



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

**UDI**

**TECNICHE CHIMICHE E PROCESSI INDUSTRIALI PER LA PRODUZIONE DI MICRO E  
NANO MATERIALI**

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

**PROF. MARCO STOLLER**

**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CHIMICA MATERIALI AMBIENTE**

**PIANO 1 - UFFICIO 108**

**[MARCO.STOLLER@UNIROMA1.IT](mailto:MARCO.STOLLER@UNIROMA1.IT)**

# INDICE DEL CORSO

## Parte 1

### APPARECCHIATURE, PRODUZIONE E CARATTERIZZAZIONE DELLE MICROPARTICELLE

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

# INDICE DEL CORSO

## Parte 2

### APPARECCHIATURE, PRODUZIONE E CARATTERIZZAZIONE DELLE NANOPARTICELLE

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

# INDICE DEL CORSO

## Parte 3

### **LA TECNOLOGIA A MEMBRANE E LA SUA APPLICAZIONE NELLE NANOTECNOLOGIE**

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

# INDICE DEL CORSO

## Parte 4

### APPLICAZIONI INDUSTRIALI

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

# ESAMI

- Gli esami si svolgeranno presso l'ufficio del docente, nel Dipartimento di Ingegneria Chimica al primo piano, **stanza nr. 108.**
- **L'esame verte su tre domande orali sul programma del corso.**
- La data e l'orario esatto dell'appello verrà pubblicato su **INFOSTUD**, almeno un giorno prima della data prevista. INFOSTUD è l'unico canale di comunicazione per quanto riguarda la sessione di esame. Cambi di data e/o orario verranno comunicati su INFOSTUD, e saranno possibili fino a 24h prima dell'appello. Si consiglia quindi ai candidati di seguire attentamente gli aggiornamenti su INFOSTUD.
- Nel caso di difficoltà, è possibile contattare il docente all'indirizzo email: **[marco.stoller@uniroma1.it](mailto:marco.stoller@uniroma1.it)**

# ESAMI

- **Si ricorda che l'esame consiste di 6 CFU, parte di un'UDI** ("TECNICHE CHIMICHE E PROCESSI INDUSTRIALI PER LA PRODUZIONE DI MICRO E NANO MATERIALI"). Si consiglia di riferire alla pagina della Prof.ssa Francesca Scaramuzzo per dettagli sulla prima parte dell'UDI (3 CFU).
- La data e l'orario esatto dell'appello verrà pubblicato su INFOSTUD, almeno un giorno prima della data prevista. Cambi di data e/o orario verranno comunicati su INFOSTUD, e saranno possibili fino a 24h prima dell'appello. Si consiglia quindi ai candidati di seguire attentamente gli aggiornamenti su INFOSTUD. Mediante comunicazione su INFOSTUD verranno indicate le due date per ogni appello, una per la parte della Prof.ssa Francesca Scaramuzzo e l'altra, successiva alla prima, per l'esame del Prof. Stoller.
- Gli esami del Prof. Stoller si svolgeranno presso l'ufficio del docente a Roma, nel Dipartimento di Ingegneria Chimica al primo piano, **stanza nr. 108**. L'esame verte su tre domande orali, che includono molti degli aspetti del programma del corso e la risoluzione di problemi nuovi. Il voto contribuisce al 67% al voto finale dell'UDI.
- Nel caso di difficoltà, è possibile contattare il docente rilevante.

# TESI

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

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

Durata media: 5-7 mesi

Requisito: max. 3 esami mancanti alla Laurea

# E-LEARNING

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

Numero corso: 10589268

Codice corso: PIMNP

# CONTATTI

PROF. ING. MARCO STOLLER

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CHIMICA MATERIALI AMBIENTE

PIANO 1 - UFFICIO 108

MARCO.STOLLER@UNIROMA1.IT

**RICEVIMENTO:**

IN UFFICIO SU APPUNTAMENTO,

VIA EMAIL, VIA SKYPE



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

# **INTRODUZIONE AL CORSO**

# DEFINIZIONE DI NANOPARTICELLE

- Le **nanoparticelle** sono definite come solidi che hanno almeno una dimensione uguale o minore a  $10^{-9}$  m (100nm).
- Le particelle sono formate da più atomi tra loro collegati in un reticolo cristallino. Ad esempio, la dimensione dell'atomo di Pb è pari a 0.35 nm. Di conseguenza, una particella di 2 nm conterrà 10 atomi di Pb. Fino a 300 atomi, il Pb può formare delle nanoparticelle.
- **Particelle piccole hanno un rapporto superficie su volume elevato**, portando il materiale ad assumere proprietà chimico fisiche molto diverse.

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

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

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

# DEFINIZIONE DI MICROPARTICELLE

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

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

# IL MONDO MICRO E NANO

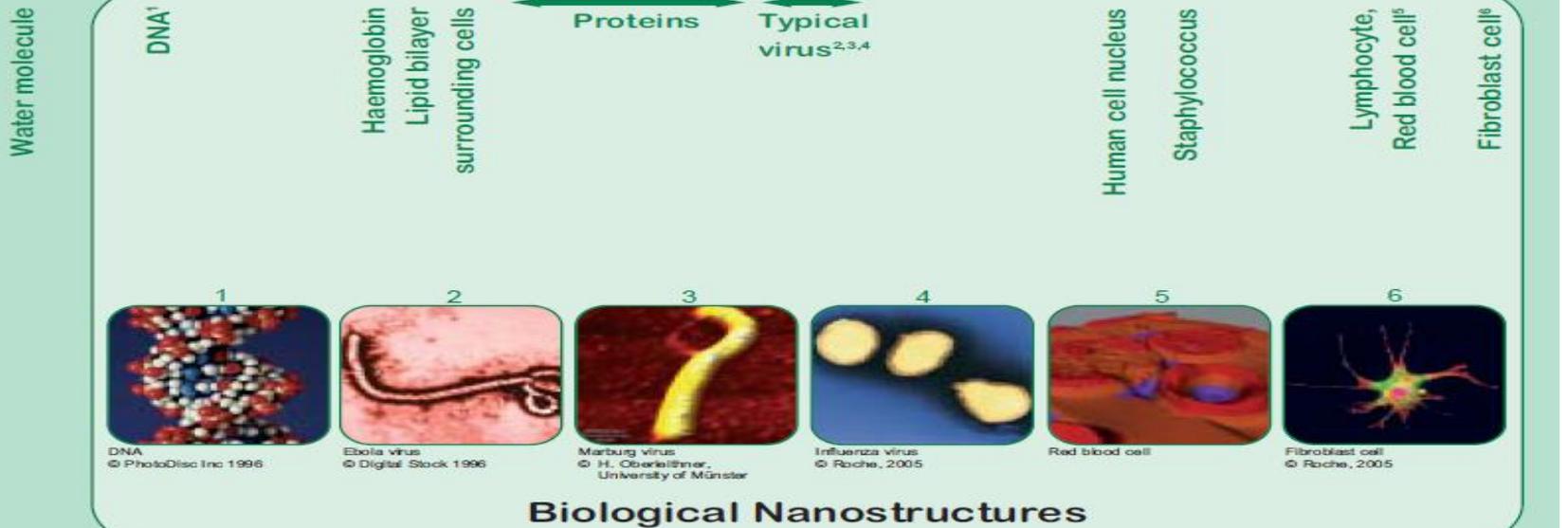
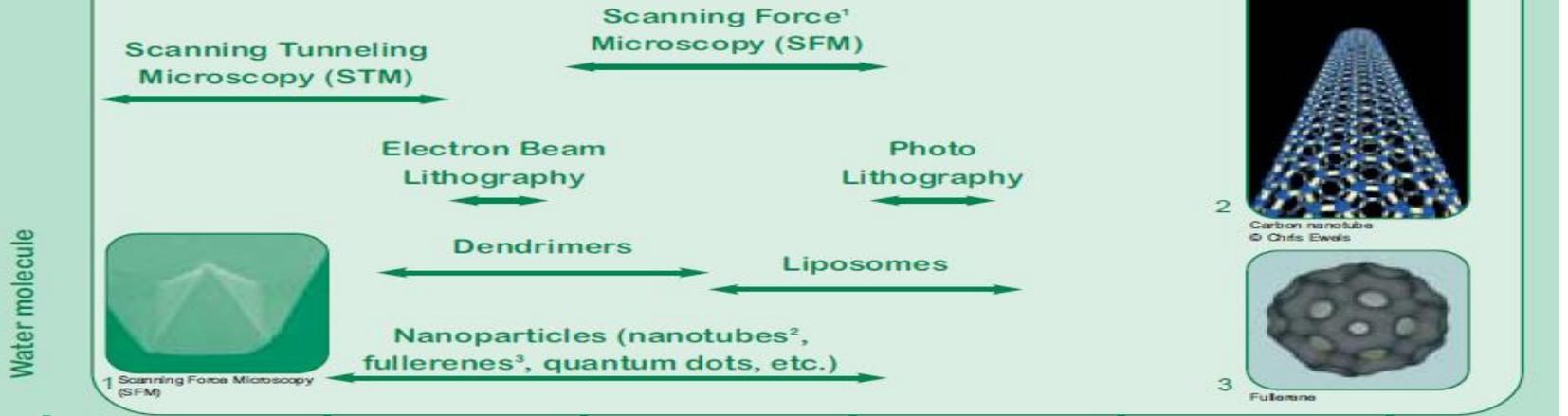
|                     | 0.01nm   | 0.1nm (1Å) | 1 nm                              | 10nm               | 100nm                         | 1 μm                  | 10 μm |
|---------------------|----------|------------|-----------------------------------|--------------------|-------------------------------|-----------------------|-------|
| Wave length         |          |            | X-ray                             | Ultraviolet        | Visible light                 | Infrared              |       |
| Pore                |          | Micropore  | Mesopore                          |                    | Macropore                     |                       |       |
| Atomic radius       | Hydrogen | Lead       |                                   |                    |                               |                       |       |
| Metal               |          |            | Gold, silver colloid              |                    | Ferrite                       | Atomized iron powder  |       |
| Inorganic           |          |            | Magnetic bacteria                 |                    | Blue powder                   |                       |       |
|                     |          |            | Colloidal silica                  |                    |                               |                       |       |
|                     |          |            | TiO <sub>2</sub> (catalyst)       |                    | TiO <sub>2</sub> (pigment)    |                       |       |
|                     |          |            | FCM nanocomposite oxide particles |                    |                               |                       |       |
|                     |          |            | Colloidal CaCO <sub>3</sub>       |                    | Fine ground CaCO <sub>3</sub> |                       |       |
| Organic             |          | Fullerene  | Nanodiamond                       | Carbon black       |                               | Graphite              |       |
|                     |          |            | Carbon nanotube (diameter)        |                    |                               |                       |       |
|                     |          |            |                                   | PMMA nanoparticles |                               |                       |       |
|                     |          |            |                                   | PLGA nanospheres   |                               | Toner                 |       |
|                     |          |            |                                   | Liposome           |                               | Starch                |       |
| Bio, pharmaceutical |          |            | DNA dia                           |                    |                               | Red blood cell        |       |
|                     |          |            | Virus                             |                    | Mitochondria                  | Biologic cell         |       |
| Aerosol             |          |            |                                   |                    |                               | Dry Powder Inhalation |       |
|                     |          |            |                                   |                    |                               | Cigarette smoke       |       |

FCM : Flash Creation Method

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

PMMA : Polymethylmethacrylate

# Mastering Artificial Nanostructures



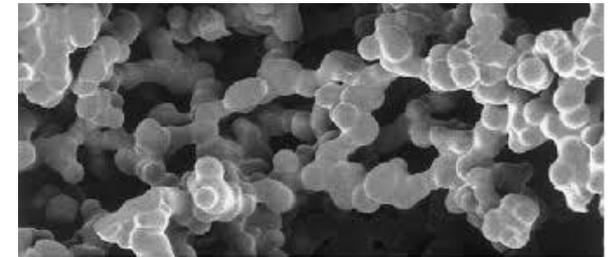
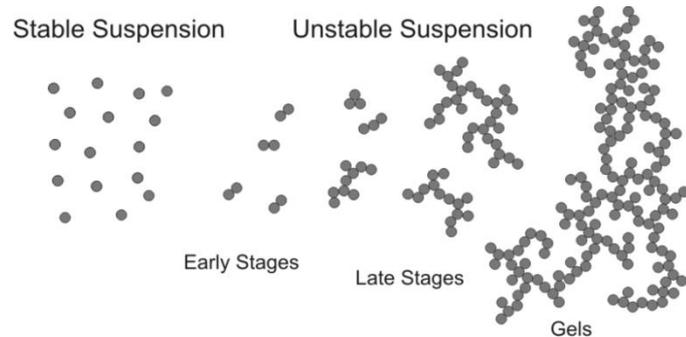
# Biological Nanostructures

# AGGREGAZIONE ED AGGLOMERAZIONE

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

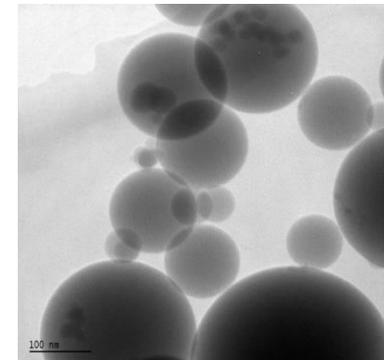
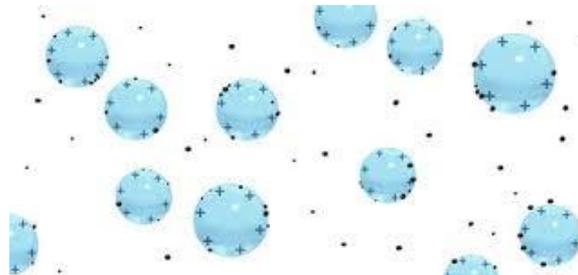
- **Aggregazione**

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



- **Agglomerazione**

Dovuta all'interazione elettrostatica tra particelle.



# MATERIALI

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

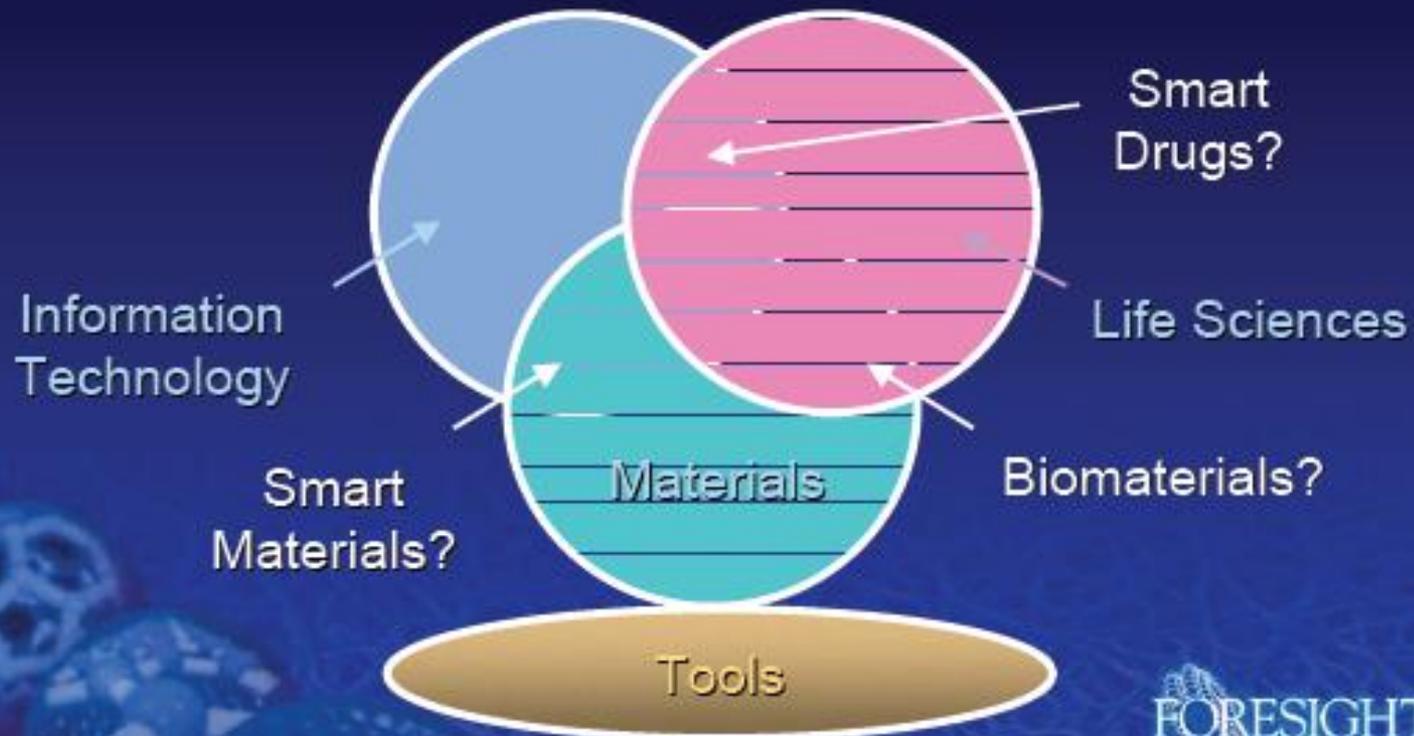
- **Metallici**
  - Elevata conduttività elettrica e termica, duttili, malleabili, tenaci, suscettibili all'ossidazione ed alla corrosione
- **Ceramici**
  - Spesso ossidi, mostrano elevata durezza e resistenza a compressione; fragili a trazione; molto stabili e durevoli
- **Polimerici**
  - Spesso di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

# MATERIALI NANOSTRUTTURATI

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

# APPLICAZIONI POSSIBILI

## The Nanotechnology Space



# SFIDE NEL PROSSIMO FUTURO

## Market Impact - Near Term

- Tools
- Composite materials
- Coatings
- Catalysts



# NANOTECNOLOGIE

## UNA NUOVA OPPORTUNITA' INDUSTRIALE

- Le nanotecnologie esistono in realtà da molto tempo, solo che il “segreto è stato tenuto sapientemente segreto”:
  - Pigmenti: Inca > Egiziani
  - Teflon: DuPont > la concorrenza
- L'introduzione delle nanotecnologie come concetto di ricerca e studio ha permesso di colmare il **gap competitivo delle aziende medio-piccole**, andando a svelare il segreto: in questa maniera si promuove lo sviluppo industriale con nuovi prodotti di elevata qualità sul mercato, riducendo i costi di accesso alla tecnologia e quindi a servizio della comunità.
- Nelle nanotecnologie, **è importante la qualità** e non la quantità: il mercato delle nanoparticelle di TiO<sub>2</sub> è, a livello mondiale, pari a 50 t/a.

# PRODOTTI NANOTECNOLOGICI

I prodotti possono essere distinti per la loro apparenza:

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

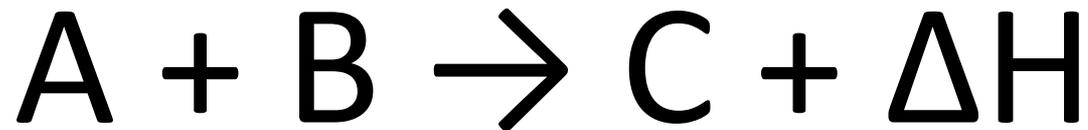
# L'IMPORTANZA DELLA SCALA NANOMETRICA

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

# REAZIONE CHIMICA

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

**TEMPO** (CINETICA → VELOCITA' DI REAZIONE)



$\Delta G < 0$  oppure  $\Delta G = 0$

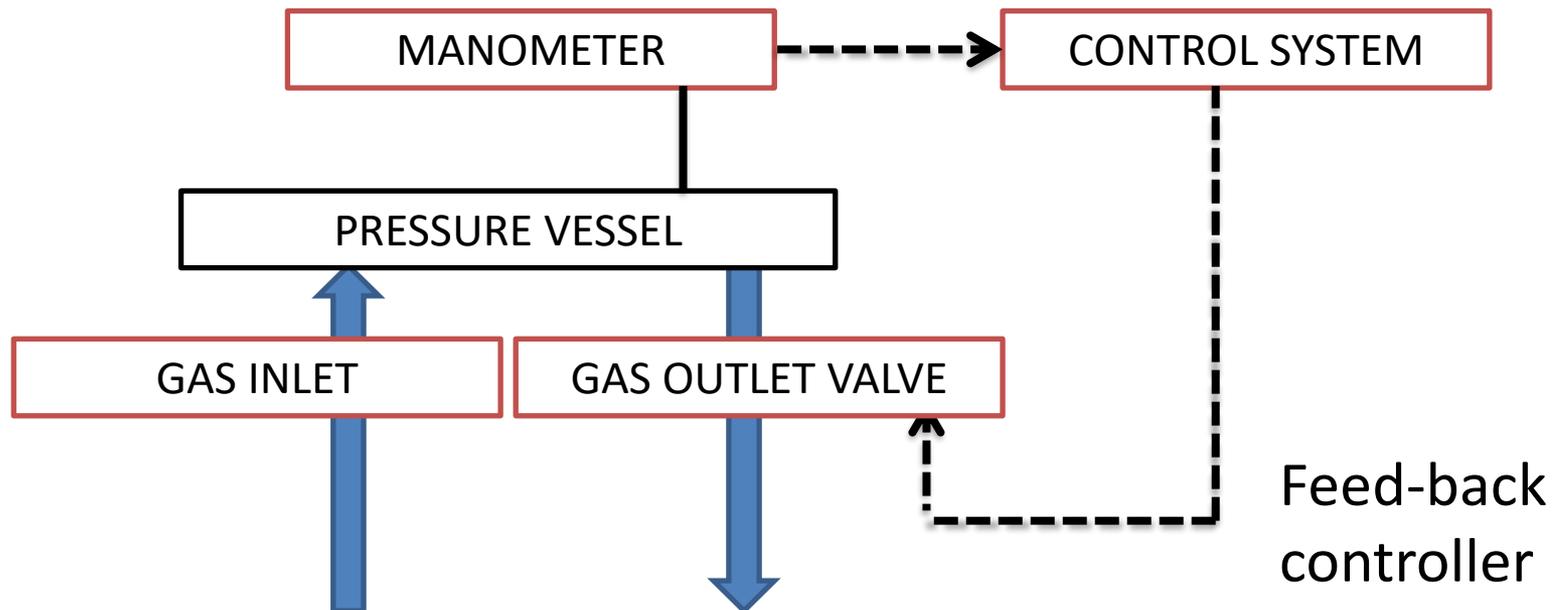
Altre reazioni sono la dissociazione ( $AB \rightarrow A + B + \Delta H$ ) e la metatesi ( $AH + B \rightarrow A + BH + \Delta H$ ).

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

# DEFINIZIONE DI CONTROLLO DI UN PROCESSO

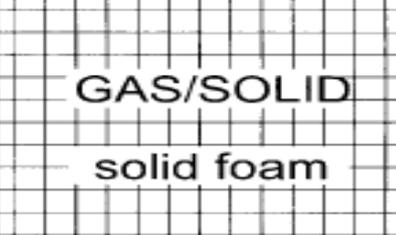
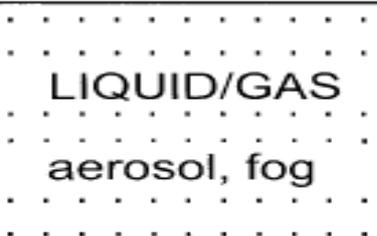
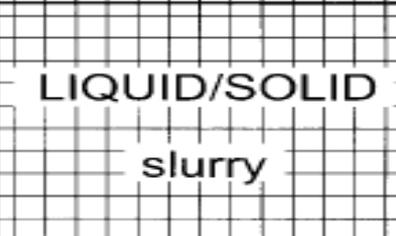
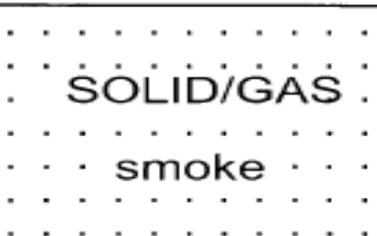
Il processo chimico è la successione di più unità tra loro interconnesse e che sono in grado di operare la trasformazione per arrivare dalle materie in ingresso al prodotto finale.

Il processo richiede di essere controllato nei suoi parametri di funzionamento. La tecnica più semplice è il controllo **feedback**, che consiste nel misurare la variabile che si intende controllare, confrontarla con un valore preimpostato (set-point) ed in caso di deviazione (errore), agire per l'annullamento dello stesso su una valvola di regolazione.



# FASI

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

|                |         |   |   |  |
|----------------|---------|---|---|--|
| disperse phase | gaseous | <br>GAS                        | <br>GAS/LIQUID<br>foam          | <br>GAS/SOLID<br>solid foam |
|                | liquid  | <br>LIQUID/GAS<br>aerosol, fog | <br>LIQUID/LIQUID<br>emulsion   | <br>LIQUID/SOLID<br>slurry  |
|                | solid   | <br>SOLID/GAS<br>smoke        | <br>SOLID/LIQUID<br>suspension | <br>SOLID/SOLID<br>alloy   |
|                |         | gaseous   | liquid  | solid  |
|                |         | continuous phase  |   |  |

# FASI

Ogni transizione di fase richiede molta energia!

The image is a collage illustrating phase transitions and mixtures. At the top center, the word "FASI" is written in blue, underlined. Below it, a diagram shows a grid of phase transition types. The top row is labeled "gaseous" and contains "GAS" with a dotted pattern. The middle row is labeled "LIQUID/LIQUID" and contains "emulsion" with a wavy pattern. The bottom row is labeled "SOLID/LIQUID" and contains "suspension" with a dotted pattern. To the right of the diagram, there are three columns of text: "solid fo", "LIQUID/S", and "SOLID/SC".

Surrounding the diagram are several images: a photograph of white foam on water, a microscopic view of a yellow honeycomb structure, a hand holding a grey substance, and several vials containing different colored liquids and suspensions. Arrows point from the images to the corresponding phase transition labels in the diagram.

# FASI

| 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  |

Fasi di interesse produttiva

Fasi di destinazione

## *Macromolecular colloids*

|             |     |                |         |
|-------------|-----|----------------|---------|
| jelly, glue | gel | macromolecules | solvent |
|-------------|-----|----------------|---------|

# UN QUARTO STATO DI FASE

## IL PLASMA

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