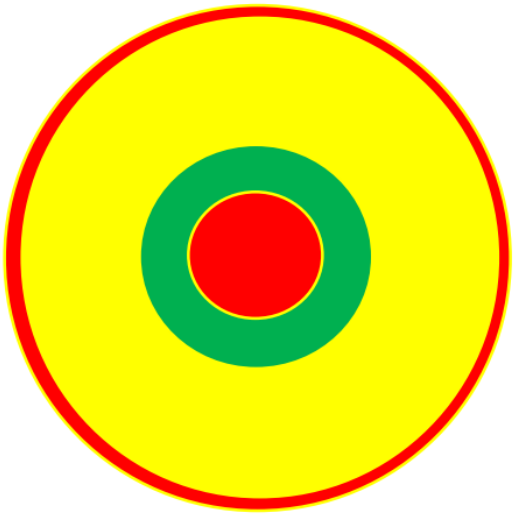


Figure 174: Zone del disco

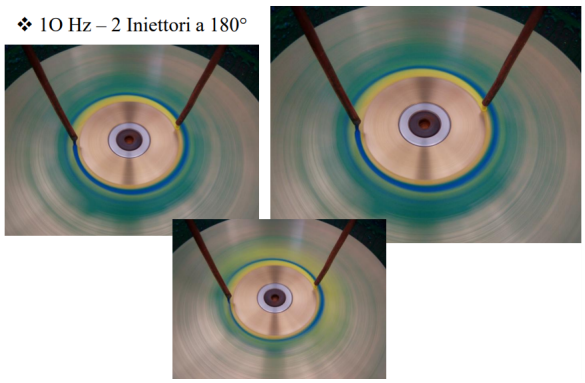


Figure 175: Miscelazione SDR a 10Hz

crescita delle particelle, questo potrebbe essere spiegato dal fatto che in tali zone il film si assottiglia cos`ı tanto che non `e possibile iniettare nelle medesime condizioni il secondo reagente sul film estremamente sottile. La zona rossa, che rispetto alla Figura 174, pu`o essere anche pi`u estesa. si deve garantire un tempo di residenza sul disco tale da essere maggiore al tempo di reazione e man mano che ci si allontana ed il disco diventa pi`u grande anche la zona di bordo risulter`a pi`u spessa. Si osserva in Figura 175 la miscelazione di due colori: il giallo ed il blu, in tale modo si pu`o effettuare una simil CFD sul dispositivo stesso. Si osserva che per le basse velocit`a la miscelazione al centro non `e ottimale: si ha una netta distinzione nei punti di iniezione del blu e giallo, si hanno due correnti liquidi sono parallele tra di loro e si ha una forma spiroidale distinguibile. Si pu`o notare che alla fine i due flussi si miscelano nel verde e si disperdono, ma si ha in sostanza un macromixing, partecipa solo la superficie a contatto con l'altro reagente. Nella condizione di una velocit`a superiore, Figura 176, si osserva una miscelazione migliore, con un verde pi`u intenso. Andando ad aumentare ulteriormente si ha un ancor maggiore incremento

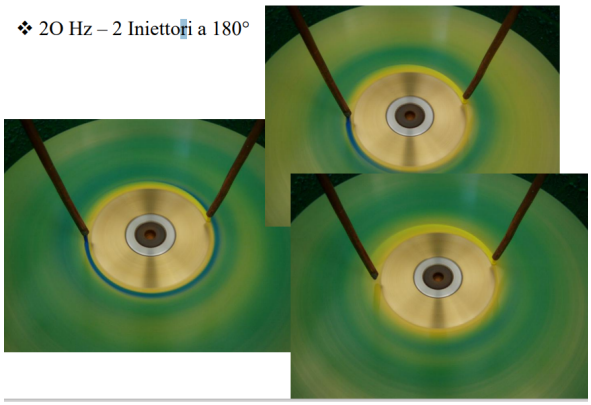


Figure 176: Mixing SDR 20Hz

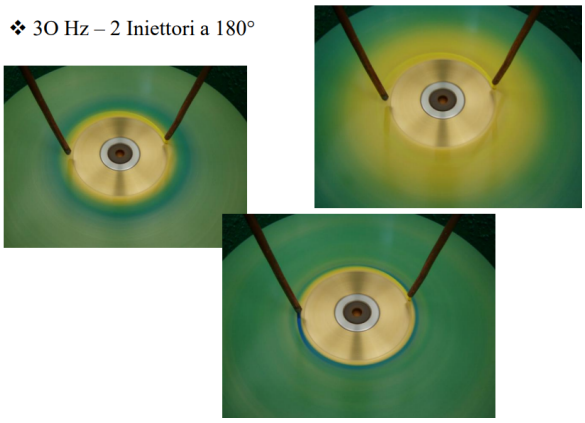


Figure 177: Mixing SDR 30Hz

della miscelazione, Figura 177. Nella Figura 178 si osserva un ulteriore miglioramento della miscelazione con la scomparsa quasi del tutto delle strutture a spirale, e come nelle condizioni precedenti si pu`o osservare il cambiamento nel momento in cui non si immette uno dei due colori e come tale prenda il sopravvento. Nella Figura 179 si pu`o osservare come alle velocit`a che si hanno il blu subito dopo l'immissione vira verso il verde. Si `e poi andato a vedere come variava la situazione andando a cambiare la posizione degli iniettori tra di loro, nel caso in Figura 180 gli iniettori sono stati posizionati a 30° tra di loro. Si osserva che l'ottenimento del verde lo si ha dopo quasi mezzo giro a delle velocit`a non molto elevate e ci`o pu`o dar luogo a delle miscelazioni pi`u efficaci in tempi pi`u brevi. Spesso nella progettazione degli impianti ci si lasciano dei margini operativi come delle rotazioni di 40Hz o un posizionamento degli iniettori non al massimo ottimali per avere modo di controllare meglio il sistema. Il controllo `e relativo al range finale della dimensione delle particelle. Infatti, molte applicazioni non richiedono delle dimensioni delle particelle molto ridotte. Si osserva in Figura 181 la produzione della titania con la tecnica SDR. In Figura 182 abbiamo i diversi modi di produrre la titania sia con il BSTR e SDR. Si sono ottenute delle distribuzioni riportate nel grafico in Figura 183, e si nota come a velocit`a maggiori

❖ 4O Hz – 2 Iniettori a 180°

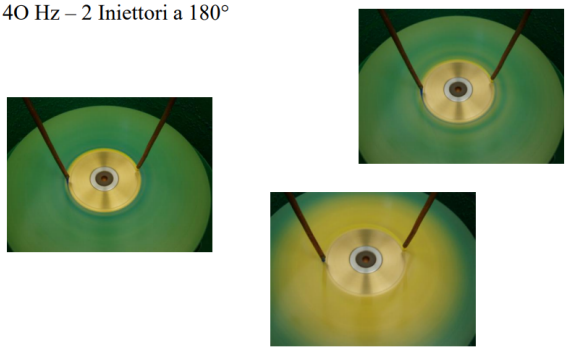


Figure 178: Mixing SDR 40Hz

❖ 5O Hz – 2 Iniettori a 180°

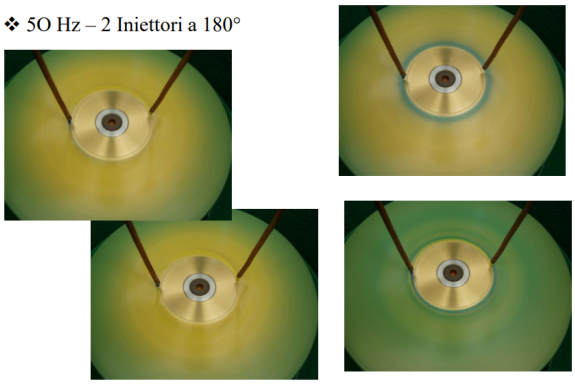


Figure 179: Mixing SDR 50Hz

❖ 1O Hz – 2 Iniettori a 30°

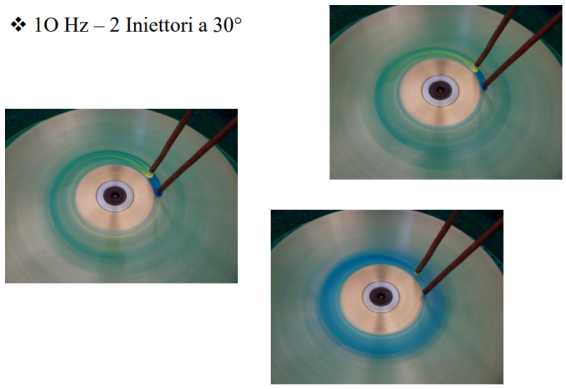


Figure 180: Mixing SDR 10Hz a 30°

TiO2

Hz	10	20	30	40	50
Giri al minuto del disco	288	576	864	1152	1440

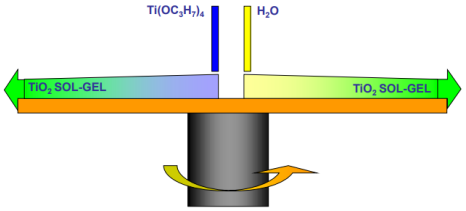


Figure 181: Produzione della TiO_2

	Tipo reattore	Acido e quantità	Condizioni operative di dispersione	Post-trattamenti dopo 24h di dispersione
I	SDR 10Hz	HNO_3 0.1M	25°C, senza agitazione	essiccato a
II	SDR 30Hz	HNO_3 0.1M	25°C, senza agitazione	essiccato a
III	SDR 50Hz	HNO_3 0.1M	25°C, senza agitazione	essiccato a
IV	SDR 30Hz	HNO_3 0.1M	25°C, senza agitazione	liofilizzato
V	SDR 30Hz	HNO_3 0.1M	25°C, con agitazione	liofilizzato
VI	SDR 30Hz	HNO_3 0.1M	80°C, senza agitazione	liofilizzato
VII	BSTR 1440rpm	HNO_3 0.1M	25°C, senza agitazione	essiccato a
VIII	BSTR 1440rpm	HCl 0.1M	25°C, senza agitazione	essiccato a
IX	BSTR 1440rpm	-	25°C, senza agitazione	essiccato a
X	BSTR 1440rpm	HNO_3 0.1M	25°C, senza agitazione	essiccato a , poi calcinato a per 6h
XI	BSTR 1440rpm	HCl 0.1M	25°C, senza agitazione	essiccato a , poi calcinato a per 6h
XII	BSTR 1440rpm	-	25°C, senza agitazione	essiccato a , poi calcinato a per 6h

Figure 182: Diversi modi di produrre la titania

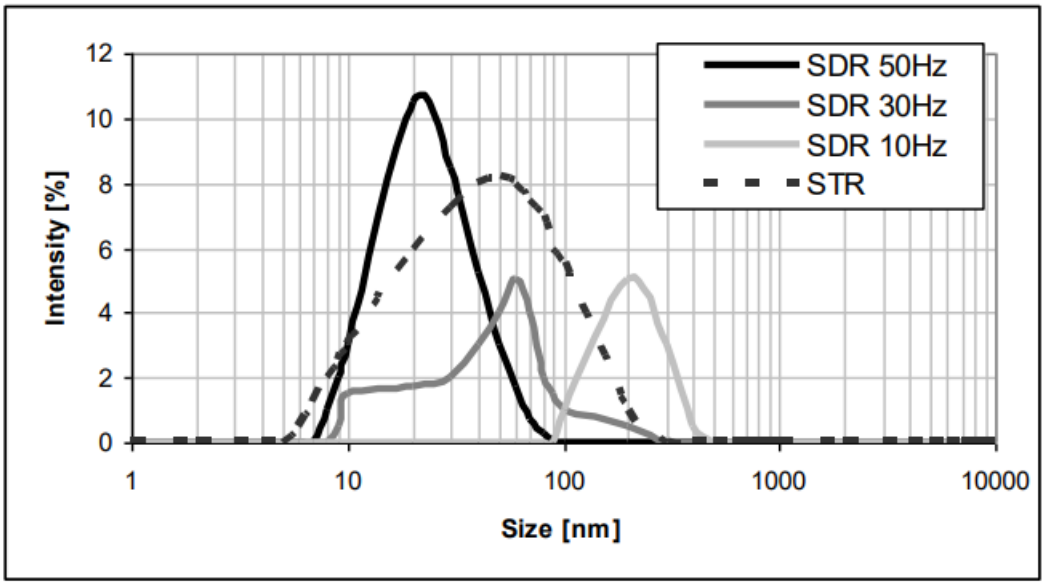


Figure 183: Distribuzione delle particelle prodotte con l'SDR a diverse velocità di rotazione

si riduce la size modale. Per andare a verificare la reale presenza della titania nei campioni si è eseguita l'XRD, che misura l'angolo di diffrazione in modo da studiarne la struttura cristallina. Per osservare la struttura si sono effettuate delle analisi con le immagini al microscopio elettronico TEM, Figura 185. Dalle immagini al TEM è possibile andare ad osservare la presenza degli agglomerati, indice delle interazioni che ci sono tra loro. E' possibile andare ad effettuare delle osservazioni simili per l'analisi del campione in Figura 186. I campioni osservabili al SEM, Figura 187, permettono di andare ad osservare meglio la forma delle particelle e quindi quella del loro abito cristallino.

Sopra il disco rotante si mette un secondo disco in plexiglas che permette di andare a decidere dove posizionare gli iniettori, Figura 188. Si hanno le schiere che vengono dette A e B, la A è posizionata a 2cm dal centro, mentre la B è posizionata a 2,5cm dal centro, si ha inoltre una simmetria radiale e pertanto non si ha alcuna direzione preferenziale di un raggio della matrice rispetto ad altri. Si è cercato di andare ad aumentare il numero di iniezioni. Se si hanno due iniettori, uno dei due ad esempio al centro, ciò che succede e che nell'iniettare la spirale di questo sarà intersecato una volta sola dall'altro reagente, pertanto si è pensato di andare a realizzare una linea di intercettazione, che ad anello iniettano l'altro reagente in tutte le direzioni. Si può con questa tecnica andare a valutare poi l'output del sistema per quanto riguarda le dimensioni delle particelle prodotte, Figura 190. Successivamente le particelle sono state disperse con l'aggiunta dell'acido nitrico, HNO_3, e si riesce a disperderle con una dispersione elettrostatica in quanto in soluzione si ottengono H^+, NO_3^- che vanno a cambiare lo Zeta potenziale. Si osserva che aggiungere una quantità di 0,2M è più efficiente che 0,5M, infatti nell'ultimo caso (0,5M) si realizza un triplo strato elettrico e

❖ FASE CRISTALLINA

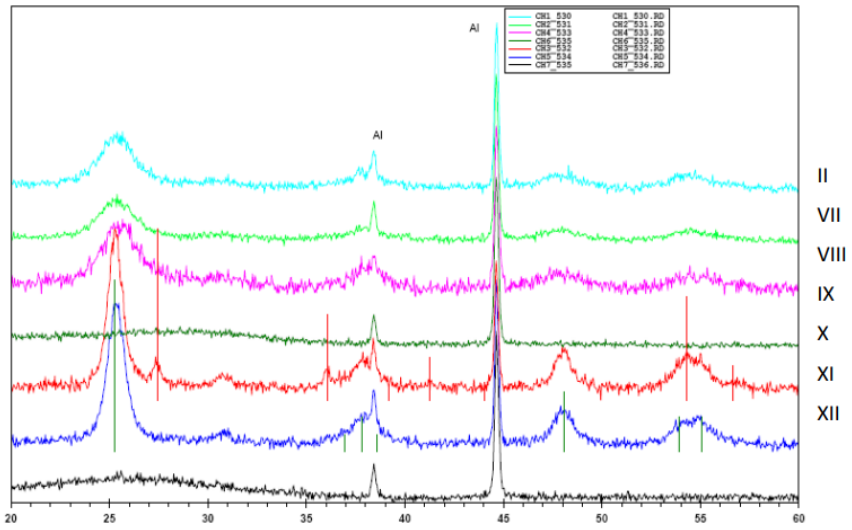


Figure 184: XRD dei campioni

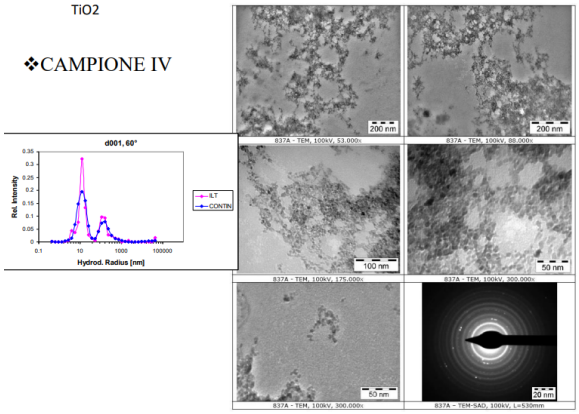


Figure 185: Immagini al TEM dei campioni

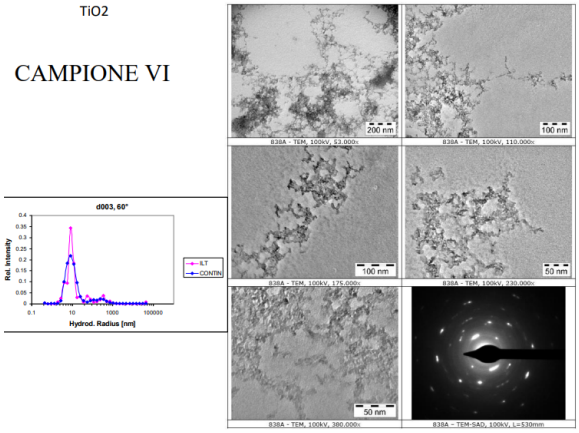


Figure 186: Immagini TEM della titania

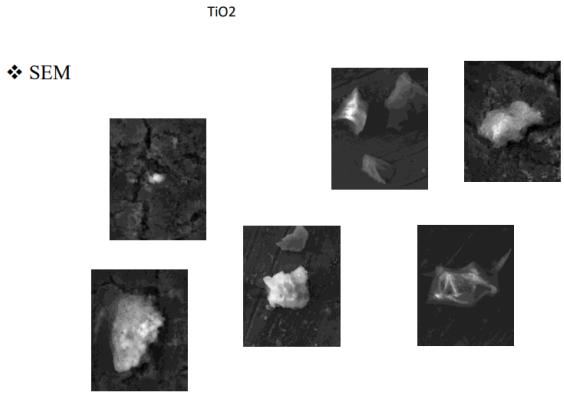


Figure 187: Immagini SEM della titania

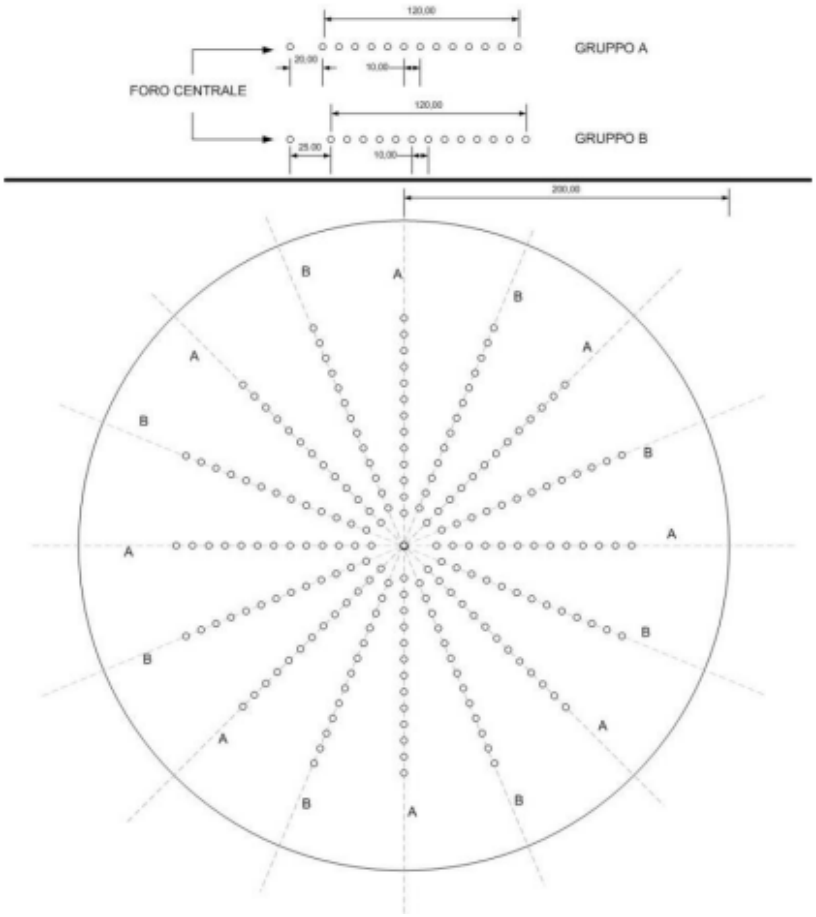


Figure 188: Disco distributore

Peso scaling e percentuali

	RAGGIO	PESO (g)	PERCENTUALE (su 60 ml di TTIP)
2 INIEZIONI	3 cm	10.9652	67.32 %
	6.5 cm	11.421	70.12 %
	10.5 cm	10.3042	63.27 %
	14 cm	10.2977	63.16 %

	RAGGIO	PESO (g)	PERCENTUALE (su 100 ml di TTIP)
4 INIEZIONI	3 cm	6.524	24.03 %
	6.5 cm	8.491	31.28 %
	10.5 cm	9.926	36.57 %
	14 cm	17.3966	64.09 %

	RAGGIO	PESO (g)	PERCENTUALE (su 100 ml di TTIP)
8 INIEZIONI	3 cm	8.9513	32.98 %
	6.5 cm	11.3696	41.89 %
	10.5 cm	14.0407	51.73 %
	14 cm	15.5642	57.34 %

Figure 189: Numero di iniezioni

❖ Disco distributore

CAMPIONE : 2 INIEZIONI, R = 10.5 cm

RUN	DIAMETRO (nm)
run 1	26.0
run 2	25.5
run 3	24.7
run 4	24.5

CAMPIONE : 2 INIEZIONI, R = 14 cm, evaporato

RUN	DIAMETRO (nm)
run 1	29.9
run 2	30.4
run 3	29.0
run 4	28.4

CAMPIONE : 4 INIEZIONI, R = 3 cm, evaporato

RUN	DIAMETRO (nm)
run 1	25.0
run 2	24.7
run 3	24.7
run 4	23.8

CAMPIONE : 8 INIEZIONI, R = 3 cm 1 campione

RUN	DIAMETRO (nm)
run 1	31.9
run 2	29.8
run 3	29.2
run 4	30.2

CAMPIONE : 4 INIEZIONI, R = 10.5 cm

RUN	DIAMETRO (nm)
run 1	49.3
run 2	39.8
run 3	35.3
run 4	34.3

Figure 190: Dimensioni delle particelle al variare del numero di iniezioni

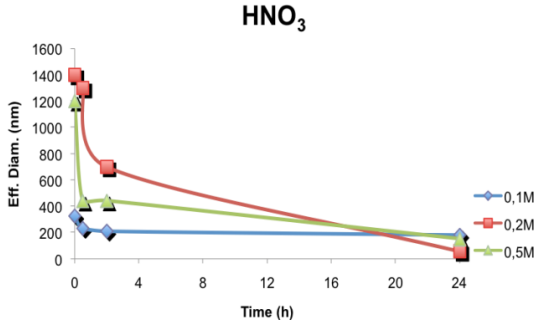


Figure 191: Dispersione in HNO_3

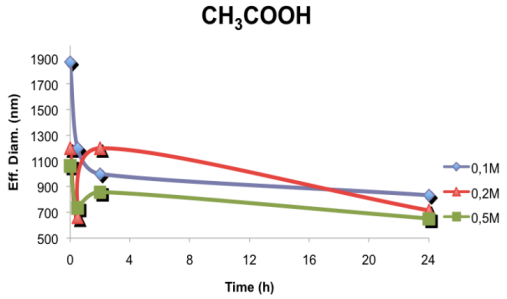


Figure 192: Uso dell'acido acetico CH_3COOH per la dispersione

quindi non si la l'antiagglomerazione. L'uso dell'acido acetico è stato fatto in quanto lo scopo era usare la titania nei cosmetici e quindi serviva un reagente più delicato.

Oss: Nel realizzare il colorante caramello si adopera per la dispersione l'acido solforico, questo ha la caratteristica che quando viene portato in soluzione in acqua genera grandi quantit`a di calore, questa aggiunta serve per dare il colore e in seguito alla realizzazione del colorante si avr`a una certa quantit`a di solfati che sono rimasti intrappolati.

Suddividere la corrente totale del reagente B che si immette su A su più punti di iniezione significa che ogni punto di iniezione inietta una portata inferiore di reagente B. Se totalizzo tutto il reagente A in un solo iniettore ho che tutte le moli di atomi vanno a finire in un soluto, se suddivido in due avrò mezza portata da ciascun lato e così via. La suddivisione dei punti di iniezione significa che varia il rapporto tra il numero di moli di ciò che si ha sotto e ciò che si ha sopra, quindi cambia il rapporto di reazione. Per avere la stechiometria si dovrebbe avere $R = 1,67$, ma si osserva che effettuando più iniezioni si hanno dei rapporti che vanno da 0,5 a 2, si osserva inoltre che all'aumentare del rapporto tra i reagenti aumenta la dimensione delle particelle. Quindi l'aggiunta "goccia a goccia" sullo SDR può essere una buona strategia, si ha come contro però il fatto che si ha una minor produzione delle particelle. Possiamo osservare questo comportamento per HAP: idrossiapatite, nelle Figure 193, 194, 195.

HAP

R	Appar.	Dimensione (nm)		Z- Pot. (mV)
		Minima	Picco	
0.5	beaker	438	542	-22.6
	SDR	228.4	228.4	-12.8
1	beaker	573	573	-23.7
	SDR	324	406	-18.2
1.11	beaker	804	922	-24.8
	SDR	502	589	-22.3
1.67	beaker	1088	1102	19.8
	SDR	939	939	-9.2
2	beaker	1366	1366	26.3
	SDR	1024	1031	19.7

Tab. V.1: Confronto tra i valori di dimensioni e di Z-potenziale di particelle prodotte in BSTR e SDR a parità di R.

Figure 193: Variazione delle dimensioni delle particelle in relazione alla variazione dei rapporti tra i reagenti

HAP

R	pH	Dimensione (nm)		Z- Pot. (mV)
		Minima	Picco	
0.5	10	228.4	228.4	-12.8
	13	934.7	1087.6	-25.5
1.66	10	939	939	-9.2
	13	331.6	422.6	-22.5
2.67	10	1164.8	1731	15.8
	13	1454.6	1661.4	27

Tab. V.2: Confronto fra i valori di dimensioni e di Z-potenziale di particelle prodotte in reattore SDR a pH=10 e pH=13 a parità di R. Analizzando i dati è possibile osservare come i campioni prodotti a pH=13 siano, in confronto con quelli prodotti a pH=10, di dimensioni maggiori nel primo caso, di dimensioni minori nel secondo e di dimensioni simili nel terzo caso. Tale variabilità nei risultati ha consigliato di non procedere con la produzione a pH=13.

Figure 194: Variazione delle dimensioni delle particelle in relazione alla variazione dei rapporti tra i reagenti e al pH

HAP

R	Trattamento	Dimensione (nm)		Z- Pot. (mV)
		Minima	Picco	
0.5	/	228.4	228.4	-12.8
	Ridisp.	164.5	164.5	-14.9
1.67	/	939	939	-9.2
	Ridisp.	690	739	-22.5
2.67	/	1164.8	1731	15.8
	Ridisp.	555.4	657.2	6.3
3.33	/	1491.3	1700	15.4
	Ridisp.	201.6	266.8	8

Tab. V.3 confronto tra valori di Z-potenziale e dimensioni delle particelle prima e dopo il trattamento di ridispersione.

Figure 195: Confronto dei Zeta potenziali a seconda delle dimensioni e condizioni di pre e post dispersione

Nel caso dell'idrossiapatite il pH è un valore molto importante in quanto essa è stabile fino ad un $pH = 10$, per valori di pH superiori a 10 si hanno delle particelle più grandi tranne che nel caso del rapporto 1,66 dove questa tendenza è inversa in quanto con un pH di 13 si ottengono particelle di dimensioni minime. Si sono analizzati anche i casi di ridispersione della HAP, si può fare sia con gli ultrasuoni che con dei tensioattivi, andando a ridurre le dimensioni delle particelle anche di 160nm e più. Nella Figura 196 si osserva come la struttura della HAP presenti una struttura porosa, ciò è richiesto per andare a ricostituire al suo interno tutte le strutture biologiche.

3.5 Dispersione delle nanoparticelle

Abbiamo come obiettivo:

- precipitazione di titania nanometrica mediante SDR
- dispersione del prodotto.

In seguito alla reazione di formazione di titania ha inizio un equilibrio di agglomerazione, questa non è una reazione chimica di per se, ma è un equilibrio che coinvolge l'energia chimica della titania che agglomerandosi riesce ad abbassare ulteriormente il proprio potenziale chimico. Le reazioni che si hanno in gioco sono:

- idrolisi:

$$Ti(CO_3H_7)_4 + 4H_2O \longrightarrow Ti(OH)_4 + 4C_3H_7OH \tag{135}$$

HAP

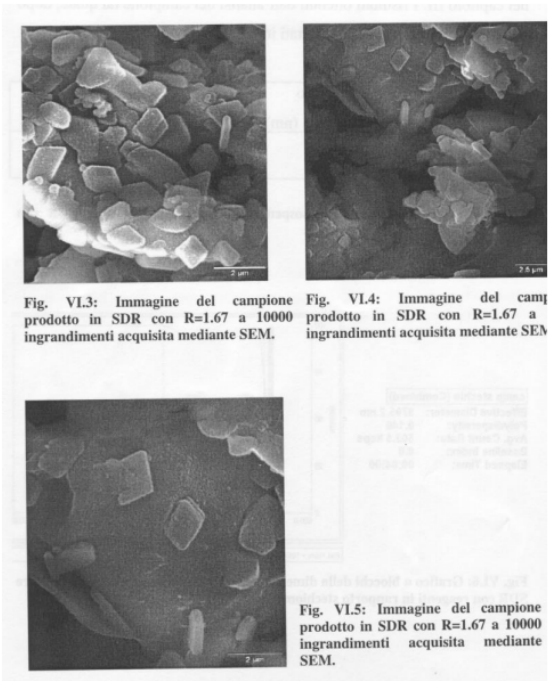


Figure 196: Immagini al SEM della HAP

- policondensazione:

$$Ti(OH)_4 \longrightarrow TiO_2 \downarrow +2H_2O \tag{136}$$

- agglomerazione:

$$TiO_2(nano) \longleftrightarrow TiO_2(particelle - agglomerate) \tag{137}$$

In Figura 197 si ha un tipico output della PSD di un nanosizer. Osservando il grafico sembra che si abbia un continuo aumento delle dimensioni delle particelle, analizzando meglio si comprende come i picchi siano un multiplo della dimensione fondamentale che si ha all'inizio. Le particelle pi`u grandi appaiono quindi con dei picchi pi`u intensi (la PSD misura l'intensit`a dei picchi), infatti se si considera il numero delle particelle le nano sono molto pi`u numerose mentre andando ad osservare i picchi sono le particelle pi`u grandi che li hanno pi`u intensi. La deagglomerazione fino alle particelle costituenti `e sempre possibile, ci`o che cambia ed assume importanza `e l'energia che si deve fornire per deagglomerarle. Non esiste uno standard per deagglomerare delle particelle e pertanto ciascun produttore di particelle dichiara, se `e onesto, come si sono deagglomerate le particelle e a che dimensione si `e giunti. Il processo della degglomerazione ha importanza in quanto in tale maniera si riesce a dire qual `e la PSD che si ha. Per evitare l'agglomerazione `e possibile aggiungere quantit`a di tensioattivi tali da impedire una qualsiasi agglomerazione del prodotto. Un altro modo pu`o essere

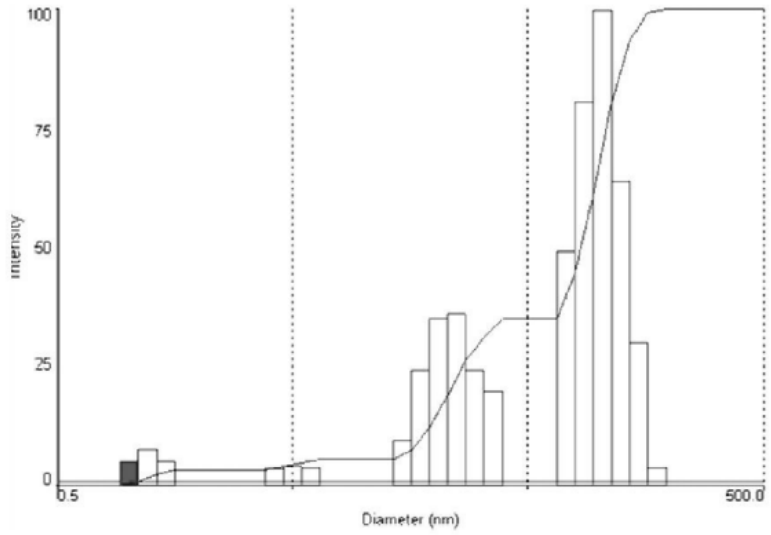


Figure 197: PSD multimodale

quello degli ultrasuoni, o ultrasuoni con una parte di tensioattivo. L'aggiunta di acidi pu`o essere il terzo metodo utilizzato per operare la deagglomerazione, in tale situazione gli acidi dopo aver deaggomerato riescono a mantenere la deagglomerazione stabile in quanto hanno cambiato il valore dello Z-potenziale della soluzione. Un esempio della deagglomerazione con gli acidi `e quella che `e riportata in Figura 198, qui si ha una soluzione che `e stata stoccata in un recipiente agitato per 24h con un'aggiunta di acido nitrico. Nella Figura 198 possiamo osservare come varia la stabilizzazione al variare della quantit`a di acido aggiunto. I problemi legati all'aggiunta di soluzioni acide sono:

- il costo dell'acido
- il tempo per cui si deve mantenere in agitazione la soluzione
- la presenza stessa dell'acido nel prodotto, in alcuni casi ciò può comportare problemi nel suo uso. Nel caso dei cosmetici ad esempio ciò può comportare il dover impostare tutto il processo di produzione in ambiente acido con la neutralizzazione solo alla fine del processo, in quanto se neutralizzo all'inizio rischio che le particelle si agglomerino di nuovo.

In Figura 199 si pu`o osservare che la dimensione delle particelle `e nano con tempi che sono piuttosto brevi. Fino a valori di concentrazione di 0, 6 si ha un notevole miglioramento della riduzione delle dimensioni, per valori superiori (nel grafico non `e mostrato) si ottiene un andamento opposto. Le deagglomerazioni dai 0, 3 fino a 0, 6 che si ottengono arrivano anche a 10 nm. A seconda della disponibilit`a di tempo e costi

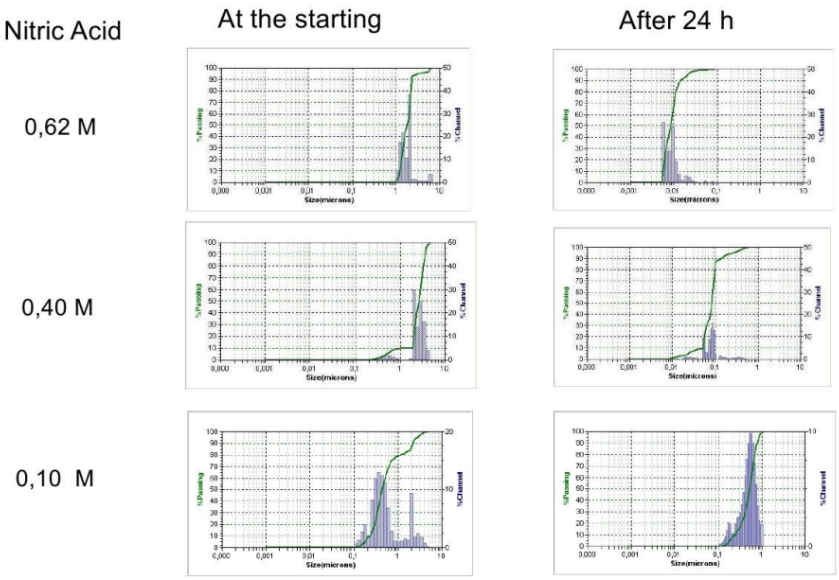


Figure 198: PSD ottenuta con aggiunta di acido nitrico

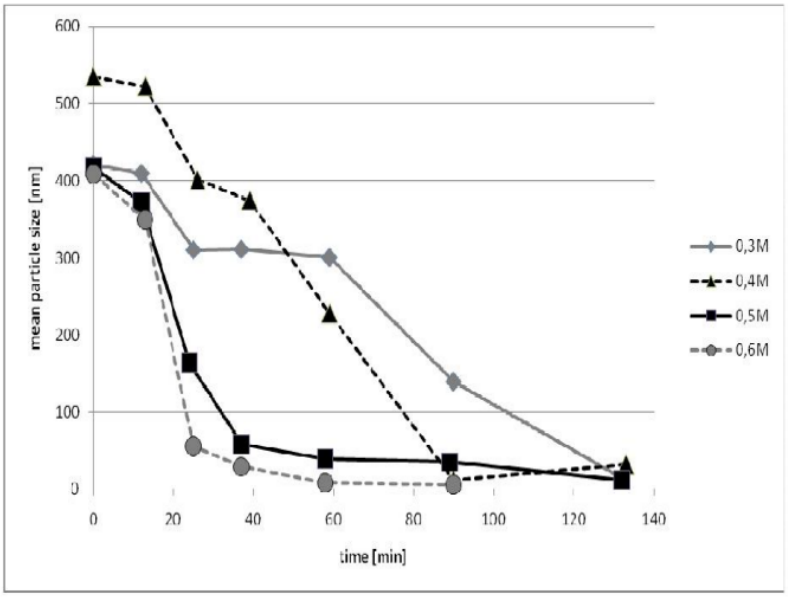


Figure 199: Variazione delle dimensioni delle particelle al variare della concentrazione dell'acido

si possono adoperare valori di concentrazione compresi tra 0, 3 e 0, 6, per valori minori sono necessari tempi superiori.

E' possibile quindi effettuare un bilancio della popolazione degli agglomerati

Un agglomerato, qui chiamato i-mer, `e formato da un numero i di particelle uguali. in generale un agglomerato pi`u grande potr`a formarsi per l'unione di due agglomerati pi`u piccoli, i e j, attraverso il seguente processo di formazione reversibile:

$$i - mer + j - mer \longrightarrow (i + j) - mer \tag{138}$$

Si considera quindi la classe $(i + j) - mer$ come un costrutto costituito da i particelle agglomerate più j particelle agglomerate, dispersione dell'agglomerato *(i+j)-mer* darà luogo a due agglomerati più piccoli che diano di nuovo i due agglomerati i e j, questa è un'ipotesi infatti nulla dice che i deagglomerati devono essere pari ai due agglomerati di partenza, le due forme iniziali. C'è da dire che però è vero che c'è una certa tendenza quando si ha la separazione le particelle tendono a riformare gli agglomerati che erano di partenza. La dispersione dell'agglomerato i+j darà due agglomerati più piccoli, i e j, con una velocità relativa alla loro presenza in numero e pari a:

$$v_{red,j,i} = b_{i,j} x N_{i+j} \tag{139}$$

Dove v può essere pensato come la velocità di "moria" di *i+j*.

Il bilancio di popolazione può essere espresso come:

$$\frac{dN_i}{dt} = -\frac{1}{2} N_i \sum_{j=1}^{i-1} (1 + \delta_{j,i-j}) b_{j,i-j} + \sum_{j=1}^{i_{max}-i} (1 + \delta_{i,j}) b_{i,j} N_{i+j} \tag{140}$$

Usando il simbolo di Konecher:

$$\delta_{i,j} = 0 \ se \ i \neq j \tag{141}$$

$$\delta_{i,j} = 1 \ per \ i = j \tag{142}$$

Nell'equazione del bilancio si ha un termine negativo, di scissione, ed un termine positivo che porta in classe *i+j* tutte quelle particelle che possono come risultato *i+j*.

Il coefficiente b è proporzionale al volume degli agglomerati i+j, e se il fattore di forma è costante, si può esprimere come:

$$V_{i+j} = k_v d_{i+j}^3 \tag{143}$$

Dove k_v è il fattore di forma e d è il diametro. E quindi:

$$b_{i,j} = b_D d_{i+j}^3 \tag{144}$$

Si osserva in Figura 200 come, anche se, si ha una deviazione dai dati sperimentali il modello riesce comunque a prevedere gli andamenti ed i tempi, fattore che può essere utile ed interessante da osservare.

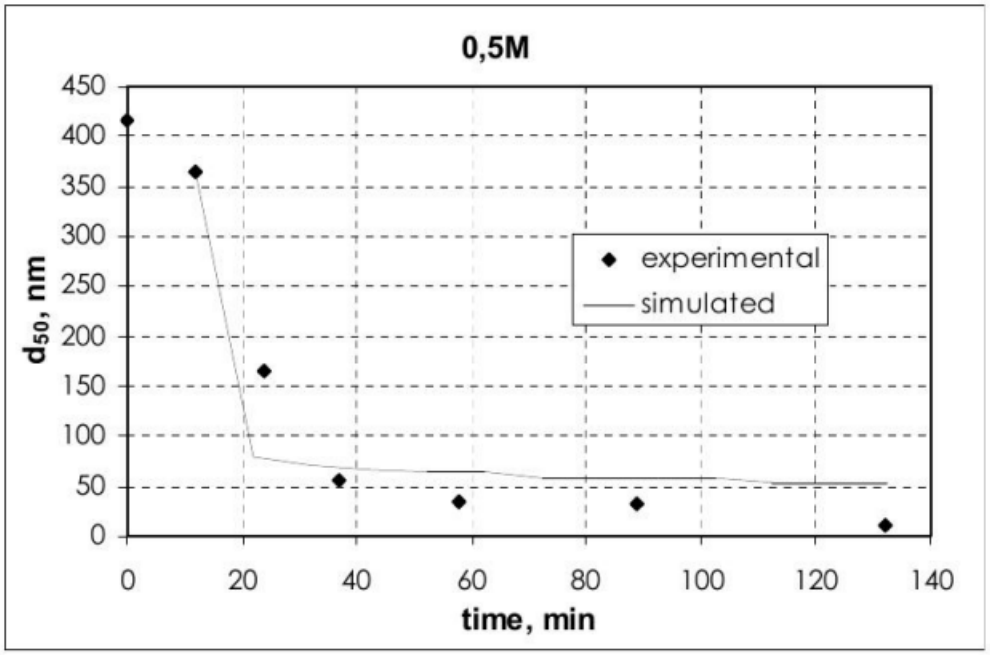


Figure 200: Andamento della dimensione nel tempo

3. 6 Tecnologie per la sintesi delle nanoparticelle in fase gassosa

La sintesi in fase gas `e un metodo di sintesi che trova largo impiego se si mira a produrre delle particelle monodisperse, l'elemento critico del processo `e guidare il flusso e la raccolta delle particelle dopo la loro formazione. La sintesi in fase gassosa offre facilit`a di controllo dei parametri del processo quali la composizione del gas, la pressione, la temperatura ed i flussi gassosi. In questa categoria di processi le fonti di energia sono molto varie, esse vanno da forni a resistenza, laser, plasma sino ai fasci elettronici. Le nanoparticelle possono essere prodotte in fase gas o per trasformazione di stato del vapore prodotto, o per deposizione di un prodotto solido ottenuto per effetto di una reazione in fase vapore. La prima tecnica richiede la vaporizzazione del materiale. Nel caso di materiali ceramici questa tecnica `e poco utilizzata per la loro bassa tensione di vapore. Le tecniche di produzione di nanoparticelle solide per reazione chimica di un vapore sono le pi`u diffuse. Il vapore di partenza costituisce il materiale promotore. I vantaggi della sintesi in fase gas sono: versatilit`a, velocit`a del processo, facilit`a di ottenere prodotti ad elevata purezza ed elevata specificit`a dei prodotti ottenuti. Gli svantaggi sono invece rappresentati da: alti costi di produzione, basse rese, difficolt`a di scale-up e la possibilit`a di reazioni indesiderate con la sorgente di calore. Il metodo di produzione di nanoparticelle da fase gas `e anche detto " Aerosol process". Ci sono due diverse strategie:

- gas to particle conversion
- liquid to solid particle conversion.

Il primo metodo consiste nel raffreddamento di un vapore sovrasaturo attraverso un metodi fisico che consiste nella condensazione di un vapore (Physical Vapor Deposition – PVD), o attraverso una trasformazione chimica del vapore prodotto, tramite decomposizione o reazione (Chemical Vapor Deposition – CVD). La PVD prevede che il vapore, formatosi per l'evaporazione di un solido o di un liquido precursore, venga raffreddato dando luogo alla formazione di particelle solide per la nucleazione. Nella CVD il vapore che evapora dalla soluzione precursore si decompone termicamente o reagisce con un altro gas precursore o l'atmosfera gassosa.

I vantaggi delle due tecnologie sono quelli relativi alle piccole dimensioni ottenibili delle nanoparticelle, lo stretto intervallo granulometrico e l'elevata purezza, di contro abbiamo che si producono dei agglomerati molto persistenti che impediscono di ottenere un'alta qualità del materiale prodotto, inoltre risulta difficile produrre dei multi-componenti.

Le apparecchiature che si possono adoperare sono molto varie basate principalmente sull'uso di una fiamma, forno, laser o plasma.

3.6.1 PVD

La famiglia di tecniche PVD prevede la condensazione di un gas o vapore fino all'ottenimento di un particolare solido. Nella gran parte dei casi l'energia necessaria a sviluppare il vapore viene fornita da una resistenza elettrica ma in molti casi si pu`o ricorrere anche al laser, arco elettrico, EB, plasma. A seconda di diversi parametri possiamo avere una vasta gamma di tecniche che si basano sul principio delle evaporazione fisica, pi`u in particolare possiamo distinguere diversi metodi di condensazione dei vapori oltre che le diverse sorgenti di energia. I vantaggi di questa tecnica sono:

- particelle ultrafini, in presenza di gas inerte,
- pulizia della superficie delle particelle,
- applicabilità della tecnica ai metalli, leghe e semiconduttori,
- flessibilità nel controllo della cristallinità.

Per quanto riguarda le tecniche si ha:

- Evaporazione del materiale di partenza in una camera in cui sia stato fatto il vuoto e vi sia un gas inerte. Le particelle condensano su una parete fredda.
- Condensazione del materiale vaporizzato in una camera, con il vuoto, su una sostanza fredda, invece che sulla parete fredda (metodo della matrice isolata).
- Il vapore di un organico è miscelato con una corrente di gas inerte che trasporta le particelle (semi), la corrente mista viene poi inviata in un contenitore mantenuto

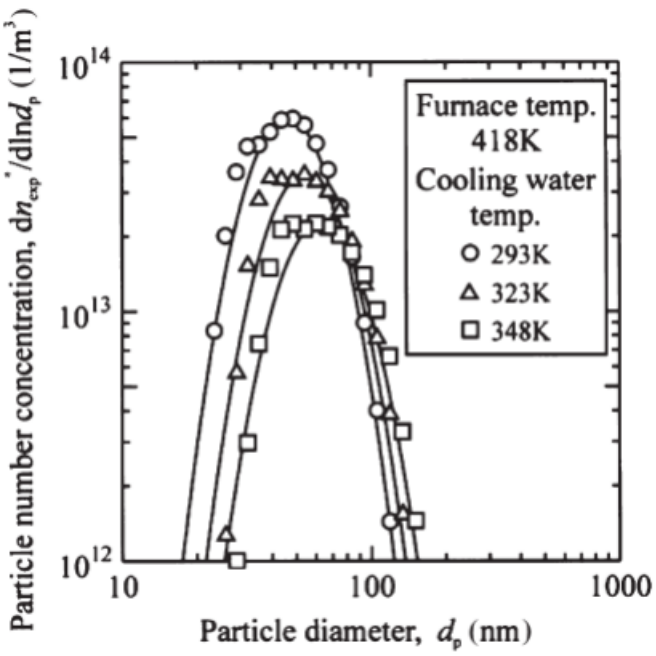


Figure 201: Particelle DOS prodotte con la tecnica dell'evaporazione-raffreddamento

freddo grazie ad una camicia ad azoto liquido, dove avviene la nucleazione eterogenea.

- La corrente gassosa che trasporta semi trascina il vapore a cui è stata miscelata in una trappola in cui si trova una soluzione di organico, quale l'etanolo, preraffreddata tra -30 e -140 °C, in funzione del tipo di organico.

E' possibile controllare la dimensione delle particelle prodotte mediante il processo di evaporazione e condensazione mediante la temperatura di raffreddamento, possiamo vedere nella Figura 201 un esempio relativo alle particelle DOS prodotte in tale modo. Come citato prima anche la presenza di germi di semina pu`o influenzare la dimensione delle particelle. La concentrazione di semi determina il rapporto tra il numero di particelle prodotte per nucleazione omogenea e quelle per nucleazione eterogenea. Quando il numero di semi `e basso prevale la nucleazione omogenea, quando `e alto non vi `e quasi nucleazione omogenea, nelle condizioni medie si ha sia la nucleazione omogenea che quella eterogenea. Come esempio di questo tipo di tecnica abbiamo in Figura 202 l'andamento del numero totale delle particelle per concentrazione rispetto alla concentrazione del numero di particelle germi. Il processo di formazione delle nanoparticelle per via PVD si basa su tre principali punti:

- Evaporazione: con una sorgente si fa evaporare il target,
- Trasporto: il materiale evaporato viene trasportato verso il substrato,

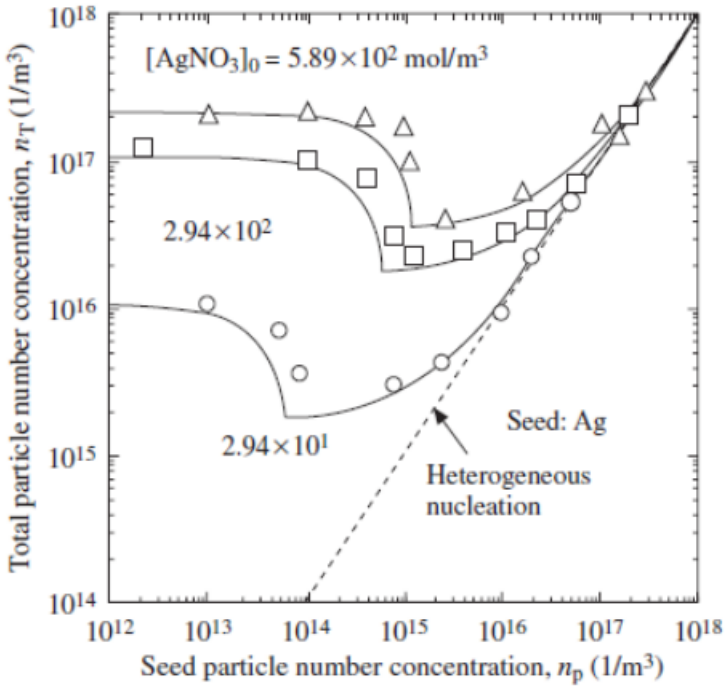


Figure 202: Andamento della concentrazione delle particelle totali al variare della concentrazione delle particelle germi

- Condensazione: il materiale depositatosi nuclea e cresce secondo i meccanismi osservati precedentemente.

Si possono avere diverse sorgenti che provochino l'evaporazione del target:

- Evaporazione diretta: si effettua il riscaldamento del target, solitamente con una resistenza, che evapora quando si raggiungono le condizioni tali da permetterlo,
- Arco elettrico: si effettua il riscaldamento del target per scarica elettrica di un arco elettrico che riesce a concentrare localmente grandi quantità di calore.
- Laser: l'energia necessaria per far evaporare il target viene fornita da un laser, ha il problema di non poter essere adoperato su materiali che è trasparenti a quella lunghezza d'onda oppure che la riflettono.
- BE: si surriscaldare il materiale adoperando un fascio elettronico che permette di scaldare localmente i materiali da evaporare.
- Plasma: si operare sul target con un plasma che bombardando la superficie del target ne causa l'evaporazione. Per aumentare l'efficienza del processo `e possibile adoperare un Magnetron che va a concentrare, attraverso l'uso di un campo magnetico, il plasma nella zona prossima al target e non all'interno di tutta la camera.

Le prime quattro tecniche fanno parte delle tecniche PVD per evaporazione mentre quella relativa al plasma fa parte delle tecniche dette di sputtering.

Evaporazione in vuoto L'evaporazione in vuoto nella sua forma pi`u semplice consiste nella presenza in camera di un crogiolo, riscaldato per effetto Joule da una resistenza mentre in alcuni casi per questioni di temperature richieste pi`u elevate si adopera un'induttanza, dove viene posizionato il target da evaporare e poi dei supporti per i substrati da rivestire. Questa tecnica `e detta anche line of sight in quanto si riveste ci`o che si vede, per migliorare ed uniformare il coating dopo aver effettuato il vuoto si introdurre un gas inerte, tipicamente Ar, in modo tale da avere degli urti che causino la variazione nella direzione delle particelle di target da depositare. L'uso di un inerte `e richiesto dal fatto che differentemente nel vuoto le particelle proseguirebbero nella direzione in cui sono state emesse, "dritto" lungo la direzione, pertanto una deviazione dalla direzione iniziale causa un differente cammino ottico e direzione, in tale modo sacrificando un po' di efficienza si riesce a guadagnare in uniformit`a del rivestimento e nel raggiungimento di pi`u zone. Come materiale per le resistenze tipicamente si adopera il tungsteno o molibdeno, mentre per il crogiolo a seconda del target e della sua temperatura di evaporazione si adopereranno materiali differenti in modo che resistano alle alte temperature senza mandare in evaporazione i loro atomi/molecole.

EB: electron beam Nel caso dell'EB si adopera un cannone elettronico uguale a quello del SEM con l'unica differenza di poter utilizzare delle tensioni superiori che portano a dei fasci pi`u energetici. Il fascio energetico incidendo sul target con gli elettroni ne causa un'evaporazione, per il grande apporto energetico fornitogli.

3.6.2 CVD

Questa tecnica prevede la reazione tra due o pi`u composti in fase gassosa che successivamente si depositano sul substrato da rivestire. E' una tecnica adoperata molto spesso per i ceramici in quanto una loro evaporazione PVD è onerosa, oppure la si adopera per depositare composti di cui il target non esiste oppure è molto costoso. Con questa tecnica `e possibile operare sulla chimica dei prodotti ottenibili andando a regolare le condizioni atmosferiche in camera. Il trasporto dei precursori solitamente avviene con l'uso di gas come: ossigeno, argon, azoto, idrogeno, questi a seguito della reazione vengono portati via dal sistema. Questa tecnica presenta pi`u frequentemente i fenomeni di nucleazione eterogenea piuttosto che di quella omogenea.

Le reazioni tipiche che avvengono sono:

- adsorbimento
- ossidoriduzione
- pirolisi
- formazione di composti.

Quando si utilizza un forno per il processo CVD il materiale di partenza è spesso un cloruro metallico. La reazione che conduce alla formazione del materiale ceramico è un'ossidazione da del precursore in presenza di ossigeno:

$$SiCl_4 + O_2 \Longrightarrow SiO_2 + 2Cl_2 \tag{145}$$

Più in generale i precursori utilizzati in questo tipo di processo sono tipicamente dei metallorganici, composti che contengono almeno un legame metallo-carbonio, dove il termine "metallo" è l'accezione più ampia comprendente anche i metalli alcalini e alcalino terrosi, i metalloidi e i metalli propriamente detti. Questi composti sono fortemente reattivi e possono dare reazioni di:

- Ossidazione: sono dei forti riducenti che tendono a reagire fortemente con materiali ossidanti.
- Attacco nucleofilo: sono particolarmente reattivi verso, ad esempio, l'addizione nucleofila ad un -(C=O)-
- Deprotonazione (eliminazione di idrogeno): gli organometalli termicamente più instabili, come quelli degli elementi pesanti del gruppo p, dopo riscaldamento subiscono una reazione di decomposizione con spostamento di un idrogeno in posizione β che passa al metallo.

I reattori CVD possono essere a parete calda o a parete fredda. I reattori a parete calda presentano lo svantaggio di avere la deposizione anche sulle pareti del reattore cosa che comporta non solo una diminuzione del rateo di deposizione, ma anche un maggior quantitativo di materiale da adoperare per il dato coating, così come uno sporcamento del reattore che deve essere pulito onde evitare contaminazioni. Il reattore a parete fredda presenta il portacampione che viene tenuto a temperatura e non tutto il sistema che comporta minori probabilità di deposizione sulle pareti e quindi una maggiore efficienza, come contro abbiamo i gradienti termici che si formano e che vanno a comportare una crescita non uniforme del coating.

Come nel caso della PVD anche la CVD è una classe di diverse tecniche di produzione e deposizione di particelle che si differenziano per: presenza del plasma, presenza o assenza del vuoto, fonti di energia adoperate.

I vantaggi di questa tecnica sono:

- elevata capacità di produzione con materiali che presentano un'elevata purezza.
- coating uniformi e con buona adesione e ripetibilità
- possibilità di avere il controllo delle strutture cristalline, morfologia della superficie mediante il controllo dei parametri di processo
- possibilit`a di regolare istantaneamente il tasso di deposizione
- costi ragionevoli per gli scopi
- flessibilit`a di utilizzo per la possibilit`a di operare con un grande range di precursori
- possibilit`a di depositare materiali.

Di contro si ha:

- elevate temperature di attivazione delle reazioni per la deposizione
- rischi legati all'uso di sostanze tossiche, infiammabili, esplosive
- difficoltà nel depositare materiali multicomponente con rapporti stechiometrici controllati utilizzando precursori multi-sorgente, in quanto diversi precursori presentano diversi tassi di evaporazione

Sintesi in fiamma

In questo processo i reagenti gassosi vengono inviati ad una fiamma che rappresenta il mezzo in cui avviene la reazione. La fiamma contiene sia molecole di combustibile che di comburente, tipicamente metano e aria (ma possono variare a seconda del potere calorifico necessario), che da una reazione di ossidazione fortemente esotermica generano energia (calore) necessaria al sostentamento della reazione. Il precursore chimico viene vaporizzato all'interno della fiamma nella quale avviene la reazione (solitamente ossidazione), la reazione dà luogo alla formazione di prodotti con bassa tensione di vapore che tendono a nucleare per generare le particelle. Ad una temperatura sufficientemente elevata (la temperatura della fiamma va da 1200 a 2500 K), le particelle coalescono tra loro dando origine alle particelle primarie che, successivamente, nel corso del raffreddamento danno origine ad aggregati molto resistenti i quali presentano dimensioni che vanno da pochi nm fino ad un massimo di circa 500nm. Con questa tecnica si possono produrre ossidi ceramici quali: $SiO_2, TiO_2, ZnO, Al_2O_3$. La produzione in questo settore è dell'ordine di parecchi milioni di metri cubi per anno. Vediamo alcuni esempi di sintesi in fiamma:

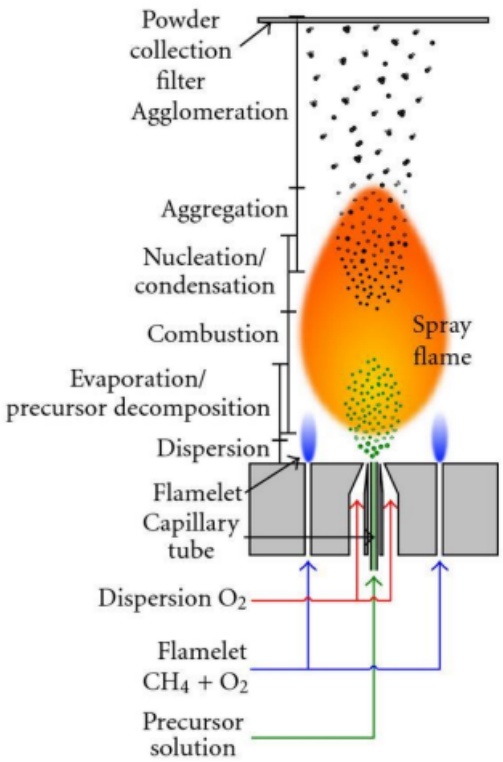


Figure 203: CVD in fiamma

- La silice, SiO_2, viene prodotta a partire dal cloruro di silice gassoso utilizzando come combustibile l'idrogeno. La silice viene poi separata dall'acido cloridrico in un ciclone o mediante un filtro. L'area specifica della silice così prodotta varia da $50 - 380\frac{m^2}{g}$, le particelle sono aggregati di particelle primarie amorfe di pochi nanometri. La qualità del prodotto è fortemente influenzata dalla miscela tra i reagenti, che risulta determinante sulla temperatura della fiamma e su tutti i risultati del processo: composizione del prodotto, dimensione delle particelle, aggregazione.

- I vantaggi della sintesi in fiamma sono: la preparazione di ossidi in tempi di residenza molto ridotti, semplice scale up ed alta purezza.

- Gli svantaggi includono la formazione di agglomerati molto duri, temperature e tempi di residenza non uniformi e difficoltà nel processo di produzione di nitruri

Tecnica laser Nella LECVD si ha il substrato che viene riscaldato localmente con un laser andando a favorire la deposizione in quella zona. Si adopera principalmente nell'industri dell'elettronica dei semiconduttori e quindi anche dei MEMS. Si possono avere per questa tipologia di CVD due tipi di configurazione:

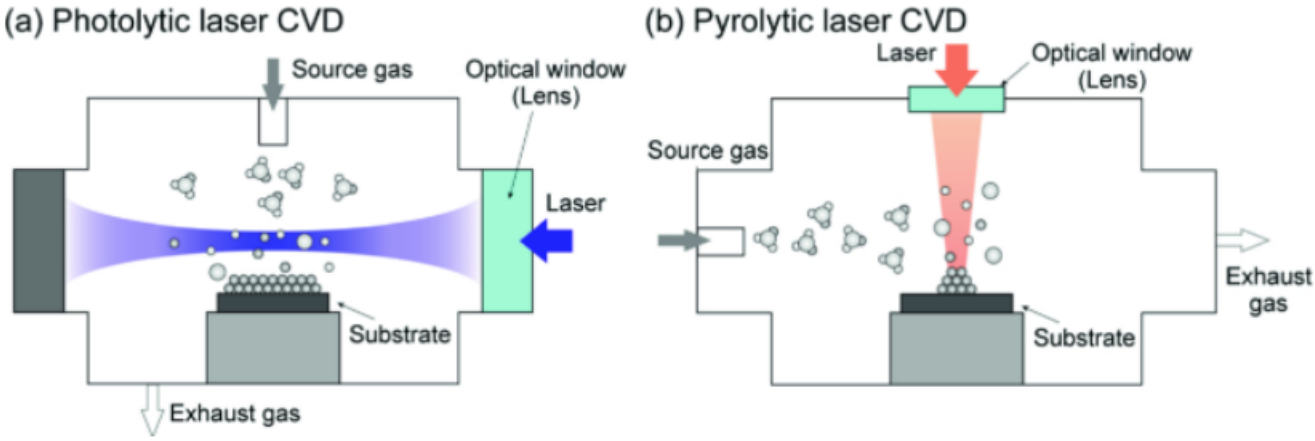


Figure 204: Configurazioni LECVD

- Photolitic CVD: in questo tipo di processo l'energia del fascio laser viene assorbita dai reagenti gassosi che porta alla decomposizione delle molecole e la conseguente formazione di un sottile film sul substrato. E' quindi necessario selezionare la lunghezza d'onda a seconda del tipo di materiale ci`o poich´e l'energia viene assorbita con processi fotocatalitici. Tipicamente si adoperano laser KrF, A+, ArF.

- Pyrolitic CVD: in questo caso il laser `e focalizzato sulla superficie dove si dovr`a depositare, pertanto si ha un locale aumento della temperatura sul substrato fino a giungere al valore limite in corrispondenza del quale incomincia la deposizione del film sottile, solido, sul substrato. In questo caso si adoperano solitamente laser ad infrarossi come NdYAG. Il confinamento del fascio laser pu`o non essere molto efficiente e si pu`o avere il problema dell'assorbimento anche nelle zone confinanti con la diminuzione della risoluzione ed aumento dello spessore e lunghezza dello strato che si deposita, ma comunque essendo una tecnica di tipo on spot permette di ottenere delle risoluzioni dell'ordine fino ai 5 µm.

La LCVD: laser assisted CVD permette di produrre fili continui e fibre sul substrato andando a muovere il substrato linearmente rispetto al focus del laser mentre alla velocit`a di crescita del materiale mantenendo il laser focalizzato sulla punta del filo. All'inizio la tecnica `e stata adoperata per la produzione di fibre di carbonio e silicio ma si sono realizzate in seguito anche quelle di boro, degli ossidi, nitruri, carburi, boruri e metalli come l'alluminio. Questa tecnica pu`o operare sia a bassa che alta pressione. A bassa pressione, meno di 1 bar, si ha una crescita minore di 100 µm al secondo, mentre a pressioni pi`u elevate, sopra 1 bar si ha una crescita di 1, 1 mm al secondo con diametri registrati fino a 20 µm, per fibre amorfe di boro.

Reazione di vapore in un forno

In questo caso la reazione avviene in un reattore fortemente riscaldato da resistenze elettriche. Anche in questo caso i cloruri sono i precursori di maggiore utilizzazione, perchè essi hanno una bassa temperatura di vaporizzazione ed un basso costo. Alcune reazioni tipiche sono:

$$6TiCl_4(gas) + 8NH_3(gas) \longrightarrow 6TiN(solido) + 24HCl(gas) + N_2 \tag{146}$$

$$SnCl_4(gas) + 2H_2O(gas) \longrightarrow SnO_2(solido) + 4HCl \tag{147}$$

$$SiH_4(gas) \longrightarrow Si(solido) + 2H_2 \tag{148}$$

I vantaggi di questa tecnica sono quegli stessi della sintesi in fiamma, cioè la semplicità, la facilità di scale up, inoltre vi è un vantaggio peculiare che è l'abilità di produrre metalli e semiconduttori. Gli svantaggi sono gli agglomerati duri e grandi quantità di aerosol.

Influenza delle condizioni operative in processi in F.Gas

Le condizioni operative di temperatura nel forno possono fortemente influenzare la morfologia delle particelle prodotte. La forma finale delle particelle prodotte da questa tecnica sono influenzate da due fenomeni : la aggregazione delle particelle(coagulazione) che avviene nella prima parte del forno e la sinterizzazione che avviene nella parte finale. Le particelle dapprima divengono per aggregazione non-sferiche, quindi sferiche per la sinterizzazione. Quando il tempo caratteristico per la sinterizzazione, τ_f è sufficientemente minore del tempo caratteristico di coagulazione τ_c le particelle sono sferiche, viceversa le particelle sono agglomerate.

Vediamo un esempio dell'*Influenza della temperatura sulla forma della titania*

Il biossido di titanio viene prodotto mediante la decomposizione termica del titanio tetraperossido. In tutti i casi le particelle sono degli agglomerati di particelle, meno che per il caso di una decomposizione alla temperatura più alta, 1300 °C, a cui le particelle sono sferiche in quanto prevale il fenomeno di sinterizzazione.

Influenza della cristallinità sulla morfologia delle particelle prodotte La morfologia della particella è influenzata dal grado di cristallinità del materiale. Le particelle amorfe sono prodotte a temperature relativamente basse, esse hanno tipicamente un abito sferoidale in quanto la velocità di accrescimento è uguale in tutte le direzioni. Nel caso di particelle che vengono sintetizzate ad alta temperatura le particelle hanno un alto grado di cristallinità. Esse si formano da nuclei bidimensionali che crescono in diverse direzioni. Quando l'accrescimento è uguale per tutte le facce, l'abito è ancora sferoidale, ma se questo non accade l'abito cristallino è determinato dalla differenza di

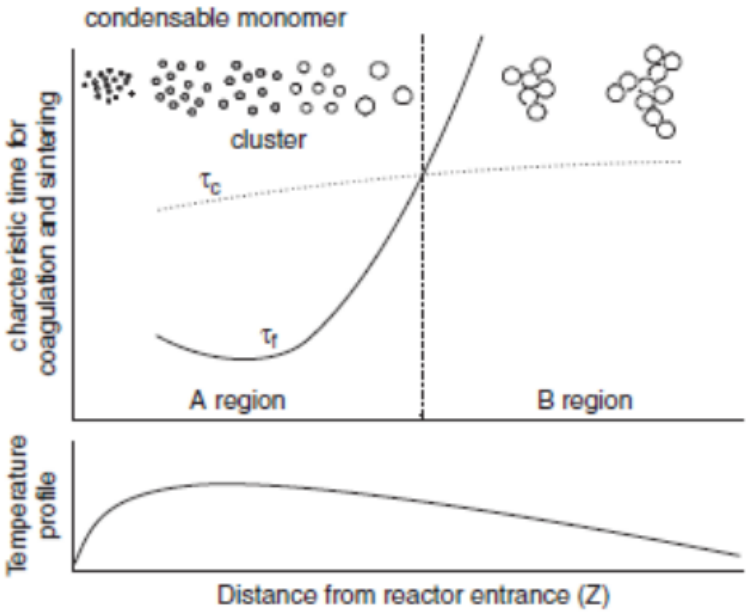


Figure 205: Variazione del tipo di particelle ottenibili a seconda della temperatura

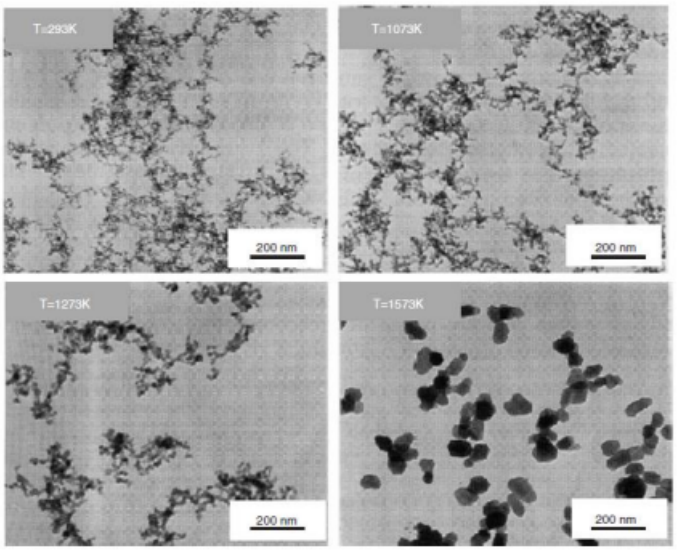


Figure 206: Variazione della forma della titania al variare della temperatura

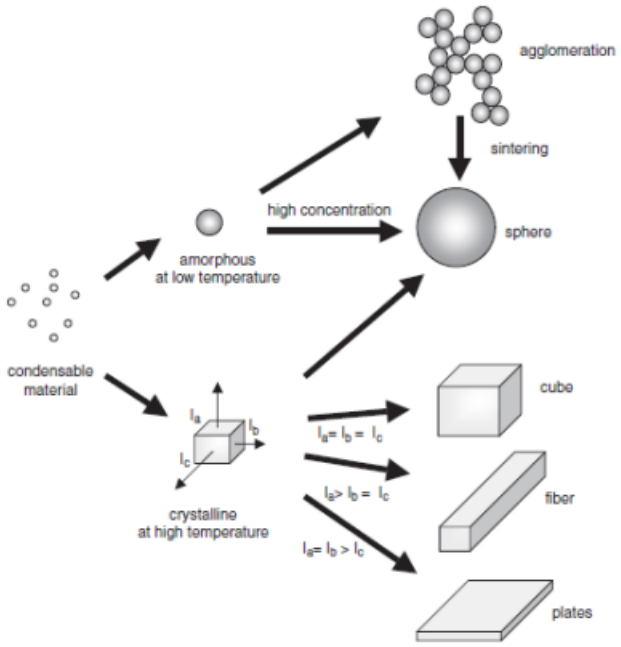


Figure 207: Tipi di abito cristallino durante un processo CVD

velocità tra le diverse facce e come risultato le particelle possono avere la dimensione di cilindretti, cubi, poliedri, etc

Effetto della decomposizione del reagente sulla morfologia delle particelle

Nel caso dell'ossidazione dei vapori di ossido di zinco in presenza di una elevata concentrazione di vapori di Zn si ha una struttura a stella con 4 elementi allungati. Ci si aspetterebbe che ciò derivi da una struttura prismatica dell'ossido di zinco, ma quando si lavora a bassa concentrazione di vapore di zinco si ha un aggregato consistente di particelle sferiche ultrafini.

Tecnica basata sull'uso del plasma La tecnica per la produzione di nanoparticelle mediante l'uso di un plasma viene utilizzata per produrre particelle ceramiche in elevate quantit`a. Tale tecnica `e in grado di produrre particelle composite costituite da diversi materiali e diverse configurazioni nella sua composizione interna. La PECVD si adopera nel caso in cui ci sia il bisogno di depositare materiali come ossidi o alcuni multilayer metallici che richiedono un elevato apporto di energia e pertanto il miglior modo per fornire l'energia affinch´e avvengano queste reazioni chimiche ´e quello di ionizzare il gas e quindi realizzare il plasma. Un plasma ad alta temperatura `e irradiato su del materiale grezzo, trasportato

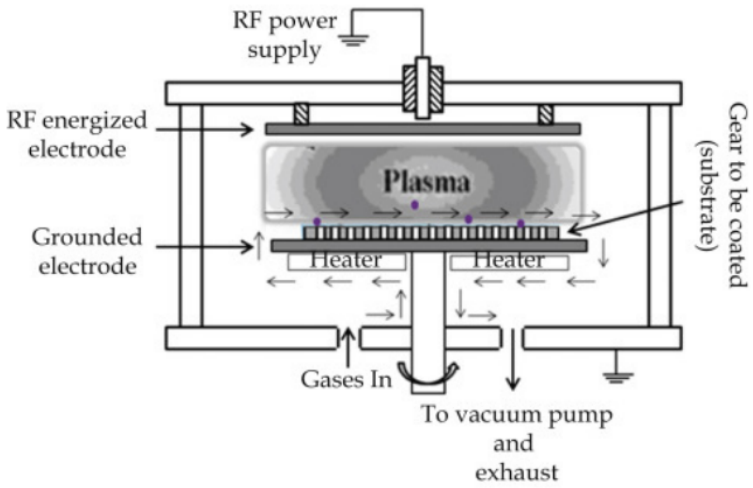


Figure 208: Struttura di un sistema al plasma

Products	Chemical formula (% means percent by mass)	Equivalent spherical diameter (nm)
Yttria stabilized zirconia	$YSZ:(Y_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.92}$	30
Titanium silicon oxide	$94\%TiO_2\text{-}6\%SiO_2$	60
	$67\%TiO_2\text{-}33\%SiO_2$	70
	$25\%TiO_2\text{-}75\%SiO_2$	100
Barium titanate	$BTO:BaTiO_3$	115
Samarium doped ceria – Nickel oxide	$NiO\text{–}SDC:x\%[(CeO_2)_y(Sm_2O_3)_{1-y}]\text{-}(100-x)\%NiO$	60
Lanthanum strontium manganese oxide	$LSM:(La_xSr_{1-x})MnO_3$	65
YSZ – Nickel oxide	$x\%YSZ\text{-}(100-x)\%NiO$	45
Ferrite	$MO\text{-}nFe_2O_3$	70
Cerium zirconium oxide	$(CeO_2)_x/(ZrO_2)_{1-x}$	15
Aluminum silicon oxide	$x\%Al_2O_3\text{-}(100\text{–}x)\%SiO_2$	110
Zirconium silicon oxide	$50\%ZrO_2\text{-}50\%SiO_2$	25
Calcium silicon oxide	$50\%CaO\text{-}50\%SiO_2$	93
Manganese doped zinc silicon oxide	$Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$	50
Indium tin oxide	$ITO:95\%In_2O_3/5\%SnO_2$	20

Figure 209: Tipi di materiali prodotti con il plasma

in un flusso di gas (ad es. aria). Nel plasma si ha la dissociazione molecolare del materiale e la ricomposizione di nuove molecole, ad es. ossidi, che precipitano a contatto con il flusso di aria fredda che lambisce il plasma. Mediante questa tecnica è possibile produrre sia singoli materiali che materiali compositi dipendentemente dalla composizione del materiale grezzo, con una capacità produttiva di diversi Kg di nanoparticelle per ora.

Tecniche liquid-to-particle conversion

Il processo è caratterizzato da un *aerosol*. La tecnica principale è quella basata sulla formazione di uno spray che viene vaporizzato in un forno (metodo dello spray drying). Il precursore è in questo caso un liquido colloidale o un sol. Questo metodo è semplice e poco costoso, esso viene utilizzato per produrre molti materiali multicomponenti. Un secondo metodo è quello dello "spray pyrolisis". In questo caso il precursore è un sale metallico del prodotto finale in un solvente. Le goccioline atomizzate sono

introdotte in un forno, dove avvengono i fenomeni di diffusione del soluto, essiccamento, precipitazione, reazione tra il precursore ed il gas presente, la pirolisi e una sinterizzazione del prodotto ottenuto. L'aerosol viene inviato in un forno dove avvengono in successione i seguenti fenomeni: l'evaporazione del solvente, la precipitazione del soluto e la separazione delle particelle prodotte ed infine la loro sinterizzazione. Questo tipo di processo consiste nel vaporizzare il liquido presente in un recipiente facendo passare attraverso di esso, aria, azoto o una miscela gassosa. La dimensione delle goccioline così generate dipende dal liquido, dal gas utilizzato e dal tipo di generatore di aerosol. Le fasi del processo sono:

- Inizialmente si ha una soluzione contenete il precursore del materiale che dobbiamo produrre.
- La soluzione viene nebulizzata mediante una correte gassosa inerte (a volte può essere anche reattiva).
- Successivamente l'aerosol entra in un forno all'interno del quale il liquido evapora e le particelle prodotte si addensano sul fondo.
- Le particelle vengono inviate ad una zona di raccolta dove vengono raffreddare da parte di un gas freddo e separate mediante un filtro.

La dimensione delle nanoparticelle prodotte dipende dal grado di dispersione dell'aerosol, pi`u il liquido `e disperso nell'aerosol pi`u le particelle prodotte sono fini. I vantaggi del processo aerosol sono la purezza dei prodotti, l'ottenimento di particelle sferiche ed una agglomerazione modesta. Gli svantaggi sono l'ampia distribuzione granulometrica delle particelle prodotte, la necessit`a di grandi portate di gas per la diluizione in modo da ridurre l'agglomerazione e l'aggregazione, una bassa capacit`a di produzione e la difficolt`a di eseguire lo scale-up.

Produzione di $BaTiO_3$ con la pirolisi spray

Per la preparazione del titanato di bario il primo passo per una buona resa del processo è quello di preparare una soluzione omogenea, utilizzando, ad esempio, i reagenti quali $TiCl_4$ e $BaCl_2$, oppure $TiCl_4$ e $Ba(NO_3)_2$ in una miscela di acqua ed alcoli. Il cloruro di titanio ha una forte tendenza ad essere idrolizzato secondo la seguente reazione:

$$TiCl_4 + H_2O \longrightarrow TiO^{2+} + 2H^+ + 4Cl^- \longrightarrow TiOCl_2 + 2HC \tag{149}$$

Nel forno avviene poi l'idrolisi del monossido di titanio a titania che dopo ulteriore riscaldamento sopra i 380 °C assume la fase di anatasio.

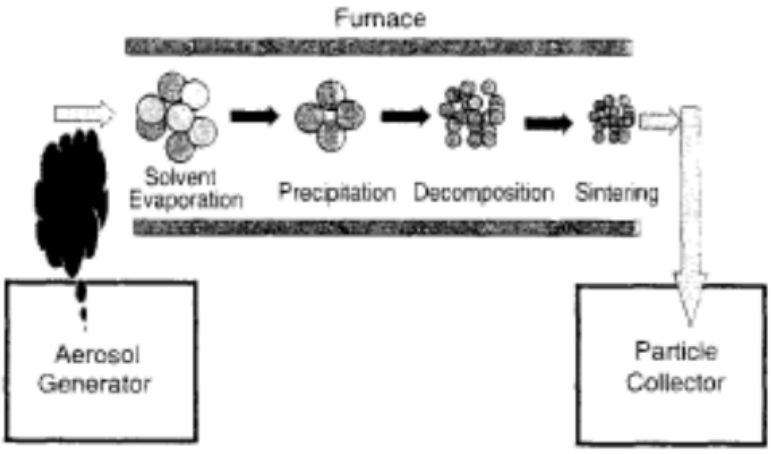


Figure 210: Tecnica di pirolisi spray

Se è presente il $Ba(NO_3)_2$ avviene la reazione dapprima a BaC_2 dovuta alla presenza di HCl e poi a titanato di bario a 540-650°C:

$$Ba(NO_3)_2 + TiO_2(anatasio) \longrightarrow BaTiO_3(s) + 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2 \qquad (150)$$

I fenomeni che si hanno durante il processo di pirolisi spray sono:

- Si ha il discioglimento di un sale metallico all'interno di una soluzione. Si sceglie il sale del metallo che si desidera depositare.
- Si hanno delle goccioline che vengono atomizzate ed introdotte in un forno.
- Nel forno avvengono i seguenti fenomeni:
  - evaporazione del solvente
  - diffusione del soluto
  - essiccamento
  - precipitazione
  - reazione del precursore con il gas presente nell'ambiente
  - sinterizzazione che dà origine alla forma finale delle particelle prodotte.

Morfologia delle particelle

La dimensione e la morfologia delle particelle prodotte viene anche determinata dalla concentrazione e velocità delle gocce generate dall'atomizzatore. E' interessante tener presente che con questa tecnica è possibile ottenere particelle compatte, porose

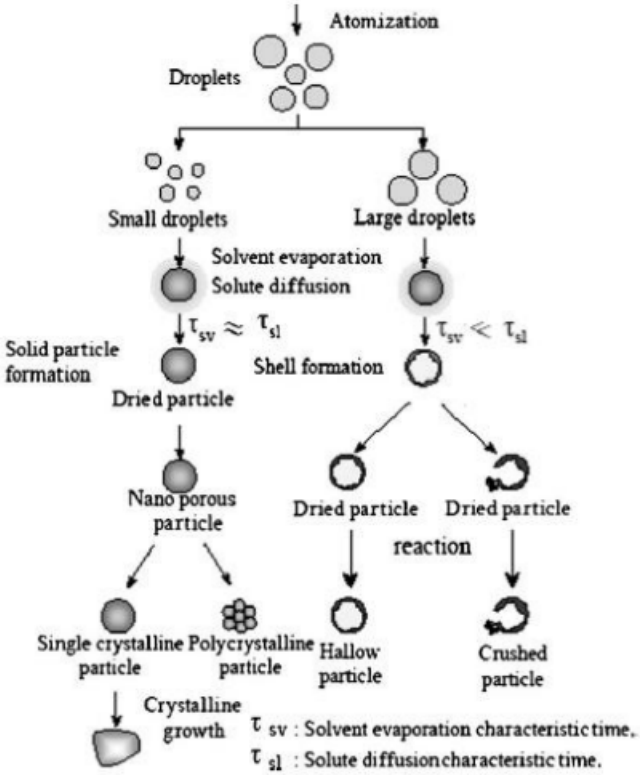


Figure 211: Tipi di particelle ottenibili a seconda della variazione dei parametri del processo

o vuote all'interno. La configurazione finale dipende da due tempi caratteristici: quello di evaporazione del solvente, τ_{sv}, e quello di diffusione del soluto, τ_{sl}. Nel caso di basse velocità di riscaldamento o dimensione delle gocce ridotte, si producono particelle policristalline con una dimensione complessiva rilevante o monocristalli. A temperature pari a circa la temperatura di fusione del materiale o superiori si ottengono particelle dense di morfologia prossima a quella sferica. Si possono ottenere anche particelle di morfologia piana, allorché vi è un preciso orientamento nell'accrescimento cristallino, durante la solidificazione. Nel caso di basse velocità di riscaldamento o dimensione delle gocce ridotte, si producono particelle policristalline con una dimensione complessiva rilevante o monocristalli. Nel caso, invece, di alte velocità di riscaldamento o di elevate dimensioni delle gocce si ottiene un materiale poroso. Questa morfologia è non opportuna per molte applicazioni.

Particelle di ZrO_2 preparate per pirolisi spray

Nel caso di bassa velocità di riscaldamento l'evaporazione della soluzione e la cristallizzazione procedono lentamente e si ottengono delle particelle compatte. Se la velocità di riscaldamento avviene rapidamente nella prima fase del processo, l'evaporazione avviene velocemente sulla superficie della gocce, sicché la concentrazione del soluto

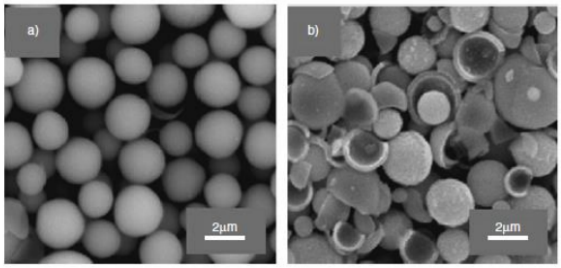


Figure 212: Immagini SEM della zincite ottenuta per pirolisi spray

nella goccia non risulta più uniforme e la parte esterna della goccia può già presentare una marcata solidificazione quando la parte interna è ancora liquida. In questa situazione il vapore che viene generato nella parte centrale della goccia finisce per creare delle crepe nel solido periferico ovvero un vuoto nella parte centrale della particella.

3. 7 Tecnologie per la sintesi delle nanoparticelle in fase solida

La produzione delle nanoparticelle in questo caso prevede l'utilizzo di materiali solidi e quindi presi dal suolo. La maggior parte delle tecniche che operano con questo tipo di materiali sono di tipo top down e pertanto si ha un limite di dimensioni che si possono ottenere con tale tecnica e di tutto il materiale di partenza solo il 10% diventerà nanoparticella, il resto sarà di dimensioni micrometriche o sub-millimetriche. Un altro problema è che si avranno delle nanoparticelle con delle inclusioni, poichè i materiali di partenza non sono puri.

I processi di sintesi in fase solida includono:

- La macinazione meccanica
- La sintesi allo stato solido
- La macinazione meccanica ad alta energia: meccanochimica.

La macinazione meccanica `e la produzione di particelle fini applicando energia meccanica su materiali solidi. E' un processo di cui sono noti i meccanismi di rottura e riaggregazione nel dettaglio. Le dimensioni delle particelle finali vanno da pochi µm ad alcune centinaia di nanometri. Le apparecchiature utilizzate sono i mulini. Possono essere di vario tipo, quelli a superficie determinano collisioni tra le particelle solide, provocando una loro progressiva riduzione. Vi sono numerosi tipi di mulini, ad impatto, ad attrito, a sfere, con agitatori. Nel caso in Figura 213 si hanno delle sfere all'interno della camera che macinano il campione riducendolo a dimensioni sempre pi`u piccole, va osservato che si devono scegliere delle sfere adatte al materiale da macinare e quindi pi`u dure di questo. Il vantaggio di tale metodo `e il suo costo potendo ottenere le nanoparticelle non dovendo operare delle reazioni chimiche e ci`o che questo comporta.

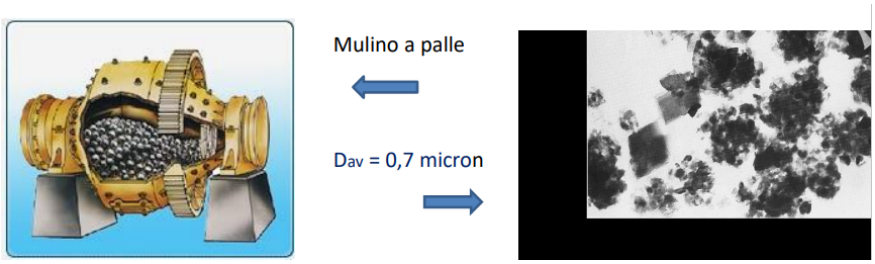


Figure 213: Esempio di mulino a palle

Poich`e la macinazione a secco comporta l'agglomerazione dei componenti onde evitarla si pu`o eseguire la macinazione in presenza di un gas o comunque un fluido e in tal caso si avr`a la macinazione ad umido. Nel momento in cui si usa un liquido `e da osservare che le sfere che si muovono all'interno di questo non avranno pi`u un'azione d'impatto, poich´e si muovono all'interno di un materiale pi`u viscoso, ma si avr`a una macinazione per attrito. I mulini ad agitazione in un mezzo hanno riscosso sempre pi`u favore. Delle sfere vengono agitate nel mezzo mediante forza centrifuga, che conferisce ad esse una grande energia d'urto. In alcuni casi la forza centrifuga viene sostituita a quella dell'agitatore: non si ha pi`u il movimento orizzontale ma quello verticale. La dimensione finale dipende dal tempo di agitazione e dal diametro delle sfere. In Figura 214 si pu`o osservare la variazione delle dimensioni delle particelle in funzione del tempo di macinazione e delle dimensioni delle sfere adoperate per la macinazione. Il fatto che con la variazione delle sfere del mulino sia possibile modificare la dimensione delle particelle finali ottenibili permette di effettuare il design della macchina. Per quanto riguarda la forza applicata per la macinazione esiste un limite oltre il quale all'aumentare della forza applicata si avr`a un aumento delle dimensioni delle particelle, tale fenomeno `e detto inverse grinding. Si ha quindi quella che `e detta dimensione di equilibrio che si raggiunge quando viene applicata la forza massima applicabile ed opportunamente dosata, Figura 216. La variazione delle forze dipende dalla velocit`a di rotazione che si ha, maggiore `e la velocit`a maggiore sar`a la forza che si applica e quindi si avr`a l'aumento della dimensione delle particelle. Se le sfere fanno un mezzo giro andranno a ricadere sul materiale rompendolo, mentre se la velocit`a `e troppo elevata le sfere si troveranno, a seguito dell'azione della forza centrifuga, attaccate alla parete.

Un secondo metodo è quello di andare ad usare la ***sintesi allo stato solido***. Si ha in tale caso una blanda macinazione di polveri di reagenti, e a seguito di ciò la miscela viene sottoposta alla calcinazione. Questo è un processo adoperato, molto spesso, per realizzare i ceramici come il $BaTiO_3$. In questo caso quindi si ha che:

- Viene realizzata una miscela solida di $BaCO_3$ e TiO_2 e successivamente si sottopone il tutto alla calcinazione che avviene a 900-1200°C con i seguenti stadi:

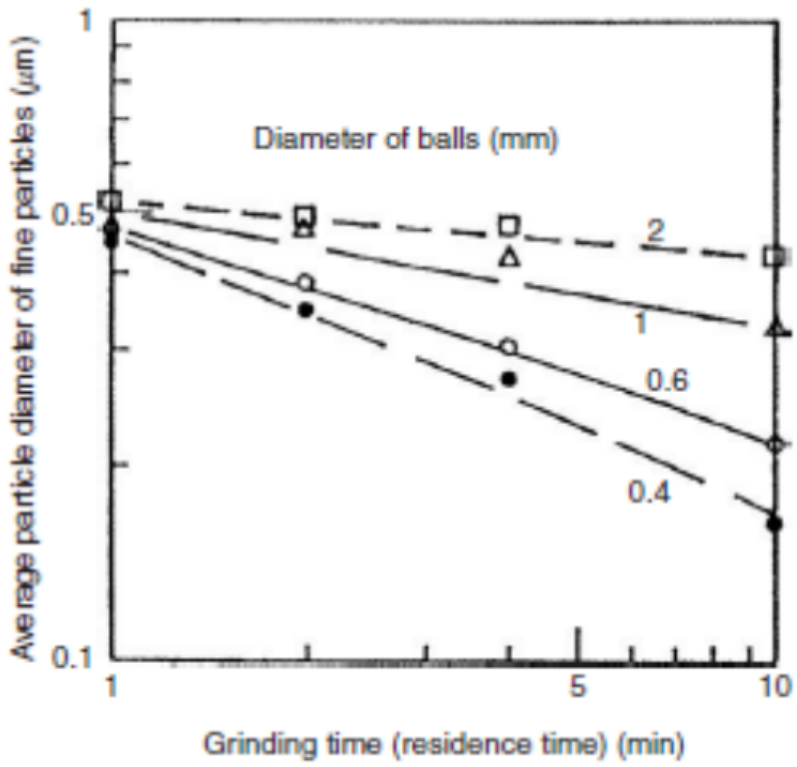


Figure 214: Andamento della macinazione in funzione del tempo e della dimensione delle sfere utilizzate

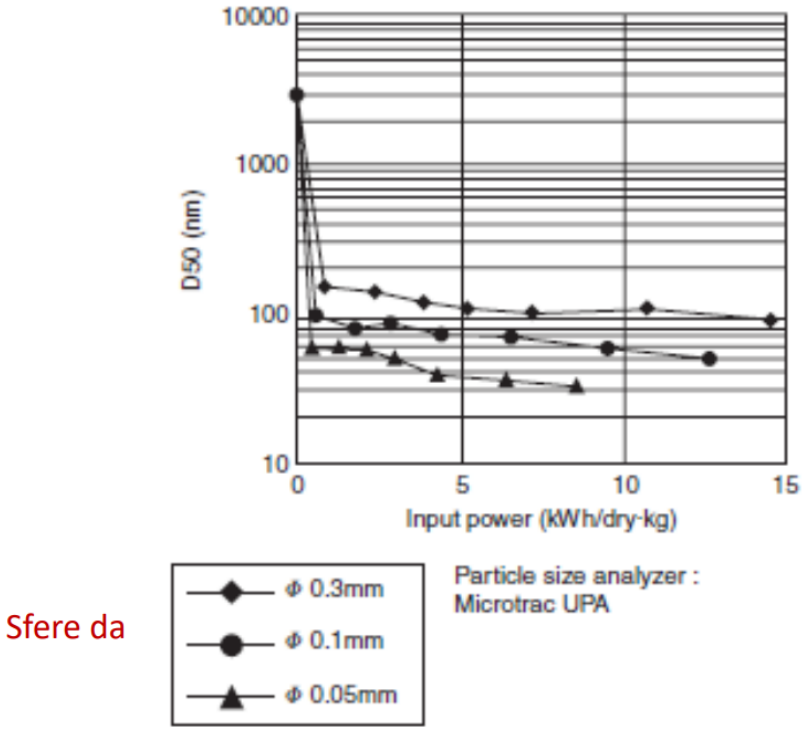


Figure 215: Dimensioni di dispersioni di ossido di titanio in mulini ad umido con sfere di differenti dimensioni

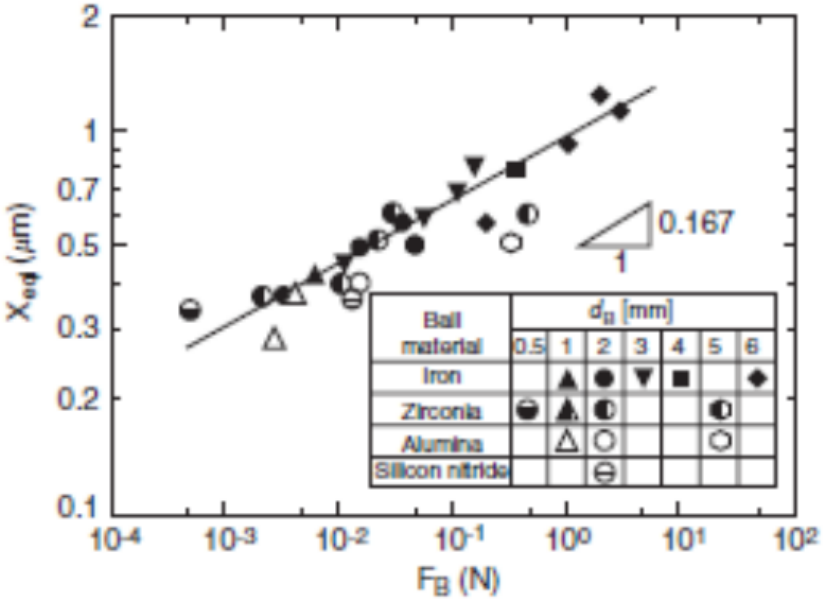


Figure 216: Andamento della dimensione delle particelle al variare della forza applicata

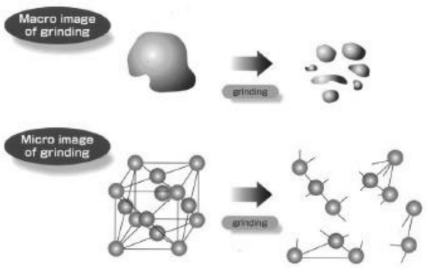


Figure 217: Tecnica meccanochimica

1. reazione all'interfaccia per diffusione del Ba verso il TiO_2 per formare uno strato di $BaTiO_3$ che circonda il TiO_2

$$BaCO_3 + TiO_2 \longrightarrow BaTiO_3 + CO_2 \tag{151}$$

2. formazione di una fase ortotianate:

$$BaCO_3 + BaTiO_3 \longrightarrow Ba_2TiO_4 + CO_2 \tag{152}$$

3. formazione finale di $BaTiO_3$:

$$Ba_2TiO_4 + TiO_2 \longrightarrow 2BaTiO_3 \tag{153}$$

Le reazioni che si hanno sono quindi reazioni di diffusione superficiale e quindi una diffusività molto lenta.

Per avere una diffusione più veloce si vanno ad alzare le temperature, queste aiutano a velocizzare un po' la diffusione. Gli sforzi maggiori sono focalizzati a minimizzare la distanza da coprire per la diffusione nello stato solido mediante una macinazione più intensa, in tal modo è possibile ridurre in maniera significativa la temperatura di calcinazione (di 100-200 °C): minor spesa di produzione. L'alta temperatura di macinazione promuove inevitabilmente l'agglomerazione e l'accrescimento delle particelle, $L_{av} > 500nm$. L'evoluzione tecnica consentirà di ridurre la dimensione delle particelle sino a 300 nm, ma certamente non si riuscirà ad arrivare a dimensioni di 100 nm.

La ***macinazione ad alto contenuto energetico*** è una tecnica diffusa che adopera mulini ad alta energia, questa è detta anche meccanochimica. Questa tecnica cerca di andare a macinare l'abito cristallino, e non la macrostruttura come capitava nella nucleazione secondaria: non a livello del materiale ma al livello del reticolo cristallino. Le particelle prodotte in questo modo presentano una forma amorfa, date le deformazioni plastiche, dovute a dislocazioni nella struttura reticolare, che il materiale ha subito. Solo successivamente alla scomparsa della dislocazione reticolare si ottiene un solido cristallino. Il vantaggio di tale tecnica è la semplicità della sua applicazione e investimenti non molto elevati, per contro vi può essere una contaminazione del

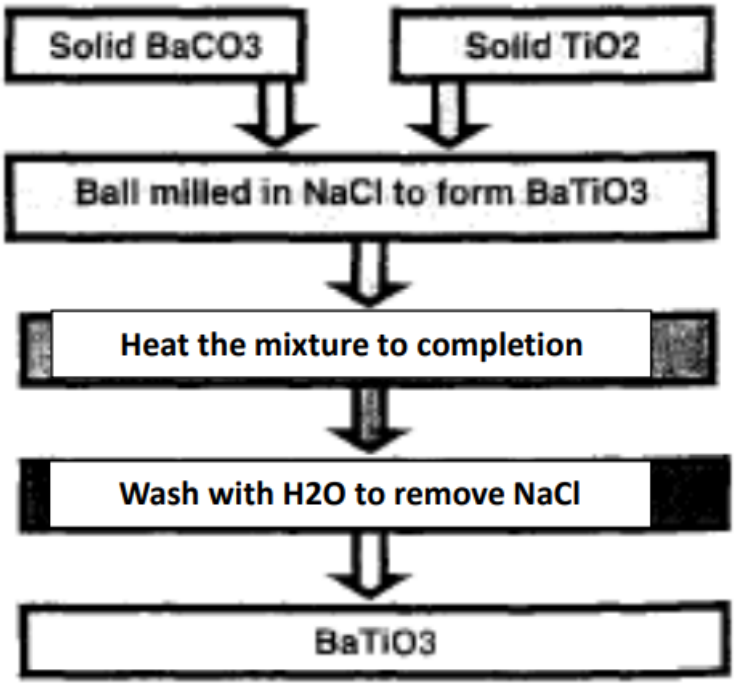


Figure 218: Esempio di macinazione meccanochimica

materiale dall'ambiente in cui è lavorato e una bassa controllabilità della forma e della dimensione finale.

Vediamo un tipo di tecnica che è meccanochimica e prevede un componente sacrificale. In tale caso oltre ad aggiungere dei componenti come il $BaCO_3$ e TiO_2 si aggiungono altri componenti in presenza dei quali le nanoparticelle vengono macinate per formare il prodotto finale, ciò per andare a ridurre l'agglomerazione delle nanoparticelle prodotte. Nel processo meccano chimico di produzione di titanato di bario a partire da carbonato di bario ed ossido di titanio, la macinazione viene fatta in ambiente di cloruro sodico, Figura 218. Quindi nulla cambia dal punto di vista dell'apparecchiatura. Per andare a completare la procedura si va a riscaldare, avendo così una maggiore probabilità e capacità di produrre nanoparticelle. A fine processo le particelle vengono sciacquate, nel caso in questione con acqua in quanto il $BaTiO_3$ non è solubile in acqua, ed infine si procede all'essiccazione. Mediante la meccano chimica è possibile eseguire l'attivazione a temperatura ambiente di una reazione chimica, che altrimenti richiederebbe elevate temperature, ed in alcuni casi queste potrebbero richiedere anche delle sostanze che fungano da catalizzatore. Il controllo delle dimensioni delle nanoparticelle è ottenuto in questo processo durante la macinazione, anche mediante aggiunta di diluenti, e si perviene ad un campo di dimensioni tra 4 e 500 nm. Quando si fa uso di un componente aggiuntivo bisogna sottoporre il prodotto finale ad un lavaggio, che da una parte comporta un forte consumo d'acqua, questo può comportare la necessità di usare grandi quantitativi di acqua e quindi spesso si usano dei componenti

Reaction	Metal volume ratio (%)	Size (nm)
$FeCl_3 + 3Na \rightarrow Fe + 3NaCl$	8.1	10–20
$CuCl_2 + 2Na \rightarrow Cu + 2NaCl$	11.6	20–50
$CoCl_2 + 2Na + 1.5NaCl \rightarrow Co + 3.5NaCl$	6.6	10–20
$NiCl_2 + 2Na + 1.5NaCl \rightarrow Ni + 3.5NaCl$	6.6	5–10

Starting mixtures	Reaction products
$2AlCl_3 + CaO$	$\rightarrow Al_2O_3 + 3CaCl_2$
$ZrCl_4 + 2CaO$	$\rightarrow ZrO_2 + 2CaCl_2$
$GdCl_3 + 3NaOH$	$\rightarrow Gd_2O_3 + 3NaCl + 1.5H_2O$
$CeCl_3 + NaOH$	$\rightarrow CeO_2 + 3NaCl + H_2O$
$Na_2Cr_2O_7 + S$	$\rightarrow Cr_2O_3 + Na_2SO_4$
$2NbCl_5 + 5Na_2CO_3$	$\rightarrow Nb_2O_5 + 10NaCl + 5CO_2$
$SnCl_2 + Na_2CO_3 + O_2$	$\rightarrow SnO_2 + 2NaCl + CO_2$
$2FeCl_3 + 3Ca(OH)_2$	$\rightarrow Fe_2O_3 + 3CaCl_2 + 3H_2O$
$ZnCl_2 + Na_2CO_3$	$\rightarrow ZnO + 2NaCl + CO_2$

Figure 219: Esempi di prodotti ottenibili con la macinazione meccanochimica

aggiuntivi idrosolubili per produrre prodotti insolubili in acqua per lavarli via nel processo della macinazione. E' da osservare che non tutto il campione riesce ad ottenere le dimensioni che vengono riportate nella Figura 219, solo una piccola parte raggiunge queste dimensioni. Si ottengono delle PSD con una gaussiana estremamente ampia.

3.8 Sinterizzazione

Una volta prodotte le nanoparticelle `e importante permettere a queste di riorganizzarsi in strutture solide, con una buona riorganizzazione. La sinterizzazione spesso ci permette di raggiungere questo scopo. I materiali sinterizzati sono i materiali ottenuti con la tecnica di produzione chiamata metallurgia delle polveri o sinterizzazione o metalloceramica. Si prendono delle polveri e con un processo fisico/ meccanico la miscela di polveri nano assume una forma e geometria definita. Il processo della sinterizzazione, Figura 220, consiste in:

- Si prendono inizialmente delle polveri che vengono miscelate per essere omogeneizzate.
- Le polveri vengono quindi caricate in uno stampo e lì pressate.
- Il green body così ottenuto viene estratto e si esegue il processo vero e proprio di sinterizzazione a delle temperature tipicamente di 800-1250°C.

Tutti questi step fanno parte del processo di compattazione e sinterizzazione:

- Pressatura e compattazione: il punzone viene spinto entro la matrice esercitando sulla polvere una pressione alta pari a 50-80 atmosfere. Il pezzo compatto viene estratto dallo stampo; questo pezzo non ha ancora la densità e la resistenza

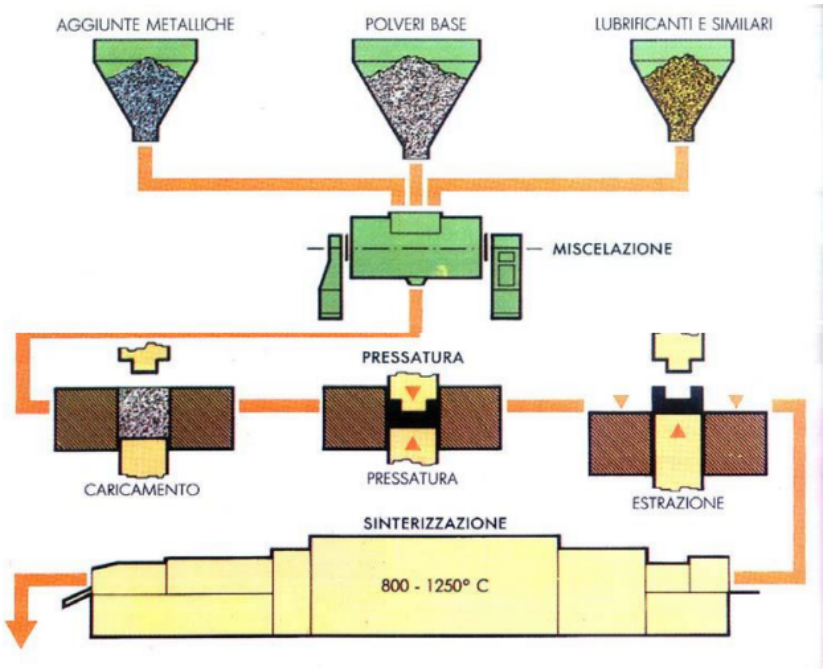


Figure 220: Cicli di lavorazione della sinterizzazione

voluta e si può sgretolate facilmente se soggetto a piccole forze. Il legame che si ha durante questa fase tra le polveri è estremamente fragile, infatti con la pressione si è riusciti ad incastrare la rugosità superficiale delle polveri tra loro, però delle sollecitazioni esterne potrebbero rompere il componente e pertanto è da fare attenzione.

- Sinterizzazione: il pezzo pressato e compattato viene immesso in un forno riscaldato in atmosfera controllata: la temperatura nel forno `e elevata ma non raggiunge mai la temperatura di fusione delle polveri. Durante la permanenza nel forno per un tempo prestabilito avviene la sinterizzazione, cio`e un complesso di fenomeni chimico-fisici che determinano la saldatura dei granuli di polvere. Con la sinterizzazione si ottiene un pezzo finito di dimensioni precise e di elevata resistenza.

La distribuzione delle granulometrie nel compatto di polveri è determinante, se l'impacchettamento delle particelle non è uniforme, risulterà molto difficile eliminare la porosità. La non uniformità può derivare dalla fase di formatura. E' importante considerare anche le forme, infatti la densificazione aumenta, a parità di area superficiale, quando si hanno particelle con forma equiassiale. Particelle che hanno tutte la stessa forma e la stessa taglia non sono assemblabili efficientemente e formano compatti con grandi volumi di porosità. Vi sarà una crescita dei granuli tale che il compatto subirà una buona densificazione, ma manterrà comunque un'alta porosità. Andando ad utilizzare delle particelle con granulometria diversa può portare ad un miglioramento per quanto riguarda le porosità, infatti queste decrescono in quanto si incastrano meglio

tra di loro. Un altro modo per diminuire le porosit`a e quindi ottenere un prodotto migliore `e utilizzare particelle di forma non sferica, ma ad esempio aghiformi o stellari. La sinterizzazione `e un trattamento termico di un compatto di polveri al di sotto del punto di fusione del componente principale. Con il termine compatto si indicano le polveri iniziali generalmente pressate prima del trattamento termico. In caso di polveri perfettamente sferiche e dello stesso diametro l'impaccamento massimo `e del 74%. La sinterizzazione consiste in:

1. Rimozione della porosità tra le particelle della polvere di partenza.
2. La crescita delle particelle.
3. La formazione di robusti collegamenti, colli, tra di esse.
4. Un ritiro dei componenti.

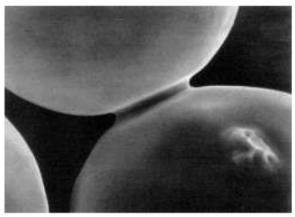
La sinterizzazione `e un processo spontaneo e porta all'abbassamento dell'energia libera del sistema. Quindi se il sistema non cambia la composizione chimica e stato, e pertanto rimane solido, si ha la diminuzione dell'energia libera per diminuzione dell'energia libera delle superfici. La sinterizzazione quindi mira alla minimizzazione delle superfici. Il meccanismo di trasporto deve essere quello della materia nello stato solido. Deve esserci una sorgente di energia per attivare e sostenere questo trasporto di materia. Si possono avere tre tipologie di sinterizzazione:

- Sinterizzazione solido-solido
- Sinterizzazione in presenza di un liquido
- Sinterizzazione reattiva

Sinterizzazione solido-solido

Quando delle particelle fini sono portate ad alta temperatura al disotto della temperatura di fusione gli atomi diffondono per ridurre la loro superficie totale. Come risultato dei forti legami chimici che intervengono tra le particelle e dipendentemente, dal meccanismo che si sviluppa, i pori vengono eliminati ed il solido è densificato. Nel punto di contatto di due particelle (collo o "neck region") è presente un grosso stress dovuto alla energia superficiale. Le particelle possono decidere di creare un reticolo cristallino attraverso l'interfaccia presente tra loro. L'effetto di un aumento dello stress è un eccesso nelle vacanze ed una riduzione della tensione di vapore. Ciò comporta un miglioramento delle diffusività.

Il neck quello che fa è realizzare un ponte tra le particelle. Nel necking quello che succede è che localmente si ha l'evaporazione del solido e una successiva ricondensazione



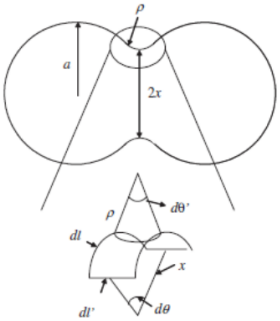


Figure 221: Fenomeno della formazione del neck

Tipo di sinterizzazione	Meccanismo di trasporto	Forza motrice
In presenza di fuso	Flusso viscoso, diffusione	Pressione capillare, tensione superficiale
Allo stato solido	Diffusione	Differente energia libera o potenziali chimici
In presenza di vapore	Evaporazione - Condensazione	Differente pressione di vapore
Con formazione di nuove fasi	Flusso viscoso, soluzione - precipitazione	Pressione capillare, tensione superficiale

Figure 222: Meccanismi di sinterizzazione

del solido, quindi localmente si ha una transizione di fase. In ogni caso la dimensione del collo, x, `e proporzionale al tempo e alla potenza m-esima della dimensione del grano. Riferendoci alla Figura 222 si hanno i diversi meccanismi di trasporto, nel caso in cui si verifichino determinate condizioni si potranno avere anche pi`u di uno di tali meccanismi. Quindi particelle a contatto formano un neck, Figura 223, e quindi si pu`o osservare come il solido migri verso le zone di contatto, andando a realizzare anche un fuso, riempendo cos`ı una concavit`a. Un secondo meccanismo `e quello in cui due particelle a contatto sotto pressione, e quindi siamo nel caso della presso-sinterizzazione: si effettua un riscaldamento dello stampo che `e stato posto sotto pressione. Le particelle sono a contatto tra di loro ed in pi`u sono spinte una verso l'altra, nel momento in cui si aumentare la temperatura si ha che i solidi diventeranno "un po' pi`u morbidi", soprattutto nei punti di contatto: sono dei punti di alta pressione. Nei punti di alta pressione si ha la capacit`a del sistema di concentrare pi`u temperatura, e si riesce a giungere a delle condizioni di quasi fusione, le particelle in tale caso quasi si compenetrano una dentro l'altra, in

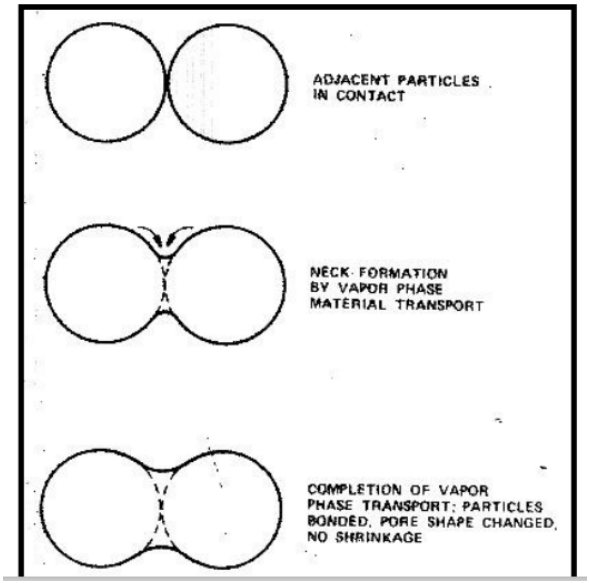


Figure 223: Meccanismo di evaporazione-condensazione

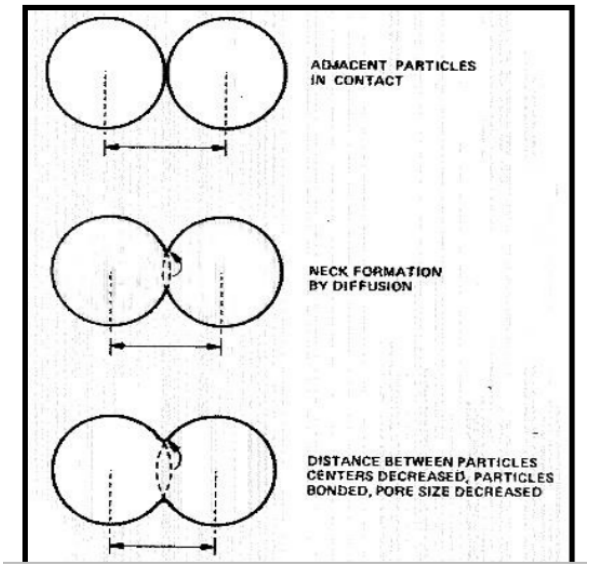


Figure 224: Meccanismo di diffusione

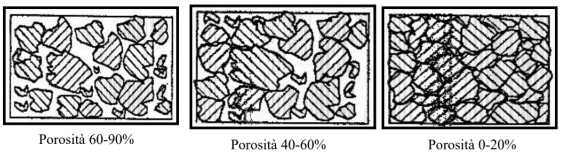


Figure 225: Formazione del solido

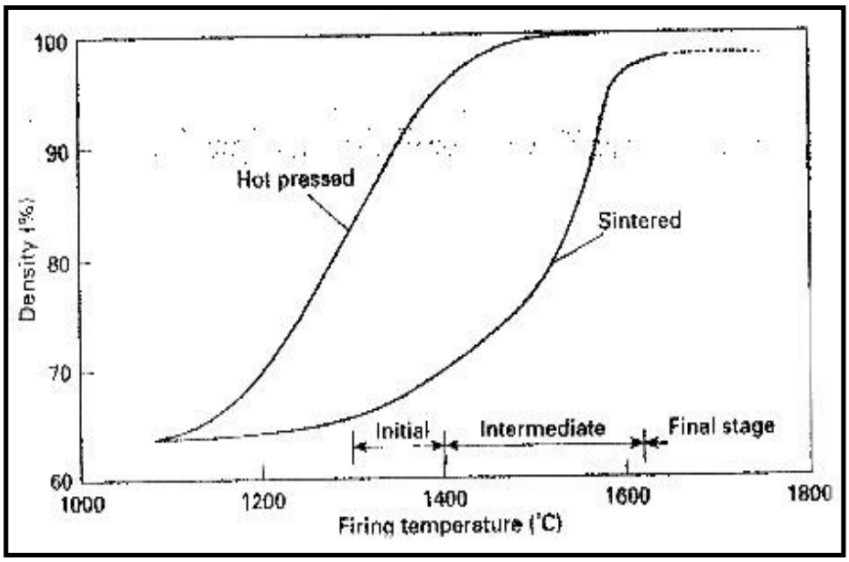


Figure 226: Andamento della densità al variare della firing temperature

una tale condizione una delle due particelle si sposta verso l'altra e quest'ultima dovr`a spostare del materiale verso il neck. Durante la sinterizzazione i vari piani e polveri si uniscono andando a minimizzare la superficie, Figura 225. Durante il processo si avr`a quindi la porosit`a che piano piano va a diminuire. E' da osservare che le particelle mantengono il loro orientamento cristallino mentre rimangono legate tra di loro attraverso dei ponti solidi. Nella Figura 226 possiamo osservare come varia la densit`a nel caso della sinterizzazione e della sinterizzazione-hot pressing, si ha che nel caso di quest'ultima le temperature di riscaldamento che sono necessarie da fornire sono inferiori, ma nel frattempo che si ha la sinterizzazione, per tutto il tempo del processo, si dovr`a fornire anche la pressione. Nel caso della pressatura la pressione va fornita per un tempo di diversi minuti, nel caso, invece, della hot pressing questa va fornita per delle ore e quindi i costi variano anche. Inoltre durante la sinterizzazione si ha un ritiro del manufatto e pertanto la pressione deve seguire le dimensioni del manufatto.

Nella *fase iniziale*, Figura 227 si avrà:

- il riarrangiamento delle particelle: le particelle incominciano a venire in contatto
- la formazione dei colli: nelle zone dove si raggiungono le condizioni che lo permettono

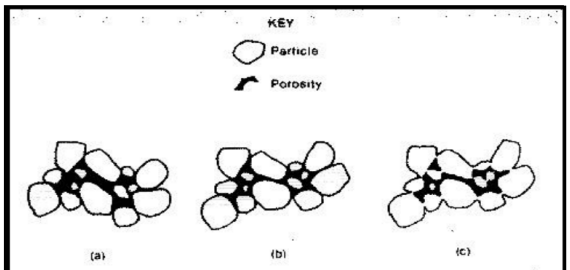


Figure 11.1 Changes that occur during the initial stage of sintering. (a) Starting particles, (b) rearrangement, and (c) neck formation. (© ASM International.)

Figure 227: Fase iniziale del processo

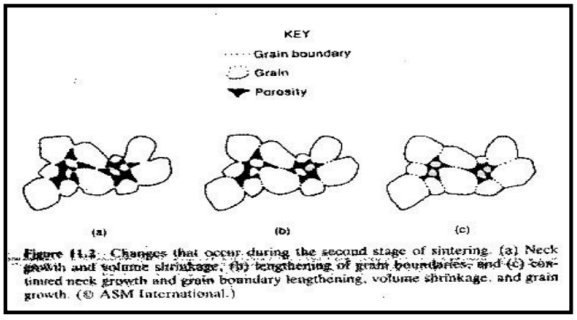


Figure 11.2 Changes that occur during the second stage of sintering. (a) Neck growth and volume shrinkage, (b) lengthening of grain boundaries, and (c) continued neck growth and grain boundary lengthening, volume shrinkage, and grain growth. (© ASM International.)

Figure 228: Fase intermedia del processo

- la densit`a relativa passa da 0, 6 a 0, 7

Nella *fase intermedia* si avrà:

- si ha la crescita dei colli tra le particelle e di alcune particelle
- la fase finisce quando la porosità diventa chiusa. La porosità è aperta quando si riesce a trovare un tunnel che da un lato del manufatto mi porta dall'altra parte di questo
- la densit`a relativa raggiunge il valore di 0, 9

Nella *fase finale del processo*, Figura 229, si ha:

- si ha l'eliminazione della porosità chiusa

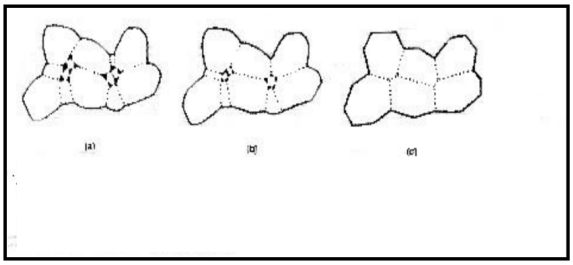


Figure 229: Fase finale del processo

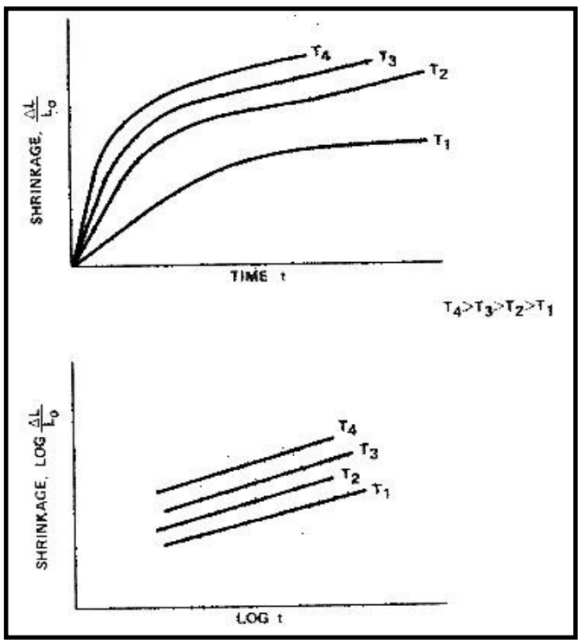


Figure 230: Andamento del ritiro del manufatto

- si ha un'ulteriore crescita dei grani

E' importante notare che anche la dimensione delle particelle va ad influenzare la temperatura di sinterizzazione, tanto più piccole sono le particelle tanto più bassa sarà la temperatura di sinterizzazione richiesta, Figura 231.

La differenza di energia libera tra le due parti di un bordo grano, è la forza motrice che spinge il bordo verso il suo centro di curvatura. Riducendo l'area superficiale diminuisce l'energia del sistema che diventa più stabile. Le superfici del materiale in sinterizzazione non si trovano allo stesso potenziale chimico μ, attività chimica a o pressioni parziali p.

$$\mu_{s,convesse} > \mu_{s,piane} > \mu_{s,concave} \tag{154}$$

Il minimo energetico corrisponde ad un minimo delle superfici di contatto. Geometricamente un poliedro di 6 lati piani rappresenta un policristallo a livello minimo di energia: ed è per questo che i grani quasi sempre assumono delle forme si poliedro. L'esame delle forme dei grani e delle curvature dei bordi permette di stabilire la direzione di movimento, Figura 232. Particelle con più di 6 lati hanno bordi che sono convessi se visti dal centro della particella. Particelle con meno di 6 lati hanno bordi concavi. I granuli cresceranno o si ritireranno a seconda del numero di lati, quelli con più di 6 lati cresceranno, quelli con meno si ritireranno. I grani maggiori crescono a spese di quelli più piccoli.

Anche la porosità si muove:

- La porosità può rimanere attaccata al bordo grano in movimento ed essere

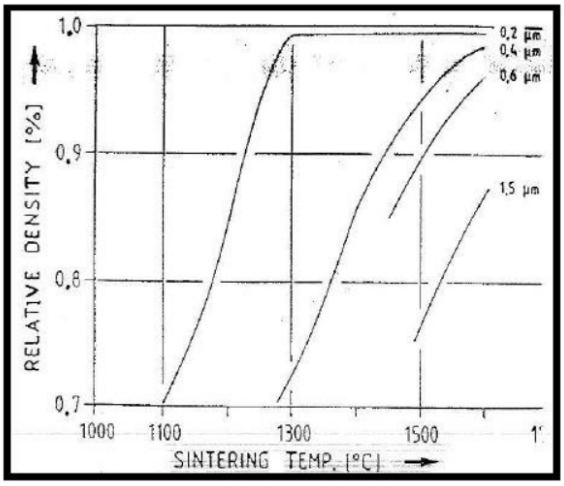


Figure 231: Andamento della densità relativa in funzione della temperatura di sinterizzazione per particelle di diverse dimensioni

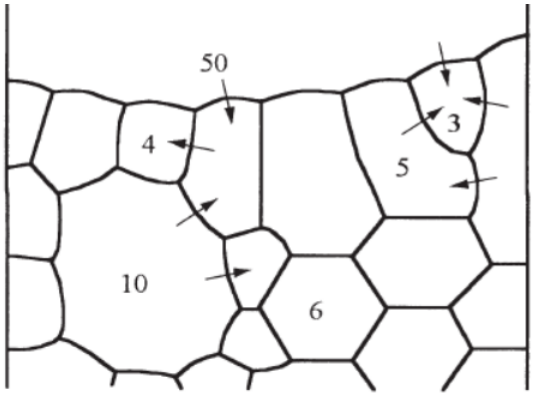


Figure 232: Movimento delle superfici

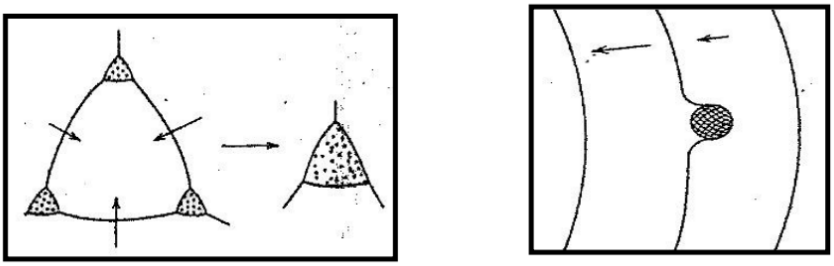


Figure 233: Movimento della porosità

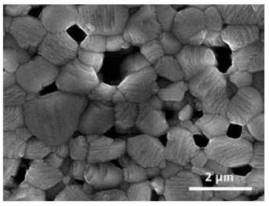


Figure 234: Esempio di porosità

trasportata. In questo caso le porosità si agglomerano e vengono eliminate rapidamente.

- La porosità può venir inglobata dal grano la cui parete si muove troppo rapidamente. In questo caso i pori si muovono lentamente e sono difficilmente eliminabili.

Si osserva in Figura 233 come i grani pi`u grandi vanno a spingere le porosit`a e inglobano il grano pi`u piccolo fino a concentrare tutte le porosit`a al centro, in fine si avr`a l'eliminazione sia delle porosit`a che del grano pi`u piccolo. Il comportamento dello spostamento verso il centro, o comunque in generale di spostamento verso zone preferenziali avviene anche nel caso delle inclusioni, queste zone preferenziali sono i bordi grano. Un'elevata presenza di inclusioni a bordo grano pu`o comportare un infragilimento del materiale che ne pu`o comportare la rottura. Per evitare la concentrazione delle porosit`a e inclusioni a bordo grano esistono dei processi che fanno in modo che questi vengano portati verso la superficie esterna in modo da poter lavar via le inclusioni e rimuovere le porosit`a. Per limitare la crescita dei bordi grano si possono adoperare degli additivi

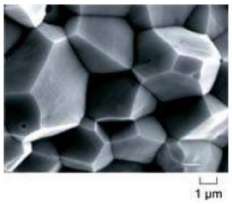


Figure 235: Esempio di materiale privo di porosità

Angolo di contatto	Grado di bagnabilità	Forza di:	
		Adesione	Coesione
θ=0	Perfetta	Molto Forte	Molto Debole
0<θ<90°	Alta	Forte	Forte
		Debole	Debole
90°<θ<180°	Bassa	Debole	Forte
θ=180°	Nulla	Molto Debole	Molto Forte

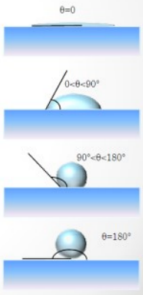


Figure 236: Tipi di superfici al variare dell'angolo di contatto

come MgO, Al_2O_3 che vanno a vincolare i bordi grano. Gli additivi esercitano un controllo microstrutturale del prodotto. Le concentrazioni degli additivi devono essere molto basse e mai superiori ai limiti di solubilità.

Sinterizzazione in fase liquida: LPS

Nella prassi industriale è un processo comune perché la fase liquida permette di aumentare la velocità di densificazione. Questo processo permette di lavorare a T inferiori a quelle che sarebbero servite ad esempio nella sinterizzazione allo stato solido. La fase liquida si genera spontaneamente dalle impurità chimiche presenti o può essere indotta dall'aggiunta di additivi.

Nella sinterizzazione con formazione di fase liquida; le polveri della sostanza da sinterizzare contengono additivi atti alla formazione di una fase liquida, per un tenore non superiore al 5%. E' il meccanismo di sinterizzazione riscontrato per importanti materiali ceramici "tecnici", come l'allumina Al_2O_3 additivata con MgO e SiO_2, il nitruro di silicio Si_3N_4 additivato con MgO, Al_2O_3, Y_2O_3. La fase liquida, solidificatasi come vetro, ovvero come fase amorfa, è un punto debole nelle applicazioni ad alta temperatura, allorché rammollisce lasciando "slegati" i grani cristallini. Le condizioni di parziale dissoluzione e distribuzione omogenea della fase liquida sono naturalmente raggiungibili solo in condizioni di elevata "bagnabilità" tra liquido e polvere da densificare.

La bagnabilità di un superficie è legata all'angolo di contatto, nelle Figure 236, 237, si possono osservare i diversi tipi di superfici che si possono avere al variare dell'angolo di contatto. Dei angoli di contatto bassi indicano una buona bagnabilità del liquido rispetto alla superficie. Quindi nel momento in cui si ha un liquido compatibile si può andare a formare il necking andando a solubilizzare il solido nel liquido. Il liquido non deve andare a dissolvere il solido, se no si andrebbe a cambiare la struttura del solido, ciò che deve succedere è che solo alcune particelle possano andare in soluzione per formare il neck. Il processo di formazione del neck avviene quando evapora il liquido e si ottiene che il solido che era stato disciolto si deposita nella zona tra le due particelle.

Il liquido può effettivamente aiutare la sinterizzazione solo se è in grado di penetrare e di bagnare almeno tutta la lunghezza degli spigoli delle particelle, cioè quando

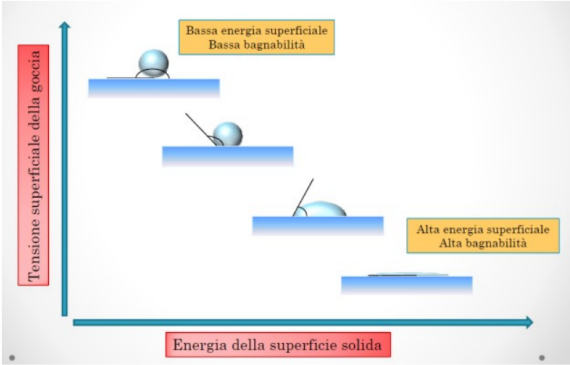


Figure 237: Tipi di superfici al variare dell'angolo di contatto

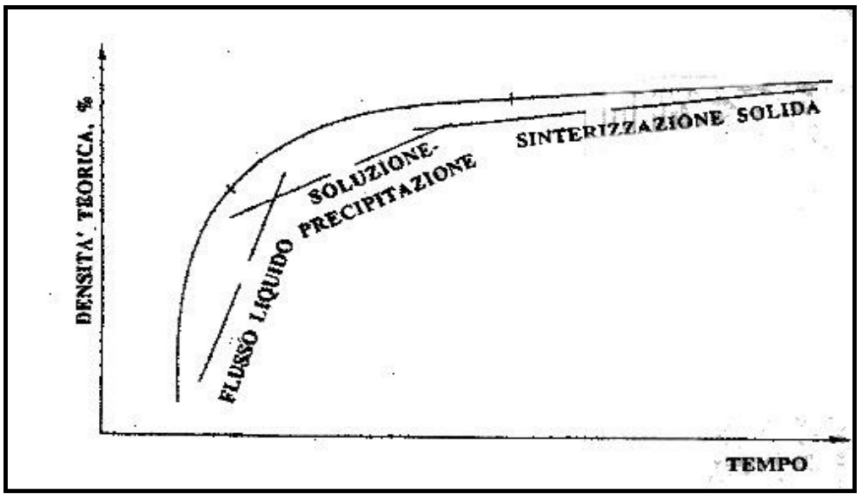


Figure 238: Sinterizzazione con liquido additivo.

$\theta < 60°$. La microstruttura del materiale sinterizzato che si ottiene è costituita da grani di materiale cristallino immersi nella fase liquida. E' necessario che il solido che costituisce il compatto sia solubile nel liquido. Graficando si avrà un andamento come in Figura 238 Nel *I stadio*, di riordinazione del solido compatto e formazione dei colli, si avrà:

- formazione del liquido
- il liquido tende ad unire insieme le particelle
- formazione dei colli
- la fase termina quando tutte le particelle sono a contatto tra di loro.

Nel *II stadio*, di soluzione e precipitazione si ha:

- $$\frac{\Delta V}{V_0} = Kt^{\frac{1}{n}} \tag{155}$$

  dove:

- $n = \frac{1}{3}$
- ΔV è la variazione di volume
- V_0 è il volume iniziale
- K è la costante che dipende dalla viscosità e temperatura

- Le particelle più piccole vanno in soluzione nel liquido e si ha precipitazione su quelle più grosse.
- I colli tra i granuli a contatto vanno in soluzione e si ha precipitazione sui granuli non compressi.
- Gli angoli più acuti e le forme più convesse vanno in soluzione. Precipitazione su quelle concave.

Nel *III stadio*, coalescenza:

- Quando si è raggiunta una crescita dei grani sufficiente per formare uno scheletro solido
- La porosità da aperta diventa chiusa
- Eliminazione della porosità chiusa

Una minore porosità nel materiale comporta:

- maggiore elasticità
- maggiore resistenza elastica
- maggiore trasmissione ottica: soprattutto per le lenti è importante l'assenza delle porosità ed anche un'uguale direzionalità dei cristalli
- maggiore conducibilità elettrica

Sinterizzazione dei materiali ceramici

Componenti ceramici ai quali è richiesta alta resistenza meccanica e minima porosità, sono prodotti partendo da polveri aventi particelle di taglia inferiore a 1 micron e superfici maggiori di $5\frac{m^2}{g}$. Anche la forma delle particelle ha una forte importanza nel processo LPS, in quanto influenza in modo determinante l'andamento delle forze capillari.

Nella Figura 240, si può osservare la sinterizzazione dell'ittria Y_2O_3. La sua sinterizzazione avviene in due stadi, durante il secondo stadio si ha l'aggiunta, in corrispondenza di una temperatura di 1080°C di 1% di MgO. Si fa quindi per prima una sinterizzazione liquida e nel momento in cui si esaurisce il liquido si va ad aggiungere la magnesia.

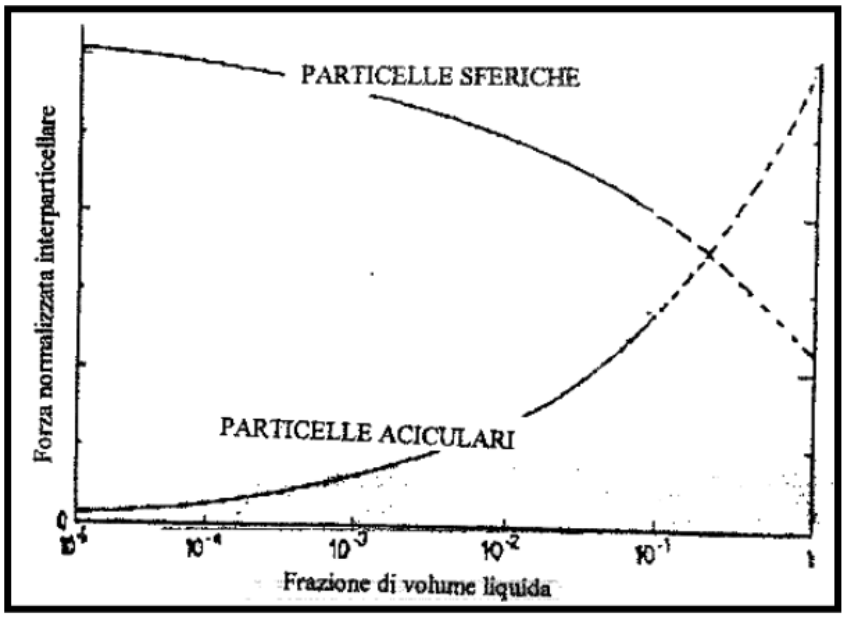


Figure 239: Andamento della sinterizzazione delle particelle sferiche rispetto a quelle aghiformi

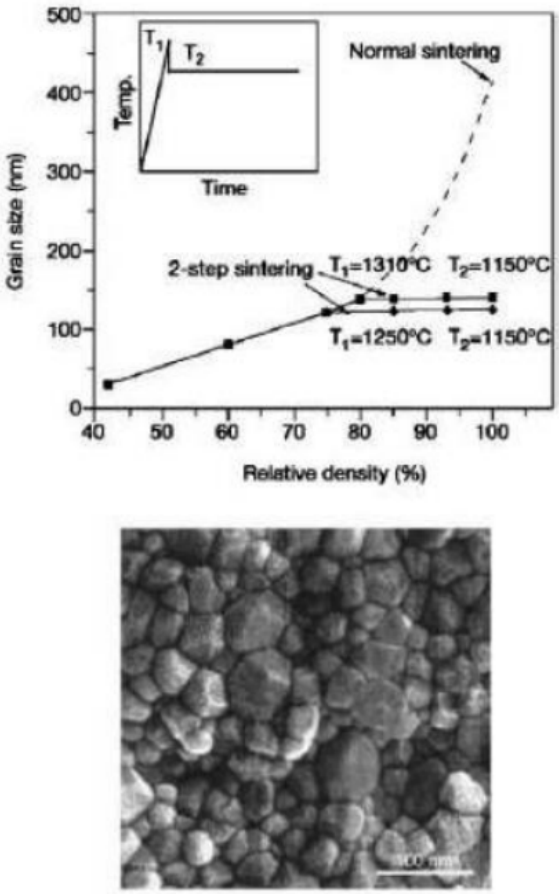


Figure 240: Produzione dell'ittria

Le porcellane vengono anche prodotte in fase liquida. La comune porcellana è formata da un 50% ci caolino: $45\% Al_2O_3, 55\% SiO_2$, $25\% KF$ e $25\% SiO_2$. Sopra i 1200° C si forma già una quantità di liquido sufficiente ad ottenere un buon sinterizzato.

Si può adoperare la sinterizzazione in fase liquida per ottenere le ceramiche avanzate con composizioni basate sul Si_3N_4, che richiede dei additivi come: MgO, Y_2O_3, Al_2O_3, altri ossidi di terre rare. Questa procedura richiede opportuni cicli tempo-temperatura. Si ha la deposizione di cristalli allungati di fase $\beta - Si_3N_4$. Queste ceramiche presentano alta resistenza alla fratturazione.

Ferriti usate per misurare la permeabilità magnetica necessitano di grani piuttosto grossi, con bordi regolari e punti tripli. Per aumentare la permeabilità magnetica e promuovere la crescita dei granuli si aggiunge $0,02wt\%$ di Bi_2O_3 all'interno di $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$.

Reactive sintering

Questa tecnica può essere distinta dalle convenzionali LPS o SSS, perché in questo caso le ceramiche aumentano in massa attraverso reazioni con gas o fasi liquide. Il trasporto della materia avviene via vapore o soprattutto in fase liquida, Il liquido è presente durante il processo per dare la stessa forza motrice già descritta nel LPS. Il liquido può cambiare composizione, sparire durante il processo oppure dopo che esso si è completato. Se la fase liquida viene consumata dalle reazioni, il materiale risultante può avere ottime proprietà alle alte T.

Ci sono diversi modi per ottenere la fase liquida:

- Selezionare una polvere di partenza o additivi che si combinino e reagiscano in modo da dare uno o più componenti intermedi liquidi, prima che si formino i componenti solidi finali.
- Usare polveri di partenza che possano formare all'equilibrio una soluzione solida, ma che passi prima attraverso stati liquidi.
- Sinterizzare in fase liquida, raffreddare per produrre vetro tra i bordi grano, e poi trattare con il calore per far cristallizzare il vetro.

Un esempio è il seguente. L'obiettivo è sinterizzare il SiC a T inferiori a 2150° per ottenere un materiale con ottime proprietà ad alte T. Si sfrutta l'eutettico presente tra Al_2O_3 e Al_4O_4C nel sistema $Al_2O_3 - Al_4C_3$. Si può osservare il diagramma di fase in Figura 241.

Si formerà Al_2OC che ha la stessa struttura del $\beta - SiC$, e può dare una quasi completa soluzione solida con SiC. Il materiale finale non contiene vetro tra i bordi, viene completamente densificato dopo 10 minuti a 2000°.

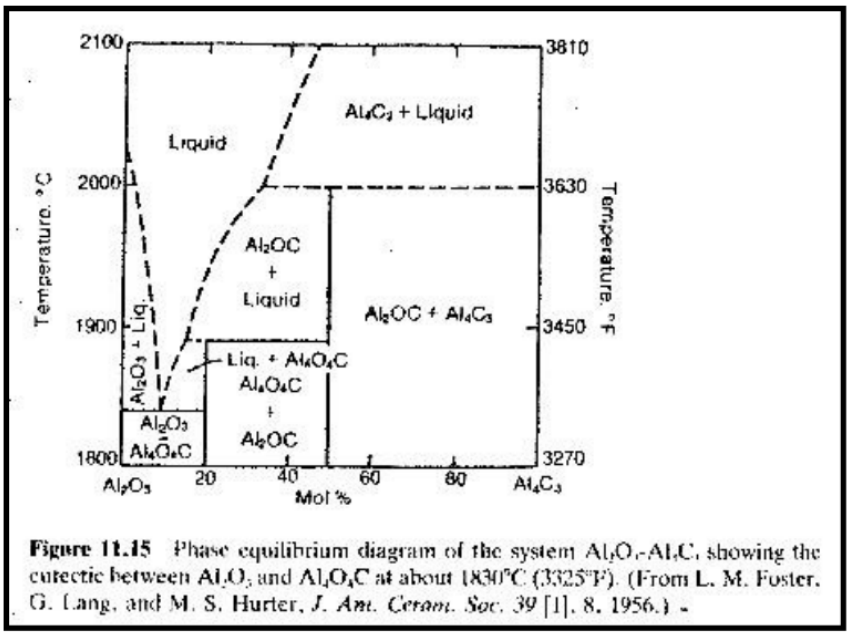


Figure 241: Diagramma di fase di $Al_2O_3 - Al_4C_3$

3. 9 Tecnologia a membrane e la sua applicazione nelle nanotecnologie

Le membrane sono fasi semi-permeabili in grado di separare una corrente in due distinte con caratteristiche differenti.

Si può osservare nella Figura 242 in tratteggiato la membrana che è in grado di separare due liquidi a concentrazione differente. Supponiamo di avere due liquidi a differente concentrazione: C_1 è l'acqua distillata e C_2 è acqua di mare, con $C_1 < C_2$. La membrana, supponendola ideale, fa passare l'acqua, ma funge da barriera verso il sale che viene rigettato. La chimica delle due acque è differente e quindi una parte dell'acqua dolce cercherà di andare ad abbassare il potenziale chimico di quella salata andando a diluirla. Nel tentativo di diluire si andrà a realizzare un certo battente idrostatico e si formerà una certa sovrapressione sul lato dell'acqua salata che contrasta il flusso di acqua che passa da C_1 a C_2. I due sistemi quindi andranno a spingersi uno con l'altro fino a quando non si giungerà all'equilibrio. Quando il sistema va all'equilibrio ed il flusso si azzera il battente idrostatico che si è formato in tale condizione è detto pressione osmotica.

Si può avere anche il fenomeno dell'*osmosi inversa*. In questo caso si cerca di far migrare l'acqua da C_2 verso C_1, ciò si fa esercitando della pressione sopra C_2. Se la pressione è superiore alla pressione osmotica e pertanto risulta essere predominate sul flusso dovuto al fenomeno di osmosi, si andranno a realizzare delle condizioni di osmosi inversa. Anche in questo caso si avrà un battente idrostatico che si realizza, questa volta dalla parte di C_1. Il battente che si va a realizzare è detto TMP: transmembrane pressure.

Il principio prima illustrato è quello su cui si basa la desalinazione dell'acqua di

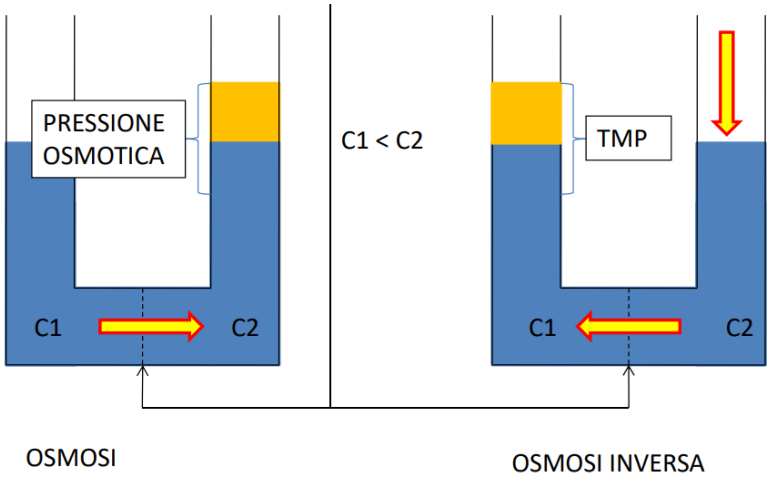


Figure 242: Funzionamento della membrana

mare. I processi di osmosi che si hanno con le membrane prodotte adoperano sempre delle pressioni esterne per velocizzare i processi. Vediamo alcune definizioni:

- Alimentazione è la corrente di partenza.
- Concentrato e permeato sono le due correnti distinte in cui viene separata l'alimentazione. Il concentrato è la corrente che non passa attraverso la membrana ed il permeato è la corrente che passa attraverso la membrana.
- Flusso misura il passaggio attraverso la membrana. Il flusso è pari alla portata volumetrica riferita all'unità di tempo e alla superficie di membrana. $[\frac{L}{ora \cdot m^2}]$.
- La reiezione è il valore percentuale di soluto che non riesce a passare attraverso la membrana.
- La recovery è il valore percentuale in volume di permeato rispetto all'ambiente.

La membrana può essere operata in due modi:

- Filtrazione dead end: questo metodo è il meno efficiente e porta la membrana ad esaurirsi velocemente. Si può osservare questa tecnica in Figura 243. Si ha un flusso che viene forzato per passare attraverso la membrana, quello che passerà sarà acqua e dell'inquinante lì dove la reiezione non è del 100%. L'alimentazione diventa tutto permeato e si hanno gli inquinanti che si concentrano nella parte superiore e in tale caso si ha lo sporcamento ed intasamento della membrana. Si ha una recovery del 100%, ma la membrana si sporca.

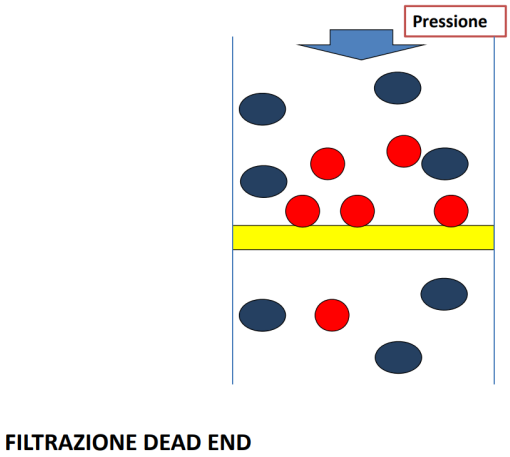


Figure 243: Filtrazione dead end

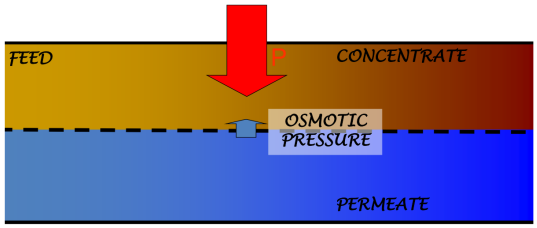


Figure 244: Filtrazione tangenziale

- Filtrazione tangenziale: L'alimentazione in questo caso entra da un lato del modulo a membrana e tangenzialmente scorre sulla membrana, laddove l'applicazione di una pressione spinge dell'acqua sul lato permeato si avrà che dall'altra parte uscirà l'inquinante, Figura 244. La recovery non è al 100% e quindi non tutta l'alimentazione è trasformata in permeato ma parte dell'acqua che non passa serve per mantenere le condizioni idrodinamiche per espellere gli inquinanti.

I parametri prestazionali di una membrana sono:

- Produttività: è il flusso di permeato che la membrana riesce a garantire o la permeabilità. Dipende dal materiale della membrana, dimensione pori della membrana, spessore della membrana, alimentazione, concentrazione dei soluti, condizioni operative

- Selettività: è la reiezione e quindi la capacità di depurare l'alimentazione in un permeato con concentrazioni diverse. Dipende dal materiale delle membrane, dimensione pori delle membrane, alimentazione, interazione soluto-membrana (effetto Donnan), condizioni operative.

- Longevità: mi dice per quanto tempo sono garantite le caratteristiche di produttività e di selettività. La longevità viene ridotta dai fenomeni di fouling ed invecchiamento.

Equazione da saper bene:

$$J_P = m \cdot TMP \tag{156}$$

Dove:

- J_P è il flusso
- m è la permeabilità
- TMP è differenza tra la pressione applicata e la pressione osmotica.

Tra le formule utili si hanno:

- pressione osmotica:
$$\pi = \frac{RTlna}{V} = nRTC \tag{157}$$
- pressione transmembranica: è la pressione operativa che si applica sul sistema mediante ad esempio una pompa centrifuga meno la π_f(dell'alimentazione):
$$TMP = \Delta P - \Delta\pi = P_{op} - \pi_f \tag{158}$$
- resistenza della membrana:
$$R_m = \frac{D}{\delta}\frac{dc}{dx} \tag{159}$$
- resistenza totale della membrana
$$R_{tot} = J_P(R_m + R_p + R_a + R_{f,rev} + R_{f,irrev} \tag{160}$$
- reiezione: essa è in funzione della concentrazione del permeato (pedice p) e della concentrazione dell'alimentazione (pedice f).
$$R(x) = 1 - (\frac{c_{x,p}}{c_{x,f}} \tag{161}$$
- flusso solvente
$$J_W = k_W TMP \tag{162}$$
- flusso soluto
$$J_S = k_S \Delta c = J_W c_P \tag{163}$$

Dove:

- π è la pressione osmotica
- n è il numero ionico
- P_{OP} è la pressione operativa
- D è la diffusività
- δ è lo spessore della membrana

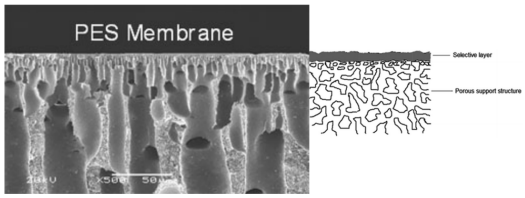


Figure 245: Membrana asimmetrica

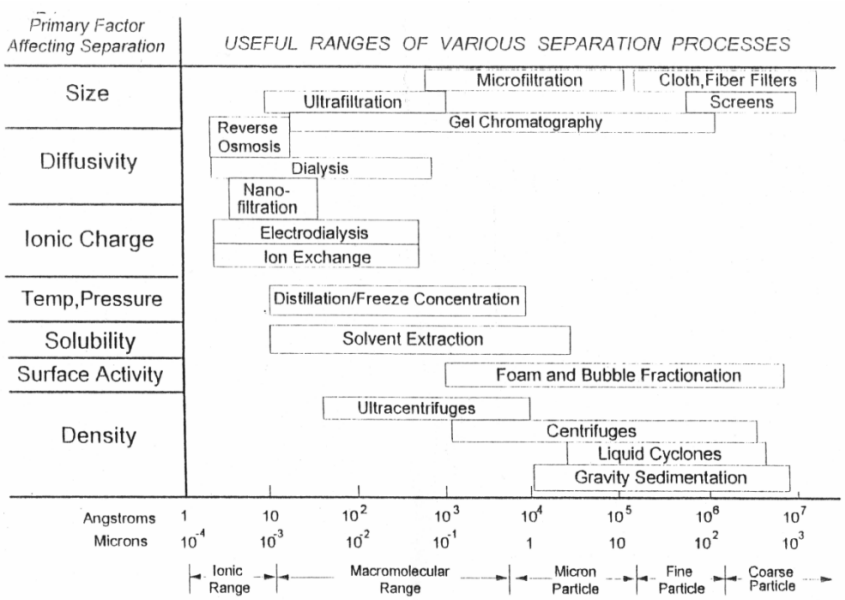


Figure 246: Tecnologie per la produzione delle membrane

- $R_m, R_p, R_{f,rev}, R_{f,irrev}, R_a$ sono le resistenze rispettivamente della membrana, polarizzazione, invecchiamento, fouling reversibile e irreversibile.

La resistivit`a della membrana `e inversamente proporzionale allo spessore della membrana, pi`u essa `e spessa pi`u resistenza opporr`a al passaggio del permeato. Pertanto lo scopo `e quello di progettare le membrane sottili. Il problema che si ha `e che le membrane sottili resistono male alle pressioni che le si applicano. Le pressioni che si vogliono applicare vanno dai 5 fino ai 100 bar su membrane dell'ordine dei µm. Per fare ci`o si vanno a realizzare delle membrane asimmetriche: si realizza un primo strato selettivo estremamente sottile e denso, che `e lo strato con la porosit`a bassa con dei buchi molto piccoli, nanometrici, questo strato viene applicato su dei supporti che garantiscono una resistenza meccanica. La struttura di supporto ha delle macroporosit`a, questa non separa gli ioni ma ha lo scopo di garantire alla membrana la possibilit`a di essere tensionata da valori di pressione elevati senza strapparsi. La membrana viene fabbricata tutta con lo stesso materiale e quindi si ha un problema legato al casting: produzione della membrana, e quindi si eseguono dei trattamenti differenti sui due lati. Esistono diverse tecnologie di membrane, Figura 246, e le distinguiamo principalmente

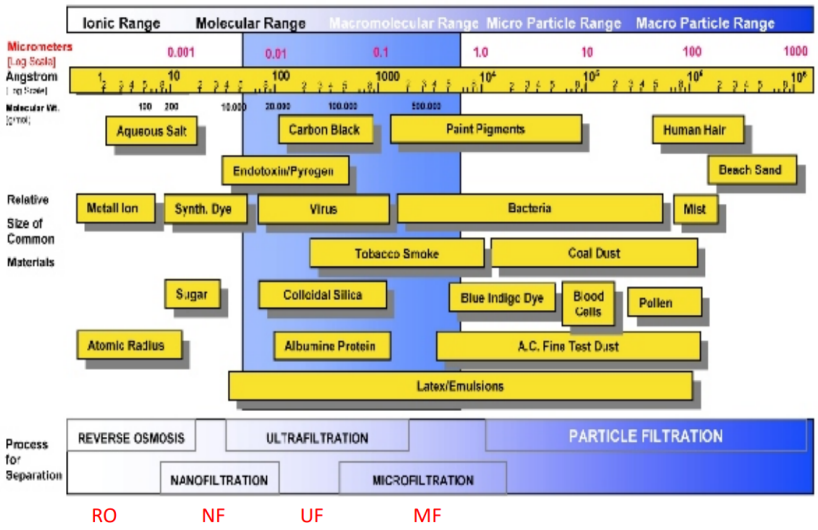


Figure 247: Particolati che riescono a filtrare le tecnologie a membrana

in quattro classi di porosità differente:

- Microfiltrazione
- Ultrafiltrazione
- Nanofiltrazione
- Osmosi inversa

Nel caso della nanofiltrazione e osmosi inversa è la struttura cristallina che fa da setaccio e non si hanno le porosità. A parità delle pressioni applicate le capacità di filtrazione delle membrane di tipo nanofiltrazione e osmosi inversa saranno maggiori rispetto all'ultrafiltrazione e ancor di più rispetto alla microfiltrazione, dove si guadagna in permeabilità si perde in filtrazione. Si può osservare nel grafico come la possibilità di eseguire l'ultrafiltrazione si può eseguire anche con la centrifugazione, ma in tale caso il processo è discontinuo. Le membrane non solo riescono a filtrare le sostanze disciolte ma anche quelle sospese, quindi si possono usare per la pulizia delle acque.

Le membrane devono essere organizzate in moduli, ciò poiché la superficie della membrana solitamente è molto ampia e realizzata a foglio, i fogli sono molto grandi, e si ha quindi un problema di impacchettamento di queste superfici in volumi più piccoli. Vediamo alcuni tipi di moduli:

Membrane piane

Queste membrane vengono fornite in fogli ed in Figura 250 si può osservare la porosità di tali membrane, che risultano come dei nanosetacci. Le caratteristiche di questo tipo di membrana si hanno in Figura 251 Questi moduli sono poco funzionali in quanto possono essere utilizzati solo nella modalità dead end, per di più si ha un problema di tenuta nel momento in cui vanno inserite in una tubazione.

Dialysis	symmetric microporous membrane, 0.01 – 1 µm pore radius	concentration gradient	diffusion in convection-free layer	separation of salts and microsolutes from macromolecular solutions
Electrodialysis	cation- and anion-exchange membranes	electrical potential gradient	electrical charge of particle and size	desalting of ionic solutions
Gas separation	asymmetric homogeneous polymer membrane	hydrostatic pressure and concentration gradients	solubility, diffusion	separation of gas mixtures
Pervaporation	asymmetric homogeneous polymer membrane	vapor pressure gradient	solubility, diffusion	separation of azeotropic mixtures
Facilitated and coupled transport	liquid membrane with carrier	concentration gradient	solution and diffusion in liquid membrane	selective removal of ions, gas separation
Membrane distillation	symmetric hydrophobic porous membrane	vapor pressure gradient	vapor pressure differences	desalination of aqueous solutions

Figure 248: Tipi di funzioni delle membrane

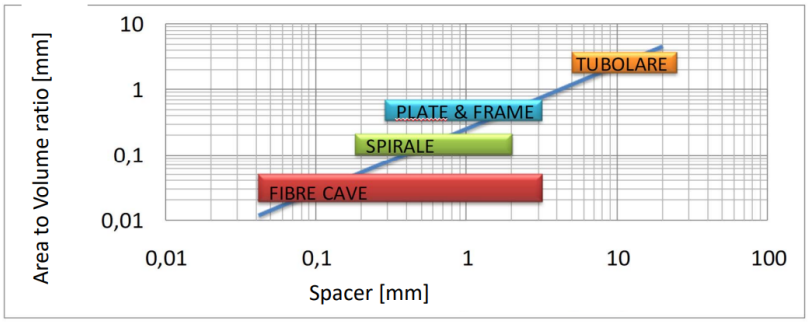


Figure 249: Andamento del rapporto area-volume rispetto allo spazio

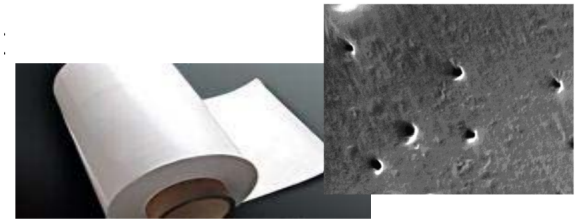


Figure 250: Membrane piane

Vantaggi	Svantaggi	Tecnologie
Elevata varietà di membrane	Costi elevati	D, ED MF, UF, NF, RO HD
Si possono lavare	Sostituzione delle membrane frequente	
Consumo energetico contenuto	Problema di tenuta	
	Basso rapporto superfice su volume	

Figure 251: Caratteristiche della membrana piana

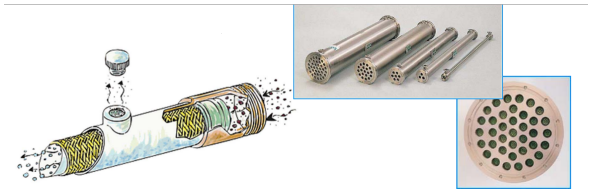


Figure 252: Membrana tubolare

Vantaggi	Svantaggi	Tecnologie
L'alimentazione può contenere solido sospeso	Richiede un consumo energetico elevato	GS, HD UF, MF, NF, RO
Lavora con fluidi non newtoniani	Elevati costi	
Si può lavare meccanicamente	Elevati valori di hold-up	
	Basso rapporto superfice volume	

Figure 253: Caratteristiche della membrana tubolare

Membrane tubolari

Le membrane tubolari sono simili a degli scambiatori di calore, si hanno dei tubi che vengono attaccati ad una piastra forata. L'alimentazione passa all'interno dei fori, tutto ciò che entra lato membrana entra lato mantello e viene espulso dall'apposita uscita. La membrana può essere operata anche nel verso inverso e quindi il fluido entra da lato del foro ed esce dal lato della piastra forata. Il permeato in entrambi i casi viene estratto dal lato mantello, Figura 252. Le caratteristiche della membrana sono riportate in Figura 253. La pulizia meccanica che si esegue è estremamente efficace.

Membrane plate e frame

Questa è una modalità più compatta di realizzare le membrane. Si incorniciano le membrane su dei supporti, i supporti vengono poi posti su dei catasti uno dietro l'altro appese sui rack e dopo di che il tutto viene chiuso applicando una certa pressione. I fori che si vedono in Figura 254 servono per far passare l'acqua che entra da un foro ed esce da quello che si trova in diagonale, nel passaggio da un foro all'altro essa passa sul foglio. Il permeato entra dal foro in basso a sinistra, passa dietro il foglio e prosegue al foglio opposto attraverso il foro a lui in diagonale. Si formano due correnti a zig-zag, davanti e dietro il foglio. Il vantaggio di questa tecnologia è la sua compattezza. Le caratteristiche di tali membrane sono riportate in Figura 255 Queste membrane si adoperano nei MBR: membrane bio reactors.

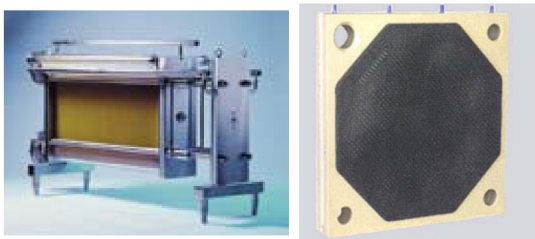


Figure 254: Membrane nella configurazione plate and frame

Vantaggi	Svantaggi	Tecnologie
Gli stessi come le membrane piane	Gli stessi come le membrane piane	D, ED MF, UF, NF, RO HD
Rapporto superfice volume più elevato		

Figure 255: Caratteristiche delle membrane plane and frame

Membrane a spirale avvolta

Queste membrane hanno dei rapporti superficie volume molto elevati. Queste membrane sono realizzate con un tubo centrale forato su un lato, sull'apertura viene messa una sistema che può essere pensato come una "busta cristal" con l'apertura della busta sui fori. L'apertura viene incollata ed arrotolata a spirale sul tubo, Figura 256. L'alimentazione passa dall'esterno, frontalmente alla spirale, il concentrato esce sempre esternamente, mentre il permeato entra da fuori nella busta ed esce dalla busta passando per i fori ed esce dal tubo centrale.

Membrane a fibre cave

Le fibre cave sono simili alla configurazione a scambiatore, ma in tale caso si hanno delle fibre sottili organizzate a fasci che internamente sono forati, Figura 258. In tale caso si ha un rapporto superficie volume estremamente elevato. Per il modo in cui sono realizzati si possono produrre solo moduli di microfiltrazione e ultrafiltrazione, ciò poiché tali fibre non reggono le pressioni dell'osmosi inversa e nanofiltrazione. Per applicazioni nano si utilizzano maggiormente le membrane a spirale di tipo

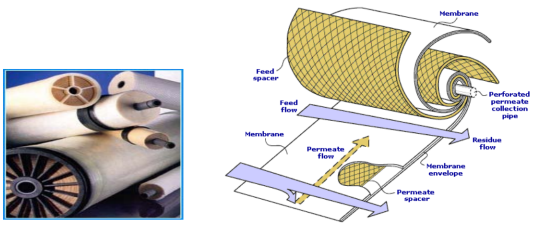


Figure 256: Membrana a spirale avvolta

Vantaggi	Svantaggi	Tecnologie
Basso hold-up	Non possono essere controlavate	ED MF, UF, NF, RO
Molto compatto	Presenza di punti morti idrodinamici	
Elevata vaietà di membrane		
Costi contenuti		

Figure 257: Caratteristiche della membrana a spirale avvolta.

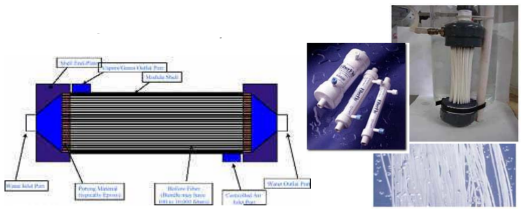


Figure 258: Membrana a fibre cave

Vantaggi	Svantaggi	Tecnologie
Molto compatto	Fouling	MF, UF
Bassissimo valore di hold-up	Incompatibili con alimentazioni viscose	
Costi ridotti	Varietà limitata di membrane	
Controlavabili		

Figure 259: Caratteristiche della membrana a fibre cave

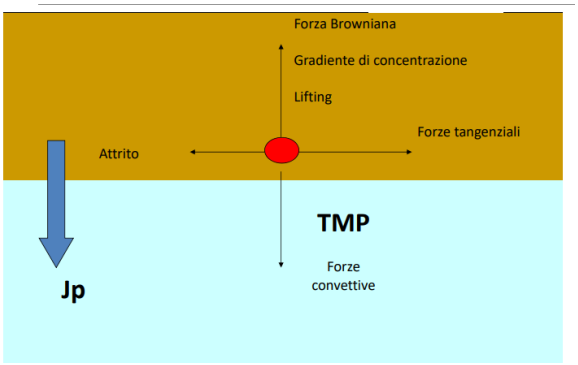


Figure 260: Forze agenti sulla particella

nanofiltrazione e ultrafiltrazione in quanto la microfiltrazione hanno delle porosit`a che non sono adatte, sono grandi, mentre l'osmosi inversa funziona a livello ionico e quindi troppo ristretta. E' da osservare che le membrane nano hanno una filtrazione subnano: 0, 2-0, 4 nm, ultrafiltrazione ha delle porosit`a dell'ordine dei 30-40 nm.

3. 9. 1 La tecnologia a membrane ed il fenomeno del fouling

Nel caso dell'alimentazione tangenziale tra le forze agenti sulla membrana, e che quindi trascinano il soluto fuori dal moto della membrana sono le forze tangenziali bilanciate dalle forze di attrito, queste forze sono forti nel bulk del concentrato ma tendono a zero come ci si approssima alle pareti dal punto di vista fluidodinamico, infatti vicino alla membrana le forze tangenziali sono modeste, Figura 260. Saranno modeste anche le forze che riportano il soluto verso il bulk per allontanarsi dalla membrana, queste forze sono: forza browniana, gradiente termico e lifting turbolento. Queste forze sono modeste rispetto alle forze che vengono applicate: TMP e forze convettive. Il soluto seguir`a il moto dell'acqua, mentre questa passa attraverso la membrana il soluto si deposita su di esso. In tali condizioni il caking `e un fenomeno che si pu`o osservare, esso consiste nella formazione di una forza di soluto al di sopra della membrana, questo si former`a dentro uno strato detto strato di polarizzazione, Figura 261. Nella Figura 261 a si osserva che laddove il bulk ha una concentrazione di soluto modesta e distribuita, mentre man mano che ci si avvicina alla membrana si ha un aumento della concentrazione del soluto in condizioni fluidodinamiche modeste che non permettono di rimuovere il soluto dalla superficie della membrana in modo efficiente e risollevarlo verso il bulk. La concentrazione a contatto con la membrana `e differente rispetto a quella che si ha a contatto con il bulk: la membrana lavora il condizioni peggiori di quelle dell'analisi chimico-fisica dell'alimentazione. Nella zona in cui si ha l'accumulo del soluto, detta zona di polarizzazione si pu`o formare il cake dove si ha il soluto che si `e organizzato in strutture complesse, questo fenomeno `e inevitabile con le membrane.

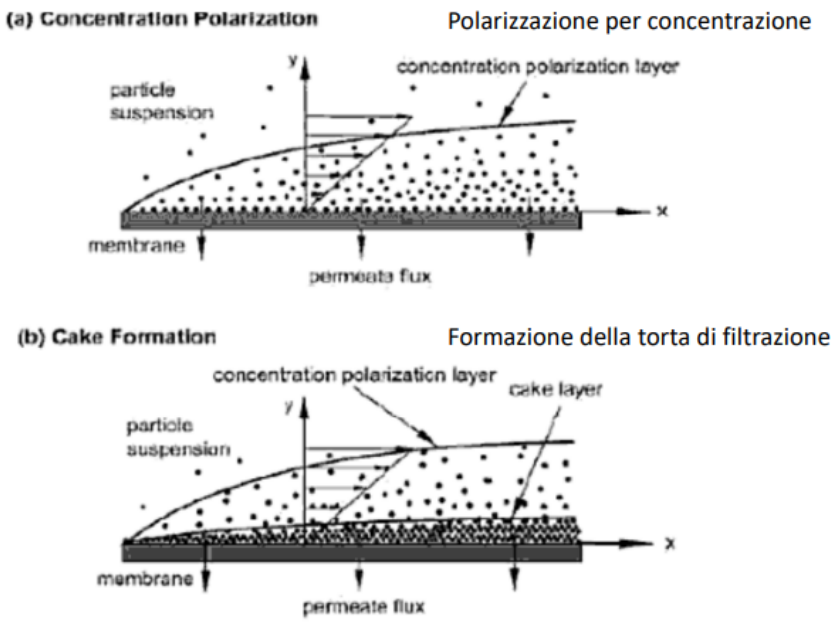


Figure 261: Effetto della polarizzazione

In Figura 262 vediamo il profilo di concentrazione dove si nota come avvicinandosi alla membrana la concentrazione aumenta per poi crollare lato permeato in quanto l`ı non pu`o passare. Sar`a da tener conto non della concentrazione dell'alimentazione ma si dovr`a tener conto della concentrazione nella zona di polarizzazione in quanto si vuole evitare che si superi la concentrazione di solubilit`a del soluto cosa che pu`o portare alla cristallizzazione allo stato solido. Infatti, in tale caso la membrana diventerebbe impermeabile. In Figura 263 osserviamo come la polarizzazione spinge la concentrazione del soluto verso l'alto e potrebbe spingerla fino al punto tale da superare la concentrazione di solubilit`a dove oltre a superare questa si ha anche una riorganizzazione del soluto non solo come cake, che `e lo stato gel, ma anche come solido. Nella zona dei aggregati le particelle sono organizzate in piccoli gruppi svincolati tra loro. Nelle condizioni in cui si giunge ad una concentrazione tale da avere il soluto che si pu`o riorganizzare si avr`a la gelificazione, si ottiene qui il cake che si presenta piuttosto fangoso. Nel momento in cui si supera il limite di solubilit`a si ha la cristallizzazione in ogni caso, si ha un coating sopra la membrana questo non pu`o essere rimosso senza danneggiare la membrana stessa e quindi si dice che si ha una membrana morta. Il fouling `e un fenomeno irreversibile. Dalla Figura 264 si ha che la zona verde `e quella del fouling reversibile, la gialla `e quella del fouling semi-reversibile e quella rossa di quello irreversibile. In Figura 265 si osserva che lavorando a basse pressioni, come fanno tutti i sistemi biologici, la portata di permeato non dipende dal tempo e viene garantita in maniera costante con un flusso lineare. Aumentando la pressione e quindi aumentando la TMP aumenta il flusso di permeato, ma comunque costante nel tempo. Con un ulteriore aumento della pressione si ha un cambiamento nell'andamento del profilo che

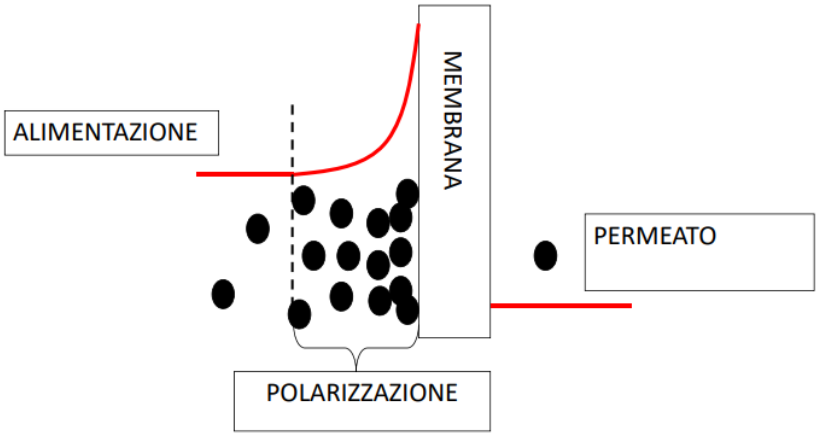


Figure 262: Andamento del profilo di concentrazione

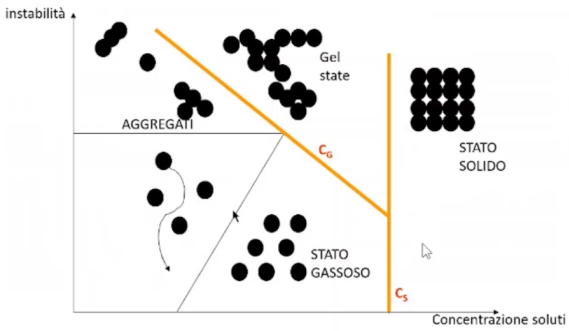


Figure 263: Tipi di strutture che si hanno al variare del grado dell'instabilità rispetto alla concentrazione

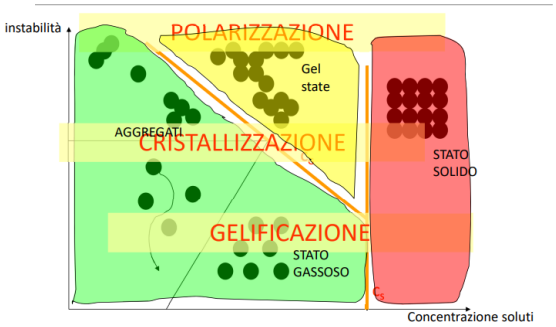


Figure 264: Tipi di fouling

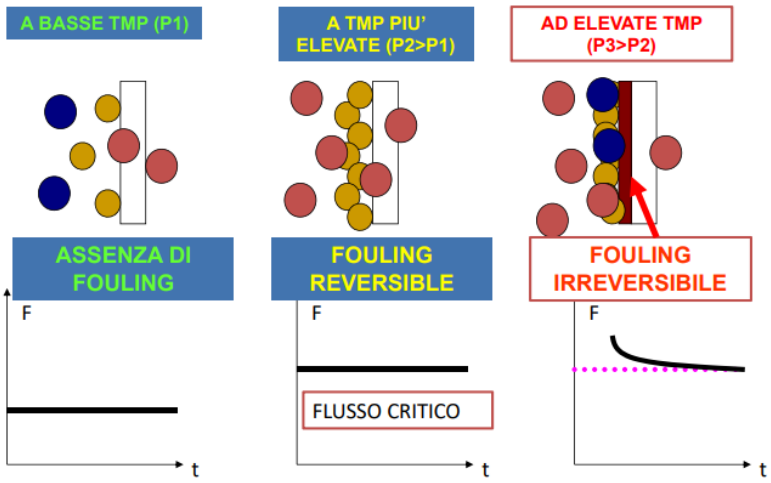


Figure 265: Flussi

diventa di tipo esponenziale con un asintoto che tende al valore della P_2, il valore più alto della portata di permeato in cui si aveva ancora una costanza. Nell'ultimo caso si ha la formazione del fouling. Quindi esiste un valore di pressione limite dopo il quale la membrana non è più in grado di gestire il permeato in maniera efficiente. La membrana quindi formando lo strato di deposito sopra se stessa contrasta l'elevata pressione ma in tale caso essa non è più la membrana che si aveva all'inizio, ha una capacità di gestire il particolato differente. Infatti l'asintoto col tempo va a diminuire, crolla, e poichè la membrana cerca di seguirlo andrà a peggiorare sempre di più le proprie prestazioni andando a tendere a 0, tale fenomeno risulta essere autoalimentante. L'ultimo valore di flusso che rimane costante è detto flusso critico e quindi si deve sempre cercare di lavorare in modo tale da non superare mai la portata di flusso critico di permeazione.

Quanto detto prima vale per sistemi perfetti, nei sistemi reali la portata di permeato tende a scendere in quanto a portata anche in condizioni subcritiche, Figura 266. La portata di permeato scende linearmente nel tempo. Il flusso limite sarà in tale caso detto *flusso di threshold* e non è più costante nel tempo. In Figura 267 si osserva come il flusso di permeato si abbassa non solo per fattori di accumulo del soluto sulla membrana ma anche a causa dell'invecchiamento della membrana stessa, la membrana arriverà a valori di prestazioni 0 anche se non la si va ad utilizzare.

Si hanno così due fenomeni che si sovrappongono: quello del crollo delle prestazioni nel tempo dovuto al flusso di threshold e dall'altra parte quello dell'aging della membrana. Si osserva quindi nel grafico in Figura 268 come si ha la diminuzione delle prestazioni fino ad un valore che si è stabilito essere un limite a cui fermarci ed andare poi a lavare la membrana. Dopo il lavaggio si ha un recupero di gran parte delle prestazioni della membrana, la differenza/gradino tra le condizioni iniziali e quelle dopo il lavaggio sono dell'ordine dei $10^{-6}\frac{wt\%}{ora}$. Si hanno così diversi cicli di funzionamento e lavaggio della membrana. Nella Figura 269 le macchie scure e superficie scura rappresentano il

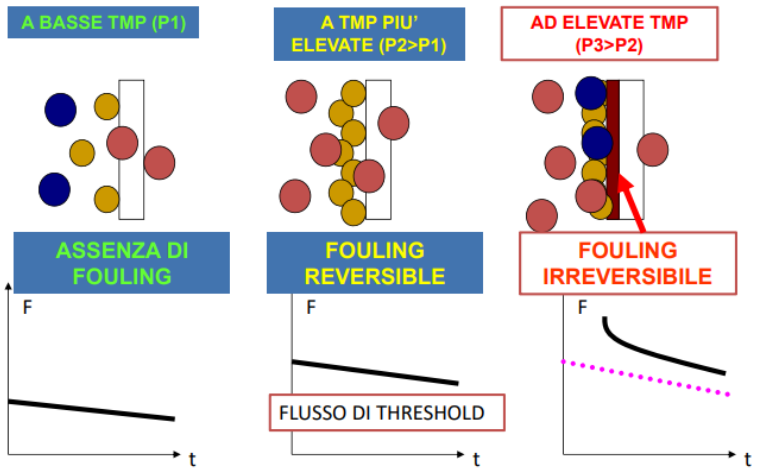


Figure 266: Andamento del fouling reale

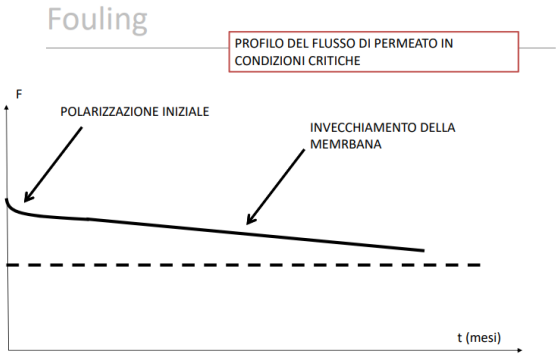


Figure 267: Profilo del flusso di permeato in condizioni critiche

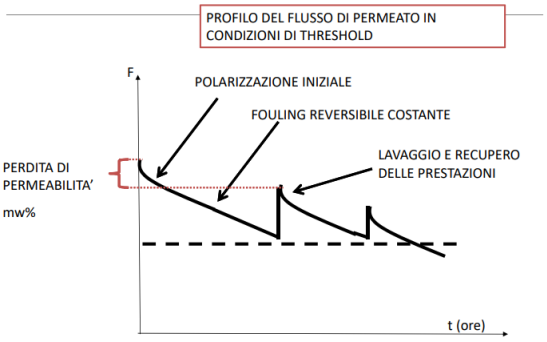


Figure 268: Profilo del flusso di permeato in condizioni di threshold

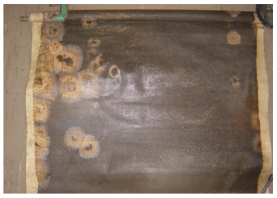


Figure 269: Esempio di ciò che si vuole evitare

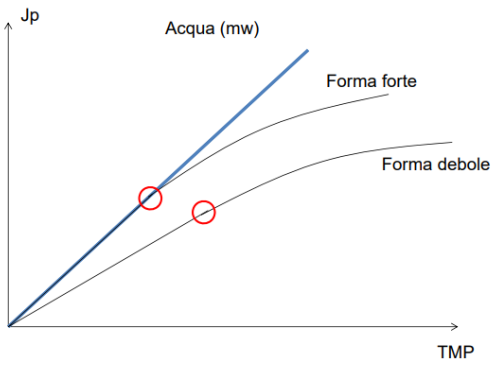


Figure 270: Andamento di J_P e TMP

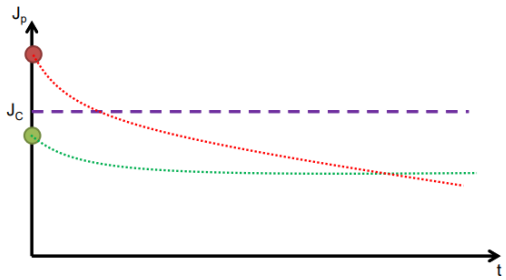


Figure 271: Diverse modalità operative.

fouling irreversibile. In Figura 270 si osserva che si avrà un flusso critico nel momento in cui si va a perdere la linearità tra $J_P - TMP$, l'assenza della linearità è indice della presenza di un fenomeno che si interpone tra i due.

In Figura 271 possiamo osservare i diversi modi di operare:

- Se operiamo al di sotto del flusso critico si avrà l'andamento in verde e:

$$\frac{dm}{dt} = 0; J_P(t) \leq J_C \tag{164}$$

  In questo caso a meno della polarizzazione iniziale si ha un andamento costante nel tempo.

- Se si opera al di sopra del flusso critico si avrà l'andamento rosso, si andrebbe così ad avvicinare all'asintoto ma poiché il fouling va a modificare la porosità della membrana. La perdita di permeabilità (dm) nel tempo sarà:

$$\frac{dm}{dt} = B(J_P(t) - J_C); J_P > J_C \tag{165}$$

  Si ha che $J_P(T)$ è l'over duty adoperato dalla membrana per difendersi.

Il flusso critico si misura con un processo detto di *pressure cycling*, Figura 272. Durante la procedura quello che si fa è:

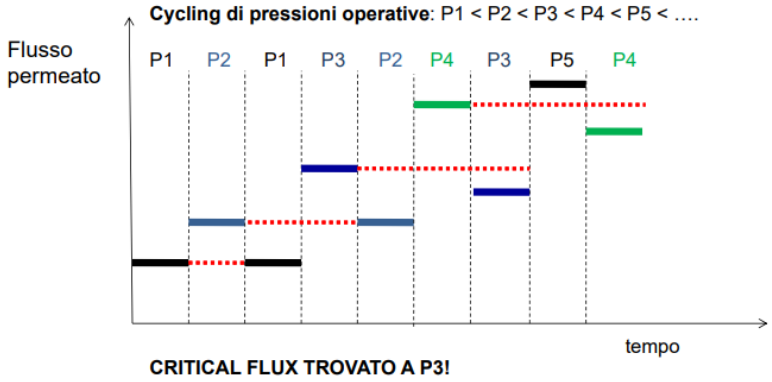
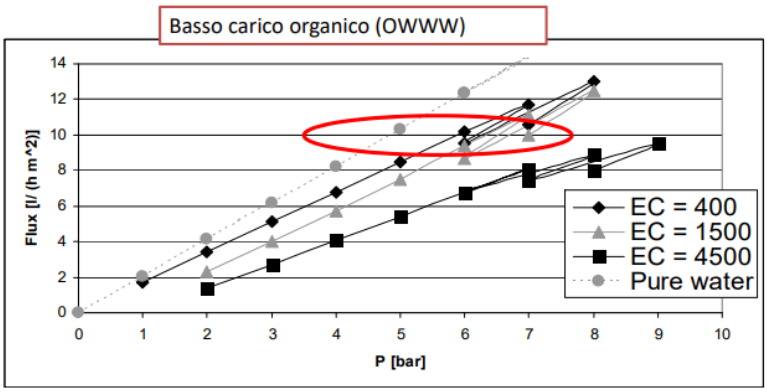


Figure 272: Pressure cycling



Determinato attraverso l'uso del metodo del pressure cycling.

Figure 273: Illustrazione della prova del pressure cycling

- Si applica una certa pressione P_1, si va poi ad applicarne una P_2, dopo di ché si riscende sulla pressione P_1 e si verifica che andando alla pressione P_2 le prestazioni della membrana non siano variate. Se le prestazioni non variano la seconda pressione non porta a condizioni di fouling irreversibile, la pressione P_2 è subcritica.

- Si procede quindi con l'applicazione di una pressione superiore a P_2 data da P_3 e si ritorna su P_2, verificando se variano le portate

- Si effettua il processo fino a giungere alla pressione P_N tale che all'applicazione della pressione P_{N-1} le pressioni saranno variate, il che indica un fenomeno che è andato ad interferire con le prestazioni, il fouling.

Nella Figura 273 si osserva il grafico della prova di pressure cycling dove i punti doppi indicano che le prestazioni prima e dopo non sono le stesse, quando invece si osservano dei punti unici significa che le prestazioni prima e dopo corrispondono e tali non sono

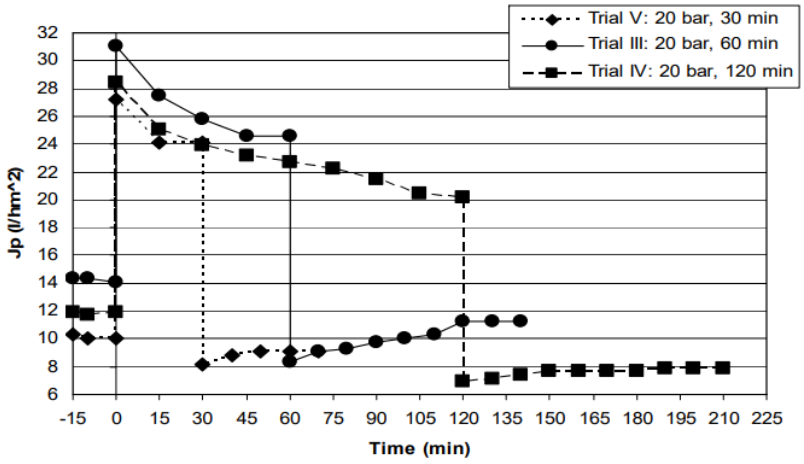


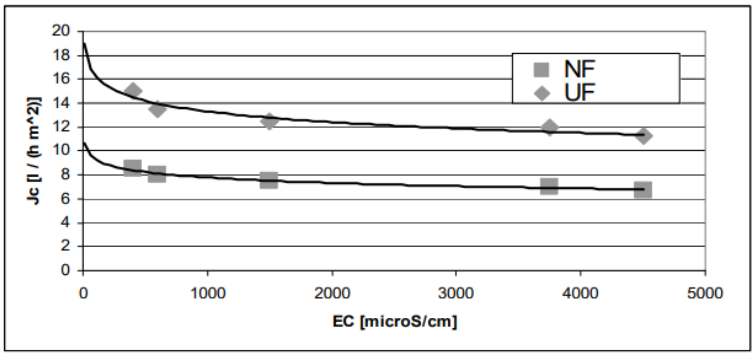
Figure 274: Condizioni operative supercritiche

punti critici. condizioni supercritiche significa ridurre di molto le prestazioni della membrana, tali prestazioni non possono essere recuperate essendo il fenomeno di fouling irreversibile. Un esempio `e riportato in Figura 274, si `e perso un 15% delle prestazioni in modo irreversibile. Quando le membrane sono in sofferenza non si deve aumentare la pressione in quanto in quel caso si rovinare la membrana per sempre senza poter recuperare in alcun modo le prestazioni, in quanto si `e mandata la membrana in condizioni supercritiche.

Poich´e si deve operare al di sotto del flusso critico per migliorare le prestazioni quello che si pu`o fare `e aumentare il flusso critico. Il flusso critico dipende, oltre che dalla struttura della membrana, anche da:

- Stabilità della soluzione
  - Z-potenziale
  - Distribuzione delle particelle sospese
- Concentrazione del soluto
- Idrodinamica

Maggiore `e la concentrazione del soluto nell bulk maggiori saranno gli effetti della zona di polarizzazione, maggiore sar`a la velocit`a di raggiungimento della soglia di solubilit`a del soluto e quindi all'aumentare della concentrazione del soluto andranno a diminuire le prestazioni della membrana, Figura 275. Un modo per aumentare la soglia si possono eseguire dei pretrattamenti. Se si hanno delle condizioni iniziali di fouling tali che all'inizio si hanno



DIPENDENZA DALLA CONCENTRAZIONE NELL'ALIMENTAZIONE:

$$J_{C,\,UF} = 22{,}24 - 1{,}292\ \ln(EC)$$
$$J_{C,\,NF} = 12{,}35 - 0{,}659\ \ln(EC)$$

Figure 275: Andamento delle prestazione al variare della concentrazione

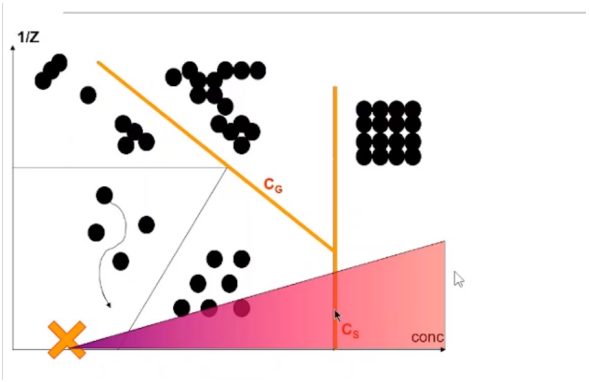


Figure 276: Effetto del pretrattamento

dei agglomerati basta quindi poco per portarsi in condizioni semi-irreversibili e qui `e possibile avere dei fenomeni di irreversibilit`a locale. Con dei pretrattamenti si riesce ad aumentare la stabilit`a della soluzione, quindi a formare aggregati e a non formare la struttura gel, si ottengono cos`ı delle maggiori distanze dal campo del limite della solubilit`a, Figura 276. Portando la soluzione a valori isoelettrici, Z-potenziale nullo, si riesce ad operare la membrana in modo ottimale, massimizzandone le prestazioni, senza preoccuparsi troppo del fouling. Anche la dimensione delle particelle del soluto ha un'influenza sulle prestazioni della membrana, se la particella di soluto `e molto pi`u piccola del poro la membrana risulter`a invisibile alla particella, se la particella ha delle dimensioni molto pi`u grandi non si avr`a nuovamente alcun grande impatto, la particella al massimo devia la sua direzione. Nel caso in cui le particelle hanno le dimensioni comparabili a quelle del poro della membrana allora si avranno problemi di fouling in quanto la particella pu`o otturare i pori. Per regola si ha che quando le dimensioni della particella stanno

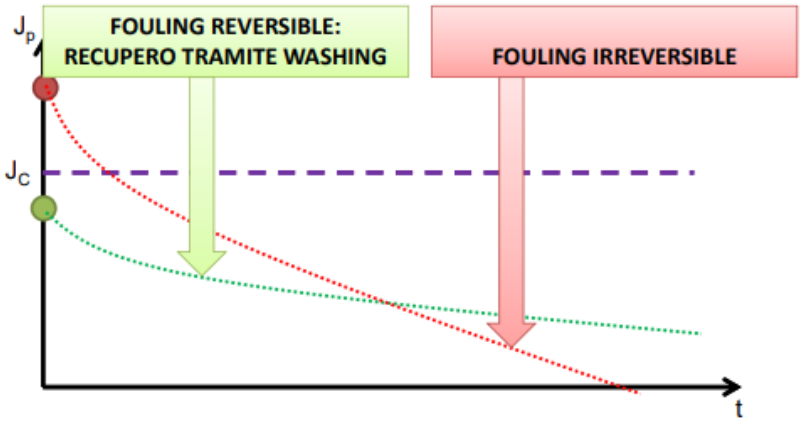


Figure 277: Andamento delle prestazioni in seguito agli accorgimenti presi

tra 1 10 e 10 volte la dimensione dei pori della membrana, tali particelle è pericolose in quanto possono ostruire i pori. Anche in questo caso `e possibile fare dei pretrattamenti che consentano di causare la coagulazione formando particelle di grandi dimensioni: si fanno dei macroaggregati.

Per quanto riguarda l'idrodinamica, maggiore essa è maggiore sarà la turbolenza e gli effetti di lifting, il tutto fino ad un certo limite oltre il quale l'idrodinamica non avrà più alcun effetto.

$$J_b(Re) = J_b(Re \longrightarrow \infty)(1 - e^{-A \cdot Re}) \tag{166}$$

Esiste poi una temperatura critica, relativa al flusso critico elevato, che si trova tra la temperatura minima e massima. Solitamente la minima è 0°C, mentre la massima corrisponde al collasso della membrana polimerica che avviene solitamente attorno ai 70-75°C, tra queste due temperature si ha la temperatura idonea per avere un flusso critico elevato.

$$J_b(T) = A_T T^2 + B_T T + C_T; T = (T_{min}; T_{max}) \tag{167}$$

L'influenza che si ha sul flusso di threshold sarà nella variazione non del suo andamento ma delle equazioni a lui relative:

$$\frac{dm}{dt} = a; J_P(t) \leq J_{th} \tag{168}$$

$$\frac{dm}{dt} = a + b(J_P(t) - J_{th}); J_P(t) > J_{th} \tag{169}$$

Nella Figura 277 si osserva come sia possibile andare a recuperare nel caso della curva verde le prestazioni della membrana.

Il flusso di threshold si misura come il flusso critico con al differenza che si ha subito una differenza tra la portata misurata prima e dopo la variazione di pressione. Il gap, α, che si ha è la decrescita delle prestazioni della membrana. Facendo così si osserva un

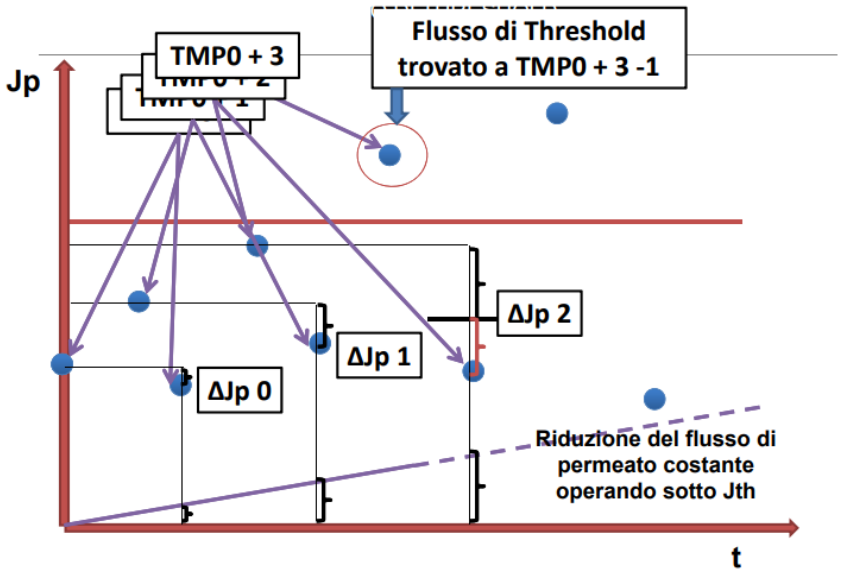


Figure 278: Andamento del threshold flux

andamento lineare della diminuzione delle prestazioni se si è al di sotto della soglia, nel momento in cui si ha un superamento della soglia si avrà una diminuzione del permeato che non potrà essere spiegata esclusivamente dalla diminuzione delle prestazioni ma si avrà un contributo in più dovuto al fouling, in tale modo si può avere una misura dell'andamento del threshold flux, Figura 278. Nel grafico in Figura 279 si ha che nel momento in cui i punti misurati deviano dalle rette si ha la determinazione del threshold flux.

Andando ad osservare le equazioni del critical flux e del threshold flux si notano delle analogie, infatti ponendo a pari a 0 si avrà il critical flux. Pertanto si possono unire le due nel boundary flux:

$$\frac{dm}{dt} = -\alpha; J_P(t) \leq J_b \tag{170}$$

$$\frac{dm}{dt} = -\alpha + \beta(J_P(t) - J_b); J_P(t) > J_b \tag{171}$$

Dove:

- α è una costante, chiamata il sub-boundary fouling rate index
- β è detto super-boundary fouling rate index, e dipende da TMP

L'ottimizzazione del processo a membrane si effettua andando ad ipotizzare:

- $\alpha \neq 0$
- Il flusso di permeato è sempre inferiore a J_b
- J_P rappresenta il valore di progetto

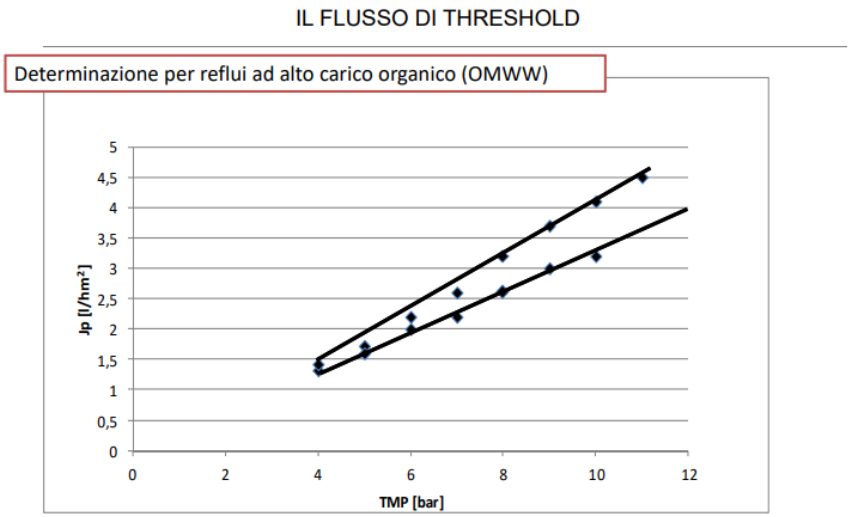


Figure 279: Determinazione sperimentale del threshold flux

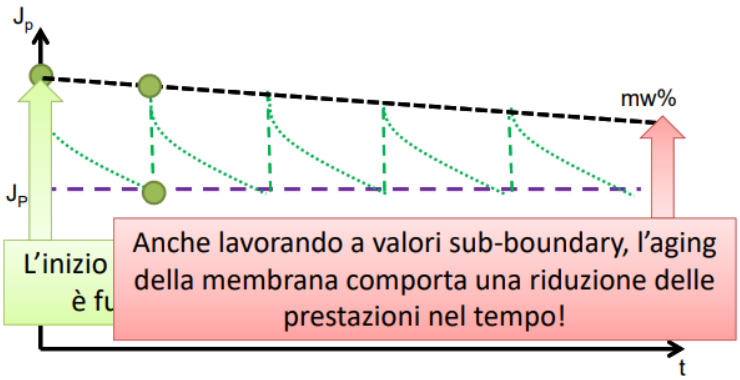


Figure 280: Ottimizzazione del processo a membrane

Il processo di design consiste nella scelta della superficie di membrana tale che possa andare a portare avanti l'operazione il più a lungo possibile andando ad intervallare il tutto con dei lavaggi della membrana per stare sempre al di sotto del valore di flusso da progetto J_P, è il flusso di progetto della membrana. Per fare quanto detto prima servono le equazioni del boundary flux:

$$\frac{dm}{dt} = -\alpha; J_P(t) \leq J_b \tag{172}$$

$$\frac{dm}{dt} = -\alpha + \beta(J_P(t) - J_b); J_P > J_B \tag{173}$$

$$J_P(t) = J_P(0) - \alpha TMP(t); J_P(0 \div t) \leq J_b \tag{174}$$

$$J_P(t) = J_P(0) + \frac{1}{\beta}(\alpha + \alpha J_P(0) - \beta J_P)(exp(\beta TMPt) - 1); J_P(0 \div t) > J_b \tag{175}$$

Serve la relazione che lega β a TMP:

$$\beta(TMP) = \zeta(TMP - TMP_b)^\epsilon \tag{176}$$

Nella maggior parte dei casi ϵ è pari a 1 e quindi β non è altro che la differenza di TMP al boundary flux:

$$\beta(TMP) = \zeta(TMP - TMP_b) \tag{177}$$

$$\lim_{TMP \to TMP_b} \beta(TMP) = 0 \tag{178}$$

Inserendo anche le considerazioni di idrodinamica e temperatura nel modello:

- idrodinamica:

$$J_b(Re) = J_b(Re \to \infty)(1 - e^{ARe}) \tag{179}$$

  Per un Re che va a infinito ha l'esponenziale che va a plateau e quindi come già osservato al di sopra di un certo valore di flusso l'idrodinamica ha poca influenza sul flusso. Il regime da garantire `e quello turbolento.

- temperatura:

$$J_b(T) = A_T T^2 + B_T T + C_T \tag{180}$$

  La temperatura da garantire è compresa tra quella di congelamento dell'acqua e quella di fusione della membrana ed in corrispondenza della tale si ottiene il valore massimo di J_b). La temperatura a sua volta è legata alla concentrazione di soluto che si ha, espressa da, Figura 281:

$$J_b(KP; t) = wP_b(0) - \alpha t P_b(0) - [wp_1 - \alpha p_1 t + m_1 P_b(0)]KP + m_1 p_1 KP^2 \tag{181}$$

  tanto più la concentrazione aumenta nell'alimentazione tanto più il flusso, in funzione del parametro KP, scende fino al valore 0 dove la membrana non riesce più a separare senza dare fouling. Si ha che qualsiasi azione si faccia purché si

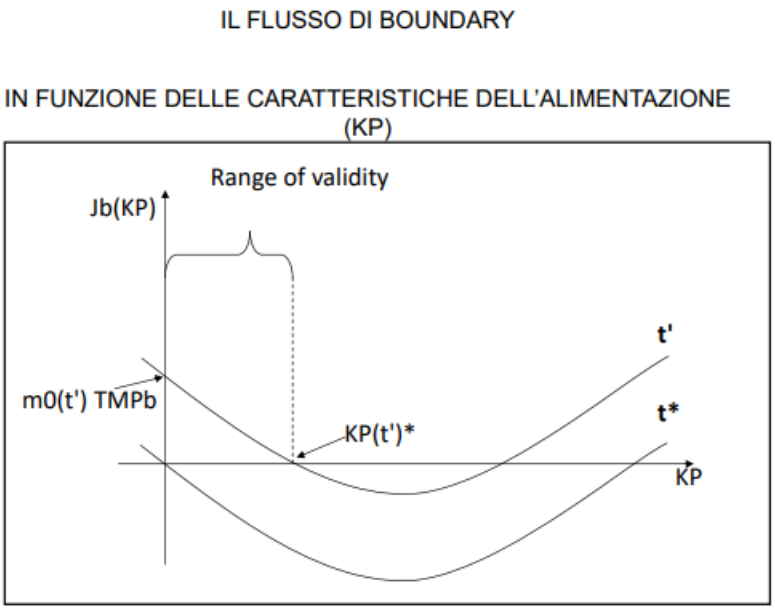


Figure 281: Flusso di boundary in funzione delle caratteristiche dell'alimentazione

rimanga al di sopra della linea KP si ha un fouling reversibile. La curva in Figura 281 ha senso solo nella range of validity, e si ha che se non si effettuano i lavaggi la curva trasla, la traslazione può giungere al punto in cui J_b è nullo e quindi anche l'acqua senza soluto provocherà del fouling irreversibile, ciò è dovuto anche all'aging di questa.

Altri due parametri che descrivono il sistema saranno:

$$m(KP, t) = w - m'KP \tag{182}$$

$$\pi(KP) = pKP \tag{183}$$

Il modello che descrive il sistema è quindi in funzione di: TMP, KP, Re, T, t.

I processi discontinui sono pi`u difficili da controllare. Si suppone di togliere dell'acqua dal volume iniziale, con volume minore ed il soluto che rimane intrappolato nel serbatoio e quindi con il tempo la concentrazione andr`a sempre pi`u a salire: KP varia nel tempo, sale. Per operare `e importante trovare un flusso tale che all'inizio dell'operazione ci si trovi sotto boundary e a fine operazione ci si trovi in boundary, Figura 282: questo ci garantisce che l'operazione avvenga in fouling irreversibile. I parametri che si hanno sono tutti funzione di TMP:

- Produttività: Determina il valore dell'area di membrana A per raggiungere un certo servizio. Permeate flux:

$$J_P = m(P - \pi) = mTMP \tag{184}$$

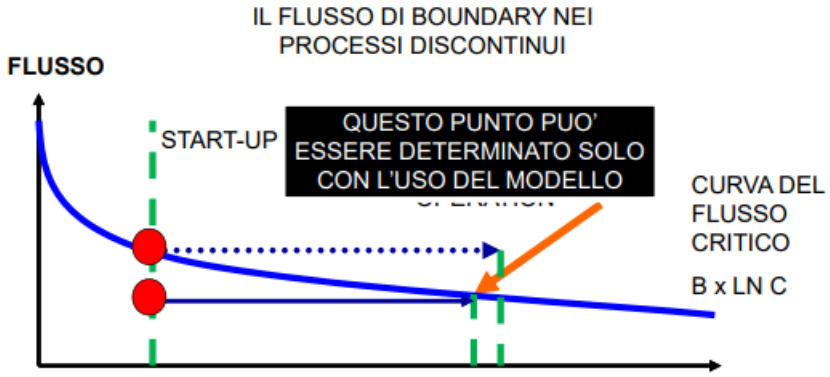


Figure 282: Flusso da mantenere durante il processo

- Selettività: Determina la qualità del permeato e quindi del prodotto, ed è un target da raggiungere. Rigetto dei soluti

$$R = \sigma[\frac{TMP}{TMP + \beta}] \tag{185}$$

  E' da osservare che se TMP va ad infinito R sarà pari a σ

- Longevità: Determina la sopravvivenza della membrana, è un costo operativo. E' il boundary flux in condizioni superboundary:

$$J_P(t) = (m - TMP - J_C)e^{-Bt} + J_C \tag{186}$$

  quindi è inversamente proporzionale a TMP.

Quindi nel caso delle membrane vanno ottimizzati anche i costi in base all'applicazione che se ne deve fare. Determinati i valori sperimentali riportati in Figura 283 `e possibile determinare l'area della membrana richiesta per la specifica applicazione. I valori del modello che si determinano vanno comparati con quelli sperimentali in modo che il modello sia corretto in modo da operare nelle condizioni corrette. Nella determinazione dei grafici vanno presi quelli pi`u significativi e si deve accertare che si operi al di sotto del boundary. La determinazione di un buon modello che include anche il fouling permette di operare in condizioni di salvaguardia della membrana, prestazioni ottimali e permette di determinare un'area di membrana migliore e spesso minore permettendo di risparmiare anche in fatto di costi.

3. 9. 2 Applicazioni della tecnologia a membrane nelle nanotecnologie

Si vedranno di seguito come le membrane possono aiutare le nanotecnologie e come anche queste possono aiutare le membrane. Separazione di particelle sferiche di silica, monodisperse, con dimensione modale pari a 47 nm, 110 nm e 310 nm. La membrana `e di tipo ceramico, con dimensione

Input parameter	Description
A	
σ	selectivity
γ	
p	pressure
m'	Fitting parameter of membrane permeability
J_b	Boundary flux value
TMP_b	Operating boundary pressure
α	Sub-boundary fouling rate index
w	Pure water permeability
KP(0)	Starting value of KP
V(0)	Starting feedstock volume
mw%	Cleaning efficiency

VANNO DETERINATI PER VIA SPERIMENTALE UNA VOLTA SOLA!

Figure 283: Dati da terminare sperimentalmente

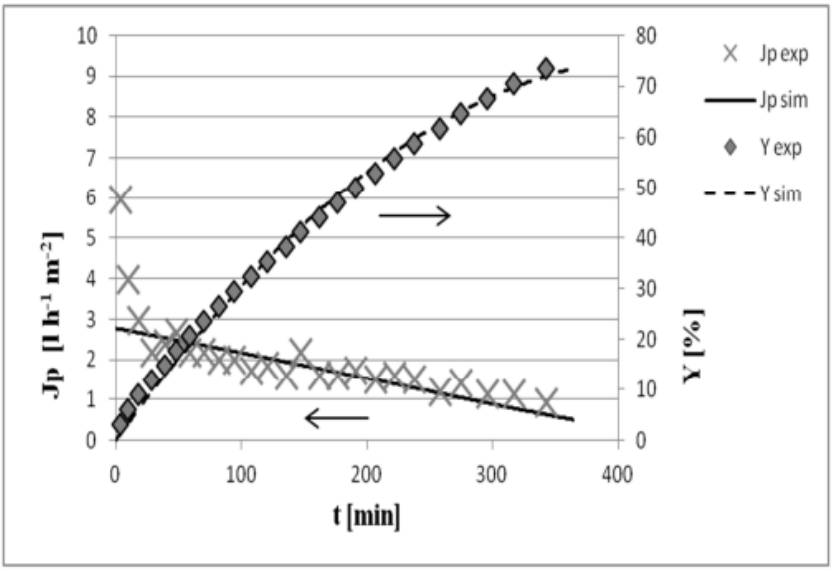


Figure 284: Comparazione dati sperimentali e modello

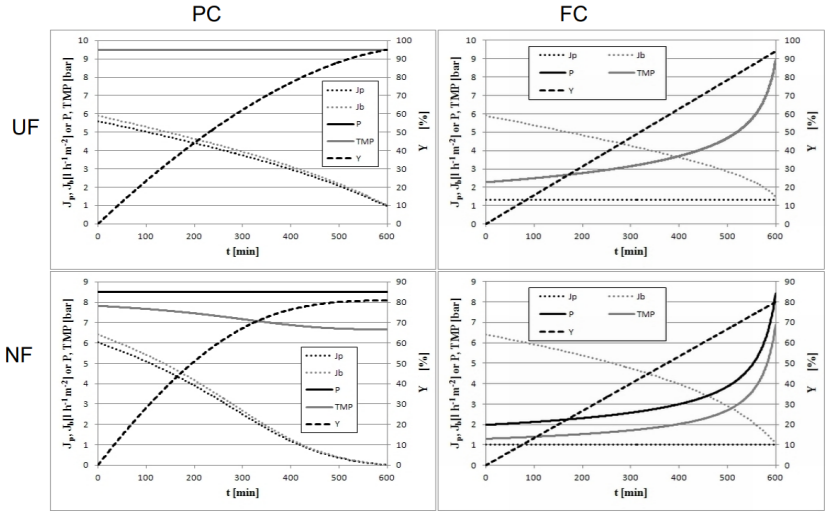


Figure 285: Dati sperimentali

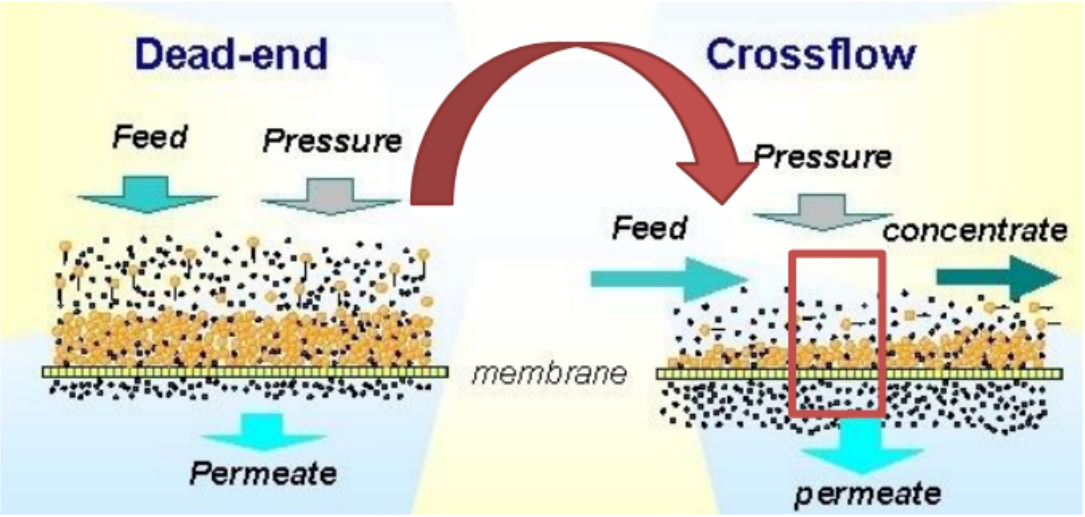


Figure 286: Filtrazione delle nanoparticelle

Flusso di permeato in funzione della concentrazione di particelle

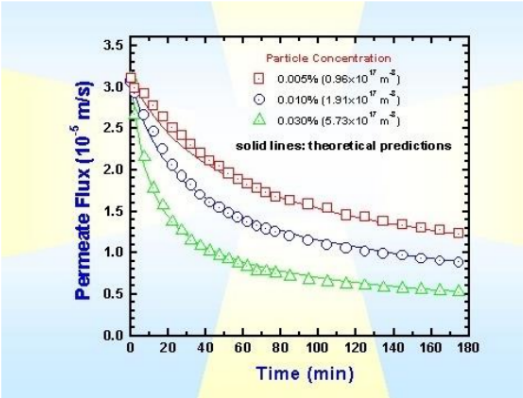


Figure 287: Flusso di permeato in funzione della concentrazione di particelle

dei pori media pari a 20nm e di forma tubolare (diametro interno 7mm, lunghezza 250mm). Quindi si vogliono andare a filtrare le nanoparticelle prodotte. E' possibile usare localmente la relazione di tipo dead-end anche nella filtrazione tangenziale. Il numero di filtrazione N_f esprime l'energia richiesta per sospendere una particella di nuovo nella corrente di alimentazione, e dipende dalla dimensione della particella e la caduta di pressione attraverso lo strato di polarizzazione ΔP_P:

$$N_F = (\frac{4\pi a_P^3}{3kT})\Delta P_p \tag{187}$$

Se siamo nella condizione di:

- Concentrazione di polarizzazione pura se $N_F < N_{Fc}$
- Cake formation se $N_F > N_{Fc}$

La polarizzazione fa in modo che il caking avvenga strato per strato e il caking pu`o essere portato via coi lavaggi. Andando ad effettuare delle considerazioni sulla media dei punti della membrana si determinare una formula relativa alla variazione del flusso del permeato nel tempo:

$$\frac{v_w}{v_0} = (1 + \frac{3kTAs(\theta_{max}C_0\Delta P)}{2\pi a_p^3 D R_m^2}t)^{-\frac{1}{2}} \tag{188}$$

dove As è : parametro correttivo alla legge di Stokes valutato al massimo impaccamento del cake (minima porosità); D: coefficiente diffusivo delle particelle; R_m: resistenza della membrana. In Figura 289 osserviamo la variazione delle prestazioni al variare delle dimensioni delle particelle, infatti se le dimensioni sono comparabili alle dimensioni delle porosità si ha il fouling. E' da osservare che anche la velocità con cui si opera è importante, all'aumentare della velocità del flusso si peggiorano le prestazioni.

Un secondo metodo di utilizzo delle membrane è quello relativo ai pretrattamenti in modo da evitare il fouling. Si ha nel caso in studio: Purificazione di una corrente

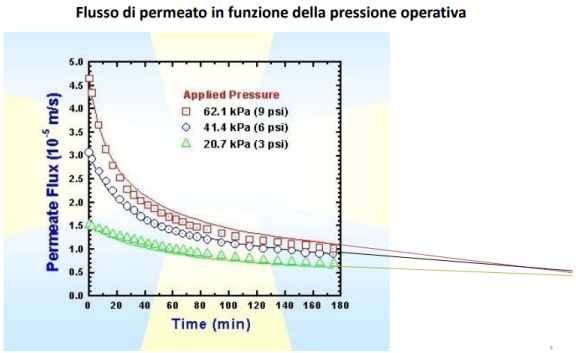


Figure 288: Influenza della pressione sulle prestazioni

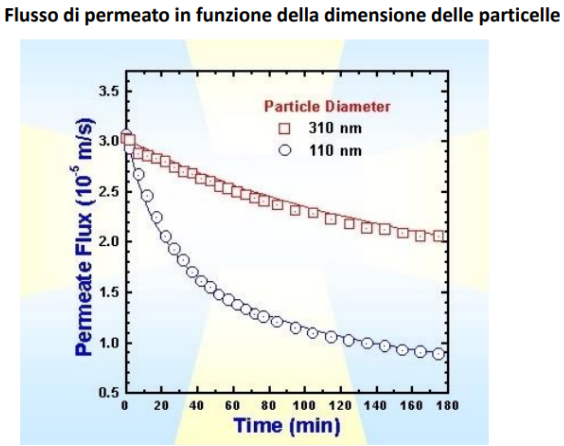


Figure 289: Variazione delle prestazioni al variare delle dimensioni delle particelle

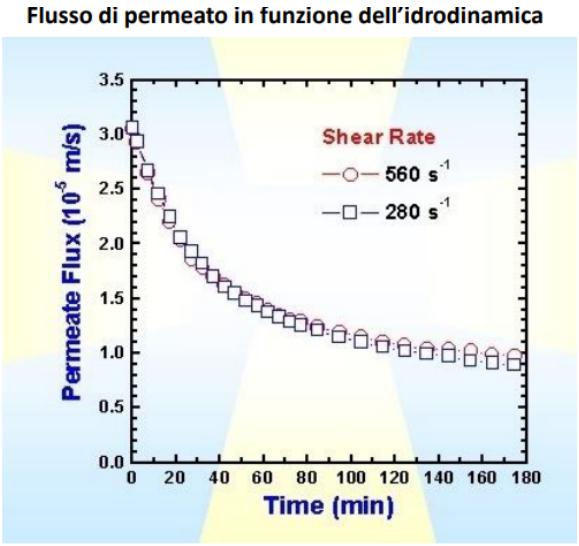
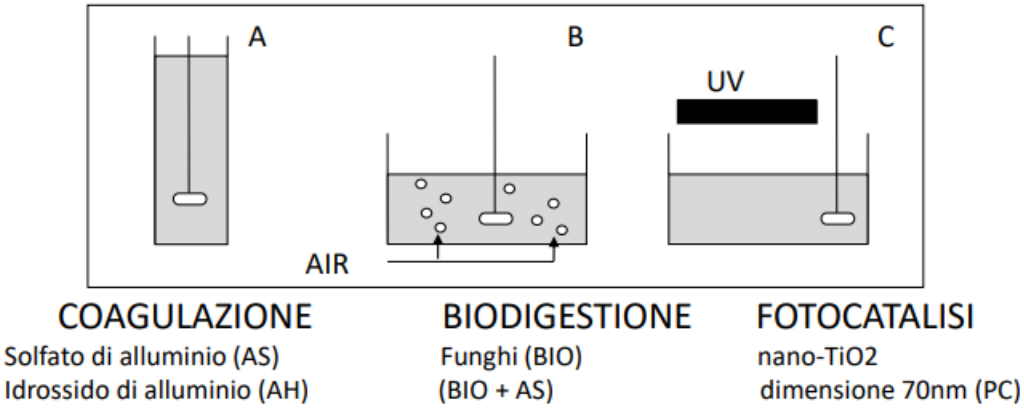


Figure 290: Curve per classe al variare delle concentrazioni e pressioni



Pretrattamento	COD iniziale [mg/l]	Tempo operativo [h]	Recovery [%]	ΔCOD [%]	ΔEC [%]
AS	55000	72	80.0	-52.7	+57.9
AH	55000	72	80.0	-56.5	+1.5
BIO	27000	168	90.0	-45.8	-
BIO+AS	27000	240	75.0	-67.0	-
PC	64000	24	95.0	-87.0	-

Figure 291: Tipi di pretrattamenti possibili

reflua da frantoio oleario (OVWW). Il frantoio produce $10m^3$ di OVWW al giorno. Si vuole ottimizzazione tecnica del processo a membrane per ottenere un valore di COD ¡ 500 mg/l. La COD è una misura del carico organico. Si deve inibire il fouling. Usando la sola setacciatura a 300 micron, le membrane raggiungono condizioni di zero-flusso in ore, anche usando valori bassi di pressione operativa, e pertanto dobbiamo andare ad effettuare dei pretrattamenti. In Figura 291 abbiamo alcuni esempi dei pretrattamenti che si possono adoperare. In Figura 292 si ha la variazione delle prestazioni della membrana al variare della quantità di coagulante utilizzato. Di tutte le particelle trattate si sono misurate le J_{th} e ν_P che è la percentuale di particelle che hanno la dimensione compresa tra $\frac{1}{10}$ e 10 della dimensione dei pori della membrana. La coagulazione ha il suo vantaggio nello shift della PSD agglomerando le nanoparticelle tra di loro in agglomerati più grandi, mentre la fotocatalisi opera per spezzettamento delle catene a dimensioni minori, portando acqua e biossido di carbonio, e si riescono a portare gran parte dell'organico abbassando di molto la concentrazione del soluto ed aumentando il flusso di fouling. Si può osservare che:

- MF non è necessaria. I valori Jth della UF sono più elevati. Lo shift della PSD spinge la dimensione dei fiocchi verso la dimensione dei pori della MF.
- La coagulazione sembra essere il miglior pretrattamento per tutti i processi a membrana considerati, fino alla RO.
- Da un'analisi sulle reiezioni, la coagulazione seguita da UF, NF e RO possono

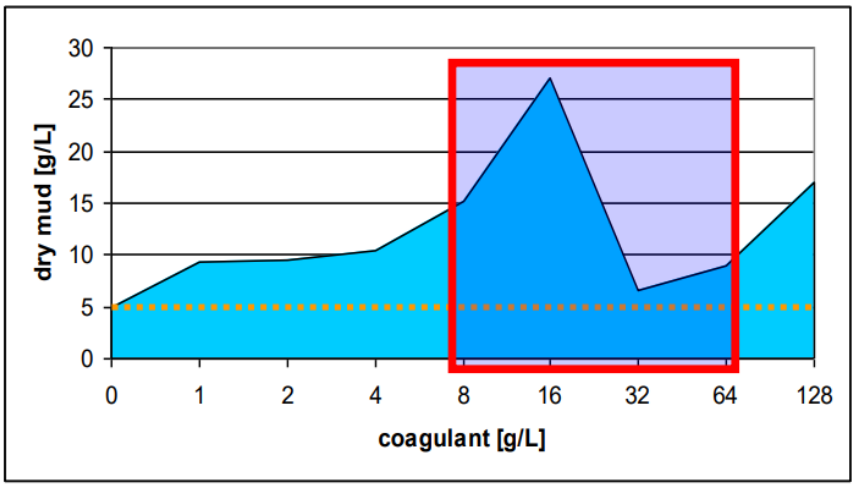


Figure 292: Andamento delle prestazioni al variare della quantità di coagulante

ID	Pre trattamento	R_{COD} [%]	J_{th} [l/hm²]	TMP_{th} [bar]	d_P [nm]	ν_P [%]
UF Y = 0%	AS	21.8	5.52	4.0	54.2	58.98
	BIO+AS	43.1	6.36	5.0	145.8	51.29
	PC	59.2	14.92	7.0	123.3	45.87
UF Y = 50%	AS	17.8	5.99	4.0	66.3	61.73
	BIO+AS	29.9	3.02	4.0	396.2	67.45
	PC	63.1	7.65	4.0	340.1	51.08
UF Y = 90%	AS	-	-	-	-	-
	BIO+AS	32.9	2.43	5.0	514.2	74.10
	PC	61.1	4.54	4.0	350.9	66.87

Figure 293: Esempio di valori ottenuti

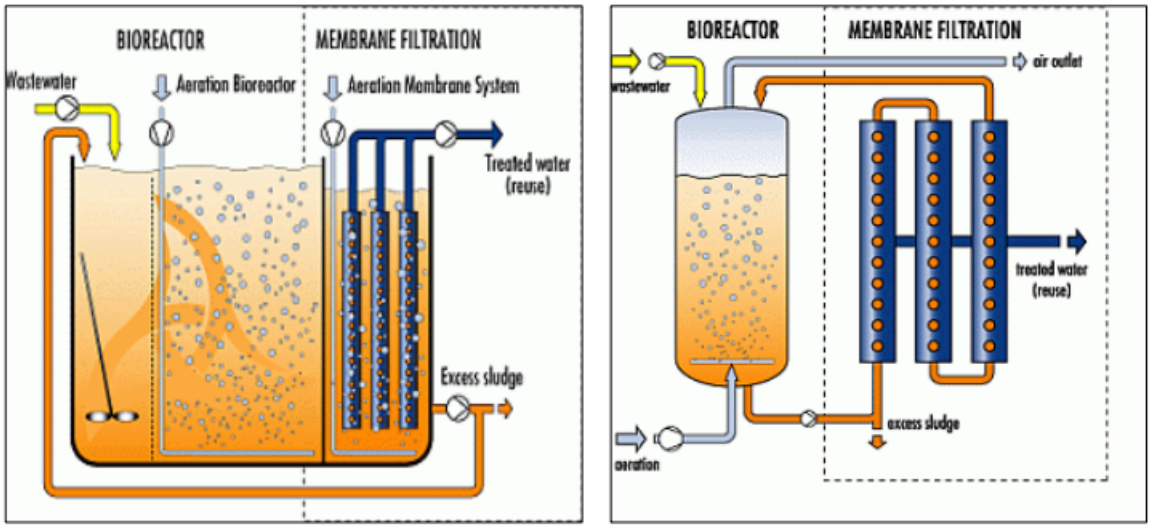


Figure 294: MBR

raggiungere il target sulla COD. La necessità della RO qualifica la coagulazione come pretrattamento ottimale.

- I valori di Jp sono stimati attraverso un software di simulazione del processo.
- Le aree di membrane sono stimate a partire dal valore di Jth, per il trattamento di 2 mc di refluo al 90% di recovery in 8 ore operative al giorno.
- Se usate per 24 ore, la richiesta di area scende a 354 metri quadri. Un modulo standard di tipo SW ha 32 metri quadri di superficie: sono richiesti 12 moduli (8 UF, 2NF, 2RO). La vita utile del modulo `e stimata pari a 5 anni. L'ammortamento delle membrane costa ca. 1, 1 €/h. Senza controllo sul fouling, I costi di investimento sulle membrane pari a 12000 €viene perso in giornata (ca. 3500 €/h).

Un terzo esempio di utilizzo nelle nanotecnologie delle membrane `e quello delle MBR: membrane bio reactor, dove il MBR sostituisce la sedimentazione secondaria, si adoperano dei batteri per consumare il materiale organico, spesso si hanno delle membrane che vanno a separare l'acqua dalle biomasse e poi altre che trattengono i batteri all'interno del reattore. Si fornisce aria ai batteri in modo che i batteri consumino il materiale organico. Ci sono due configurazioni che si possono avere, Figura 295 Anche le MBR sono controllate dal fouling e quindi anche qui si pu`o pensare a dei controlavaggi per pulire le membrane e potendo lavorare sotto il boundary flux.

Applicazioni tra tecnologia a membrane e nanotecnologia:

Submerged MBR	Side-Stream MBR
Aeration costs high (~90%)	Aeration costs low (~20%)
Very low liquid pumping costs (higher if suction pump is used ~28%)	High pumping costs (60-80%)
Lower flux (larger footprint)	Higher flux (smaller footprint)
Less frequent cleaning required	More frequent cleaning required
Lower operating costs	Higher operating costs
Higher capital costs	Lower capital costs

Figure 295: I tipi di MBR

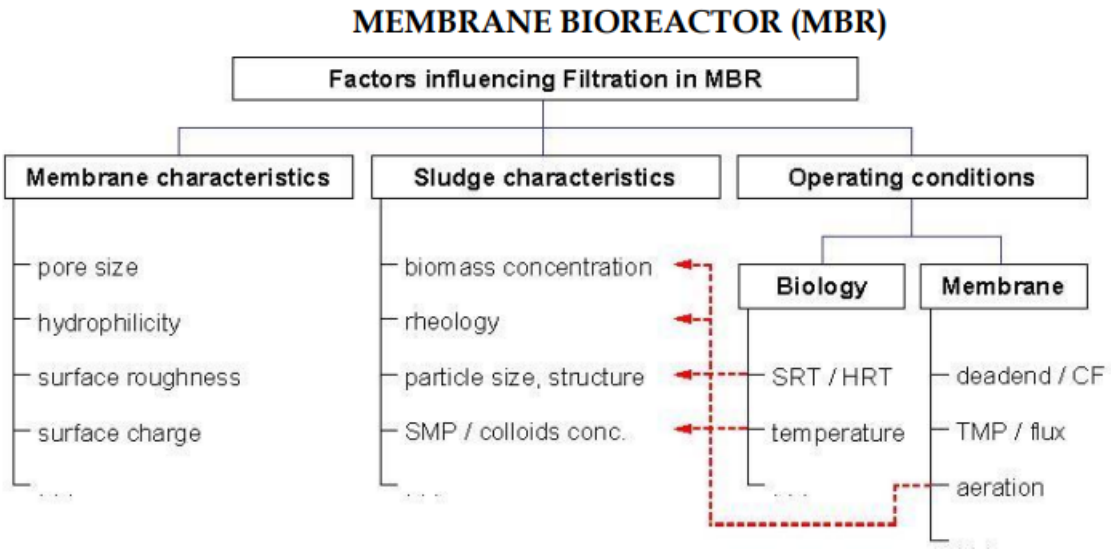


Figure 296: Parametri che influenzano le MBR

- Produzione di membrane
- Separazione di nanoparticelle
- Produzione di membrane come prodotto nanotecnologico
- Produzione di cristalli mediante membrane
- Produzione di nanoparticelle mediante membrane
  - reazione diretta
  - mediante incapsulamento micro-nano
- Funzionalizzazione di membrane mediante nanoparticelle
  - Mediante modifica superficiale
  - Mediante inclusione

I materiali che si adoperano possono essere differenti e quindi si possono avere membrane: polimeriche, inorganiche, ibride, polari, liquide. Le *membrane polimeriche* hanno le seguenti caratteristiche:

- Ampiamente usate per economicità e facilità di produzione, non tollera ambienti chimici aggressivi durante l'operatività e le procedure di lavaggio.
- Non consente l'uso di temperature elevate.
- La superficie della membrana è flessibile e quindi qualificata per essere utilizzata nella produzione di moduli di membrana avanzati.
- La superficie presenta eterogeneità nella dimensione e nella densità dei pori.

Il polimero per poter essere adoperato per realizzare la membrana viene fuso mediante un solvente formando la soluzione di casting, dopo di che va su un rullo su cui viene steso, si aggiunge una soffiante per far evaporare il solvente e si ottiene in uscita la membrana come film solido. Si pu`o andare anche a rimuovere il solvente attraverso un bagno e quindi con la scomparsa del solvente il polimero precipita allo stato solido. Un altro modo `e quello di depositare un fuso sul rullo che in seguito solidifica. Le membrane ceramiche vengono prodotte in piccole quantit`a in quanto sono difficilmente ponibili in un modulo, ma hanno una buona resistenza alle alte T e agli attacchi chimici, e quindi sono pi`u resistenti dei polimerici. I materiali per le membrane ceramiche includono: silice e titania. I materiali per le membrane metalliche includono: palladio (e leghe con platino e/o tungsteno), ferro e nichel, e passano per la sinterizzazione delle polveri metalliche. Le membrane che si ottengono sono membrane simmetriche.

Material	Application					
	MF	UF	NF/RO	GS	PV	MD
Cellulose acetate	X	X	X	X	X	
Cellulose esters	X					
Cellulose nitrate	X					
Poly (vinyl alcohol)	X					
Polyacrylonitrile		X			X	
Poly (vinyl chloride)	X					
PVC copolymer	X	X				
Aromatic polyamide	X	X	X			
Aliphatic polyamide	X	X				
Polyimide	X	X	X	X		
Polysulfone	X	X				
Polyetheretherketone (PEEK)	X	X		X		
Polycarbonate	X					
Polyester	X					
Polypropylene	X				X	X
Polyethylene	X				X	X
Polytetrafluoroethylene (PTFE)	X	X			X	
Poly (vinylidene difluoride) (PVDF)	X	X			X	X
Polydimethylsiloxane (PDMS)				X	X	

Figure 297: Tipi di polimeri da poter adoperare

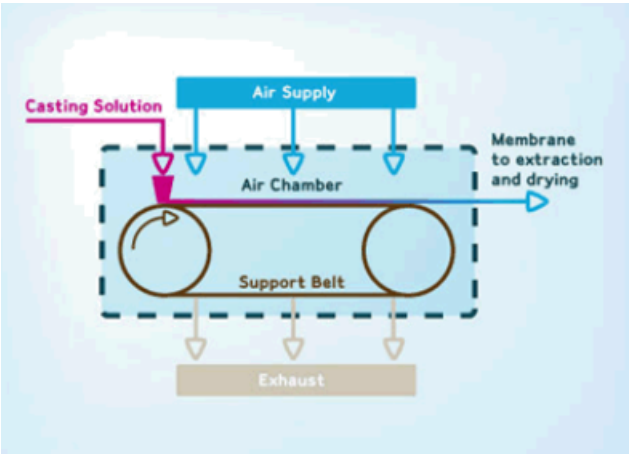


Figure 298: Air castig

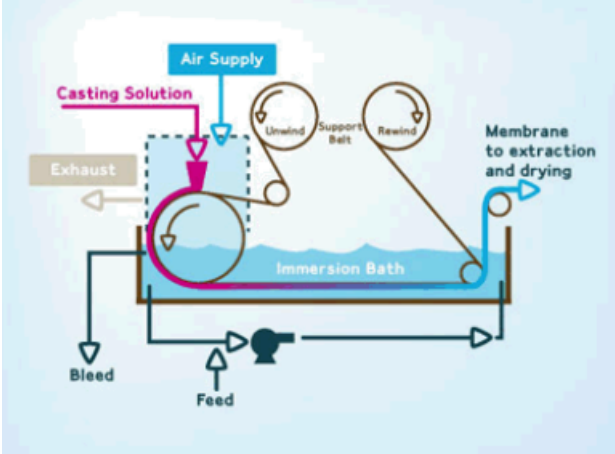


Figure 299: Solvent casting

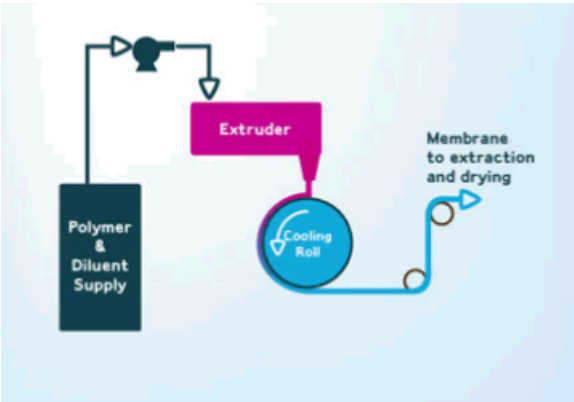


Figure 300: Thermal casting

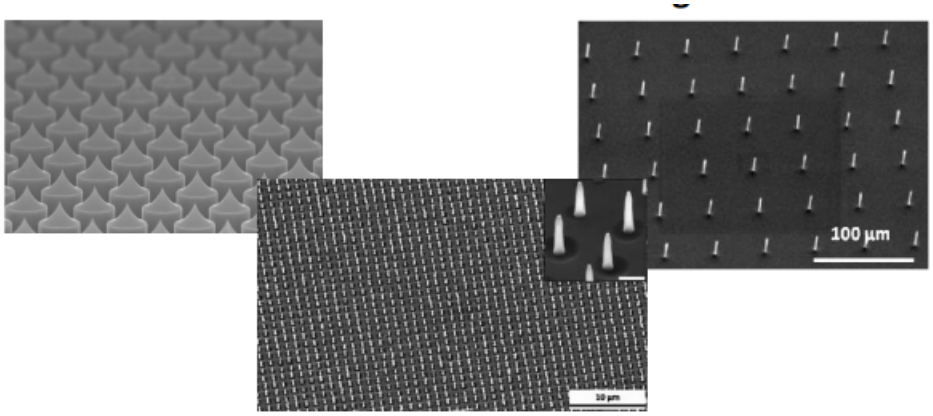


Figure 301: Strutture con nano aghi

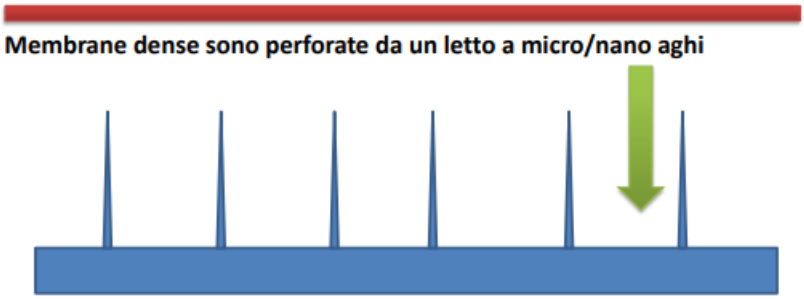


Figure 302: Strutture con nano aghi

Le membrane liquide presentano una selettivit`a molto elevata, ma bassa permeabilit`a. Questo tipo di membrana non presenta pori, quindi funziona per diffusione. Pu`o essere utilizzato per applicazioni speciali (biotecnologia). La difficolt`a `e quella di avere un aumento dell'area della membrana senza disturbare e/o distruggere la fase liquida che funziona da membrana. Nel realizzarle si ha bisogno di pori grandi per avere flussi elevati, ma flussi elevati portano al fouling che si deve evitare e si riduce cos`ı la selettivit`a: il poro non deve essere pi`u grande di quello che dobbiamo separare. Si ha un fouling maggiorato in quanto si asciugare velocemente il lato concentrato, `e da ricordare che il soluto secco solidifica. Si vuole realizzare delle membrane con dei pori che siano "disegnati" con quindi design specifici e ci`o `e possibile in parte fare con la sinterizzazione, va detto che ci`o `e difficile. Si `e andata quindi a studiare la realizzazione di micro e nano setacci, questo tipo di membrane ha per`o un ridotto impiego. Un modo per realizzarle `e operare con degli stampi che presentano dei nano aghi. La membrana viene posta sopra i nano o micro aghi e viene cos`ı bucata. La realizzazione dei nano e micro aghi avviene per cristallizzazione si possono realizzare queste membrane anche per fotolitografia e quindi adoperando i photoresist e maschere, Figura 304, infatti con il photoresist si realizza

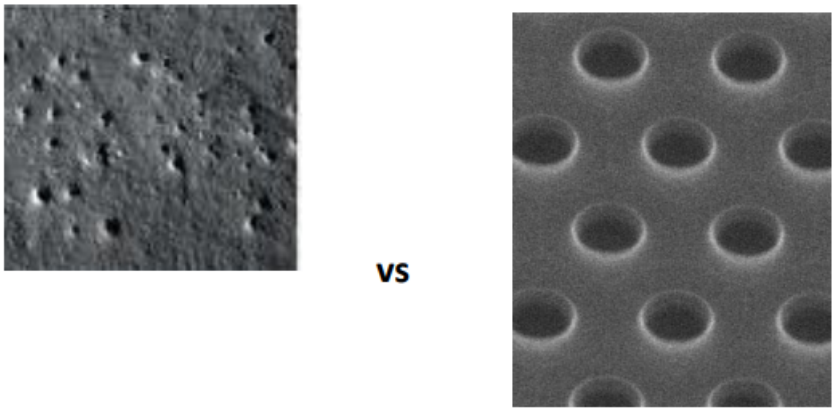


Figure 303: Confronto membrana formata per casting e con gli aghi

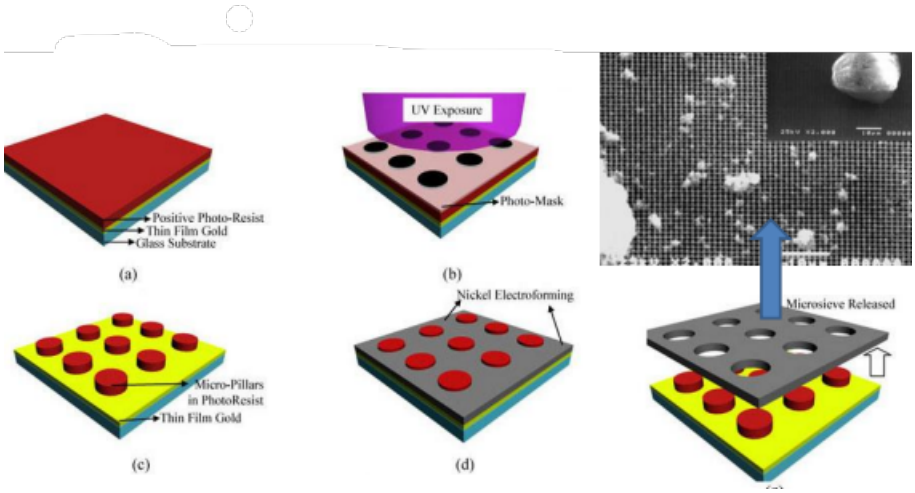


Figure 304: Uso della fotolitografia

lo stampo su cui si cola il metallo.

Nella produzione dei setacci si ha il problema che le membrane resistono poco alle pressioni che si hanno nel caso della setacciatura e quindi solitamente si effettua prima la realizzazione del microsetaccio, dopo di che immergendolo in una soluzione si avrà la deposizione di micelle equidistanti e polimero, si fanno quindi scoppiare le micelle o le si portano via, ottenendo un sistema micro e nano.

Il vantaggio di avere uguale dimensione dei pori è quello di avere il controllo sulla selettività e sulla massima densità dei pori, ma l'uso di queste membrane dà luogo a problemi di fouling. Un'eterogeneità nella dimensione e nella densità dei pori protegge la membrana dal fouling, poiché i pori più piccoli vengono sacrificati per mantenere l'integrità di quelli più grandi (teoria del flusso critico locale). I micro- e nanosieves sono quindi usati solo in applicazioni molto specifiche (in assenza di fouling o per la produzione ad elevato valore aggiunto).

Le membrane si possono rimuovere i solvente e l'acqua. Si ha che la

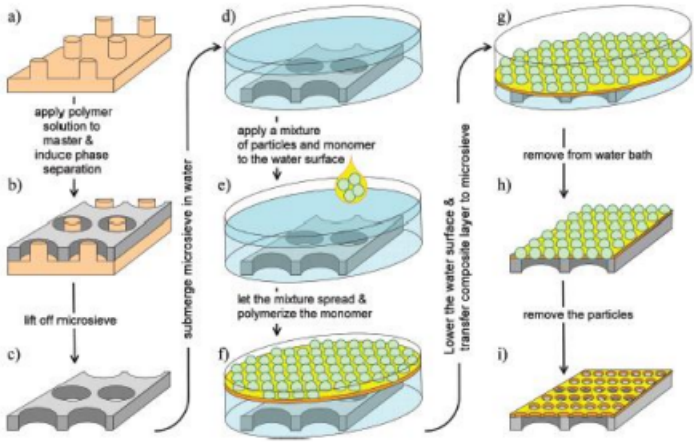


Figure 305: Produzione dei nano setacci

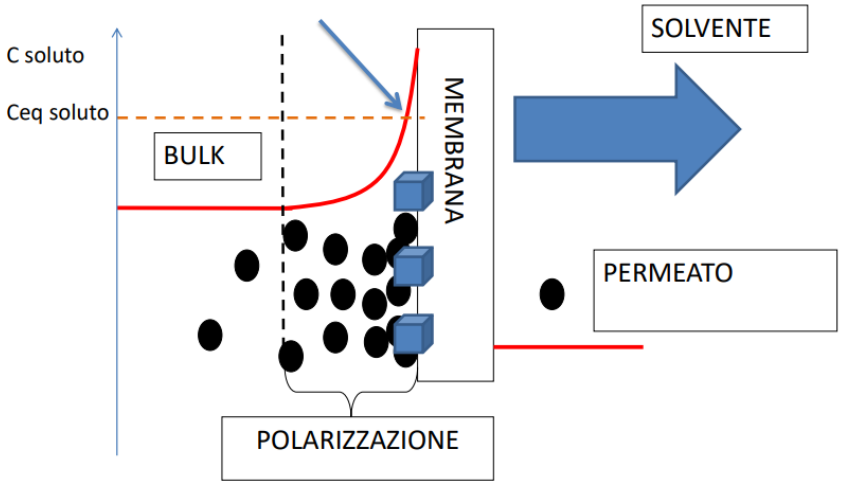


Figure 306: Come si ottiene la cristallizzazione

cristallizzazione si pu`o operare o andando a variare la temperatura o con l'eliminazione del solvente con il vuoto, ma si pu`o anche utilizzare la membrana per rimuovere il solvente. Si osserva in Figura 306 come il fenomeno del fouling corrisponde alla cristallizzazione. L'utilizzo di tale tecnica si ha prettamente nel caso in cui i cristalli che si possono ottenere sono costosi. Per effettuare questo processo si deve evitare la zona gel. Si vuole fare in modo che il processo di cristallizzazione avvenga non sulla superficie della membrana ma in lontananza da questa promuovendo la nucleazione omogenea, in tale modo si ha la possibilit`a di preservare la membrana per pi`u tempo e di evitare il fenomeno del fouling, Figura 307. Solitamente, comunque, si hanno pi`u fenomeni di cristallizzazione sulla superficie della membrana. Per preservare la membrana quello che si pu`o fare `e espellere il liquido prima che la nucleazione avvenga, ci`o poich´e esiste un tempo di induzione e quindi nella zona del sistema con la membrana si portare in sovrasaturazione il tutto e poi si porta fuori prima che

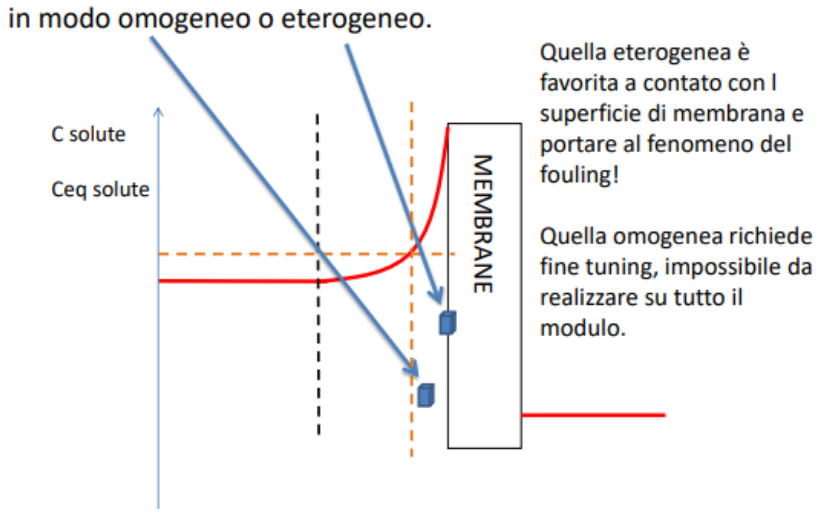


Figure 307: Cristallizzazione con le membrane

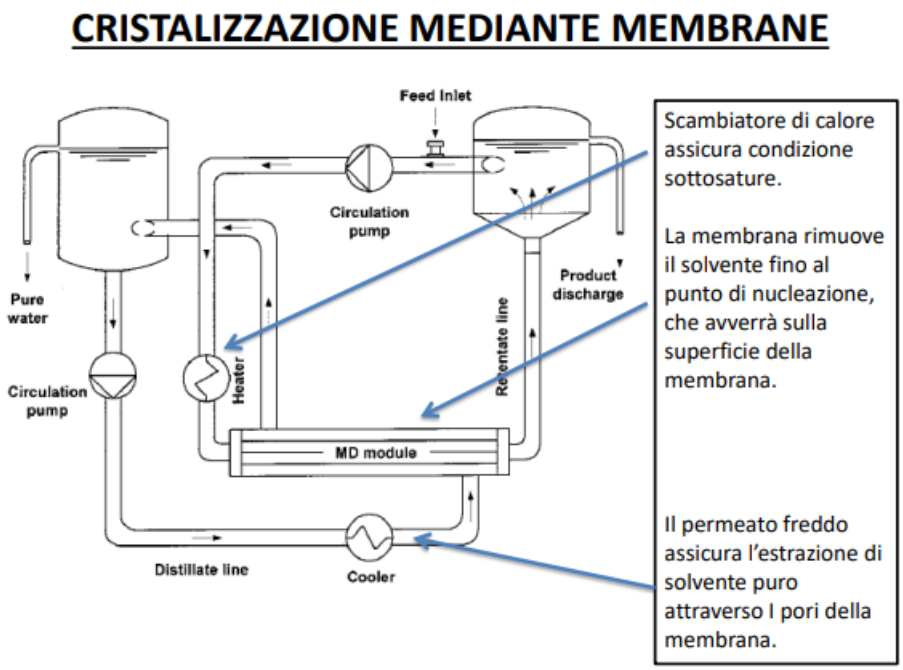


Figure 308: Sistema per la cristallizzazione

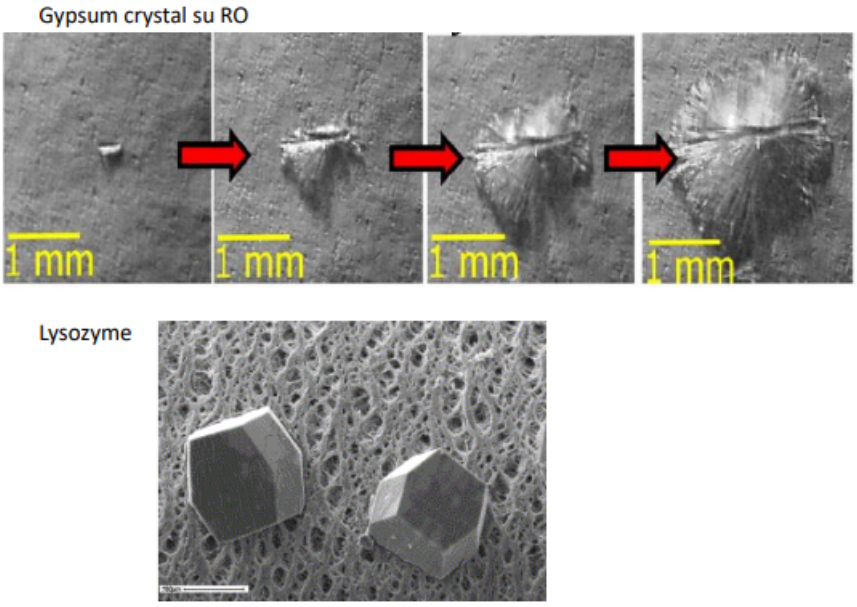


Figure 309: Esempio di crescita sulla membrana

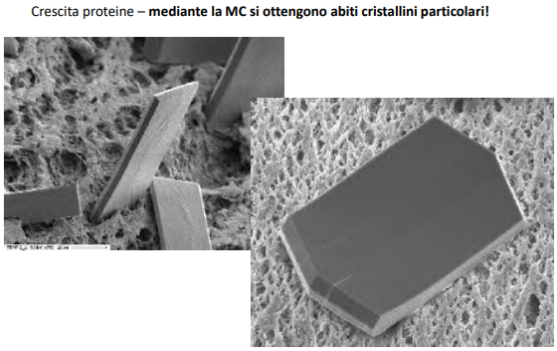


Figure 310: Esempio di crescita sulla membrana

avvenga la nucleazione. In Figura 309 e 310 si hanno dei esempi di strutture ottenibili mediante la nucleazione che diversamente non si potrebbero ottenere. Per mitigare il fouling sulle membrane ci sono due metodi. Il primo prevede l'uso di due solventi e quindi quello che si fa `e andare prima ad utilizzare un solvente per la cristallizzazione e poi un secondo solvente dall'altra parte della membrana che `e pi`u efficiente nel solfattare il cristallo e quindi ne scioglie la parte inferiore, distaccandolo. La dimensione del cristallo diminuisce. Un secondo metodo `e quello di operare con due solventi con selettivit`a sul poliformismo, ed in tale caso si ha che il primo solvente cristallizza in due forme differenti, si fa passare una forma sola mentre il solvente dall'altra parte della membrana va a sciogliere la forma d'interesse distaccandola. Il percorso che si ha nel sistema in Figura 313 `e rappresentato in figura 314, si ha la nucleazione al di fuori della zona di metastabilit`a con delle variazioni di temperatura non elevate.

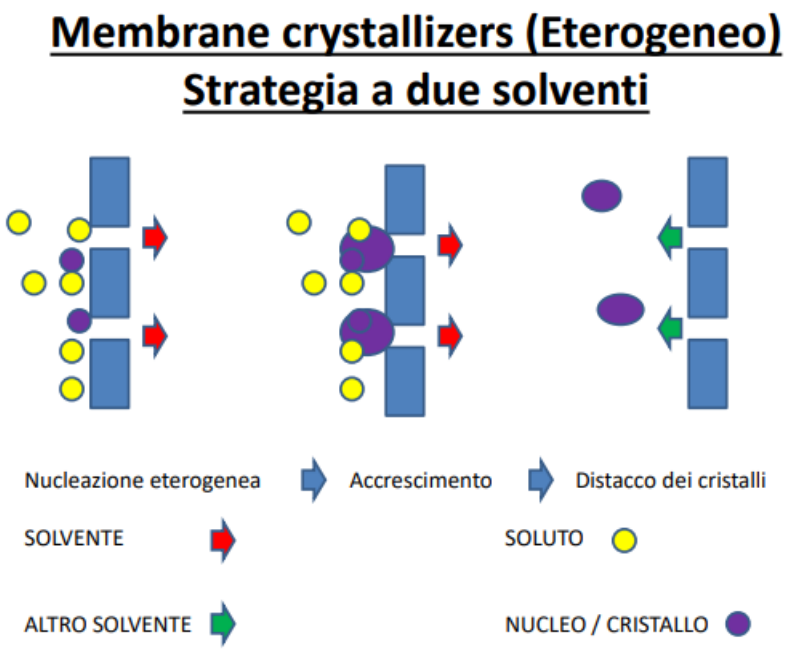


Figure 311: Processo di distacco con due solventi

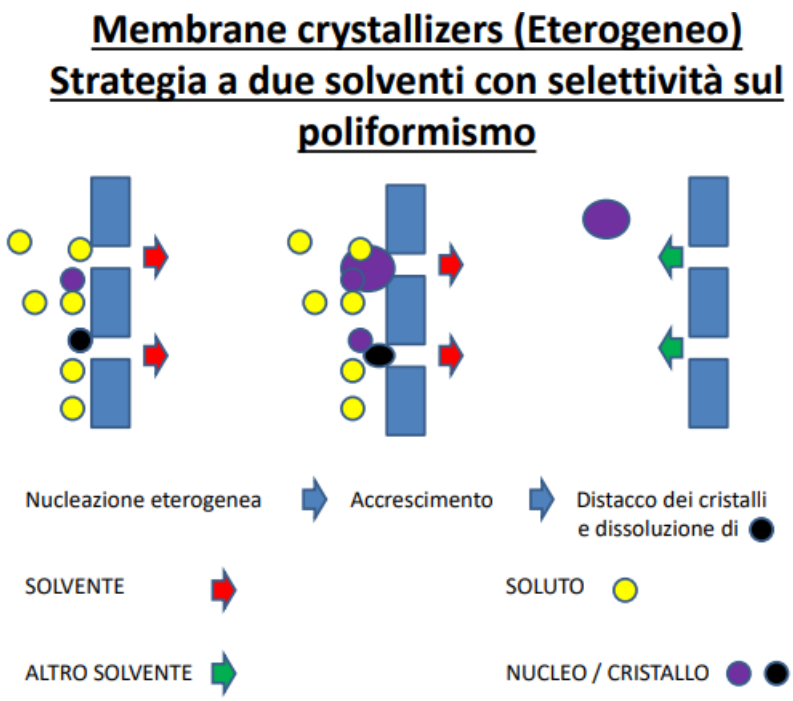


Figure 312: Strategia a due solventi con elettività sul poliformismo

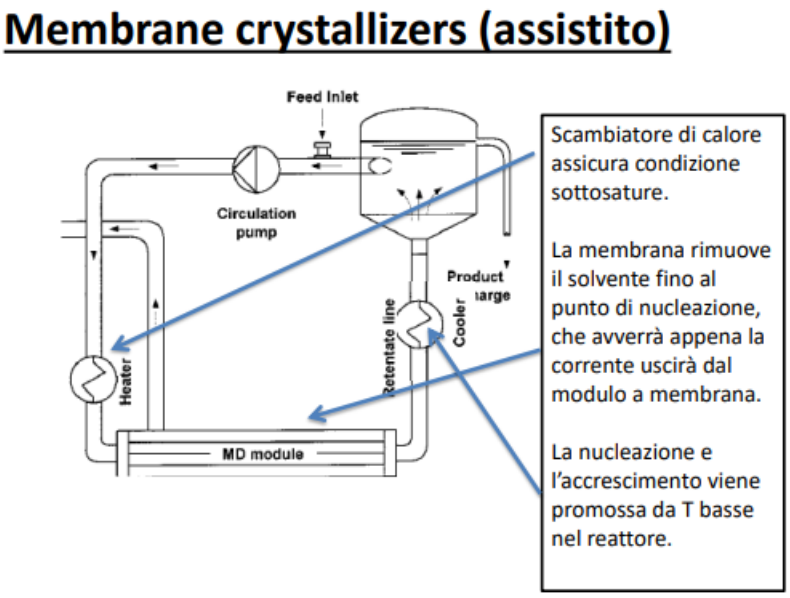


Figure 313: Membrane crystallizers (assistito

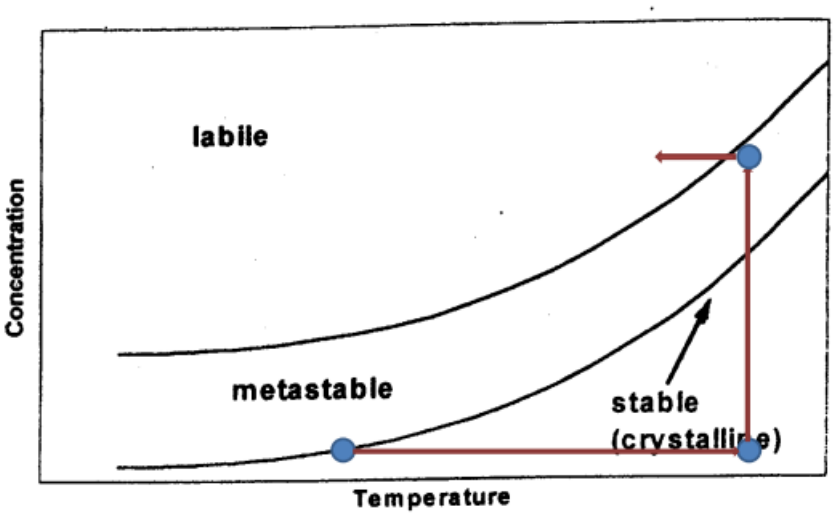


Figure 314: Funzionamento

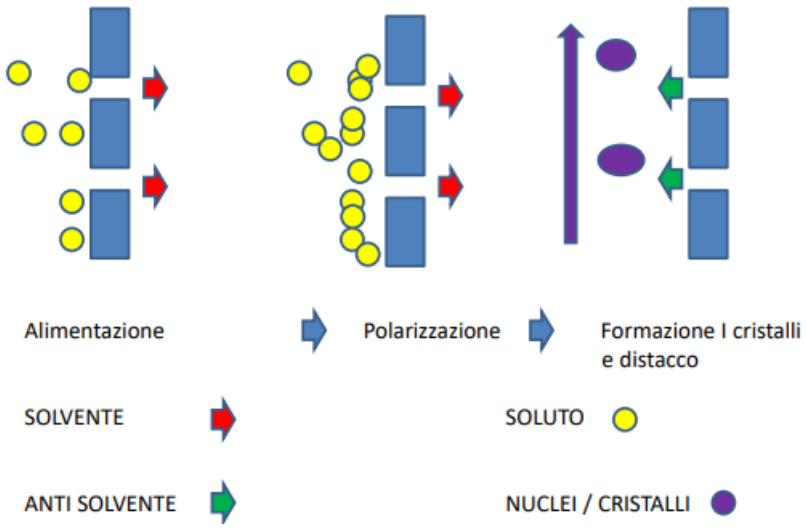


Figure 315: Strategia con antisolvente

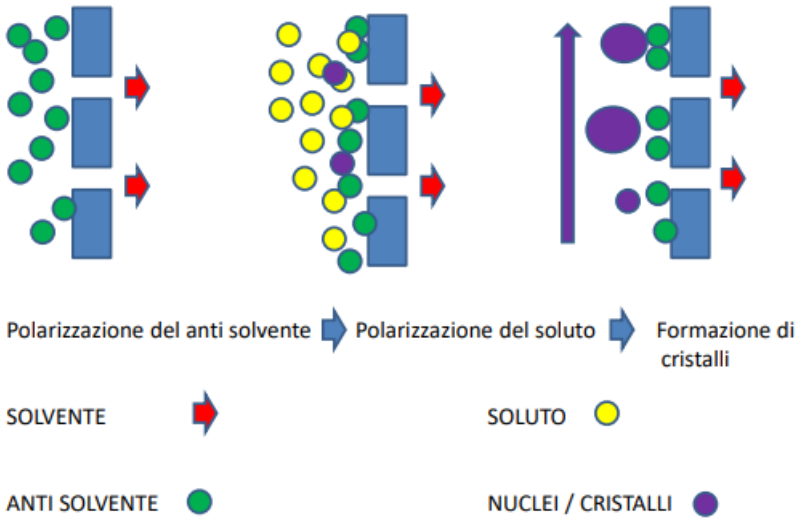


Figure 316: Strategia con antisolvente in continuo

Una terza strategia può essere quella dell'antisolvente. Si concentra il soluto nella zona della membrana e si manda l'antisolvente che va a causare la precipitazione chimica lontano dalla membrana.

Questa tecnica è possibile realizzarla anche in continuo, Figura 316.

I cristallizzatori a membrana generano supersaturazione mediante:

- Nella cristallizzazione assistita a membrana il solvente è separato fino a quando, dopo il raffreddamento, raggiunge una supersaturazione desiderata nel cristallizzatore;
- Distillazione membrana o distillazione osmotica, dove il solvente passa la membrana in fase vapore, lasciando così i soluti asciutti sulla superficie della membrana stessa in forma solida;

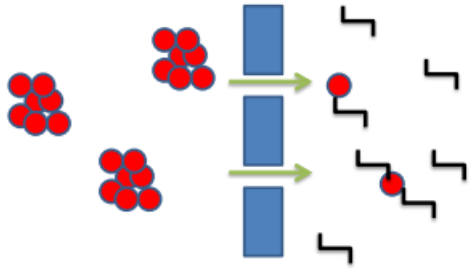


Figure 317: Esempio membrana per uso di setacciatura

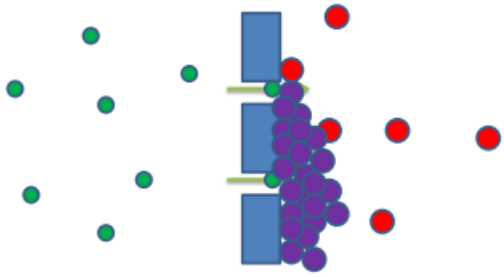


Figure 318: Membrana come nanoiniettore

- Fibre cave impermeabili utilizzate come micro scambiatore di calore per la cristallizzazione per raffreddamento;
- Antisolvente immesso nel flusso di alimentazione attraverso i pori della membrana;
- Antisolvente dosato nella corrente di alimentazione e concentrato sulla membrana per differente selettivit`a.

3. 9. 3 Antisolvente dosato nella corrente di alimentazione e concentrato sulla membrana per differente selettivit`a

Le membrane possono essere adoperare per filtrare delle particelle attraverso di esse, che vengono poi prelevate da dei tensioattivi che le disperdono. Il problema `e che per tempi lunghi si avr`a comunque il fouling. Il lato permeato dovrebbe avere propriet`a antiagglomeranti. La dimensione dei pari dovrebbe essere pari a quella desiderata e pi`u piccola degli agglomerati. Le membrane si possono usare come dei nanoinettoiri, e quindi come si vede in Figura 318 la membrana fa passare un reagente che va a reagire dall'altra parte di questa. Il problema che si ha `e come quello dei T-mixer dove si aveva l'otturazione degli iniettori. Per ovviare al problema si pu`o operare in modo tale che il liquido venga immesso in un olio e quindi in uscita si avranno delle goccioline che escono dalla membrana all'interno dell'olio, ci`o non permette al secondo reagente di raggiungere il primo nell'immediato. Le goccioline di olio diventano dei nanoreattori e si ha che la formazione del prodotto avviene lontano

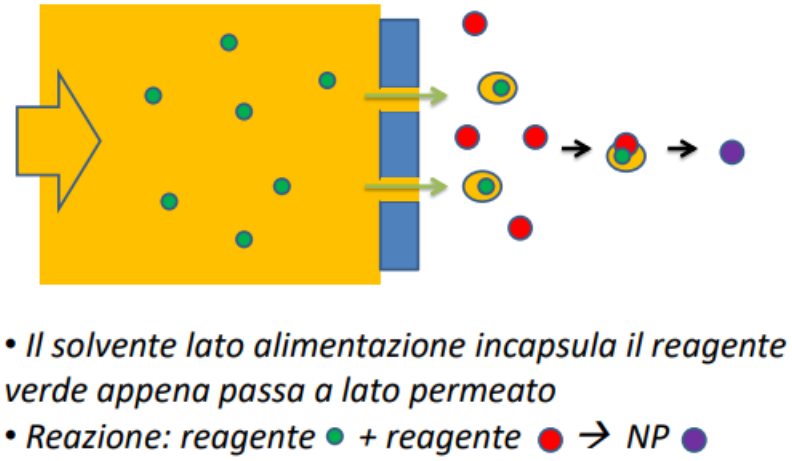


Figure 319: Nanoiniettori con olio

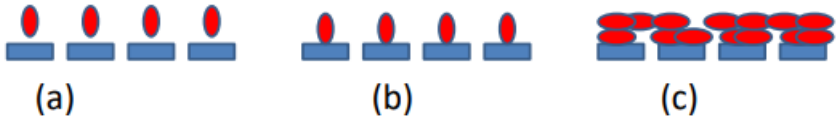


Figure 320: Funzionalizzazione delle membrane

dalla membrana e a dimensioni controllate, Figura 319.

La funzionalizzazione delle membrane consiste in, Figuar 320:

- a) adsorbimento delle nanoparticelle
- b) realizzare dei legami chimici: si evita che la porosità della membrana venga occlusa
- c) rivestimento: diminuisce la permeabilità della membrana andando a realizzare una seconda membrana.

Le nanoparticelle possono anche essere inglobate, Figura 321.
Gli obiettivi della funzionalizzazione delle membrane sono:

- Aumento della produttività:

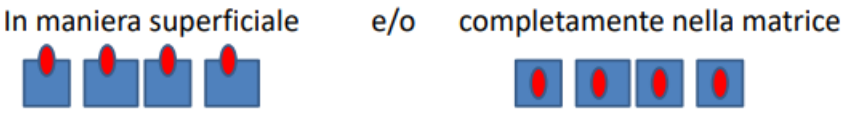


Figure 321: Funzionalizzazione delle nanoparticelle

- Aumento della selettività.
- Riduzione del fouling.
- Interazioni di tipo avanzato o “smart”
- Conferire proprietà diverse alle membrane rispetto a quelle standard.

Aumento della produttività

Le membrane utilizzabili sono:

- Micro-sieves con densità elevate di pori
- Nano-sieves con densità elevate di por
- Design della distribuzione dei pori
- Membrane idrofile o idrofobe
- Apertura controllata dei pori: interessa i smart materials.

Il design e la distribuzione dei pori si possono regolare grazie alle ”basi” che si utilizzano. E’ da osservare che il fatto di avere dei pori di diverse dimensioni cos`ı come avere delle zone prive di pori pu`o portare dei benefici in termini di prolungamento della vita utile della membrana. Infatti nel caso di zone senza i pori, queste hanno il compito accumulare il materiale lateralmente ai pori in maggiore quantit`a rispetto ai casi in cui si hanno dei pori distribuiti secondo un design. E’ da osservare che il meccanismo del fouling si innesca in un punto e si espande radialmente. Le membrane possono avere differenti comportamenti nei confronti dell’acqua ed in generale di determinati liquidi. Si possono avere delle membrane idrofobe o idrofile e ci`o si fa andando ad eseguire dei specifici trattamenti sulle superfici. La caratteristica idrofoba si ottiene andando a realizzare delle strutture complesse sulle superfici, simulando quello che succede sulle foglie di loto. Nella Figura 323 si pu`o osservare come con il calore sia possibile controllare le dimensioni dei pori, nel caso in questione si ha un nanogel che `e capace di allargarsi e stringersi a seconda della temperatura. Questo si pu`o utilizzare nel caso dei medicinali in modo di avere un rilascio mirato delle sostanze. Si possono, poi, realizzare le membrane con delle nanoparticelle che sono sensibili al campo magnetico e quindi `e possibile guidarle verso le zone di rilascio con il campo magnetico dove poi in condizioni di temperatura adatte si ha il rilascio della sostanza contenuta all’interno delle particelle.

Aumento della selettività

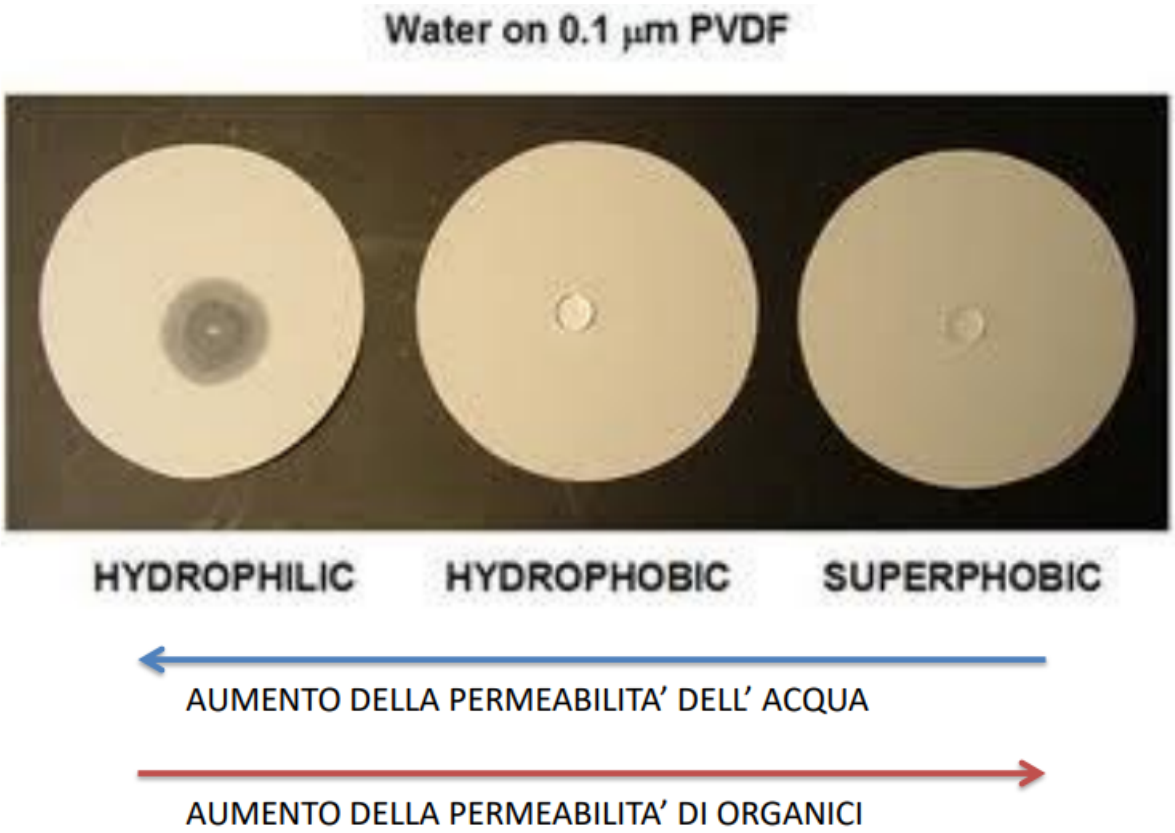


Figure 322: Comportamenti delle membrane

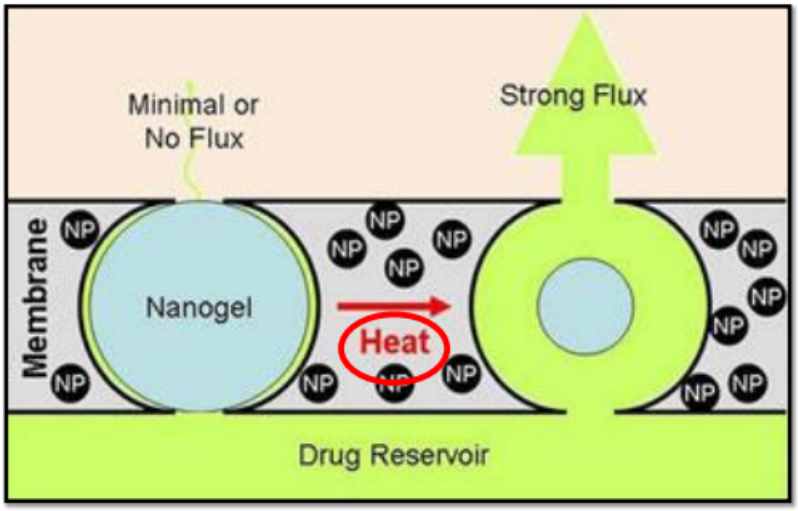


Figure 323: Controllo della dimensione del poro

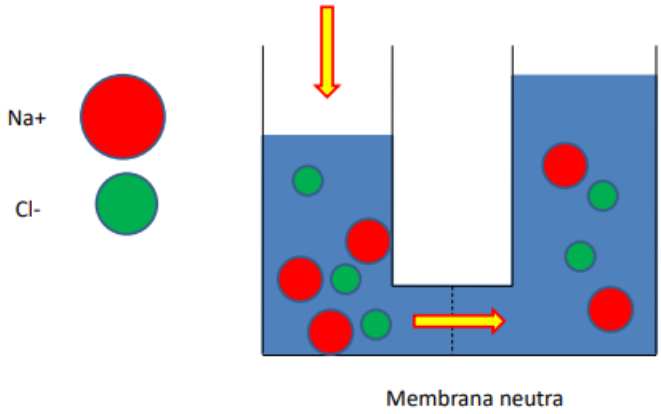


Figure 324: Membrana neutra

La selettività può essere aumentata sia con l'utilizzo dei micro e nano setacci di dimensioni ben stabilite oppure andando a sfruttare l'effetto Donnan, effetto elettrostatico, e quindi si aumenta la selettività di alcuni ioni:

- Inclusioni di oro per rendere la membrana completamente positiva
- Usare le inclusioni o rivestimenti di nylon-66 rendendo la membrana completamente negativa.

Vediamo l'Effetto Donnan:

- Supponiamo di avere la membrana neutra, essa farà passare le particelle sia positive che negative, Figura 324.
- Se la membrana che si ha è cationica, caricata negativamente, si avrà che gli ioni negativi verranno respinti mentre quelli positivi verranno attirati per effetto elettrostatico, Figura 325. L'effetto opposto si avrà con la carica anionica, Figura 326.

Queste applicazioni sono importanti nelle pile. Un altro modo per realizzare tali strutture si ha in Figura 327. Si hanno delle strutture sui pori che chiudono o aprono i pori a seconda della situazione in cui ci si trova. Si pu`o effettuare anche la selettivit`a delle specie, Figura 328. In questo caso si ha una deposizione di oro e sopra una deposizione di un doppio strato elettrico, nonostante si possa notare che entrambe le particelle possono attraversare la porosit`a solo una la passa per influenza dell'oro. In Figura 329 si ha la selettivit`a di specie osservabile con le reti polimeriche che vengono poste sopra la membrana oppure si hanno le strutture polimeriche internamente alle porosit`a. L'utilizzo di tali membrane si fa a discapito della loro longevit`a, ma il valore aggiunto che danno "ne vale la pena".

Riduzione del fouling

La riduzione del fouling si può effettuare con:

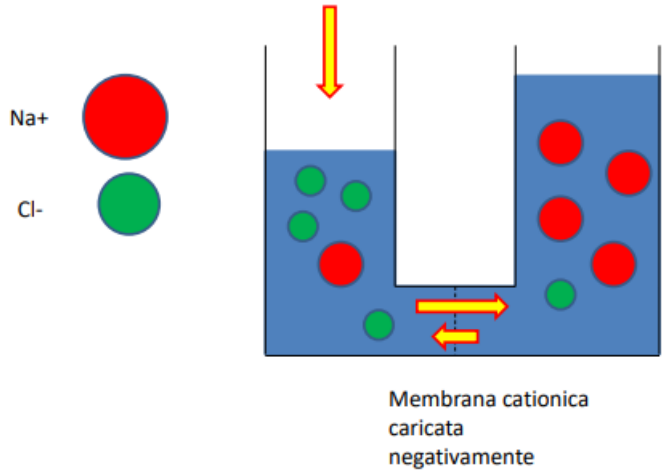


Figure 325: Membrana cationica

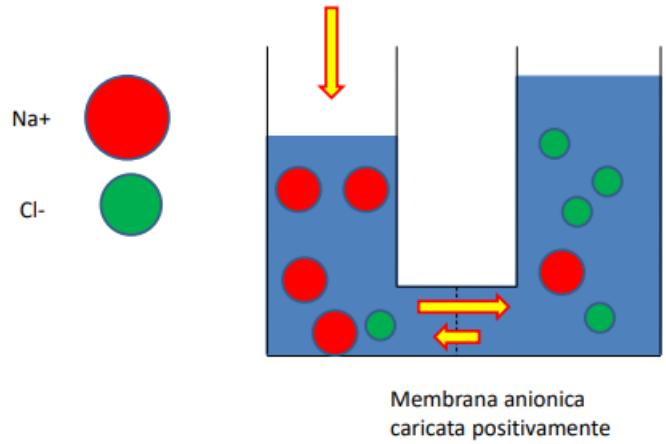


Figure 326: Membrana anionica

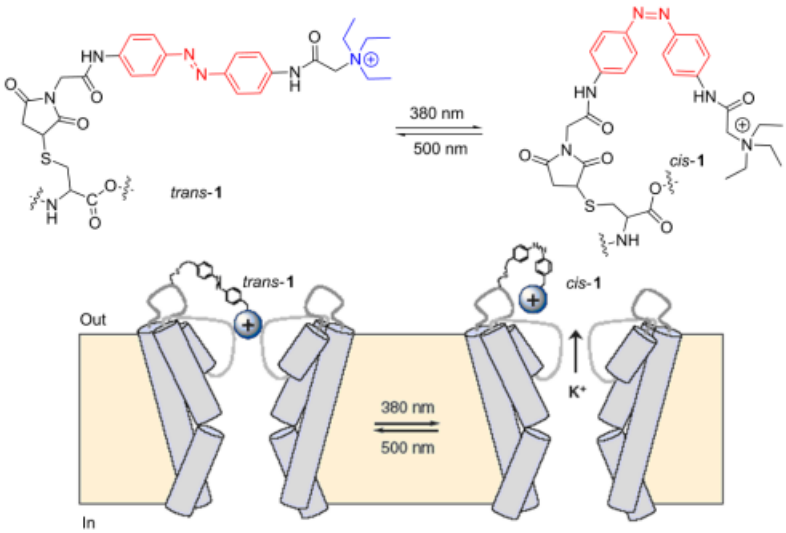


Figure 327: Selettività degli ioni

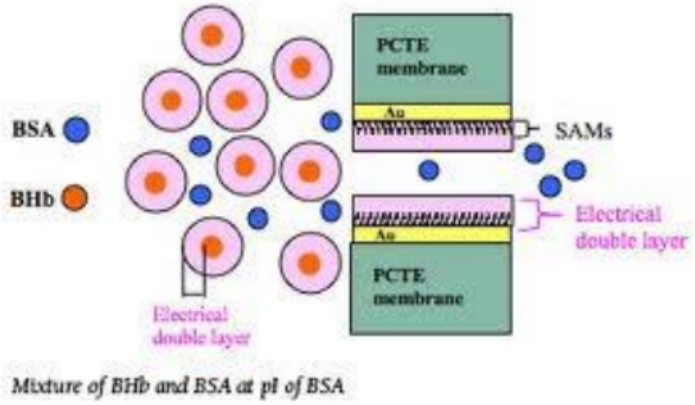


Figure 328: Selettività delle specie

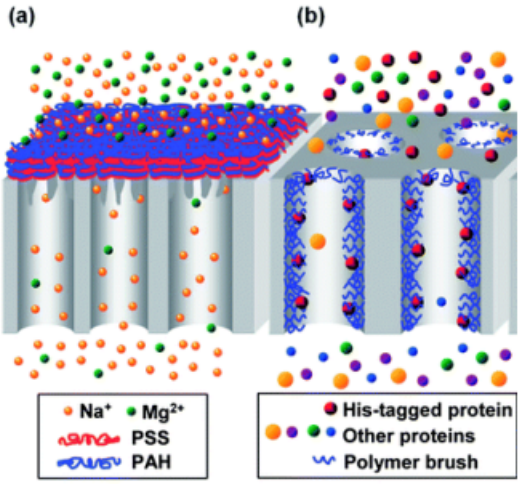


Figure 329: Selettività di specie

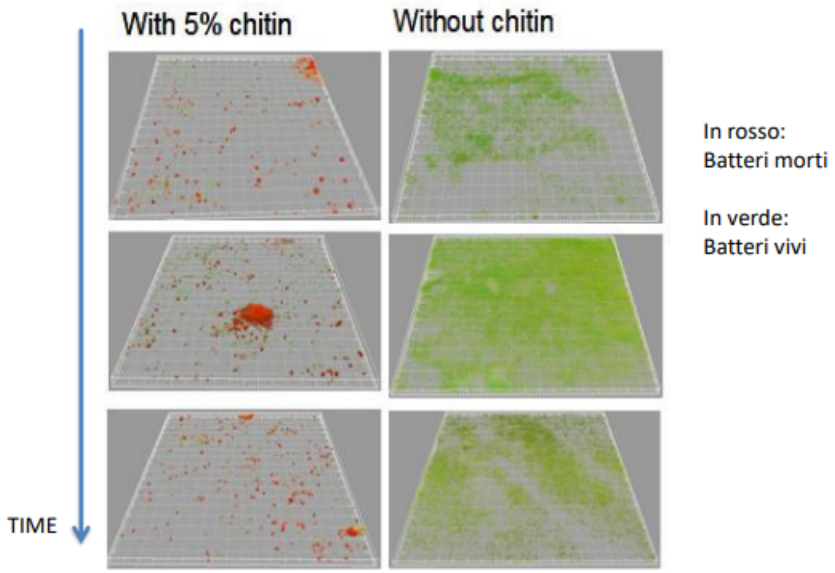


Figure 330: Funzionalizzazione delle superfici

- Membrane idrofobe
- Membrane di tipo nano o micro setacci
- Membrane magnetiche: i campi magnetici inducono le superfici a muoversi
- Riduzione del biofouling: inclusioni di nanochitina, nanochitosano o Ag.

In Figura 330 si osserva che una membrana realizzata con la chitina aiuta a ridurre la crescita batterica. In Figura 331 si osserva come variando il campo magnetico si riesce a muovere la membrana e in tale modo si possono anche rimuovere i depositi che si sono formati su di essa con un effetto anti-fouling, il fouling pero deve esser cristallino non viscoelastico.

Interazioni di tipo avanzato

Si vanno a realizzate delle membrane:

- Reattive: chimiche, enzimatiche
- Reattori: statici dinamici

Un esempio della membrana reattiva pu`o essere il seguente. Due reagenti A e B sono sulla prima membrana, dove gli enzimi sono stati immobilizzati e formano un prodotto C. La conversione finale al prodotto D `e data da ioni di ferro immobilizzati nella seconda membrana, all'interno di una matrice polimerica. La conversione da C a D d`a luogo a un cambiamento di pH, che influenza l'apertura del poro e garantisce la completezza della reazione. Modificando il pH si regolare la trasformazione.

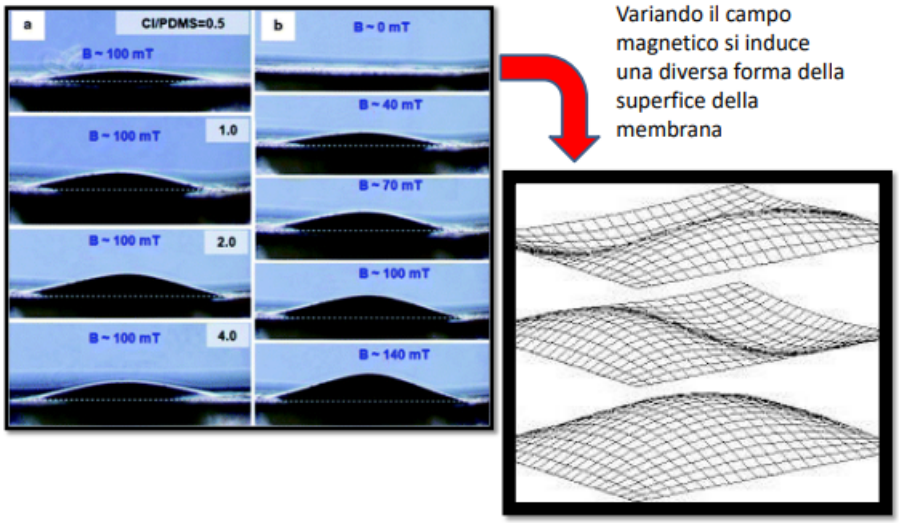


Figure 331: Membrane magnetiche

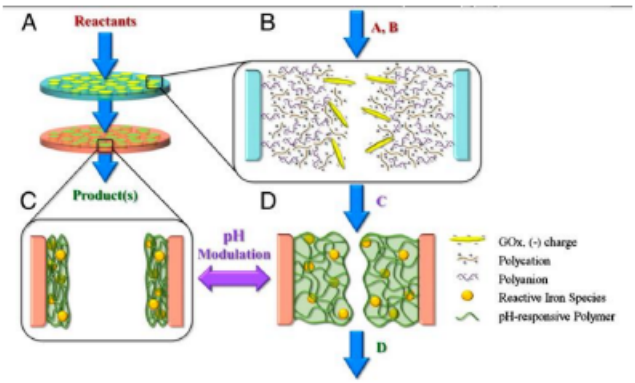


Figure 332: Membrana reattiva

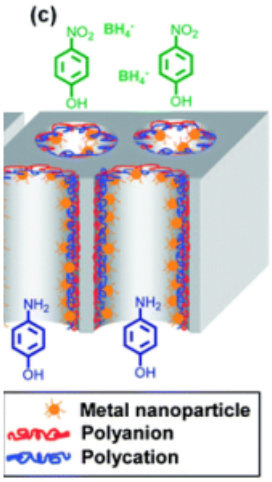


Figure 333: Membrana reattiva

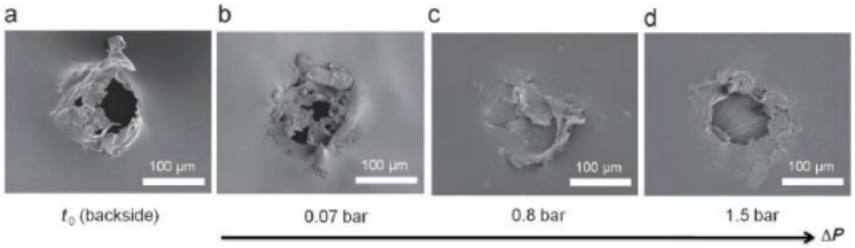


Figure 334: Membrana auto-curativa

Figura 332 L'esempio della membrana reattiva si ha in Figura 333, qui l'oro va a catalizzare delle reazioni.

Membrane con caratteristiche innovative

Tra le membrane innovative si hanno:

- Membrane auto-curative: Le NP inglobate migrano nella matrice al punto di rottura della superficie, chiudendo la ferita.
- Membrane dinamiche: Variando la TMP e altre condizioni operative, le NP si distribuiscono diversamente nella matrice, aprendo o chiudendo maggiormente la porosità della membrana.

Nel caso della membrana auto-curativa, Figura 334, si ha che nella zona dove si ha lo strappo il potenziale chimico è diverso da 0, quindi tale zona attira le nanoparticelle nella matrice presente attorno a sé, che sono ad elevato potenziale chimico. Le nanoparticelle migrano e trascinano con se del materiale polimerico, queste nanoparticelle cercano di chiudersi al centro dell'apertura e quindi sempre trascinando con sé il

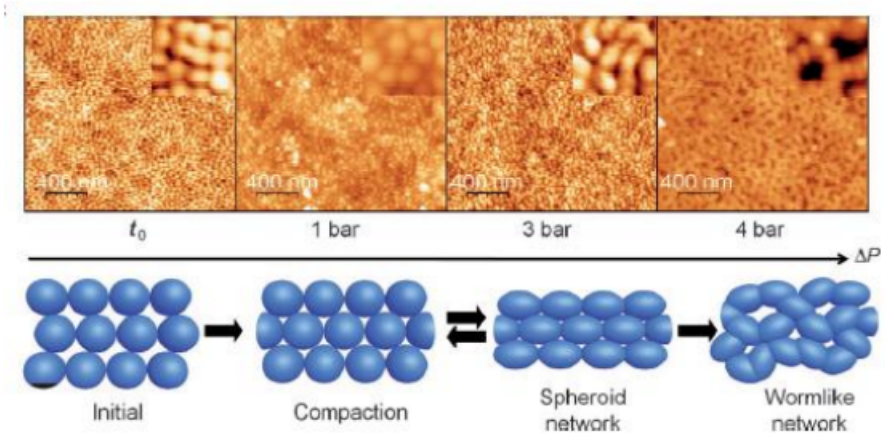


Figure 335: Membrana dinamica

materiale polimerico vanno a chiudere l'apertura. Questo `e importante ad esempio per le membrane di purificazione delle acque. Le membrane dinamiche, Figura 335, sono delle membrane che al variare della pressione vanno a variare la propria struttura. In tale modo si pu`o operare in modalit`a pi`u o meno selettiva o permeabile.

Caratteristiche innovative

Le membrane con delle caratteristiche innovative sono:

- Membrane pelose: nanotubi di carbonio movimentano lo strato di polarizzazione
- Nanofibrille inglobate: adsorbimento enzimatico migliorato
- Pori 3D: permettono il deposito solido ai lati del poro.

Le strutture delle membrane pelose, Figura 336, hanno lo svantaggio di avere un accumulo del cake alla base ma il vantaggio di poter mandare nel flusso principale il cake che si accumula nelle zone pi`u esterne. In altri casi come in Figura 337 la membrana pelosa avr`a i peli che funzionano da molla e quindi vanno a respingere le particelle che provano a depositarsi. L'adsorbimento dei enzimi avviene per una nanofiltrazione. La membrana a fibra cava lascia passare una soluzione acquosa contenente enzimi che sono bloccati dalle nanofibrille di carbonio incorporate nella matrice della membrana. Senza le fibre, gli enzimi passerebbero agevolmente nel flusso permeato. si possono disegnare anche dei pori 3D, come in Figura 339.

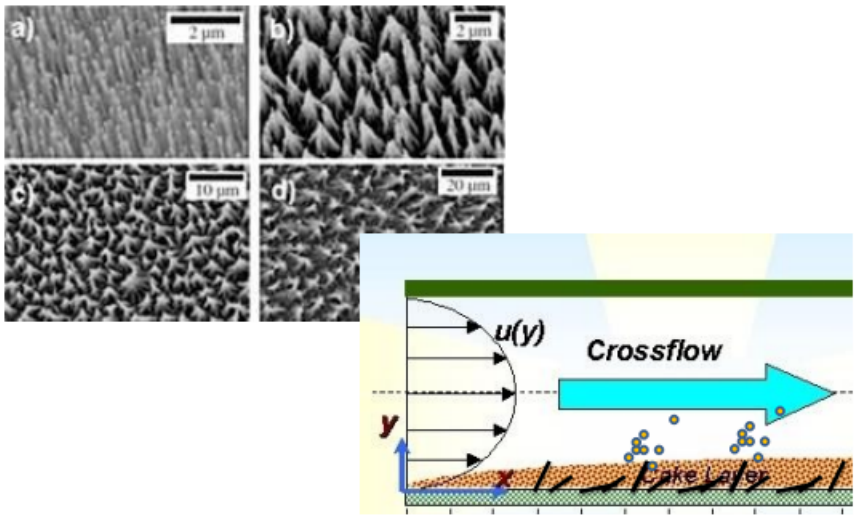


Figure 336: Membrane fibrose

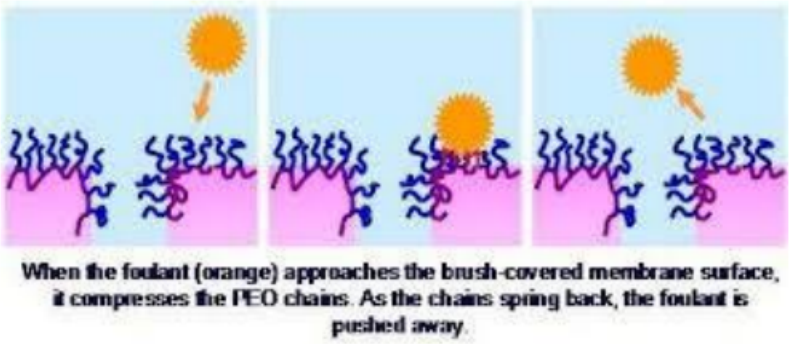


Figure 337: Membrana pelosa

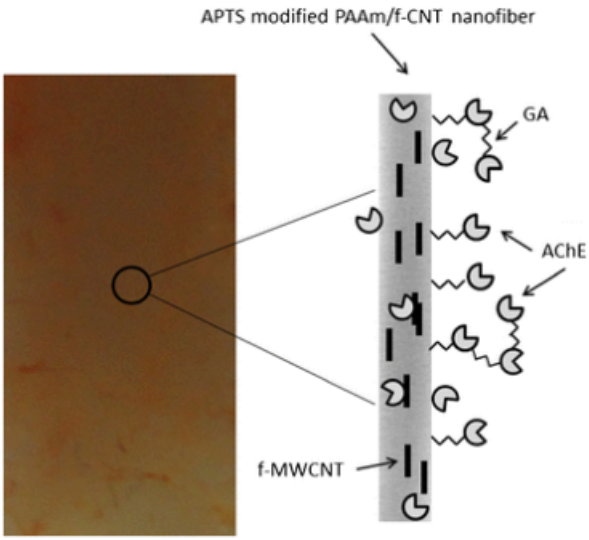


Figure 338: Adsorbimento degli enzimi

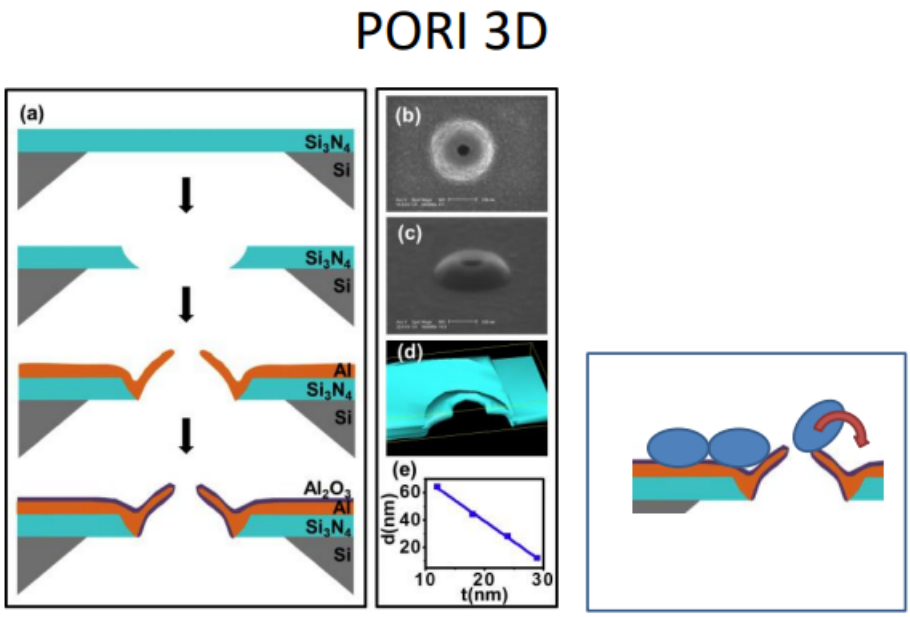


Figure 339: Membrana 3D

3. 10 Applicazioni delle nanoparticelle in cosmetica

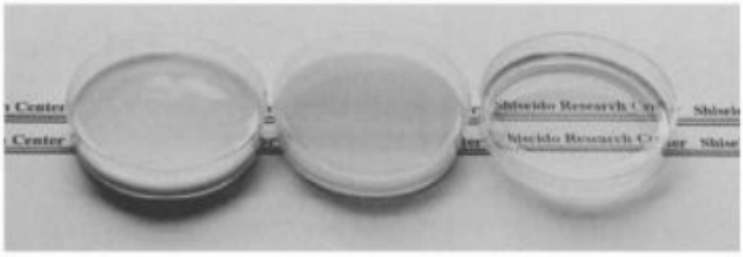
I nanomateriali utilizzati nella cosmesi sono dei materiali solidi insolubili, resistenti a contaminazione biologiche. Quasi tutti i produttori di cosmetici utilizzano nanomateriali nei loro prodotti. La Commissione Europea nel 2006 ha stimato che il 5% dei cosmetici contengono nanomateriali. Nell'industria cosmetica i nanomateriali consistono essenzialmente di nanoparticelle utilizzate per svariate applicazioni, di cui le principali sono: emulsioni per la cura della pelle (creme, lozioni e latte detergente), creme solari per l'assorbimento dei raggi UV e make-up come coloranti.

Nel campo delle emulsioni, la tendenza è quella di rendere le dimensioni delle emulsioni sempre più piccole, appunto nanometriche, per migliorare la loro apparenza ed utilizzabilità. Per le creme solari si tratta di combinare meglio la protezione dai raggi UV e la riduzione di ogni effetto negativo sulla ossidazione del derma, utilizzando ossidi di titanio e di zinco con una pellicola esterna polimerica. Per l'uso nei make-up, il futuro è la produzione di nanoparticelle composite, cioè costituite da diversi materiali su strati successivi con funzionalità che garantiscono prestazioni superiori nelle loro applicazioni. Ad esempio, ponendo uno strato di ossido di zinco su un cuore di biossido di titanio è possibile disporre di un nano materiale che fornisce ai make-up, ottime proprietà ottiche, ma anche una maggiore persistenza nel tempo.

Le emulsioni

Nella preparazione di lozioni, latte detergente e creme vengono applicate tecnologie di emulsificazione e solubilizzazione. Cambiando le sequenze delle operazioni o la pressione nella produzione di emulsioni acqua – olio, è possibile cambiare la dimensioni

	(a)	(b)	(c)
Emulsified particle diameter	1~10 µm	120 nm	30 nm(0.03 µm)
Viscosity	1020 mPa · s	18 mPa · s	10 mPa · s
Preparation condition	Homogenizing mixer	High pressure homogenizer	High pressure homogenizer



(a) (b) (c)

Figure 340: Diversi tipi di emulsioni

da pochi µm sino a quelle nanometriche. Le tecnologie di emulsificazione si possono distinguere in chimiche e meccaniche. Un esempio di tecnologia chimica che porta alla produzione di emulsioni di dimensioni nanometriche (circa 50 nm) `e quella basata sulla solubilizzazione a caldo di una miscela di un tensioattivo, acqua ed olio, ed in un raffreddamento rapido sino alla temperatura ambiente. Le tecnologie meccaniche fanno uso di macchine che agiscono con forze di taglio, tra esse figurano quelle ad alta velocit`a ed elevato sforzo di taglio, omogeneizzatori, emulsificanti ad ultrasuoni, etc. Le miscele di acqua ed olio è opache nel caso in cui si vadano a realizzare delle microemulsioni, mentre nella nanoemulsione si ha il prodotto che è trasparente, Figura 340. Uno degli usi pi`u diffusi di nanoparticelle in cosmetica `e il loro utilizzo in creme dette "skin care" usate in dermatologia. Queste particelle svolgono la funzione di adsorbire e deattivare l'enzima urochinasi che induce l'essiccamento della pelle, le nanoparticelle composite vengono utilizzate a questo scopo. Esse sono costituite da particelle di ossido di zinco della dimensione di 30 nm, con un coating di ossido di silicio di 2-3 nm. Queste particelle hanno un effetto molto superiore di quelle che potrebbero pervenire dai singoli componenti, questo in quanto l'ossido di silicio superficiale ha una ottima funzione adsorbente dell'urochinasi e l'ossido di zinco `e molto efficace nella fase di disattivazione di questo enzima. L'attivit`a catalitica `e presente in varie particelle come quelle acide, basiche, ossidanti e riducenti, e ci possono essere casi in cui si deteriorano i profumi o gli oli se sono presenti insieme. E' molto importante quindi disattivare questa attivit`a catalitica sulla superficie, soprattutto quando le nanoparticelle con una grande superficie specifica vengono inserite nei cosmetici. Un nanorivestimento funzionale prodotto da deposizione chimica del vapore (CVD), usato per la formazione di pellicole sottili di semiconduttori, `e ideale per il trattamento superficiale di queste nanoparticelle. La nanorivestimento

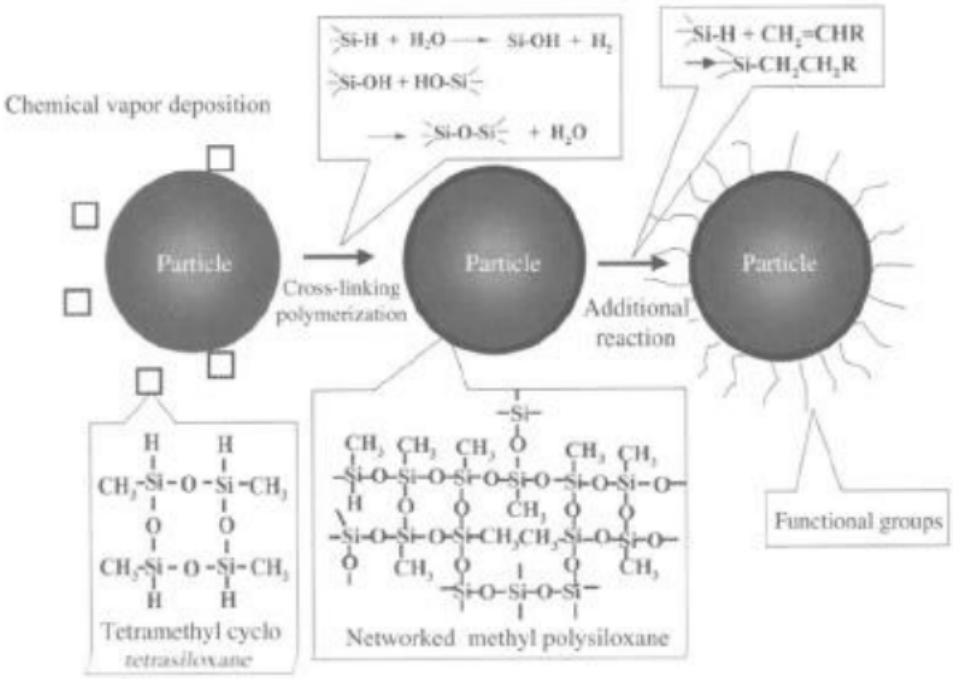


Figure 341: Nanoparticelle funzionalizzate

funzionale pi`u usato `e quello del silicone ciclico, che entra in contatto con la superficie delle particelle in fase vapore formando cos`ı sulla superficie una pellicola di silicone a forma di maglia molto fitto, con uno spessore di 1 nm o meno. Si pu`o osservare in Figura 341 una particella funzionalizzata per disattivare la sua attivit`a catalitica, perch´e potrebbero funzionare in modo differente ad esempio nei confronti degli oli della pelle nel caso dei profumi. Il nanorivestimento disattiva l'attivit`a catalitica delle nanoparticelle impedendo cos`ı il deterioramento della fragranza, degli oli e degli agenti. I gruppi Si-H promuovono la formazione del silicone in maglia. Gruppi funzionali come gruppi idrofili, idrofobi o gruppi alchilici migliorano la dispersione nell'olio del pigmento, usato ad esempio per la preparazione di rossetti dalla tonalit`a forte. Ci sono alcune controindicazioni nell'uso delle nanoparticelle:

- A fronte delle preoccupazione dei consumatori, i produttori agiscono con forte responsabilità per evitare inconvenienti.
- Per fare un esempio, le nanoparticelle di biossido di titanio e/o biossido di zinco sono prodotte con una dimensioni intorno ai 100 nm, proprio per evitare la loro penetrazione nel derma, cosa più probabile al livello di 20-30 nm.
- Prima dell'immissione in commercio delle creme stesse esse, vengono attentamente testate per valutarne la loro efficace schermante, ma anche il trascurabile effetto ossidante sulla pelle degli ossidi utilizzati come schermanti.

- In conclusione, le verifiche vengono fatte all'origine direttamente da parte dei produttori in maniera da evitare effetti indesiderabili ai consumatori.

Normativa REACH

In questo momento per i nanomateriali usati in cosmetica esiste la normativa di tipo generale valida per i prodotti chimici che va sotto il nome di REACH. A tale normativa i produttori devono attenersi, dimostrando la sicurezza di tutti gli ingredienti, compresi i nanomateriali, presenti nei cosmetici. Recentemente, è stata costituita presso la Unione Europea una Commissione per i rischi sulla salute che sta definendo quali sono i nanomateriali usati in cosmetica e quali devono essere le precauzioni per evitare rischi. Secondo la Commissione i produttori nel prossimo futuro dovranno dare comunicazione delle caratteristiche dei prodotti che mettono in commercio sei mesi prima della loro collocazione sul mercato, specificando i materiali utilizzati e la loro sicurezza. Inoltre nella lista degli ingredienti bisognerà specificare i componenti presenti sotto forma di nanomateriali ponendo accanto al nome del componente il termine "nano" tra parentesi.

Nanoparticelle per le creme solari

Le radiazioni ultraviolette (UV) provenienti dal sole sono dannose per la pelle umana e un'esposizione eccessiva causa scottature, macchie e un aumento del rischio di tumori della pelle. Questi effetti sono attribuiti principalmente ai raggi UV nell'intervallo di lunghezza delle onde di 280-320 nm, indicati come UVB (la gamma di onde UVA è 320-400 nm). Le particelle inorganiche ultra fini sono molto utili nella formulazione di creme per la protezione solare a causa dell'elevata sicurezza e stabilità. Le particelle inorganiche più utilizzate per la protezione UVB sono il biossido di titanio TiO_2. Vengono utilizzate anche nanoparticelle di ZnO, in particolare in Germania.

La TiO_2 per uso nelle creme solari:

- Un requisito è quello di produrre la titania nella gamma di dimensioni ottimale e in una sospensione stabile da utilizzare per i filtri solari.
- È noto che la massima efficienza della dispersione della luce è quella delle particelle con dimensioni simili rispetto alla lunghezza d'onda incidente. Pertanto, le nanoparticelle di titania molto piccole sono svantaggiose sia perché penetrano più facilmente nel derma oppure mostrano una minore efficienza di dispersione.
- La dimensione ottimale per le particelle sferiche di biossido di titanio `e considerata uniforme, da 50 nanometri per la radiazione UV a 0. 3 micrometri, a 120 nanometri per la radiazione UV a 0. 4 micrometri (Stamatakis, 2004)

- Nelle industrie cosmetiche, il fattore di protezione solare (SPF) viene spesso utilizzato per valutare la capacità di assorbimento UV del prodotto.

Dopo aver prodotto le nanoparticelle di titania la crema solare si produce:

- Emulsione con polvere di titania commerciale: contiene l'1% della polvere di biossido di titanio (Eusolex T-AVO di Merck) che è stata arricchita con nanofibrille di chitina. Il biossido di titanio è di tipo rutile.

- Emulsione con le sospensioni di titania prodotte: contiene il $7,7\%$ di una sospensione di biossido di titanio pre-disperso al 13% che è stata arricchita con nanofibrille di chitina. Il biossido di titanio pre-disperso è stato aggiunto a 60-65°C, mentre il processo di emulsione è stato eseguito durante il raffreddamento, alla temperatura di 40°C.

La crema solare può quindi essere testata per le reazioni epidermiche:

- L'eritema è il fenomeno cutaneo più comune derivante da stress irritante. Può essere evocato sperimentalmente da diversi tipi di stimoli. La radiazione UV è particolarmente efficace nell'indurre reazioni che variano in estensione e intensità. L'eritema può essere quantificato con grande precisione da strumenti (colorimetri) che misurano il rossore della superficie cutane.

- Gli effetti delle reazioni indotte dai raggi UV dipendono:
  - Sensibilità cutanea alle radiazioni UV
  - Capacità degli agenti antiossidanti di prevenire danni fotolitici
  - Efficacia degli ingredienti antinfiammatori nella formulazione

- Si possono valutare sulla base della valutazione del fattore di protezione solare (COLIPA).

Per effettuare la valutazione dell'efficacia delle creme solari si adoperano i solar simulator: Il Multiport 601 `e un simulatore a 6 uscite di radiazioni UV solari in una regione 290-400 nm. Produce radiazioni da 15 a 20 volte pi`u forti di quelle del sole a media latitudine. La sorgente luminosa `e una lampada xeno da 150 Watt, la cui uscita spettrale segue la distribuzione della luce solare da 290 a 400 nm. Il Solar Simulator `e dotato di sei fibre ottiche che forniscono la luce ultravioletta direttamente alla pelle, Figura 343. La finestra di ogni collettore pu`o essere regolata per produrre una serie di livelli crescenti UV, Figura 344. Un'area del corpo viene irradiata per 120 sec. La valutazione dell'intensit`a dell'eritema si basa su un'intensit`a denominata Minimal Erythema Dose (MED), questo valore poi varia da fototipo a fototipo di pelle. L'eritema pu`o essere facilmente quantificato mediante misurazione colorimetrica, Figura 346. Minolta CR 200 Chroma Meter contiene una lampada

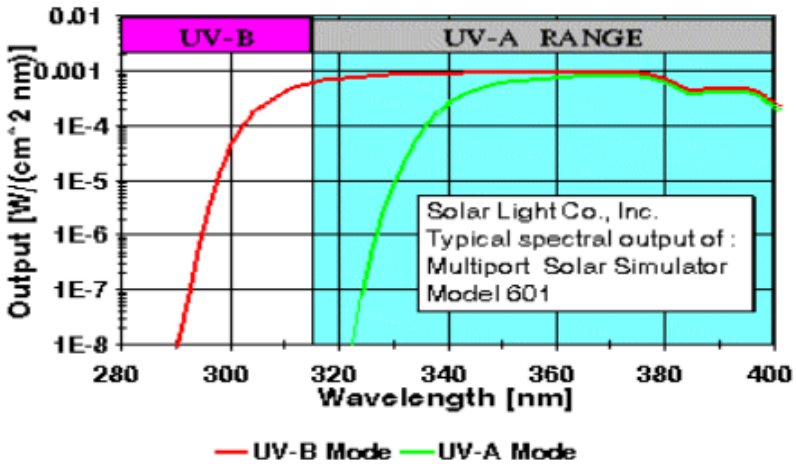


Figure 342: Spettro di un solar simulator

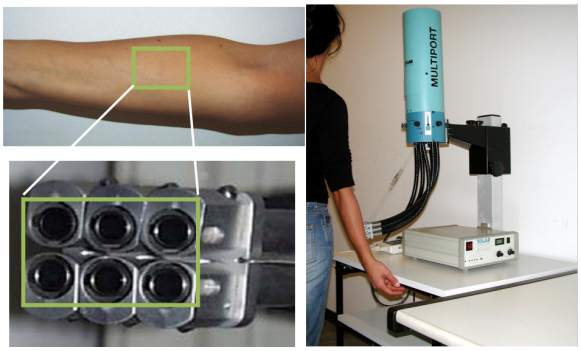


Figure 343: Come si adopera il solar simulator

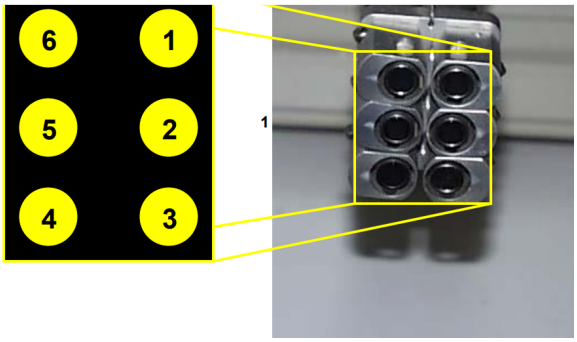


Figure 344: Dettaglio solar simulator

Figure 345: Valutazione della prova con il solar simulator

Figure 346: Chroma meter

allo xeno come fonte di luce, fotorivelatori, un microcomputer e filtri colorati che corrispondono strettamente alle curve dello standard colorimetrico del CIE. La testa di misura del Chroma Meter deve essere posizionata ortogonale mente sulla superficie cutanea, senza comprimere la pelle. Nota: servono diversi soggetti per fare il test in quanto ci sono moltissimi tipi di pelle.

SPF

Lo studio è stato condotto su 2 preparati, rispettivamente contenenti la titania commerciale e quella prodotta in laboratorio, titania pre dispersa. La concentrazione del principio attivo TiO_2 doveva fornire un valore SPF di circa 7-8 per entrambi i prodotti considerati. L'indagine è stata condotta secondo la tecnica della European Cosmetic Toiletry and Perfumery Association (COLIPA), in linea con altre tecniche. La procedura è stata:

- Studio su una popolazione di 10 soggetti
- Età: 20-42 anni
- Fototipi: I-III (selezionato in base alla loro storia e alla valutazione del colore della pelle)
- Determinazione di MEDu: Le aree cutanee corrispondenti alla sezione di uscita UV (cm 2 x 3) sono state delimitate opportunamente. Per ogni soggetto, uno dei siti selezionati `e stato esposto ai raggi UV, al fine di determinare il MEDu (dose minima di eritema di pelle non protetta).
- Determinazione del MEDp: Dopo aver determinato il valore di MEDu, altre due aree dello stesso soggetto sono state trattate con i due prodotti (dose: 2 mg/cm2) e irradiate con dosi 7 volte superiori a quelle utilizzate per MEDu.

Le conclusioni sono state:

- Le sospensioni TiO_2 prodotte con l'aggiunta di acido citrico a 80 gradi centigradi erano stabili e presentavano nanoparticelle ceramiche nella gamma delle dimensioni richieste.
- È possibile modificare opportunamente il CSD delle nanoparticelle di titania mediante un processo idrotermale.
- La determinazione del fattore di protezione solare sui due prodotti esaminati presenta valori molto vicini. Pertanto, entrambi sono in grado di un'azione protettiva verso i raggi UV.

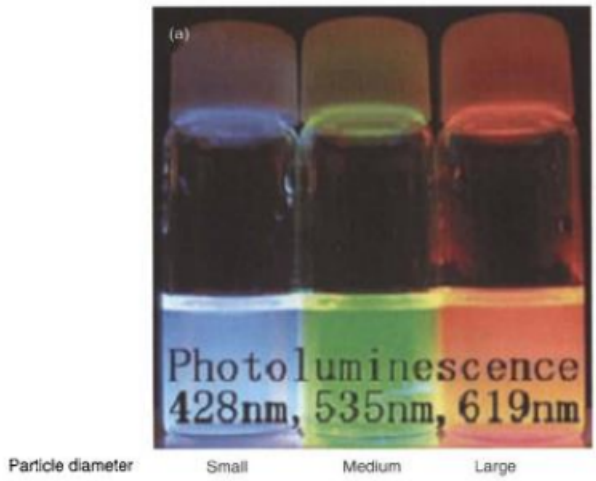
Come detto in precedenza le nanoparticelle di titania vengono rivestite di polimero in modo tale da evitare che gli elettroni emessi vadano ad interagire con le cellule.

Subject	Phototype	Pigmentation	SPF
1	III	intermediate	7,2
2	III	Intermediate	10,2
3	I	fair	8
4	III	intermediate	6,5
5	I	fair	5,7
6	II	fair	5
7	III	intermediate	6,4
8	II	fair	5,4
9	II	fair	8,8
10	III	intermediate	5,1
	SPF = 6,8	**SD=1,72**	

Figure 347: SPF Commerciale

Subject	Phototype	Pigmentation	SPF
1	III	intermediate	5,8
2	III	intermediate	9,5
3	I	fair	7,2
4	III	intermediate	6,7
5	I	fair	5,1
6	II	fair	4,5
7	III	intermediate	6,2
8	II	fair	5,1
9	II	fair	7,2
10	III	intermediate	6,2
	SPF=6,3	**SD=1,42**	

Figure 348: SPF Prodotto in laboratorio



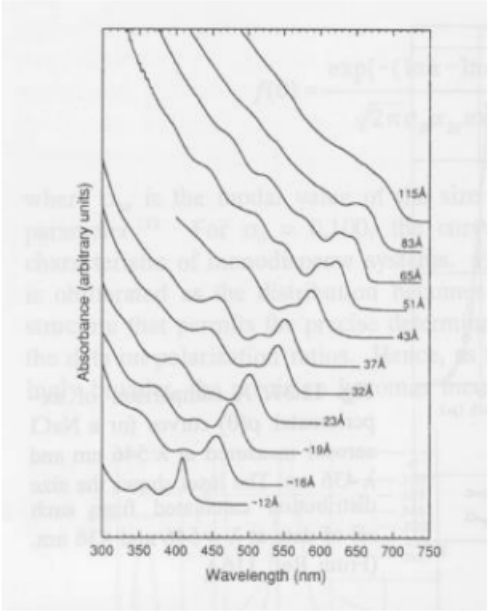


Figure 349: Esempio di quantum dots

3.11 Quantum dots

Le proprietà optoelettroniche delle particelle fini sono sensibili alla dimensioni, al loro abito cristallino ed alla composizione. Quando la dimensione di una particella diviene inferiore del raggio effettivo di Bohr, circa 10 nm, gli elettroni vengono confinati e le loro bande divengono discrete, così come avviene in un singolo atomo, mentre l'ampiezza della banda cresce. Poiché è possibile un cambio della banda energetica dei materiali cambiando la loro dimensione è possibile ottenere delle applicazioni completamente nuove. Quindi si possono fare dei cambi delle bande dei materiali permettendo così delle nuove applicazioni di questi.

Quantum Dots: i Semiconduttori

Tra i materiali che presentano tali caratteristiche vi sono le particelle di semiconduttori CdS, CdSe e CdTe. All'inizio degli anni '90 Murray ed altri preparano particelle di CdSe tra 1 ed 11 nm per pirolisi e misurarono gli spettri di assorbimento di tali particelle in funzione della dimensione. Il risultato fu quello di osservare una cambiamento continuo degli spettri al variare della dimensione stessa. Si può osservare in Figura 349 una differente fotoluminescenza a seconda delle dimensioni delle particelle. Questi si producono per pirolisi, in assenza di ossigeno, di reagenti metallorganici:

- Si può utilizzare cadmio dimetile, quale sorgente di cadmio, e bis(trimethylsilyl)sulfide, bis(trimethylsilyl)selenide e trioctylphosphine telluride nel solvente tri-n-octylphosphine oxide (TOPO).

- Una soluzione mista dei composti del Cd e dell'altro elemento vengono inviati in un forno a 300 °C.

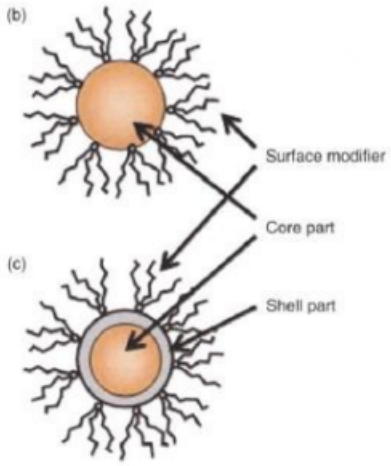


Figure 350: Nanoparticelle core-shell

- E' possibile controllare la dimensione finale variando la temperatura di crescita.

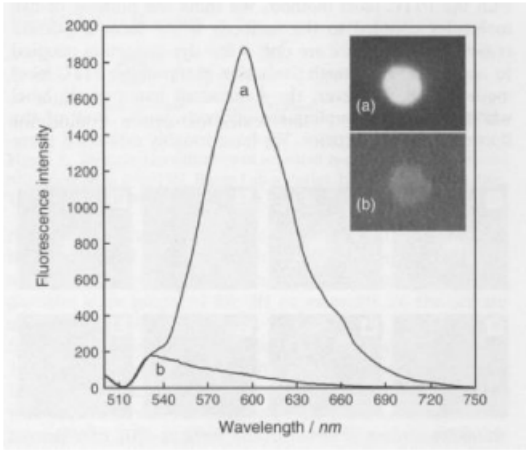
Un secondo metodo per la produzione di tali nanoparticelle `e basato sul metodo delle microemulsioni acqua in olio. Queste particelle vengono normalmente ricoperte in superficie con un tensioattivo per evitare la loro aggregazione o ricoperte con uno shell da un altro semiconduttore (ZnS, ZNSe, CdS etc. ). Il materiale dello shell pu`o cambiare le caratteristiche ottiche del materiale, mentre cambiando l'agente tensioattivo si pu`o modificare l'idrofobicit`a, il pH etc. Grazie alla loro fluorescenza queste particelle possono essere utilizzate in diagnostica o possono essere utilizzate come sensori ambientali.

Le nanoparticelle con quantum dots forniscono intensità di fluorescenza molto elevata. Ad esempio nanoparticelle di CdSe ricoperte con ZnS presentano rispetto al colorante rodammina una luminescenza 20 volte più elevata e una stabilità 100 volte superiore rispetto ad agenti che riducono la fluorescenza, Figura 351.

Le nanoparticelle immesse nell'organismo individuano e si legano alle cellule da individuare attraverso i loro ricettori.

Applicazioni come memorie ottiche

Quando un film sottile di una sospensione di queste particelle è sottoposto ad un irraggiamento, la sua fluorescenza aumenta sino ad un valore massimo. Se tale oggetto viene conservato in un ambiente buio, ad un successivo irraggiamento esso manifesta la stessa intensità di fluorescenza precedentemente raggiunta, vi è quindi memoria della fluorescenza precedentemente raggiunta. La possibilità di ricordare la massima fluorescenza raggiunta in un precedente irraggiamento ha spinto a ritenere che tale materiale possa essere utilizzato come memoria ottica nei computer. L'ulteriore



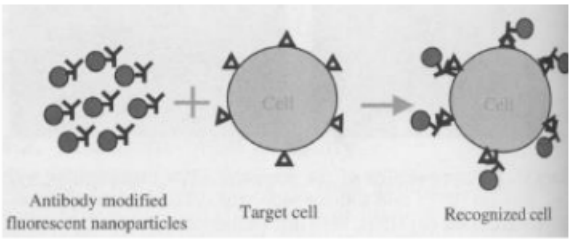
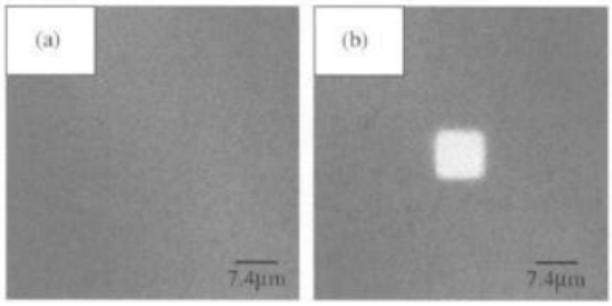


Figure 351: Nanoparticelle per fluorescenza



Fluorescenza prima dell'operazione dopo l'operazione

Figure 352: Fluorescenza

vantaggio di un tale uso è la possibilità con effettuare un coating di tali materiali su superfici flessibili.

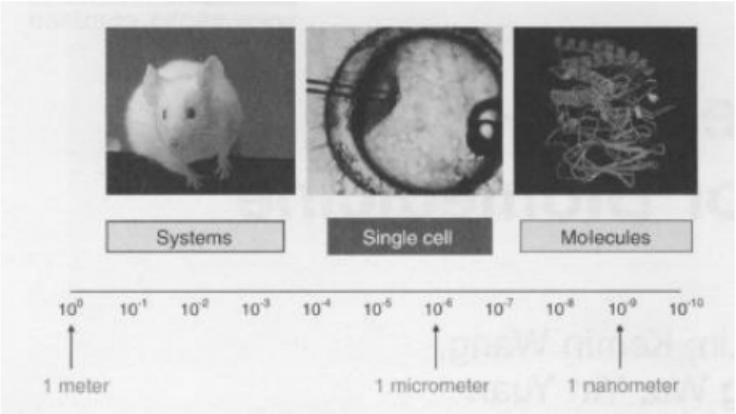
Nanoparticelle core-shell di CdSe in ZnS di dimensione 4 nm sono state utilizzate per ricoprire un vetrino mediante la tecnica di spin coating. Inizialmente un'area di 60 μm^2 è stata irradiata con una luce avente intensità 0,6 nW (a). La fluorescenza che si era osservata era uniforme. Dopodiché, vi è stata un'eccitazione della luce su una superficie di 7,4 μm^2 (operazione di scrittura) (b). La successiva osservazione sotto un'intensità di 0,6 nW mostra il punto colpito dalla intensità luminosa (operazione di lettura), Figura 352.

E' stato dimostrato che è possibile memorizzare valori numerici corrispondenti a diverse intensità di fluorescenza. Un problema che al momento limita tale applicazione dei quantum dots è la permanenza dell'informazione che al momento è di pochi mesi e che dovrebbe esser invece di alcuni anni. Un metodo che si intende perseguire per ovviare al problema è una ricopertura dello strato di coating con uno strato di materiale protettivo.

3. 12 Applicazioni delle nanoparticelle per la medicina

La sfida nei prossimi decenni della scienza della vita sarà: effettuare analisi in-situ ed in vivo al livello micro, individuare il legame tra le molecole biologiche e la loro funzione, ed intervenire su di esse per il miglioramento della salute dell'uomo. Le nanoparticelle possono giungere ad avere dimensioni molto prossime a quelle delle biomolecole, per cui il loro uso può essere molto importante per interagire al livello molecolare con le cellule dell'organismo umano, sia per la diagnostica che per la cura dei tumori.

Queste nanoparticelle hanno dimensioni tra 1 e 100 nanometri e sono costituite da: materiale anche sotto forma di nanoparticelle (core), una struttura esterna (shell) che contiene il materiale del "core" e da biomolecole sulla superficie esterna per rendere le particelle biocompatibili. Le nanoparticelle core-shell possono essere utilizzate nella biochimica analitica, nella separazione delle biomolecole, per eseguire delle immagini



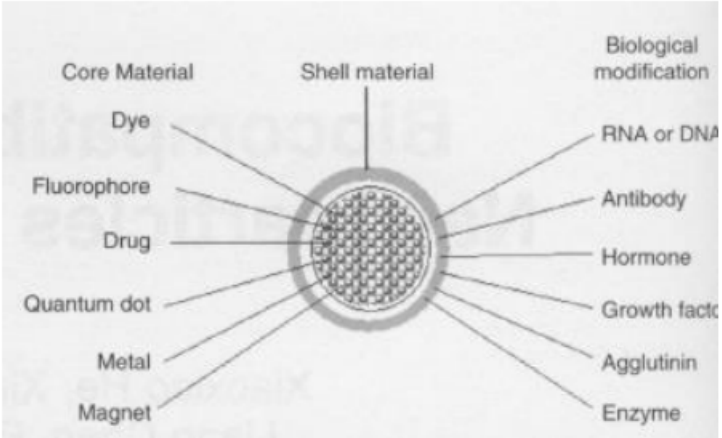
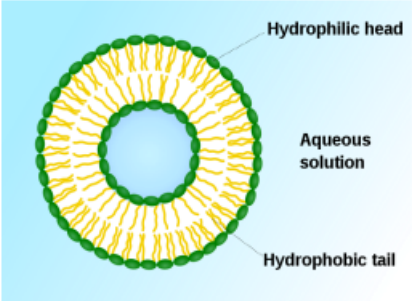


Figure 353: Nanoparticelle contro i tumori

bio ed infine per la cura dei tumori. Il cuore `e costituito da differenti materiali, termici, luminescenti, elettronici, magnetici, ecc. , sicch´e la funzionalit`a che le particelle possono svolgere spazia in un vasto campo di applicazioni della biomedicina:

- Coloranti fluorescenti possono essere usati per individuare mediante la tecnica della fluorescenza numerose biomolecole e tessuti.
- Semiconduttori quali CdSe, chiamati anche quantum dots, sono utilizzati come sensori in quanto emettono segnali in una banda di luminescenza molto stretta in funzione delle caratteristiche dell'ambiente esterno.
- Se è presente la magnetite FeO, Fe_2O_3, le nanoparticelle possono essere utilizzate per la separazione e la concentrazione di molecole biologiche da analizzare.

La struttura esterna, shell, può essere costituita da materiale inorganico, organico (polimeri):



Materiale dello shell	Modificazione superficiale	Applicazione
SiO_2	DNA	Separazione DNA
Chitosano	Enzimi	Purificazione di enzimi
Acido polilattico	Medicinale che elimina cellule cancerogene	Individuazione di celle cancerogene

Figure 354: Materiali adoperati

- Il materiale inorganico più utilizzato è l'ossido di silicio. La superficie di silice è resistente ai sali presenti nella bile ed alla lipasi presente nelle vie gastrointestinali e può resistere a trattamenti in autoclave.
- Quale shell organico viene spesso utilizzato il chitosano, il materiale costituente la parte esterna dei crostacei, in quanto esso è molto stabile e biocompatibile.
- Un materiale molto utilizzato per lo shell è il liposoma, una vescicola fosfolipidica, che può avere dimensioni variabili fra i 25 nm e $1\mu m$. E' normalmente costituito da uno o più doppi strati di fosfolipidi. Il fosfolipide è una molecola costituita da una parte lipidica, insolubile in acqua e solubile in solventi organici, e dal radicale di un acido ortofosforico.

La biocompatibilità delle nanoparticelle, atta a garantirne la loro funzionalità, è affidata a molecole che vengono adsorbite sulla superficie della struttura esterna. Le biomolecole modificate possono svolgere un importante ruolo nelle applicazioni biologiche. In tal senso possono esser utilizzate proteine che includono anticorpi o antigeni, enzimi, DNA o RNA. La funzione che ha la sostanza posta all'esterna della nano particella è il riconoscimento da parte della cellula verso cui si indirizza la nanoparticella e la tracciabilità del tessuto con cui la nano particella viene in contatto.

Sintesi delle nanoparticelle core-shell biocompatibili

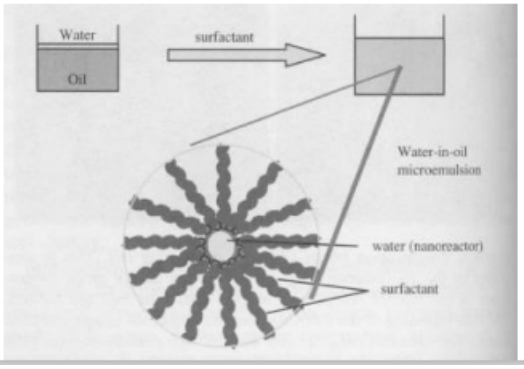
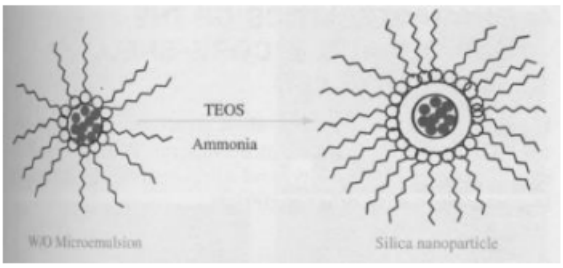


Figure 355: Particella ottenibile



Le nanoparticelle dovranno avere una dimensione tra 1 e 100 nm ed una distribuzione granulometrica stretta. La produzione avviene in tre fasi:

- Generazione mediante precipitazione delle nanoparticelle presenti nel cuore
- Formazione dello shell per coating
- Modificazione biologica della superficie

La tecnica pi`u adatta `e in questo caso quella di microemulsione o emulsione inversa. Le goccioline delle nanoparticelle, disperse in un sistema organico in cui sono immiscibili, contengono all'interno il materiale che deve originare le nanoparticelle del cuore, Figura 355. La configurazione esterna (lo shell) `e realizzato per coating sopra le particelle precedentemente ottenute. Lo shell migliora: la stabilit`a chimica, la biocompatibilit`a e la resistenza meccanica delle particelle presenti nel cuore. Si possono usare materiali inorganici ed organici. Un tipico esempio sono le particelle che hanno un coating di ossido di silicio biocompatibile. La tecnica consiste, in questo caso, nel trattare le goccioline emulsionate con tetraetossidosilano (TEOS) che viene idrolizzato sulla superficie delle goccioline stesse, in presenza di ammoniaca come catalizzatore di idrolisi. Le sostanze dopanti funzionalizzanti sono dei coloranti utilizzati ai fini per le loro caratteristiche fluorescenti nella diagnostica.

La modifica biologica delle nanoparticelle

E' fondamentale per legare le nanoparticelle alle molecole biologiche che fanno parte delle cellule da analizzare o individuare. Ad esempio le nanoparticelle di silice

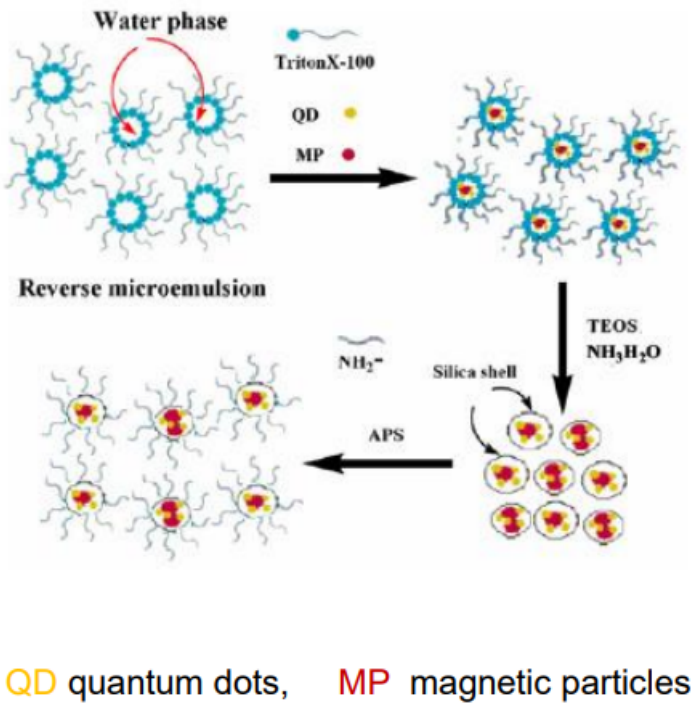


Figure 356: Esempio di preparazione di particelle da utilizzare per diagnostica

dopate con coloranti possono dare evidenza delle particelle a cui si legano con la loro fluorescenza e quindi possono essere utilizzati come biosensori (biomarkers). Per modificare biologicamente le nanoparticelle nei seguenti modi:

- La modifica può essere promossa da una sostanza chimica aggiunta durante l'operazione di sintesi. Ad esempio la sintesi contemporanea di TEOS e AEAPS (N-(β-ammonoetile-γ-amminopropiltrietossisilano) comporta un coating del cuore con un ossido di silicio modificato con un gruppo amminico, che favorisce la reazione con una molecola biologica (legante). Viene quindi creato un legame di tipo chimico tra il gruppo funzionale già fissato sulla nano particella ad una biomolecola.

- Il secondo metodo consiste nel far adsorbire una biomelocola sulla superficie della nano particella, stabilendo un legame di tipo fisico. Questa tecnica può però portare al distacco della biomolecola dalla superficie della nano particella.

Svariate reazione portano a legare una molecola biologica che ha un terminale in grado di reagire con un terminale presente sulla superficie esterna delle nanoparticelle, detto legante. Le coppie legante-ricettore più comuni sono: avidina-biotina, anticorpo-antigene, etc

La coppia biotina-avidina:

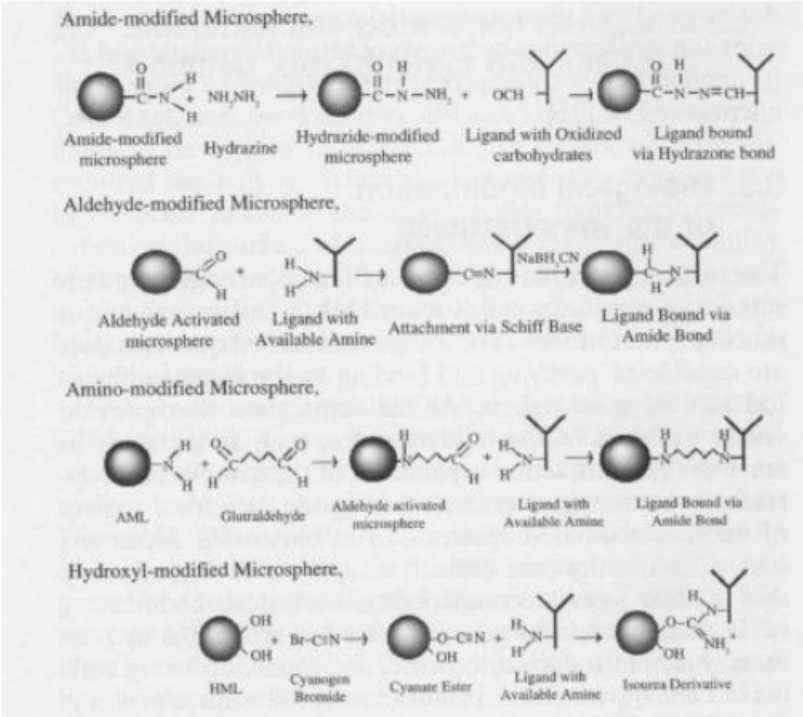


Figure 357: Esempi di leganti

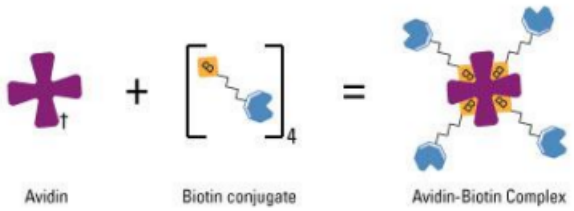


Figure 358: .

- La biotina (Vitamin H, Vitamin B7, Coenzyme R) presente in piccola quantità in ogni cellula vivente ed è molto importante per i processi biologici quale l'accrescimento cellulare.

- Per la sua piccola dimensione (244. 3 Daltons), pu`o essere legata a molte proteine ed altre molecole senza un'alterazione dell'attivit`a biologica. L'elevata interazione tra la biotina e una proteina che funge da legante pu`o essere utilizzata in sistemi progettati per individuare o quantificare degli elementi biologici. Inoltre, quando la biotina `e legata ad una molecola si pu`o procedere alla purificazione di tali molecole utilizzando il legame biotina con un legante immobilizzato.

- Il legante usato solitamente è l'avidina, una proteina presente nel bianco dell'uovo.

Applicazione di nanoparticelle core-shell

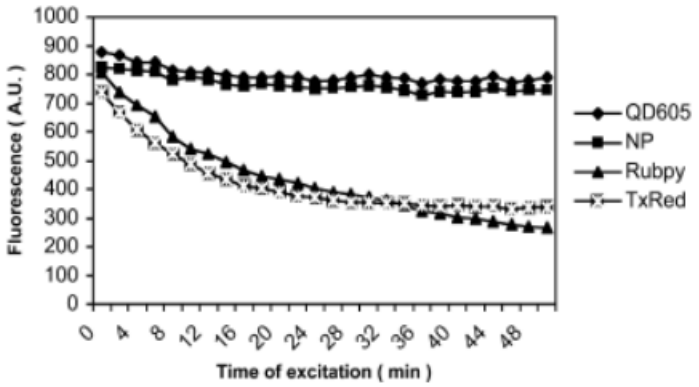


Figure 359: .

Le applicazioni possono essere le più varie nel campo della biomedicina. Le più frequenti sono in campo analitico, ma vi sono anche applicazioni quale rilascio il di medicinale, in quest'ultimo caso, però la particella composita presenta spesso una configurazione esterna di materiale organico, tipicamente liposoma o chitosano. In campo analitico una delle applicazioni più frequenti è quella riguardante la metodica analitica basata sulla fluorescenza. Nell'analisi tradizionale si usano delle soluzioni chimiche che attribuiscono fluorescenza all'interno o all'esterno di cellule con cui si legano, riuscendo a fornire indicazioni importanti per una diagnosi precoce. Purtroppo questi prodotti hanno delle limitazioni sia in quanto possono subire una parziale eliminazione delle loro qualità riducendo l'intensità della fluorescenza, sia perché in quantità significative possono essere tossici. L'uso delle nanoparticelle limita l'uso di materiale fluoroscente.

Stabilità di particelle di silice dopate (biomarkers)

Una nuova forma di biomarker è costituita da nanoparticelle di silice con sostanze fluorescenti quali il RuBPY (dye tris(22bipyridyl) dichlororuthenium (II) hexahydrate. Queste nanoparticelle sono generate mediante la tecnica della microemulsione con diametri di alcune decine di nanometri. La loro fluorescenza può essere valutata sottoponendole ad irraggiamento UV ed utilizzando uno strumento di rilevazione della fluorescenza. Si è eseguito un confronto della fotostabilità delle nanoparticelle dopate biomakers (NP), quantum dots (QD605), Texas red die e RUBPY die. La fluorescenza sotto irraggiamento di una luce a 50 W at intervalli di 2 minuti. Se prima servivano dosi maggiori per tempi di fluorescenza non elevati oggi i tempi di fluorescenza sono aumentati con dei dosaggi minori.

Particelle con il cuore magnetico usate per la diagnostica

Le particelle con il cuore magnetico possono essere utilizzate per l'analisi delle immagini tramite risonanza magnetica (MRI) e mezzi di generazione termica per

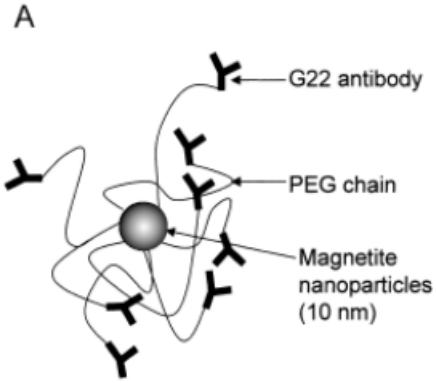


Figure 360: .

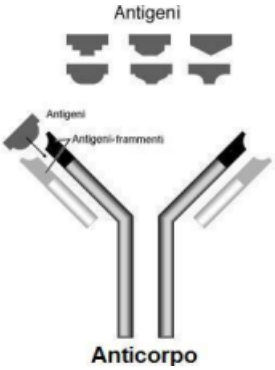


Figure 361: Anticorpi

la cura dei tumori (ipertermia). Nell'uso per l'analisi delle immagini il vantaggio `e la bassa concentrazione utile ad ottenere un buon contrasto, Figuara 360. Gli anticorpi sono proteine a forma di Y. Essi sono utilizzati dal sistema immunitario per neutralizzare oggetti estranei quale I virus.

Anticorpi

Un anticorpo (più propriamente immunoglobulina) è una proteina con una peculiare struttura quaternaria che le conferisce una forma a "Y". Gli anticorpi hanno la funzione, nell'ambito del sistema immunitario di neutralizzare corpi estranei come virus e batteri, riconoscendo ogni terminale antigenico legato al corpo come un bersaglio. Al termine dei bracci della "Y" vi è una struttura in grado di "chiudere" i segmenti del corpo da riconoscere. Ogni chiusura ha una chiave diversa, costituita dal proprio terminale antigenico; quando la "chiave" (l'antigene) è inserita, l'anticorpo si attiva.

Applicazione come Drug Delivery Systems - DDS

Se le particelle contengono dei medicinali esse possono essere utilizzate per il trasporto dei farmaci ed il loro rilascio. E', infatti, possibile guidare le particelle verso il punto di applicazione mediante magneti esterni. Inviando microonde è possibile

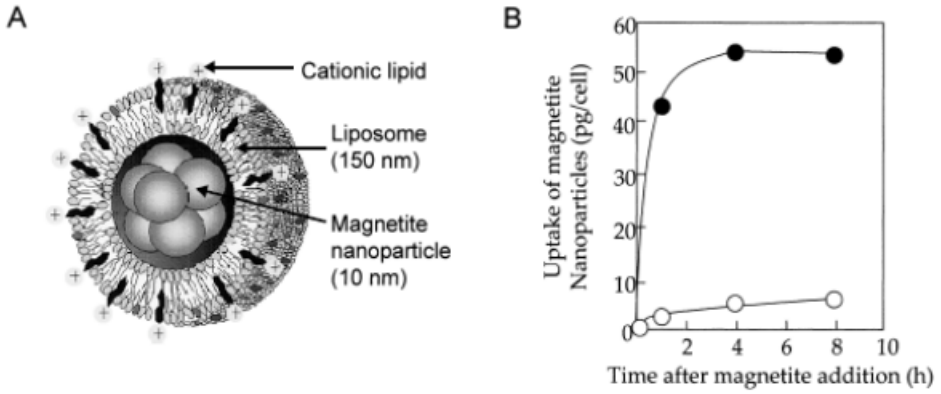


Figure 362: Ipertermia

riscaldare il cuore magnetico delle particelle e rilasciare le sostanze La dimensione delle particelle è importante. Solo quelle inferiori ai 100 nm non sono bloccate dai microfagi nel fegato e possono penetrare attraverso i vasi sanguigni verso le cellule. Se sulla particelle si trovano dei leganti rispetto a ricettori di specifiche cellule del corpo, si può inviare il medicinale solo a quelle cellule e non ad altre, evitando anche le biodifese del corpo.

La cura tumorale per ipertermia

Per terapia ipertermica o ipertermia si intende il riscaldamento di tessuti biologici a temperature superiori a quella fisiologica. Il riscaldamento dei tessuti, realizzato attraverso campi elettromagnetici, ha oggi una larga applicazione clinica. Le onde elettromagnetiche utilizzate sono quelle comprese nell'intervallo di frequenze che va dalle microonde alle onde corte, sino alle onde lunghe. Attualmente si usa la frequenza di 13, 56 MHz, che permette di ottenere un riscaldamento in profondit`a dei tessuti trattati in modo non invasivo. Attraverso l'uso di campi elettromagnetici a radiofrequenza, focalizzati da apposite antenne (Ipertermia transcutanea locoregionale), l'organo bersaglio `e riscaldato fino ad una temperatura vicina o superiore ai 43°C, per circa 60 minuti. `E stato dimostrato che la radioterapia e la chemioterapia, se utilizzate in associazione con trattamenti di Ipertermia, possono avere, a parit`a di dose, una maggiore efficacia o conservare la stessa efficacia, a dosi inferiori. Il principale problema dei trattamenti per ipertermia `e arrivare a riscaldare localmente le cellule malate senza danneggiare gli organi adiacenti. Questa possibilit`a `e fornita dalle nanoparticelle con il cuore magnetico. Tra le caratteristiche positive vi sono la semplice disabilit`a, la biocompatibilit`a e la loro capacit`a di accumulo in cellule tumorali anche tramite uso di ricettori. Le particelle core-shell caricate positivamente sono dimostrazione dell'efficacia della carica funzionale (pallini neri), rispetto a sistemi non caricati (pallini vuoti). In esperimenti in vivo sul tumore di ratti le nanoparticelle magnetiche sono state sottoposte per 30 minuti ad un campo magnetico con una

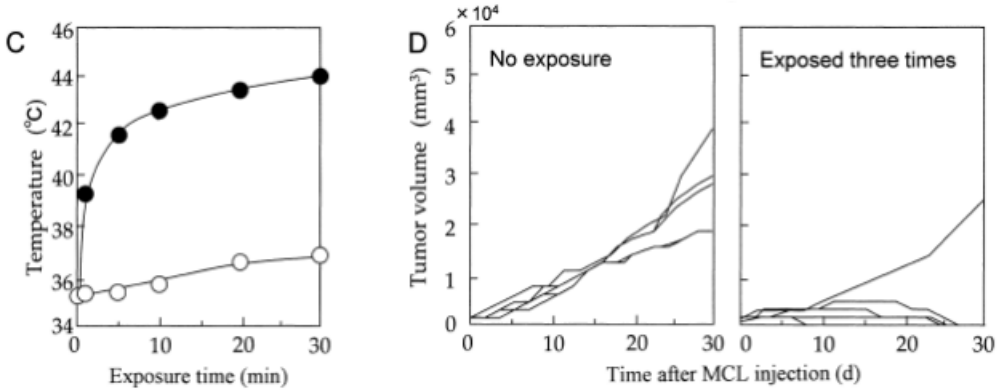


Figure 363: Ipertermia

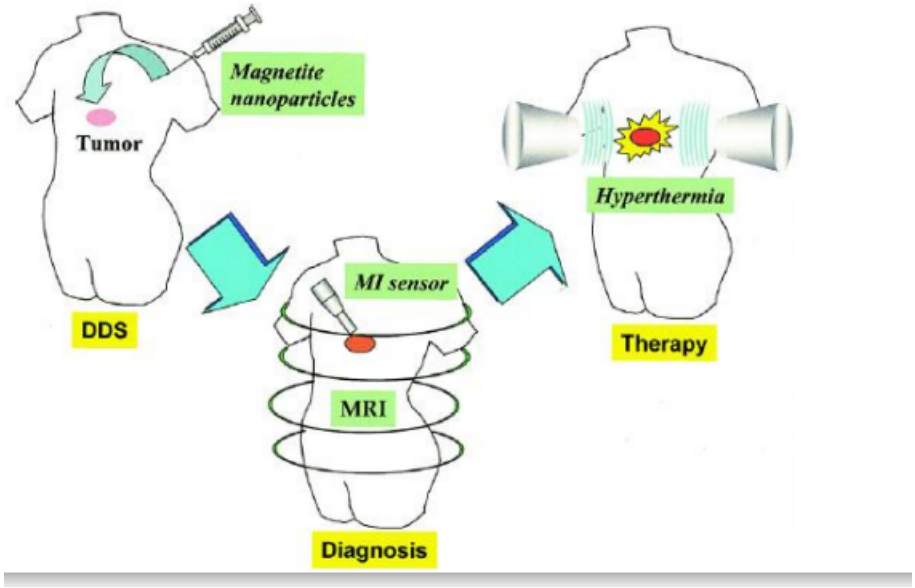


Figure 364: Ipertermia

frequenza di 118 kHz. I grafici in Figura 363 dimostrano la maggiore efficacia della chemioterapia in presenza del trattamento. Nel grafico C viene mostrato la maggiore capacit`a di aumentare la temperatura locale per nanoparticelle cariche, mentre nei grafici D, ove ciascuna linea indica un differente ratto, si mostra come il tumore continua a crescere senza il trattamento, mentre con grande probabilit`a 88%, si arresta in presenza del trattamento. Procedura per il trattamento di ipertermia con NPM:

- Le nanoparticelle magnetiche in liposomi vengono funzionalizzate con anticorpi.

- Viene fatta un'iniezione nelle arterie di soluzione contenente le particelle prodotte (tipicamente 0. 4 ml contenenti 3 mg di magnetite).

- Dopo 48 ore viene svolto il rilevamento diagnostico o eseguito il trattamento di ipertermia

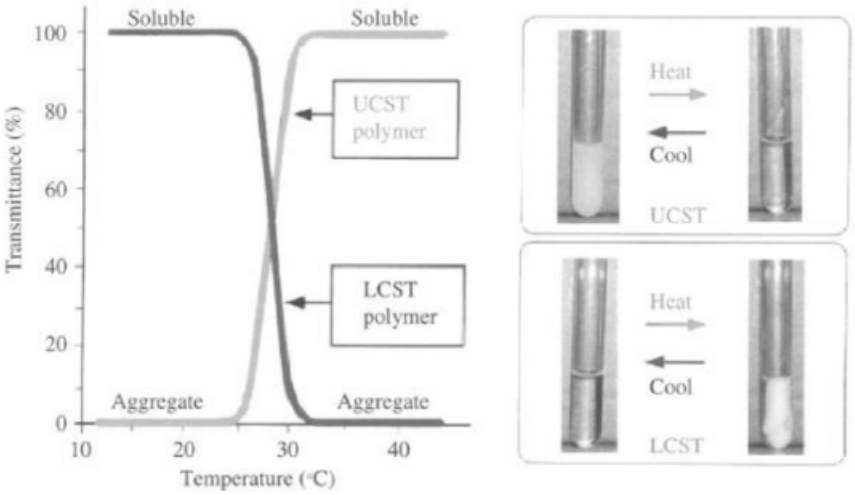


Figure 365: .

Uso delle nanoparticelle magnetiche in diagnostica Le particelle magnetiche possono essere utilizzate per diverse obiettivi anche nel campo della diagnostica biomolecolare. Disporre di particelle magnetiche al livello nano aumenta la loro efficacia di interazione ma la efficacia di separazione mediante un magnete si riduce. Si `e quindi sviluppata una tecnica di ricopertura di particelle magnetiche mediante polimeri che assumono delle propriet`a di dispersione-aggregazione indotte da variabili ambientali quali la temperatura, campo elettrico, pH, etc. Tra tali polimeri quelli pi`u utilizzati sono quelli che rispondono a variazioni di temperatura, brevettati con il marchio Therma-Max. Polimeri Lower Critical Solution Temperature –LCST: N-isopropil acrilamide ha LSCT pari a 32 °C. Polimeri Upper Critica Solution Temperature – UCST: Copolimeri di N-acrilo glicinammide e derivato del N-metacrilolo-Nbiotinil propilen diammina con UCST variabile a secondo del rapporto momonero/polimero Preparazione particelle magnetiche per analisi biologiche:

- Coating delle particelle magnetiche con un polialcool (destrina
- Sintesi del copolimero del NAGAm con MBPDA un derivato della biotina, con proprietà UCST
- Il terminale biotinico si pu`o legare all'avidina (glicolproteina) che ha la capacit`a di legarsi a sua volta a molecole biologiche con radicali biotinici, quali antigeni (Virus, batteri, etc.), proteine biotenilate e DNA.

Applicazioni in campo diagnostico

Le particelle magnetiche termosensibili ricoperte da un avidina o streptavidina possono svolgere un ruolo importante in analisi diagnostiche. Nel caso vi sia un

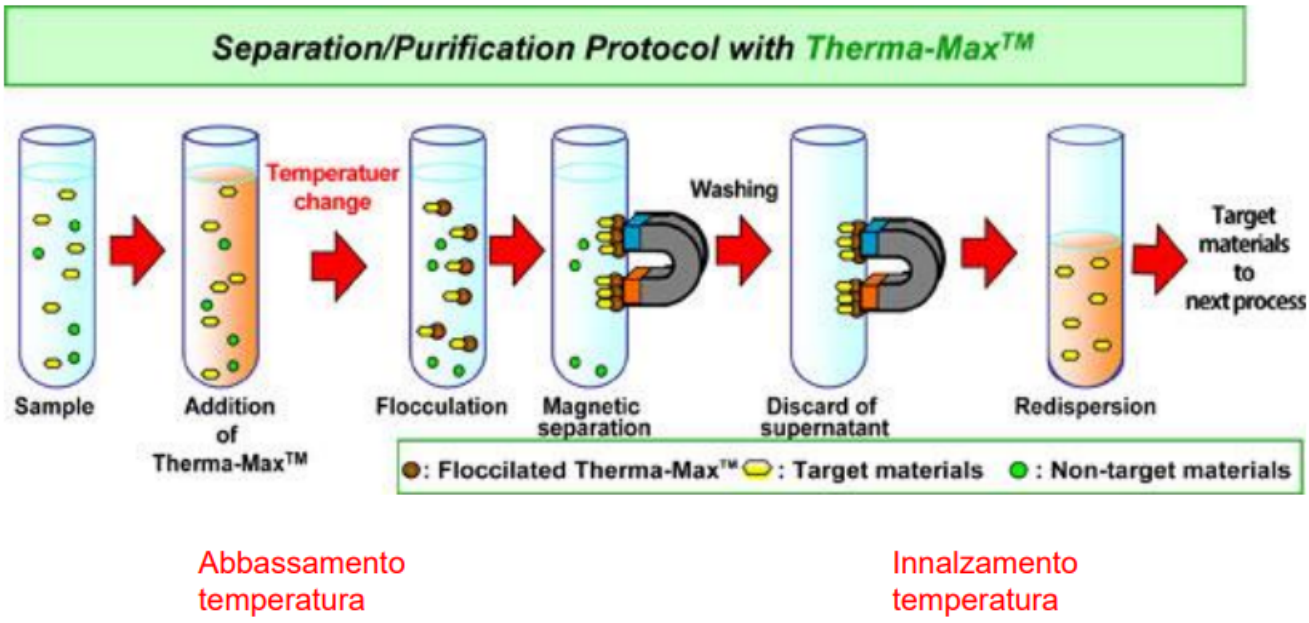


Figure 366: Modalità operativa di Therma-Max

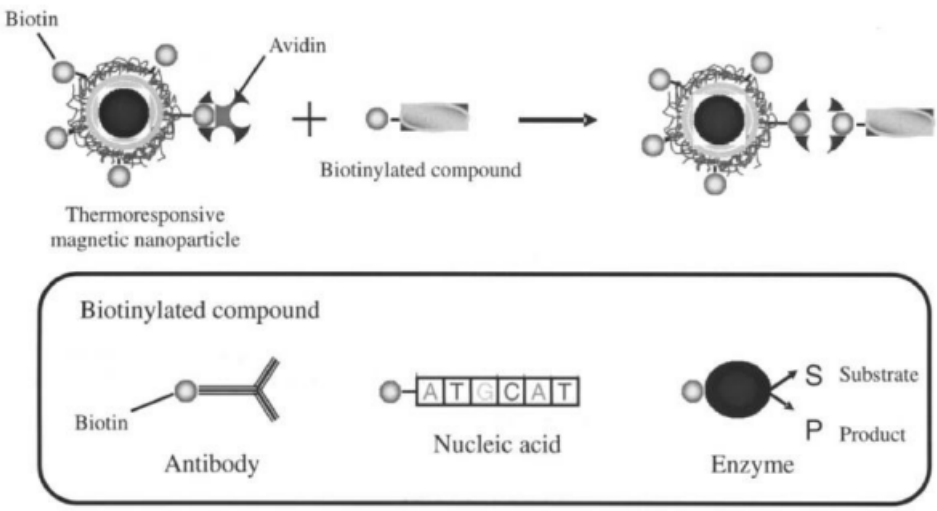


Figure 367: .

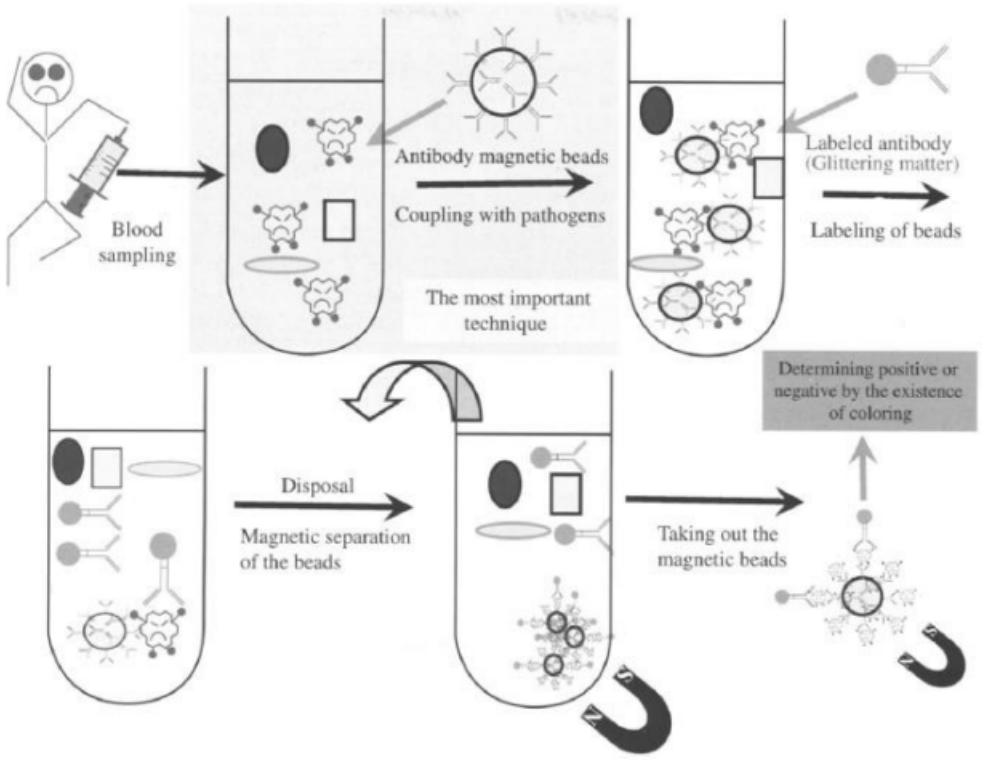


Figure 368: Immunonodiagnosi utilizzando particelle magnetiche con anticorpi immobilizzati

antigene nel sangue, esso viene carpito dal sistema NPM - anticorpo e successivamente sull'antigene può essere adsorbito un anticorpo con un rivelatore, ad es. luminescente, utile all'analisi. Tale preparazione adotta un sistema cosiddetto a sandwich. Attraverso questo metodo sono state separate efficacemente cellule di Escherichia coli.

3. 13 Applicazioni delle nanoparticelle per il trattamento reflui

L'obiettivo è quello di sviluppare ed implementare un processo innovativo per il trattamento delle acque reflue derivate dalla trasformazione agroalimentare, in particolare le acque reflue da frantoio (OMWW). OMWW è un forte inquinante generato durante la produzione dell'olio d'oliva: Rapporto di massa: 0,8 tonnellate per tonnellata di olive Valore COD: compreso nell'intervallo 40 – 150 g/l Fitotossicità dovuta alla presenza di composti fenolici. Le prove sperimentali hanno dimostrato che è possibile ottenere prestazioni costanti per 10 usi consecutivi.Inoltre, il fouling nei successivi processi di membrana viene fortemente inibita.

SiO_2 – VERIFICA DELLA INTEGRITA'

Il rivestimento in silica evita qualsiasi attacco del nucleo da parte dell'HCl. Spessore stimato: 22 nm.Il controllo si basa sulla dissoluzione del nucleo della magnetite mediante acidificazione con HCl. Il rivestimento in silica evita qualsiasi attacco del nucleo da

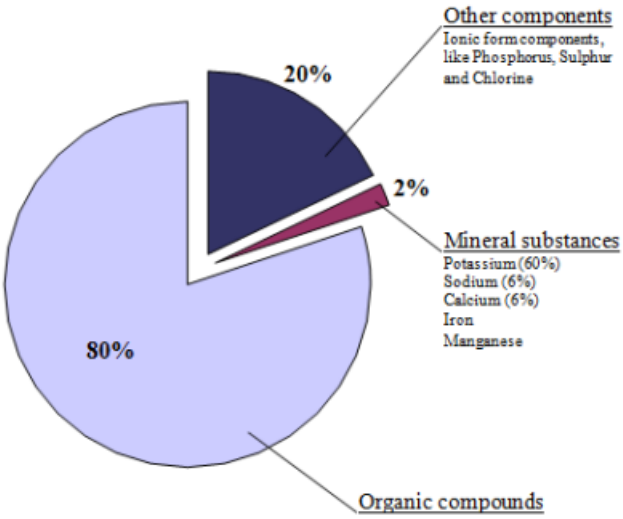


Figure 369: Composizione reflui

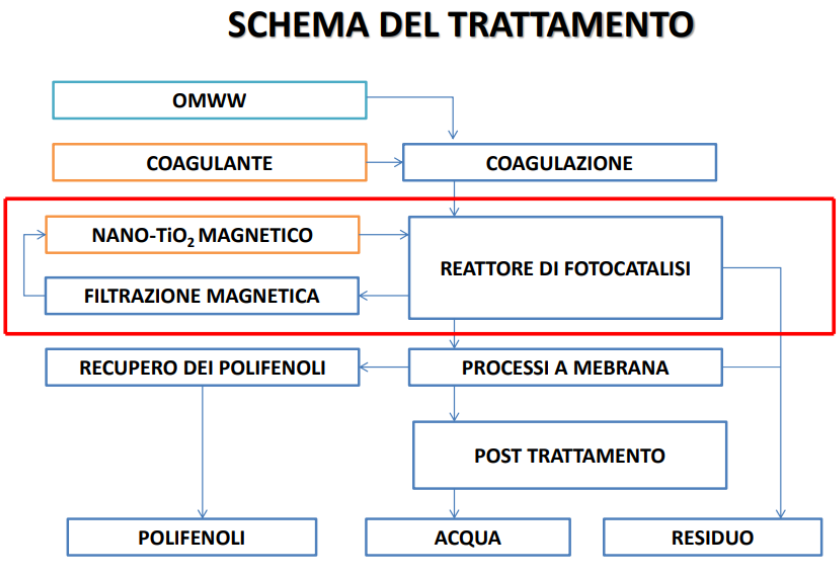


Figure 370: Processo di trattamento dei reflui

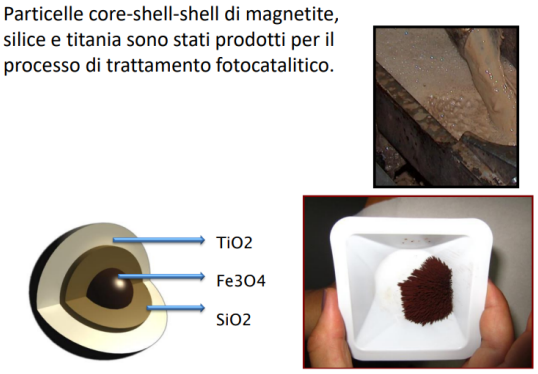


Figure 371: Particelle

Dimensione	ΔCOD Primo trattamento [%]	Recovery [%]	ΔCOD Secondo trattamento [%]	Recovery[%]
40 nm	88%	95%	44%	90%
80 nm	60%	90%	59%	88%

Figure 372: Dati ottenuti

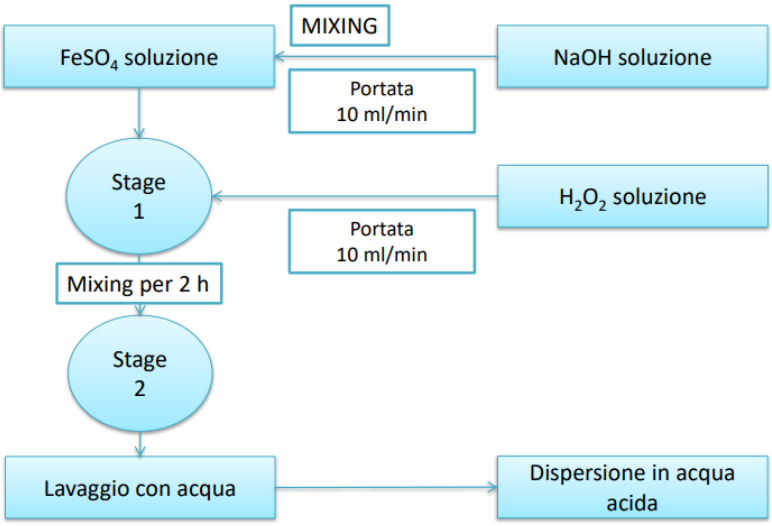
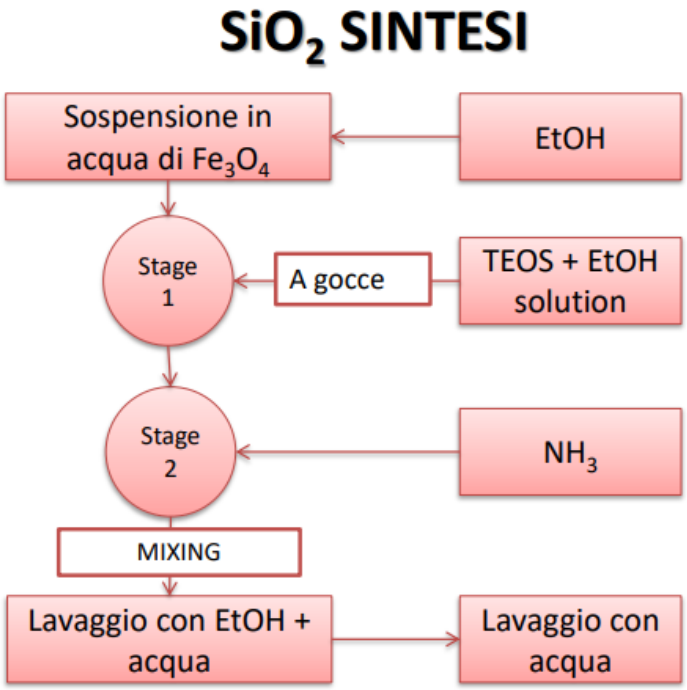
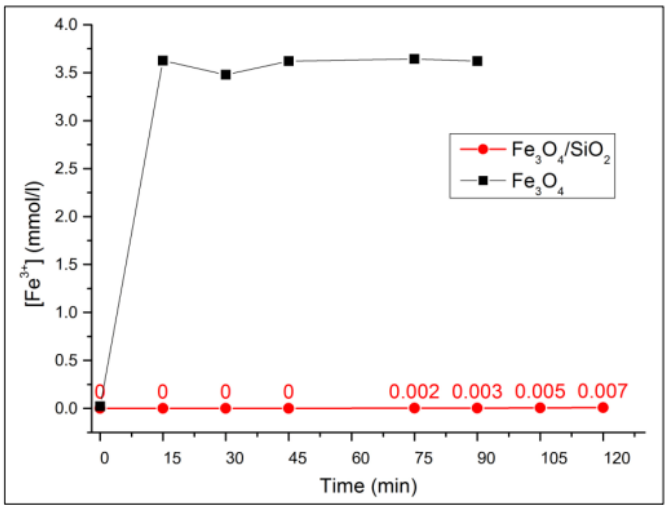


Figure 373: Sintesi di Fe_3O_4



Parametri	Metodo Stöber
precursore SiO_2	TEOS
Rapporto dei reagenti	EtOH : H_2O : NH_3 = 20 : 5 : 1

Figure 374: Sintesi SiO_2



Il rivestimento in silica evita qualsiasi attacco del nucleo da parte dell'HCl

Figure 375: Risultati ottenuti

parte dell'HCl. Il reattore utilizzato è riportato in Figura 378

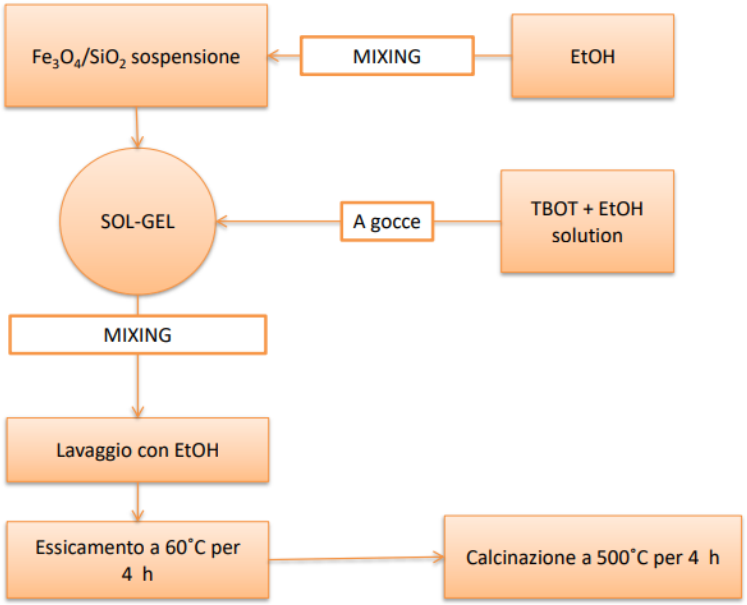


Figure 376: Sintesi di TiO_2

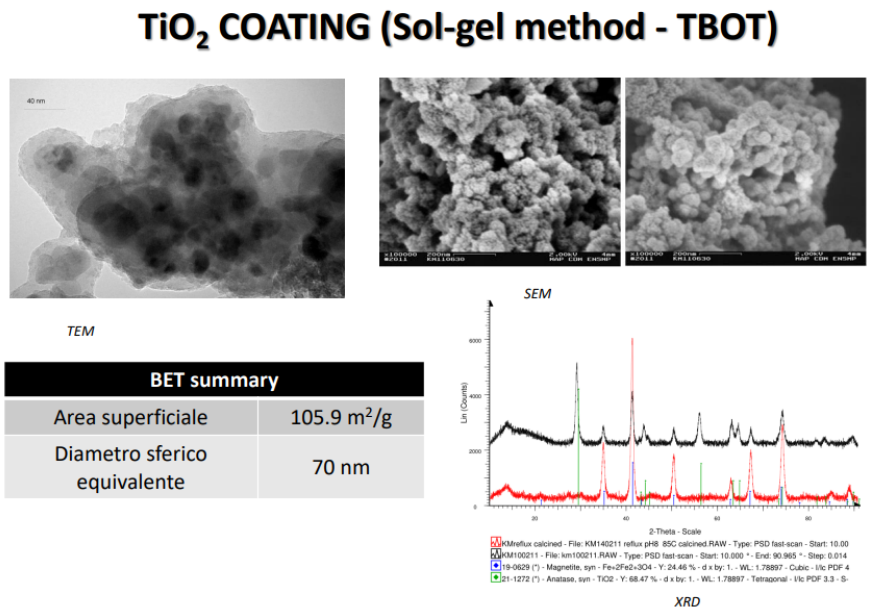
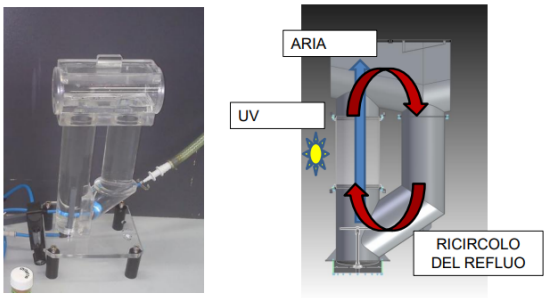


Figure 377: Analisi al microscopio

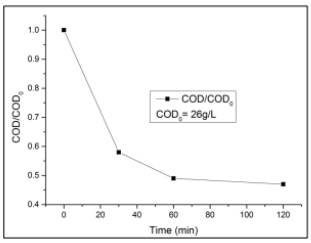
REATTORE UTILIZZATO

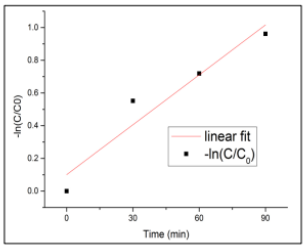


Reattore tipo Airlift (volume 0,5 L)

Figure 378: Reattore

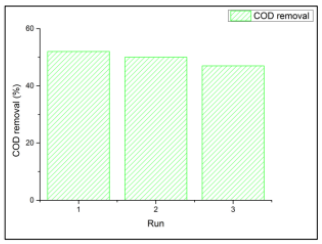
RISULTATI





Ordine di reazione	Pseudo-first
Costante di reazione, k	0.0116
R^2	0.902

Risultati per batch ripetuti



Parametri operativi	
Solution	OMWW dopo coagulazione
COD	26 g/L
Dosaggio catalizzatore	1.5 g/l
Flusso aria	4 LPM
Irraggiamento	UV 365 nm 40 W
Tempo	2 h

Figure 379: Risultati

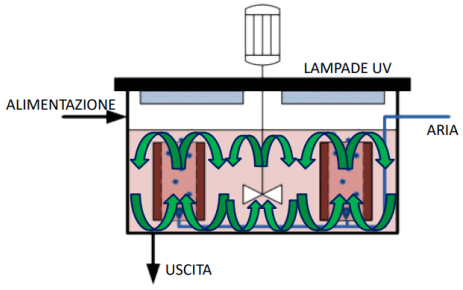
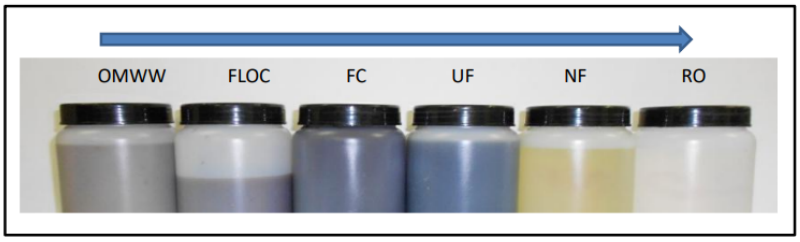


Figure 380: Altro tipo di reattore adoperabile

	Valore
Alimentazione	OMWW dopo coagulazione
COD [mg/l]	19350
Riduzione organico	35 %
Dosaggio	1.5 g/l
Volume trattato	0,5 m^3

Figure 381: Risultati

TRATTAMENTO OMWW



	COD [mg/l]	pH [-]	TSS [g/l]	Volume [l]
OMWW	34360	4.62	221.3	251
Dopo trattamento	412	6.5	0.0	189
Limite per lo scarico nel sistema fognario in Italia	500	5.5 – 8.5	0.0	-

Figure 382: TRATTAMENTO OMWW

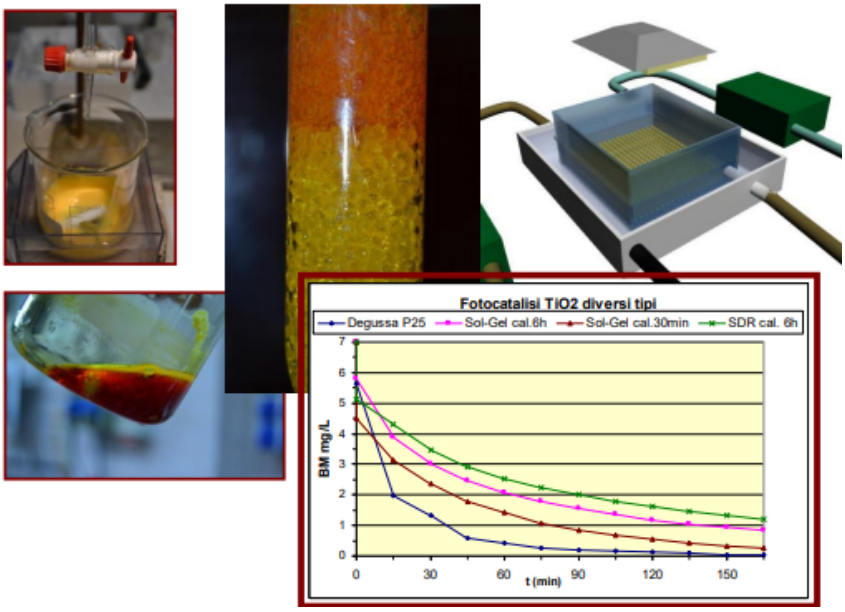


Figure 383: Particelle magnetiche core-shell-shell di titania dopate con azoto