



Ricerca di Sistema elettrico

Individuazione delle proprietà magnetiche e design dei materiali per applicazioni catalitiche ad elevata efficienza

A. Caneschi, G. Varvaro, D. Peddis and C. Sangregorio

INDIVIDUAZIONE DELLE PROPRIETÀ MAGNETICHE E DESIGN DEI MATERIALI PER APPLICAZIONI CATALITICHE AD
ELEVATA EFFICIENZA

A. Caneschi, G. Varvaro, D. Peddis and C. Sangregorio

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

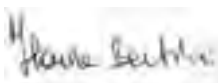
Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Efficienza energetica e risparmio di energia negli usi finali elettrici e interazione con altri vettori

Progetto: Processi e macchinari industriali

Obiettivo: Studio di catalizzatori magnetici a elevata attività con finalità di efficientamento energetico dei processi produttivi nell'industria chimica

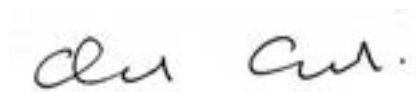
Responsabile del Progetto: Ilaria Bertini, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *"INDIVIDUAZIONE DELLE PROPRIETÀ MAGNETICHE E DESIGN DEI MATERIALI PER APPLICAZIONI CATALITICHE AD ELEVATA EFFICIENZA"*

Responsabile scientifico ENEA: Dr. Francesca Varsano

Responsabile scientifico Università di Firenze: Prof. Andrea Caneschi



Gli autori ringraziano la Dr. Claudia Innocenti per le utili discussioni, il costante supporto e l'aiuto nella stesura di questo testo.

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 MATERIALI MAGNETICI NELLA CATALISI	6
2.1 CENNI DI MAGNETISMO	6
2.2 NANOPARTICELLE MAGNETICHE	9
2.3 UNITÀ DI MISURA IN MAGNETISMO	11
3 MATERIALI MAGNETICI COME SUPPORTO DI CATALIZZATORI	12
3.1 MATERIALI MAGNETICI COME SUPPORTO PASSIVO DI CATALIZZATORI	12
3.2 MATERIALI MAGNETICI COME SUPPORTO ATTIVO DI CATALIZZATORI.....	13
3.3 INTERAZIONE DI UN CAMPO MAGNETICO CON UNA PARTICELLA MAGNETICO: CENNI DI FISICA DI BASE.....	14
3.4 METALLI E LEGHE METALLICHE	15
3.5 OSSIDI DI FERRO CON STRUTTURA A SPINELLO	17
4 CATALISI PER INDUZIONE MAGNETICA.....	23
4.1 INTRODUZIONE	23
4.2 PRINCIPI FISICI DELLA DISSIPAZIONE DI CALORE SOTTO UN CAMPO MAGNETICO ALTERNATO	25
4.3 STRATEGIE PER L'INCREMENTO DELL'ASSORBIMENTO SPECIFICO DEL CATALIZZATORE	33
4.4 CONSIDERAZIONI SULL'EFFICIENZA DEL PROCESSO DI INDUZIONE MAGNETICA.....	40
5 CONCLUSIONI.....	43
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	45
7 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	48
8 PROFILO SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO DCUF	49

Sommario

Oggetto del presente rapporto è stata un'attività di studio svolta dal Dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze (DCUF) finalizzata alla progettazione di materiali con proprietà magnetiche ottimizzate per lo sviluppo di processi catalitici innovativi per l'incremento di efficienza energetica nei processi industriali nel settore chimico, usando come quadro di riferimento una serie di processi individuati insieme all'unità ENEA. L'attività di studio ha previsto tre linee di interesse: a) materiali magnetici come supporto passivo, b) materiali magnetici come supporto attivo, c) catalisi mediante induzione magnetica.

Materiali magnetici come supporto attivo e passivo di catalizzatori

Catalizzatori tradizionali possono essere supportati su substrati magnetici tali da permettere l'ottimizzazione delle fasi di recupero (supporto passivo), con conseguente risparmio dell'energia necessaria rispetto alle separazioni tradizionali, nonché l'aumento della percentuale del catalizzatore recuperato, spesso molto costoso. In aggiunta utilizzando un campo magnetico esterno generato da bobine, è possibile sospendere all'interno di un reattore catalizzatori magnetici con opportune caratteristiche (supporto attivo), permettendo di sostituire reattori tradizionali con reattori magneticamente stabilizzati. La fisica alla base di queste due applicazioni mostra come per ottimizzare il processo e incrementare il bilancio energetico sia necessario aumentare la Magnetizzazione di saturazione del materiale utilizzato.

In questo contesto i metalli (Fe, Co, Ni) appaiono ideali per la loro elevata magnetizzazione di saturazione ($\text{Fe/Co} \sim 1800 \text{ kAm}^{-1}$) e l'elevatissima temperatura di Curie (Fe 768°C , Cobalto 1115°C), che li rende indicati per processi chimici che richiedono alte temperature di esercizio. Un'altra classe di materiali molto promettente è quella delle ferriti con struttura a spinello. Questi materiali hanno una cristallografia molto flessibile e cambiando lo ione divalente è possibile modificare sia la T_c ($250\text{-}600^\circ\text{C}$) sia la M_s ($50\text{-}100 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$). Tra i risultati più interessanti vi è quello ottenuto simulando l'inserimento dello ione Zn^{2+} nella struttura della ferrite di cobalto. Per stechiometrie che prevedono circa il 50% di zinco (es $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$), sono previste magnetizzazioni di saturazione comprese nell'intervallo $140\text{-}160 \text{ Am}^2 \text{ Kg}^{-1}$.

Catalisi magnetica

La possibilità di sfruttare il calore rilasciato dai materiali magnetici sotto l'azione di un campo alternato per la catalisi chimica, sebbene ancora in fase esplorativa, rappresenta una promettente alternativa per incrementare l'efficienza energetica di diversi processi industriali.

Il primo obiettivo del DCUF è stato quello di valutare l'efficienza ipertermica di un'ampia gamma di materiali magnetici comuni, utilizzando parametri di campo economicamente sostenibili. Anche in questo caso l'attenzione si è concentrata su due classi di materiali, i metalli dolci ad elevato momento magnetico e le ferriti miste con struttura a spinello. L'efficienza ipertermica è stata valutata al variare delle dimensioni tenendo conto dei possibili meccanismi di riscaldamento e del loro diverso contributo al variare del diametro dei grani e dell'ampiezza del campo, sia sulla base dei modelli teorici disponibili, sia utilizzando dati disponibili in letteratura. Anche in questo caso, i risultati ottenuti rappresentano una piattaforma utile per la scelta del materiale più idoneo a seconda della tipologia del processo considerato.

Infine, sono state proposte alcune strategie per incrementare l'efficienza ipertermica delle particelle, come ad esempio, il controllo del contenuto di ioni divalenti nelle ferriti, l'uso di strutture *core/shell* ferrite/ferrite, il drogaggio dei metalli con piccole quantità di terre rare o il loro ricoprimento con un ossido stabile.

1 Introduzione

Oggetto del presente rapporto è un'attività di studio svolta dal Dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze (DCUF) finalizzata alla progettazione di materiali con proprietà magnetiche ottimizzate per lo sviluppo di processi catalitici innovativi con particolare riguardo all'incremento di efficienza energetica nei processi industriali nel settore chimico. L'attività di studio è stata svolta *in feedback* con l'Unità ENEA, ed in particolare all'interno di un quadro di riferimento definito da alcuni processi chimici selezionati riportati in [tabella 1.1](#).

Tabella 1.1: Processi chimici selezionati in collaborazione con l'unità ENEA sui quali analizzare l'opportunità dell'utilizzo di catalizzatori magnetici

Processo	T (°C)	Catalizzatore Commerciale	ΔH (kJ/mol)
Steam reforming	800-950	Ni	206
Water gas shift	a) 190-250	a) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$	-41
	b) 350-450	b) $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$	
Dry reforming	600-1000	Ni, Ni-Co	247
Deidratazione di etanolo a etilene	450	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	44.9

L'attività di studio ha previsto tre linee di interesse: a) materiali magnetici come supporto passivo, b) materiali magnetici come supporto attivo, c) catalisi mediante induzione magnetica. Per ogni linea di interesse, oltre ad un approfondimento dello stato dell'arte nella letteratura scientifica e del grado di avanzamento tecnologico, è stata effettuata una rassegna critica di materiali relativamente ai processi chimici selezionati. In particolare, è stato studiato la possibilità di utilizzo nel design di materiali magnetici, micro e nanostrutturati, con diversi tipi di morfologia:

-) **materiali a singolo componente:** Si tratta di particelle magnetiche, micro o nano dimensionate, costituite da un materiale multifunzionale che oltre alla proprietà catalitiche, possiede delle caratteristiche magnetiche adatte
-) **Dimeri nano strutturati.** Si tratta di unità costituite da due particelle nanostrutturate, una che possiede le proprietà catalitiche utili allo sviluppo del processo e l'altra che possiede caratteristiche magnetiche appropriate
-) **Materiali "core-shell".** In questi materiali un nucleo, con proprietà magnetiche ottimizzate, viene ricoperto da uno strato di catalizzatore, con spessore ottimizzato in base alle esigenze del processo chimico in questione.

Se i materiali a singolo componente rappresentano una soluzione facilmente applicabile e scalabile a livello industriale, il loro limite intrinseco è legato alla necessità di individuare i materiali che possiedano sia proprietà catalitiche che magnetiche adatte allo scopo. Soluzioni tecnologiche legate a nanoeterostrutture, dimeri nanostrutturati o materiali *core-shell*, appaiono più versatili, consentendo la progettazione di materiali con caratteristiche magnetiche e catalitiche adattabili a più processi chimici.

Partendo da questo quadro di riferimento il lavoro di studio è stato focalizzato sulla ottimizzazione delle proprietà magnetiche dei materiali al fine di incrementare l'efficienza energetica nel processo catalitico. In particolare, individuati i materiali tradizionali che presentano proprietà magnetiche (ad esempio, Magnetizzazione di saturazione, M_s ; Anisotropia Magnetica, K_u ; Temperatura di Curie, T_c ; Suscettività Magnetica, χ) adatti allo sviluppo di una specifica linea di interesse, è stato effettuato uno studio della dipendenza delle suddette proprietà dalla composizione chimica e dalle caratteristiche morfo-strutturali

quali dimensioni e forma delle particelle. **Questo ha permesso di ottenere una piattaforma utile all'individuazione del materiale con caratteristiche ottimali per un determinato tipo di processo.**

Sono stati considerati esclusivamente materiali la cui produzione possa essere realizzata in quantità adatte per applicazioni industriali, utilizzando tecniche di sintesi semplici, a basso costo e basso impatto ambientale, quali, ad esempio, la co-precipitazione da fase acquosa e, nel caso di eterostrutture bimagnetiche complesse processi di ossidazione/riduzione.

2 Materiali Magnetici Nella Catalisi

2.1 Cenni di Magnetismo

Il campo magnetico può essere definito come un campo vettoriale generato nello spazio dal moto di una carica elettrica o da un campo elettrico variabile nel tempo. La legge di Ampere [1], fornisce una relazione matematica tra la corrente di intensità I che percorre un conduttore di lunghezza l , e il campo magnetico indotto :

$$Hdl = I\mu_0 \quad (2.1)$$

dove μ_0 ($4\pi \times 10^{-7}$ H/m) è una costante definita come permeabilità magnetica del vuoto.

La risposta complessiva ad un campo magnetico H a cui è sottoposto un materiale magnetico viene detta induzione magnetica B :

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (2.2)$$

Dove M rappresenta la magnetizzazione del materiale in risposta al campo applicato, espressa come momento magnetico per unità di volume ($M = m/V$).

La risposta di un materiale magnetico ad un campo magnetico esterno viene riportata comunemente in termini di suscettività (χ) o permeabilità magnetica (μ_r).

La suscettività è definita come il rapporto tra magnetizzazione e campo magnetico applicato anche se, poiché il rapporto risultante è lineare solo per piccoli campi, la definizione comunemente accettata è [1,2]

$$\chi = \frac{dM}{dH} \quad (2.3)$$

È da notare che la suscettività magnetica è adimensionale nel Sistema Internazionale (S.I.) poiché M e H sono entrambi espressi in A/m (vd paragrafo 2.3). La permeabilità relativa, μ_r , di un materiale è definita come il rapporto tra induzione magnetica e campo magnetico e può essere correlata alla suscettività dall'espressione

$$\mu_r = \mu_0 (1 + \chi) \quad (2.4)$$

A livello atomico gli elettroni governano le proprietà magnetiche della materia in due diversi modi. Il primo è il momento magnetico generato dal moto orbitale dell'elettrone attorno al nucleo (L), mentre il secondo, chiamato momento magnetico di spin (S), è una quantità quantizzata legata alla rotazione dell'elettrone attorno al suo asse. Il momento magnetico globale del atomo (m_a) è la somma di queste due componenti

$$m_a = \mu_B \frac{L+2S}{h} \quad (2.5)$$

dove h è la costante di Planck ($h = 6.625 \times 10^{-34}$ J s). Partendo da queste equazione è possibile definire come unità di misura del momento magnetico il magnetone di Bohr:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (2.6)$$

dove e è la carica dell'elettrone, m_e la sua massa, $\hbar$ è la costante di Planck ridotta ($\hbar = h/2\pi$). [2,3][1] μ_B nel S.I. ha il valore di $9.274 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$.

Nella materia condensata i momenti magnetici atomici possono interagire (magnetismo cooperativo) o non interagire (magnetismo non-cooperativo), dando luogo a diversi comportamenti magnetici del materiale

Nel magnetismo non-cooperativo le interazioni tra i momenti magnetici non sono rilevanti e risultano quindi essere indipendenti l'uno dall'altro. Il diamagnetismo e il paramagnetismo sono esempi di proprietà magnetiche che non contemplano la presenza di interazioni tra i momenti magnetici atomici. Il diamagnetismo è presente in tutti i materiali, in quanto originato dal momento angolare orbitale degli elettroni ed è un contributo molto piccolo che viene nascosto da quello paramagnetico, quando questo è presente. Il paramagnetismo invece, è generato da elettroni spaiati presenti negli orbitali atomici, quindi si manifesta solo nei materiali in cui è presente una particolare configurazione elettronica. Una differenza macroscopica tra materiali paramagnetici e diamagnetici si riscontra nel valore di suscettività magnetica. Per un paramagnete χ assume un valore positivo con un ordine di grandezza compreso nell'intervallo $10^{-5} - 10^{-3}$. Per un diamagnete si osservano valori negativi di suscettività magnetica nell'intervallo $10^{-6} - 10^{-5}$. Il valore negativo di χ significa che un materiale diamagnetico risponde ad un campo magnetico esterno, generando un campo magnetico che si oppone a quello applicato, secondo la legge di Lenz[1,4].

Nel magnetismo cooperativo l'interazione tra i momenti può condurre, a seconda della sua entità, a diversi stati di ordine magnetico e quindi a materiali con proprietà magnetiche molto diverse.

Le interazioni tra momenti magnetici possono essere descritte utilizzando l'Hamiltoniana di spin di Heisenberg:

$$H = -2 \sum_{ij} J(r_{ij}) S_i S_j \quad (2.7)$$

dove i e j indicano due centri magnetici aventi spin S_i e S_j separati da una distanza r_{ij} , mentre J_{ij} è l'integrale di scambio il cui valore fornisce una misura dell'intensità dell'accoppiamento[5].

Quando si ha $J_{ij} > 0$, al di sotto di una certa temperatura T_c (Temperatura di Curie), i momenti tendono ad allinearsi parallelamente fra loro, e il materiale è detto *ferromagnetico*. Quando, invece, si ha $J_{ij} < 0$ gli spin, al di sotto di una certa temperatura critica T_N (Temperatura di Néel), tendono ad allinearsi antiparallelamente e il materiale è detto *antiferromagnetico* o ferrimagnetico a seconda che i moduli dei momenti siano rispettivamente uguali o diversi. In [tabella 2.1](#) sono riportati i valori di T_c per alcuni materiali ferromagnetici e ferrimagnetici che sono oggetto di questo studio[3]

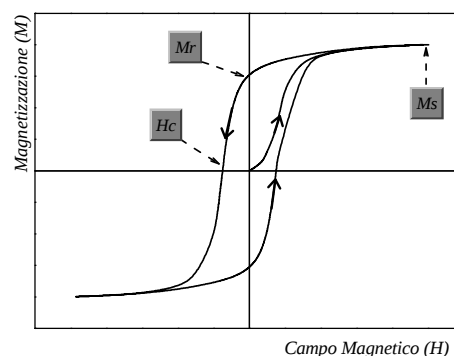


Figura 2.1: Schematizzazione di una curva di prima magnetizzazione (o curva vergine) e ciclo di isteresi di un materiale ferromagnetico.

Gli stati di ferromagnetismo e ferrimagnetismo dovrebbero quindi mostrare, anche in assenza di campo magnetico esterno, una magnetizzazione diversa da zero; quello che si osserva sperimentalmente è, invece, una magnetizzazione spontanea nulla.

Tabella 2.1: Proprietà magnetiche di alcuni materiali magnetici.

Materiale [1,3]	T_c (°C)	M_s (Am ² Kg ⁻¹)[3,6]	K_a (J m ⁻³)[3]	δ_c (nm)[7]
Fe	768	22	~4800	~30
Co	1115	161	~4500J	~70
Ni	345	55	~5000	~55
FeCo	986	235	~7000	~100
Fe ₃ O ₄	575	90-92 ¹	~20000	~128
γ-Fe ₂ O ₃	590-675	76	~11000	~60
CoFe ₂ O ₄	796	80	~120000	~60
MnF ₂ O ₄	300	80	~10000	~35
NiFe ₂ O ₄	585	50	~10000	~40

Questo comportamento è dovuto alla tendenza, da parte dei materiali magnetici, a minimizzare la propria energia magnetostatica attraverso la formazione dei cosiddetti “*domini magnetici*”, dove per dominio magnetico si intende una regione di spazio uniformemente magnetizzata all’interno della quale gli spin atomici sono tutti paralleli fra loro. La somma vettoriale dei momenti magnetici di dominio è uguale a zero se il materiale non ha mai sperimentato un campo magnetico[1,5,8]. Domini magnetici adiacenti sono separati da regioni di transizione, chiamate pareti di dominio, in cui gli spin ruotano gradualmente, coerentemente o incoerentemente, da un dominio all'altro. In [Figura 2.1](#) è schematizzata la dipendenza della magnetizzazione da un campo magnetico esterno per un materiale ferro-ferrimagnetico. All’aumentare di campo si osserva un movimento delle pareti di dominio con gli spin che tendono ad orientarsi parallelamente alla direzione del campo applicato. Macroscopicamente questo corrisponde ad un rapido aumento della magnetizzazione, fino a quando viene raggiunto il massimo allineamento, che corrisponde ad una regione di *plateau* della curva a cui corrisponde un valore di Magnetizzazione chiamato di Saturazione (M_s). Come vedremo nel seguito, la magnetizzazione di saturazione è un parametro determinante per molte delle tematiche discusse in questo rapporto e In [tabella 2.1](#) sono riportati i valori di M_s per alcuni dei materiali oggetto di studio. Al diminuire del campo si osserva un processo irreversibile che porta alla diminuzione della magnetizzazione fino ad un valore di magnetizzazione rimanente (M_r) a campo zero. Molto spesso nella definizione delle proprietà magnetiche di un materiale si utilizza la magnetizzazione rimanente ridotta, M_r/M_s . Un altro parametro determinante nella descrizione delle proprietà magnetiche è il campo coercitivo (H_c) che può essere definito come il campo necessario a portare a zero la M .

Durante il processo di magnetizzazione, il lavoro necessario per portare un materiale ferromagnetico dallo stato smagnetizzato (magnetizzazione zero) allo stato di magnetizzazione di saturazione, viene memorizzato nel corpo come energia potenziale, chiamata *energia di anisotropia magnetica*. In un materiale magnetico, esistono certe direzioni preferenziali di magnetizzazione, denominati “*assi facili di magnetizzazione*”, che dipendono dalla struttura e composizione chimica dei materiali. Gli assi facili corrispondono a valori di minimo della anisotropia magnetica e di fatto rappresentano le direzioni lungo le quali i momenti magnetici tendono ad allinearsi spontaneamente. L’anisotropia magnetica è estremamente rilevante nella fisica dei materiali magnetici perché è collegata, da un lato, alle caratteristiche microscopiche intrinseche del materiale e, dall'altro, alle sue caratteristiche macroscopiche [8,9]. In particolare, la costante di anisotropia magnetica (K_a) è legata al campo coercitivo e alla magnetizzazione di saturazione secondo la relazione:

$$K_a = \frac{H_c M_s}{2} \quad (2.8)$$

In [tabella 2.1](#) sono riportati i valori di costante di anisotropia per alcuni dei metalli oggetto di investigazione in questo rapporto

2.2 Nanoparticelle Magnetiche

Nel paragrafo precedente è stato discusso come la struttura a domini magnetici sia all'origine delle proprietà macroscopiche dei materiali magnetici. All'interno delle pareti di dominio gli spin ruotano con continuità tra le direzioni dei momenti magnetici di domini adiacenti. Lo spessore d_w delle pareti di dominio, che è dell'ordine di $10^2 - 10^3$ Å, dipende dalla costante di anisotropia e dall'energia di scambio (A)[1]:

$$d_w = \pi \sqrt{\frac{A}{K_a}} \quad (2.9)$$

Quando le dimensioni dei costituenti un materiale diventano inferiori a quelle delle pareti di dominio, da un punto di vista energetico, una struttura a multidominio non è più vantaggiosa e si ha la formazione di particelle a monodominio magnetico. Il diametro critico (d_c) al di sotto del quale si ha la formazione di particelle monodominio dipende dalle caratteristiche magnetiche del materiale:

$$d_c \approx \frac{18\sqrt{AK_a}}{\mu_0 M_s^2} \quad (2.10)$$

dove tutte le quantità sono state precedentemente definite. In [tabella 2.1](#)[10,11] sono riportati i valori di diametro critico di alcuni materiali.

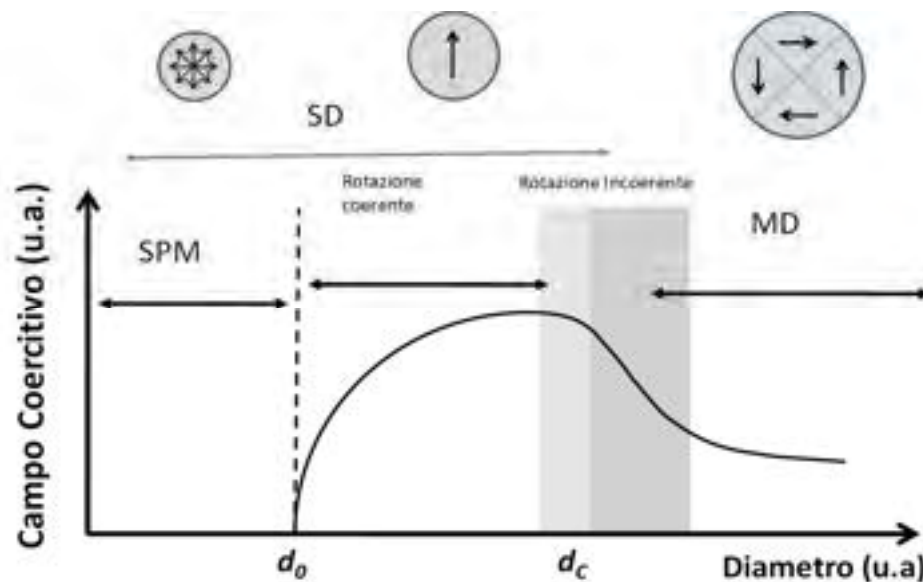


Figura 2.2: Rappresentazione schematica della dipendenza del campo coercitivo dal diametro delle particelle.

Dalle considerazioni sopra riportato appare chiaro che la riduzione in dimensione dei costituenti un materiale induce forti variazioni nella proprietà magnetiche del materiale stesso. Come esempio in [Figura 2.2](#) è mostrato schematicamente l'andamento del campo coercitivo in funzione delle dimensioni delle particelle[12].

Il passaggio dalla struttura multidominio a quella monodominio magnetico induce un aumento del campo coercitivo. Il valore di H_c cresce al diminuire delle dimensioni sino a raggiungere un valore massimo. In questo intervallo di dimensioni l'inversione della magnetizzazione avviene attraverso fenomeni di rotazione

incoerente degli spin. Dopo aver raggiunto il valore massimo, a seguito del passaggio a fenomeni di inversione di magnetizzazione per rotazione coerente degli spin, un'ulteriore diminuzione di dimensioni induce una diminuzione di campo coercitivo a causa di fenomeni di demagnetizzazione termica. Quindi, il campo coercitivo diventa nullo per valori inferiori a d_0 , a causa di fenomeni di rilassamento magnetico (superparamagnetismo), come verrà discusso in dettaglio nel seguito.

Una nanoparticella a monodominio magnetico¹ (NMM) può essere considerata come "*super spin*" con un momento magnetico, previsto nell'intervallo $10^3 - 10^5 \mu_B$ [10]. In particolare il momento magnetico di una particella può essere espresso dalla relazione:

$$\mu_p = M_s V_p \quad (2.11)$$

dove V_p è il volume della particella e M_s è la magnetizzazione di saturazione del materiale. Le NMM sono caratterizzate da instabilità termica della magnetizzazione che per particelle sferiche, quindi con anisotropia magnetica uniassiale, e magneticamente isolate è dovuta all'oscillazione di μ_p tra due direzioni di facile magnetizzazione separate da una barriera di energia di anisotropia (E_a). E_a è direttamente proporzionale al volume della particella e alla costante di anisotropia ($E_a \propto K_a V_p$)

Il modello più semplice che permette una descrizione fisica di questo fenomeno per una particella sferica, definisce l'energia della particella stessa come:

$$E_a = K_a V_p \sin^2 \vartheta \quad (2.12)$$

dove E_a è la barriera di energia che separa le due direzioni di minima energia, mentre ϑ è l'angolo tra μ_p e l'asse facile. La [figura 2.3](#) mostra che l'energia è minima per $\vartheta=0^\circ$ (momento magnetico parallelo all'asse di facile magnetizzazione) e $\vartheta=180^\circ$ (momento magnetico antiparallelo rispetto all'asse di facile magnetizzazione), mentre è massima nella configurazione $\vartheta=90^\circ$. Il momento della particella dovrà quindi superare una barriera (E_B) per passare da un minimo di energia all'altro e questa oscillazione sarà favorita da un aumento di temperatura. Infatti quando l'energia termica $k_B T$ è confrontabile a E_B , μ_p comincia ad avere una probabilità non nulla di fluttuare tra le due direzioni di facile magnetizzazione: questo fenomeno è chiamato *rilassamento superparamagnetico*. Al di sotto di una certa temperatura T_B (Temperatura di **B**loccaggio), il momento magnetico della particella si trova quindi in uno dei due minimi e la particella mostra le proprietà analoghe a quello di un ferro magnete.

A temperature tali da garantire una rapida oscillazione del momento ($E_B/k_B T > 2$) il tempo di rilassamento superparamagnetico, è descritto dalla relazione:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K_a V_p}{k_B T}\right) \quad (2.13)$$

¹ Una particella a monodominio magnetico può essere definita come una particella che si trova in uno stato di magnetizzazione uniforme in qualsiasi campo[66,67]

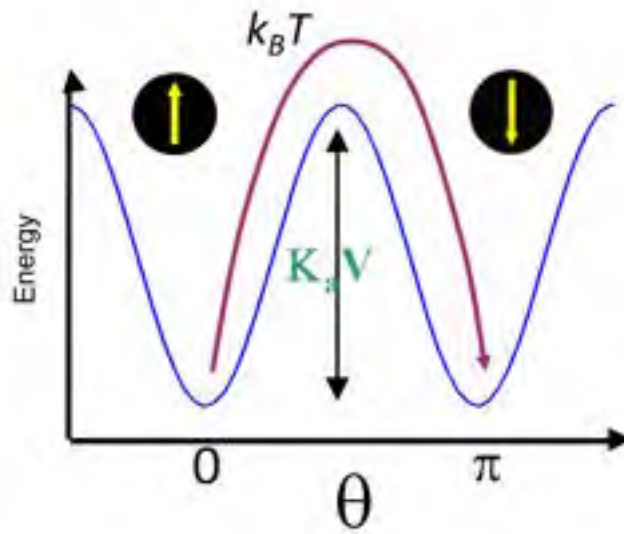


Figura 2.3 Andamento dell'energia di anisotropia totale in funzione della direzione di μ_p rispetto all'asse facile.

L'osservazione della dinamica di rilassamento della magnetizzazione in sistemi di questo tipo è fortemente dipendente dal tempo caratteristico della tecnica di misura (τ_m) che si sta utilizzando. Se $\tau \ll \tau_m$ il rilassamento durante l'esperimento sarà così veloce che si osserverà solo una media nel tempo della magnetizzazione: le particelle si troveranno quindi in uno stato superparamagnetico, e il valore del campo coercitivo e della rimanenza saranno uguali a zero. Macroscopicamente il sistema si comporterà in modo simile ad un paramagnete., ma essendo i momenti in gioco molto elevati rispetto a quelli atomici, il fenomeno è chiamato superparamagnetismo. Il diametro d_0 descritto in figura 2.2, rappresenta il limite dimensionale sotto il quale, per una data temperatura, si osserva il rilassamento superparamagnetico (H_c e M_r uguali a zero).

Se invece $\tau \gg \tau_m$ il rilassamento è talmente lento che si osserveranno solo proprietà "quasi-statiche"; in questo caso ci si trova in uno stato così detto "bloccato" e il comportamento magnetico sarà analogo a quello dei materiali ferro- o ferrimagnetici massivi. Usando questo quadro di riferimento è possibile definire in modo più preciso la temperatura di bloccaggio: la T_b viene definita come la temperatura alla quale $\tau = \tau_m$ e quindi è possibile osservare il sistema nello stato bloccato. Partendo dalla equazione (2.13) è possibile definire una espressione analitica di T_b :

$$T_B = \frac{K_u V_p}{\ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)} \quad (2.14)$$

2.3 Unità di misura in magnetismo

Probabilmente non c'è altra disciplina scientifica nella quale il tema delle unità di misura è tanto dibattuto come nel magnetismo[3]. Per questo motivo, con l'idea di facilitare la valutazione dei risultati descritti in questo rapporto e soprattutto la loro comparazione con i risultati contenuti nella letteratura di riferimento, è sembrato importante l'inserimento di una breve sezione sulle unità di misura. Infatti, nonostante il sistema internazionale (SI) sia quello richiesto dalla legislazione italiana per la scienza e per usi commerciali, molta della letteratura scientifica e tecnologica nel campo del magnetismo fa ancora riferimento al sistema CGS. In quest'ottica, un breve riassunto sulle conversioni tra i due sistemi di riferimento sembra essere fondamentale.

Nella descrizione dei risultati contenuti di questo rapporto le tre quantità fondamentali utilizzate sono:

H : campo magnetico (equazione 2.1)

B : Induzione Magnetica, (equazione 2.2)

M : magnetizzazione, come $M=m/V$

A queste tre va aggiunta per completezza la polarizzazione magnetica, J definita dall'equazione:

$$J = \mu_0 M \quad (2.15)$$

Partendo dall'equazione (2.15) l'equazione (2.2) può essere riscritta come:

$$B = \mu_0 H + J \quad (2.16)$$

Alle equazioni (2.2) e (2.16) sono generalmente associati i nomi di *Kennelly* e *Sommerfeld* e rappresentano due definizioni alternative del momento magnetico associato ad una spira circolare percorsa da corrente. Dall'equazione (2.16) è chiaro che la dimensioni di B e J sono le stesse (emu/cm^3 o Tesla nei sistemi cgs e SI rispettivamente). Analogamente, dall'equazione (2.2) che definisce le unità di misura ufficialmente riconosciute dal S.I., le dimensioni di H ed M sono le stesse, ovvero A m^{-1} .

Nel sistema cgs, le relazioni tra B , H , M , e J sono definite dalle equazioni:

$$B = H + 4\pi J \quad (2.17a) \quad J = M \quad (2.17b)$$

Nel sistema cgs la permeabilità magnetica nel vuoto, μ_0 , è posta arbitrariamente uguale 1 ed è considerata una quantità adimensionale. In quest'ottica le unità di misura di B , M , H e J sono le stesse anche se i nomi sono diversi. B viene espresso in gauss (G) H in Oersted (Oe) mentre M e J in emu/cm^3 .

Nonostante questo, spesso H ed M sono entrambi espressi in gauss e nessuna distinzione è fatta tra J e M . Dal momento che nel sistema cgs $B = H$ nel vuoto, anche H viene spesso espresso in gauss.

I fattori di conversione di B , M , H e J in S.I. e CGS sono i seguenti

$$B : 1 \text{ T (S.I.)} = 10^4 \text{ G (CGS)}$$

$$H : 1 \text{ A m}^{-1} \text{ (S.I.)} = 4\pi \times 10^{-3} \text{ Oe (CGS)}$$

$$M : 1 \text{ A m}^{-1} \text{ (S.I.)} = 10^{-3} \text{ emu cm}^{-3} \text{ (CGS)}$$

$$J : 1 \text{ T} = 10^4/4\pi \text{ emu cm}^{-3} \text{ (CGS)}$$

3 Materiali magnetici come supporto di catalizzatori

3.1 Materiali magnetici come supporto passivo di catalizzatori

Tecniche di separazione magnetica sono state utilizzate per decenni sia in ambito minerario ed estrattivo sia nell'industria alimentare per separare i materiali magnetici da quelli non magnetici utilizzando correnti parassite, elettromagneti o magneti permanenti. In questo quadro di riferimento la separazione magnetica ha suscitato grande attenzione negli ultimi 30 anni e recentemente si è cominciato a studiare l'applicazione di questo tipo di separazione sia in ambito biomedico[13] che catalitico[14]. L'applicazione pratica di catalizzatori, specialmente in reazioni in fase liquida, viene ostacolato dai costi elevati e dalle difficoltà di separazione del catalizzatore. Oltre alle separazioni tradizionali (filtrazione e centrifugazione) molti approcci differenti sono stati suggeriti, come la nano filtrazione e nuove tecniche di separazione basate sulla separazione di fase liquido-liquido, compresi liquidi ionici, solventi supercritici e supporti polimerici. In questo contesto le nanoparticelle superparamagnetiche hanno "catalizzato" l'attenzione degli esperti, in virtù della loro risposta ad un campo magnetico applicato. Catalizzatori tradizionali, non magnetici, possono essere supportati su substrati magnetici tali da permettere l'ottimizzazione delle fasi di recupero, con conseguente

risparmio dell'energia necessaria rispetto alle separazioni tradizionali, nonché l'aumento della percentuale del catalizzatore recuperato, spesso molto costoso. Nonostante questo quadro incoraggiante, l'applicazione su larga scala in ambito catalitico è stata limitata dalla complessità necessaria nel design della tecnologia di separazione. Nel caso di separazione in processo di flusso, l'utilizzo di elettromagneti è necessaria per creare un campo magnetico esterno, con notevoli complicazioni. D'altra parte per separazione magnetica in condizioni statiche un set opportuno di magneti permanenti in configurazione multipolare, consente facilmente di ottenere gradienti di campo adatti alla separazione[15,16]. All'interno di questo quadro di riferimento il lavoro di studio sviluppato dal DCUF è stato focalizzato sull'ottimizzazione delle proprietà magnetiche dei materiali per ottimizzare il processo di recupero del catalizzatore, tralasciando aspetti relativi alla progettazione dell'apparato

I primi esempi di applicazione della separazione magnetica nel campo della catalisi sono basate sulle proprietà magnetiche e catalitiche intrinseche di Fe, Ni, Co, e ossidi di ferro che possono essere recuperati direttamente attraverso un campo magnetico esterno[14,17]. Questo approccio limita notevolmente il campo di applicabilità della separazione magnetica ai processi chimici nei quali questi materiali possono agire da catalizzatori. Il concreto sviluppo nell'applicabilità della separazione magnetica ad un elevato numero di processi chimici è quindi legato alla realizzazione di nano-eterostrutture magnetiche (ad esempio dimeri nanostrutturati o strutture core-shell) nelle quali una materiale con specifiche proprietà catalitiche viene accoppiata ad un supporto con proprietà magnetiche ottimizzate per il recupero. La versatilità di questo tipo di nanostrutture consente l'applicazione della separazione magnetica ai processi chimici sotto investigazione (tabella 1.1), molti dei quali prevedono l'utilizzo di catalizzatori non magnetici.

3.2 Materiali magnetici come supporto attivo di catalizzatori

Nel corso dell'ultima parte del ventesimo secolo grandissima attenzione è stata rivolta verso l'ingegnerizzazione dei processi chimici per la produzione di diversi tipi di materiali. In particolare grande attenzione è stata posta nel migliorare la tecnologia relativa ai reattori chimici e molto è stato investito principalmente nello sviluppo delle tecnologie dei reattori a letto fisso, a letto mobile e a letto fluido. In questo contesto di sviluppo, particolare attenzione ha suscitato una nuova tipologia di reattore chiamato reattore magneticamente stabilizzato (RMS)[18,19]. Questo tipo di tecnologia, già ad uno stato relativamente avanzato[18,19], permette di sostituire reattori tradizionali, basati su metodi di fluidizzazione "energy intensive", con reattori magneticamente stabilizzati. Il letto del reattore è costituito da particelle ferromagnetiche stabilizzate magneticamente attraverso un campo magnetico invariante, spazialmente uniforme e coassiale con il flusso del reattore. In questo contesto appare chiaro che il quadro di riferimento fisico all'interno del quale è necessario agire per ottimizzare le proprietà del supporto magneticamente attivo del catalizzatore è quello relativo all'interazione di un campo magnetico con una particella magnetica descritto nel paragrafo 3.3. Come per il caso dei supporti magnetici passivi (paragrafo 3.1) il parametro chiave per l'ottimizzazione delle proprietà magnetiche è stato individuato nella magnetizzazione di saturazione. Un aumento di M_s consente di ottenere un valore della forza agente sulla particella, F_m , ugualmente efficace, riducendo l'intensità del campo magnetico esterno e quindi migliorando il bilancio energetico dell'intero processo. Uno dei primi esempi di applicazione dei RMS riguarda le reazione di *hydrorefining* del caprolattame (precursore del nylon6) dove mediante l'utilizzo di un letto magneticamente stabilizzato di particelle micrometriche di leghe di Nichel (FeNi, AlNi) si è osservato un aumento della resa di dieci volte con l'utilizzo di catalizzatore ridotto del 70% se paragonato alla tecnologia basata su reattori tradizionali ad agitazione meccanica[19]. Questo risultato può essere ulteriormente migliorato attraverso la preparazione di materiali nanostrutturati, con un notevole aumento di area superficiale e quindi di efficienza del catalizzatore (vd figura 3.1a). Questo porterebbe, a parità di M_s del materiale, ad una riduzione del momento magnetico di singola nanoparticella. Per superare questo limite, la soluzione più promettente è quella di preparare nanoeterostrutture (per esempio *core-shell* e dimeri nanostrutturati) nella quali al materiale catalitico, è accoppiato un nanomateriale ferromagnetico ad alto momento (metalli o ossidi a spinello) che permetta la sospensione magnetica della eterostruttura all'interno del reattore. I risultati riportati nei paragrafi 3.4 e 3.5 forniscono elementi utili per definire una piattaforma all'interno della quale progettare il tipo di supporto magnetico più adatto a seconda delle esigenze del processo chimico considerato. Nella

tecnologia RMS, una criticità importante è anche legata al design della componente responsabile della generazione del campo magnetico. In particolare un parametro chiave è quello legato all'omogeneità del campo magnetico prodotto all'interno del rettore. Infatti sia in prototipi da laboratorio che in prototipi per applicazioni industriali è presente un forte gradiente di campo magnetico, con una riduzione del campo compresa tra il 15% e il 25% tra la bobina e il centro del reattore. L'utilizzo di griglie costituite da materiali magnetici dolci consente di migliorare notevolmente l'omogeneità di campo.

3.3 interazione di un campo magnetico con una particella magnetico: Cenni di fisica di base

Per individuare i parametri chiave necessari al design di materiali magnetici da utilizzare come supporto, sia passivo che attivo di catalizzatori è necessario richiamare brevemente la fisica che descrive l'interazione tra un campo magnetico e una particella magnetica. L'attenzione è stata concentrata su nanoparticelle, con elevata area superficiale, a monodominio magnetico che sembrano essere le più promettenti per questo tipo di applicazioni.

In primo luogo è importante sottolineare che per esercitare una forza di traslazione è necessario un gradiente di campo magnetico, mentre l'applicazione di un campo uniforme darebbe luogo ad una coppia di forze (azione torcente) ma a nessun movimento di traslazione.

Partendo da questo presupposto possiamo esprimere l'azione di una forza su un dipolo puntiforme di momento $\vec{m}$ come:

$$\vec{F}_m = (\vec{m} \cdot \vec{\nabla}) \vec{B} \quad (3.1)$$

L'equazione (3.1) geometricamente può essere interpretata come il differenziale rispetto alla direzione del momento.² Considerando una nanoparticella a monodominio magnetico è possibile riscrivere l'equazione (3.1) tenendo conto dell'equazione (2.11):

$$\vec{F}_m = (\vec{M}_s V_p \cdot \vec{\nabla}) \vec{B} \quad (3.2)$$

dove M_s è la magnetizzazione di saturazione del materiale e V_p è il volume della particella. L'equazione (3.2) mette in evidenza come a parità di campo magnetico indotto i due parametri sui quali è possibile agire per aumentare la forza esercitata da un certo gradiente di campo su una particella sono la magnetizzazione di saturazione del materiale e il volume della nanoparticella. Un ulteriore riformulazione della equazione 3.2 può essere fatta utilizzando la definizione della suscettività magnetica data nell'equazione (2.3):

$$\vec{F}_m = \frac{V_p \Delta \chi}{\mu_0} (\vec{B} \cdot \vec{\nabla}) \vec{B} \quad (3.3)^3 \quad \Delta \chi = \chi - \chi_m \quad (3.4)$$

dove χ è la suscettività magnetica del materiale e χ_m è la suscettività magnetica del mezzo disperdente del catalizzatore, che dipenderanno dal particolare processo chimico preso in considerazione. Dalla equazione (3.4) è evidente quindi che un altro parametro direttamente proporzionale ad una forza traslazionale che agisce su una nanoparticella è la suscettività magnetica del materiale (all'aumentare del valore di χ aumenta il valore di $\Delta \chi$, a parità di mezzo disperdente).

² Per esempio se $\vec{m} = (0,0, m_z)$ è vero che $\vec{m} \cdot \vec{\nabla} = m_z (\frac{\partial}{\partial z})$ e il dipolo una forza se il gradiente di campo è nella direzione

³ La validità dell'equazione 3.3 è subordinate alla approssimazione che nell'ambiente di reazione preso in considerazione sia verificata la condizione $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$

L'ulteriore parametro da ritenersi fondamentale per il design di un materiale magnetico come supporto di catalizzatori è la temperatura di curie del materiale. Come discusso nella [sezione 2.1](#) al di sopra della temperatura di Curie per un materiale ferro(ferri)-magnetico l'ordine magnetico viene distrutto e si osserva un comportamento paramagnetico. Questo rende di fatto trascurabile il valore di μ_p , rendendo nulla la forza di generata su una nanoparticella da un campo magnetico esterno. È quindi necessario ottimizzare la temperatura di Curie che deve essere sempre ben al di sopra della temperatura di esercizio del catalizzatore, nel processo chimico considerato[20]. Per questo motivo sono state prese in considerazione principalmente i metalli e gli ossidi con struttura a spinello che mostrano valori di T_c adatti ai processi chimici presi in considerazione.

3.4 Metalli e leghe metalliche

I metalli ferromagnetici (Fe, Co e Ni) e loro leghe (FeCo), grazie alle loro proprietà magnetiche e catalitiche, hanno già trovato applicazione nella separazione magnetica in catalisi eterogenea[14,17]. L'altissima magnetizzazione di saturazione e la relativamente bassa anisotropia di questi materiali ([tabella 2.1](#)) consentono di avere un diametro critico, d_c , piuttosto basso ([equazione 2.10](#)), con il limite superiore compreso tra i 15 e i 25 nm.

Particelle di queste dimensioni mostrano superparamagnetismo alle temperature di tutti i processi indicati in [tabella 1.1](#). In aggiunta questi metalli, con la sola eccezione del Ni, mostrano elevati valori di T_c che garantiscono una forte stabilità magnetica anche sotto stress termici di notevole entità. Tuttavia, nell'utilizzo di metalli/leghe metalliche è necessario tenere conto del rapido degrado del materiale legato a processi di ossidazione, particolarmente rapidi e frequenti in materiali nanostrutturati (elevata area superficiale). In quest'ottica è necessario progettare un materiale con caratteristiche morfologiche adatte a prevenire/rallentare i processi di degradazione dovuti all'ossidazione del metallo. Ad esempio lo sviluppo di una morfologia "core-shell" [21], nella quale il materiale magnetico (core) è ricoperto da uno strato di catalizzatore (shell), sembra essere molto promettente: Il catalizzatore, oltre alla sua funzione di accelerazione del processo chimico, previene /rallenta l'ossidazione lasciando inalterata le caratteristiche magnetiche della struttura[22].

All'interno di questo quadro di riferimento, lo studio su questo tipo di materiali è stato focalizzato sull'ottimizzazione di η_p studiando la sua variazione rispetto alle dimensioni della particella nel range 2-20 nm, per particelle cubiche e sferiche. Le [figure 3.1a](#), [3.1b](#) e [3.1c](#) mostrano rispettivamente la dipendenza dal diametro della superficie della particella (S_p), del volume (V_p) e del loro rapporto (S_p/V_p), per particelle cubiche e sferiche. I risultati riportati in [figura 3.1a](#) mostrano come a parità di dimensioni, una morfologia cubica abbia una superficie attiva maggiore rispetto a quella sferica, garantendo quindi una maggiore attività catalitica. Molto interessante è anche l'andamento riportato in [figura 3.1c](#) che mostra come nonostante particelle cubiche abbiano su tutto l'intervallo di dimensioni investigato S_p e V_p più elevati rispetto a quelle sferiche, il rapporto S_p/V_p è esattamente identico per entrambe le morfologie.

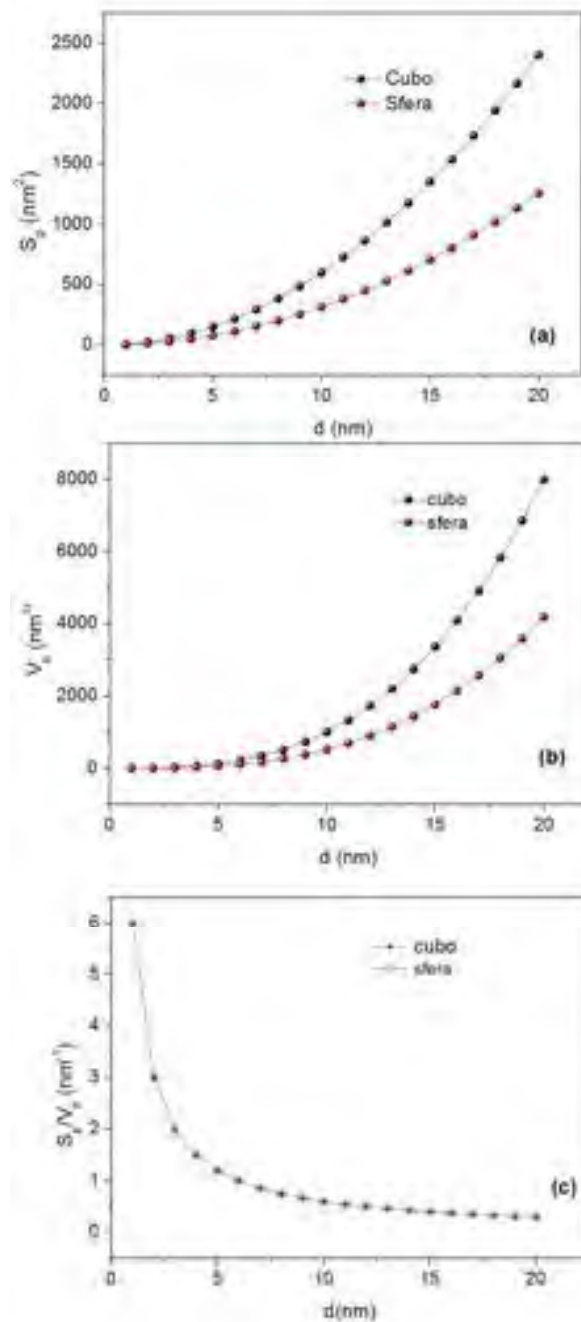


Figura 3.1: Simulazione della Superficie, (a) e del volume (b) di nanoparticelle con morfologia cubica (pallini neri) e sferica (pallini rossi). Nel pannello (c) sono riportati i rapporti S_p/V_p per entrambe le morfologie.

L'interesse verso questo risultato è legato al fatto che al notevole aumento del rapporto S_p/V_p osservato al diminuire delle dimensioni sono legate importanti variazioni delle proprietà magnetiche. In particolare, per i materiali metallici si osserva un forte aumento di anisotropia magnetica, proprio legato ad un forte aumento della sua componente superficiale [23]. Partendo dal risultato ottenuto in figura 3.1b, che mostra come a parità di dimensioni, le particelle cubiche hanno un volume maggiore rispetto a quelle sferiche, e utilizzando l'equazione (2.11) è stata simulata la dipendenza di μ_p dal diametro per particelle sferiche e cubiche di Ferro (figura 3.2a), Cobalto (Figura 3.2b) e Nichel (Figura 3.2c).

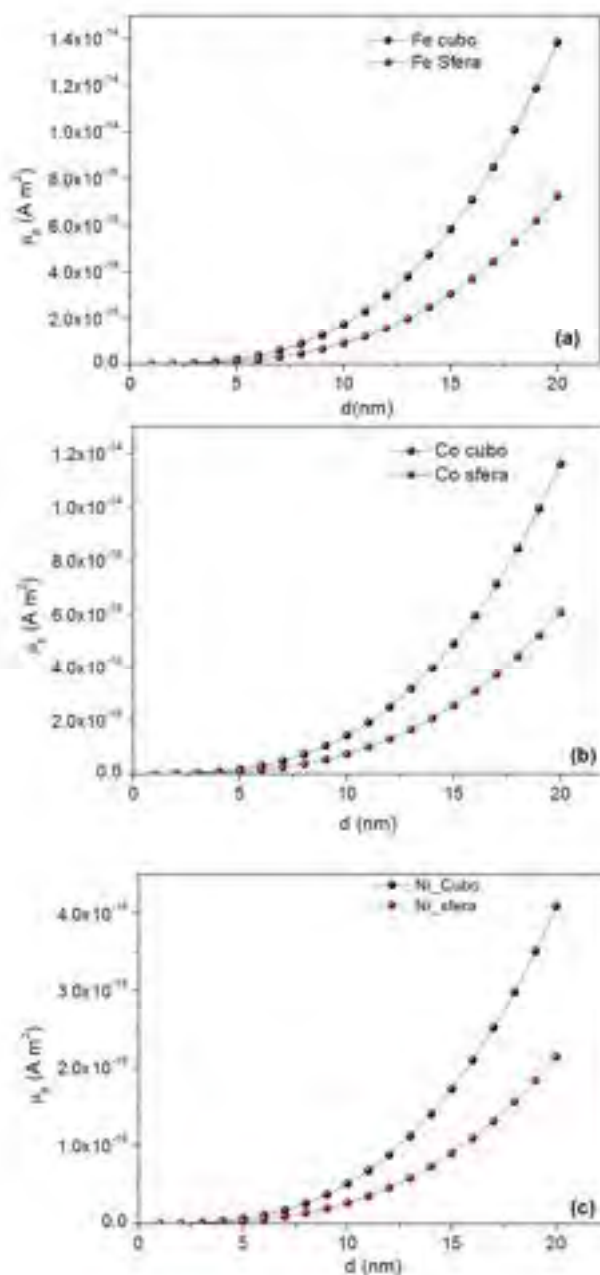


Figura 3.2: Dipendenza del momento magnetico di nanoparticella, μ_p , dal diametro per particelle cubiche (pallini neri) e sferiche (pallini rossi) per il Ferro (a), il Cobalto (b) e il Nichel (c).

Partendo dai dati contenuti in [figura 3.2](#) è possibile individuare il materiale più adatto per ottimizzare il processo di recupero del catalizzatore, anche in base ad eventuali esigenze in termini di dimensioni delle particelle, dettate dalle caratteristiche del processo chimico sotto investigazione

3.5 Ossidi di ferro con struttura a spinello

Un'altra classe di materiali che appare assolutamente promettente per applicazioni in questa linea di intervento è quella degli ossidi di ferro con struttura a spinello (MeFe_2O_4 ; Me: Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}).

La struttura cristallina di questi materiali ([figura 3.3a](#)) mostra un arrangiamento degli atomi di ossigeno in un reticolo cubico a facce centrate (CFC) con 32 atomi di ossigeno per ciascuna cella elementare. I cationi

metallici bivalenti e trivalenti vanno a posizionarsi nei siti interstiziali presenti che sono a simmetria tetraedrica (denominati siti *A*) e ottaedrica (denominati siti *B*). Ciascuna cella elementare contiene 64 siti tetraedrici e 32 siti ottaedrici. In uno spinello definito “normale” i cationi divalenti sono posizionati solo in siti tetraedrici, mentre i cationi trivalenti sono per metà in siti tetraedrici e per metà in siti ottaedrici. Il risultato è che i siti *A* sono occupati per un ottavo del totale, mentre quelli *B* sono occupati per la metà. Strutture con differente distribuzione cationica sono chiamate spinelli “inversi”, la cui struttura cristallina viene descritta usando un parametro chiamato grado di inversione (γ), che rappresenta la percentuale di cationi divalenti che occupa i siti ottaedrici[5,24].

L'ordine magnetico di questa classe di composti è governato dalle interazioni di superscambio⁴ esistenti tra cationi metallici. In particolare esistono delle interazioni di superscambio tra i cationi che si trovano nei siti *A* (J_{AA}) e tra quelli che occupano i siti *B* (J_{BB}). Queste interazioni inducono un ordine ferromagnetico nei due sottoreti. Le interazioni di superscambio sono presenti anche tra cationi metallici posizionati nei siti *A* e *B* (J_{AB}) ed essendo $J_{AB} \gg J_{AA}, J_{BB}$ il risultato è un accoppiamento antiferromagnetico tra i due sottoreti [24]. La differenza tra i contributi di magnetizzazione dei due sottoreti produce quindi un contributo netto di magnetizzazione, e per questo motivo si parla di ferrimagnetismo (Figura 3.3b).

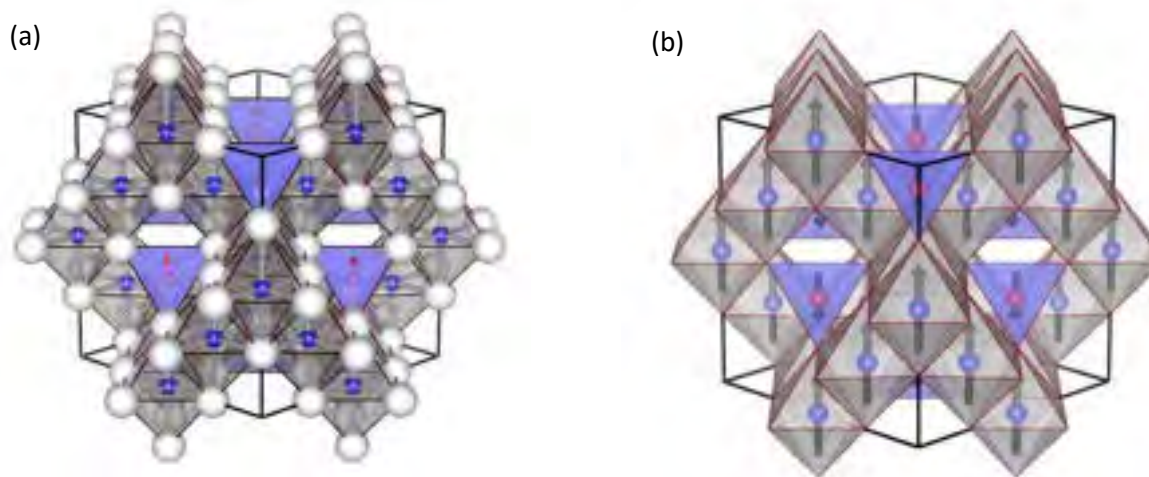


Figura 3.3. Struttura cristallina (a) e struttura magnetica (b) di uno spinello con stechiometria (MeFe_2O_4 ; Me: Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}). Le sfere bianche rappresentano atomi di ossigeno, mentre le sfere azzurre e rosse rappresentano rispettivamente il ferro e il catione divalente. Nel pannello (b) le frecce rappresentano i momenti atomici dei cationi, evidenziando una differenza nel modulo del momento dei cationi divalenti e trivalenti e l'ordine antiferromagnetico tra i due reticoli.

Attraverso il controllo della distribuzione cationica su spinelli a stechiometria fissa o l'opportuna ingegnerizzazione chimica delle ferriti è possibile controllare le proprietà magnetiche del materiale[8,25]. In particolare l'attenzione è stata focalizzata sull'ottimizzazione della magnetizzazione di saturazione negli spinelli, poiché come discusso nella [sezione 3.1](#) questo è un parametro fondamentale per l'applicazione di materiali magnetici come supporto passivo per catalizzatori.

⁴ In generale tra due centri magnetici posso essere definite due tipi di interazioni di scambio, lo scambio *diretto* e quello *indiretto*. Lo Scambio diretto avviene tra centri magnetici vicini abbastanza da avere un forte sovrapposizione delle loro funzioni d'onda mentre lo scambio indiretto si osserva quanto i momenti magnetici sono sufficientemente lontani da non osservare sovrapposizione delle funzioni d'onda. Lo scambio indiretto può anche essere mediato da uno ione non magnetico che si trova tra gli ioni magnetici (ad esempio, atomi di ossigeno in ossidi), e in questo caso si parla di *superscambio*[2].

Tabella 3.1: Valori di momento magnetico ionico per alcuni degli ioni più comuni contenuti nelle ferriti a spinello[2,3].

Ione	Momento Magnetico Ionico (μ_B)
Fe^{3+}	5
Fe^{2+}	4
Mn^{2+}	5
Co^{2+}	3
Ni^{2+}	2
Zn^{2+}	0

Come prima cosa è stato analizzato l'effetto della distribuzione cationica sulla magnetizzazione di saturazione di alcune ferriti con stechiometria semplice, come CoFe_2O_4 e Fe_3O_4 . A titolo esplicativo si discuterà in dettaglio il caso della ferrite di cobalto, riferendo i conti per unità di formula (μ_{UF}). In [tabella 3.1](#) sono riportati i valori di momento magnetico ionico calcolati in base al numero di elettroni presenti in ciascuno ione. Questi valori sono stati attentamente verificati facendo uno screening della letteratura di riferimento[26–37]. E' importante sottolineare che nell'utilizzo di questi valori viene fatta una approssimazione, trascurando il quenching del momento magnetico dovuto al campo cristallino[1,3].

Una ferrite con struttura completamente inversa ($\gamma=1$) ha tutti gli ioni divalenti posizionati nei siti B mentre gli ioni Fe^{3+} sono distribuiti in eguale misura tra i siti A e B. Considerando i momenti ionici riportati in [tabella 3.1](#), a questa struttura cristallina corrisponde un momento di $3 \mu_B$. In una ferrite di cobalto con struttura a spinello diretto ($\gamma=0$) tutti gli ioni Co^{2+} saranno posizionati nei siti A e tutti gli ioni Fe^{3+} nei siti B, con un momento risultante di $7 \mu_B$. E' possibile correlare il valore di μ_{UF} e di γ attraverso la relazione: [38]:

$$\mu_{UF} = \left(\frac{0.25 \cdot 7 - \gamma}{0.25} \right) \mu_B \quad (3.5)$$

In [figura 3.4a](#) e [3.4b](#) sono riportati rispettivamente i valori di μ_{UF} e di M_s al variare del grado di inversione. Sviluppando un calcolo analogo è stata simulata la dipendenza di μ_{UF} e M_s dal grado di inversione anche per la magnetite ([figura 3.5](#)). Da questo risultato è chiaro che la variazione del grado di inversione rappresenta una strada per modificare sensibilmente la magnetizzazione di saturazione. Tuttavia un controllo fine di γ , specialmente in ferriti nanostrutturate, è un argomento su cui è ancora necessario sviluppare attività di ricerca di base. Per esempio, per la ferrite di cobalto si ottengono con facilità nanoparticelle con un grado di inversione nell'intervallo 0.5- 0.95-[26,27,34–36,38], quindi con M_s compresa nell'intervallo 90-110 A m² Kg⁻¹. mentre sembra più complesso arrivare a valori di gradi di inversione < 0.5[39] che aprirebbero la strada a materiali con valori di M_s molto elevati.

Nell'ottimizzazione del grado di inversione, per incrementare la magnetizzazione di saturazione è stata esplorata la possibilità di produrre ferriti a stechiometria complessa. In particolare è stato studiato il drogaggio delle ferriti con lo ione Zn^{2+} , che nonostante abbia un momento magnetico ionico nullo ([tabella 3.1](#)) ha una forte tendenza a posizionarsi sui siti interstiziali a simmetria tetraedrica. Il drogaggio con lo Zn^{2+} rappresenta quindi una strategia per modificare il grado di inversione.

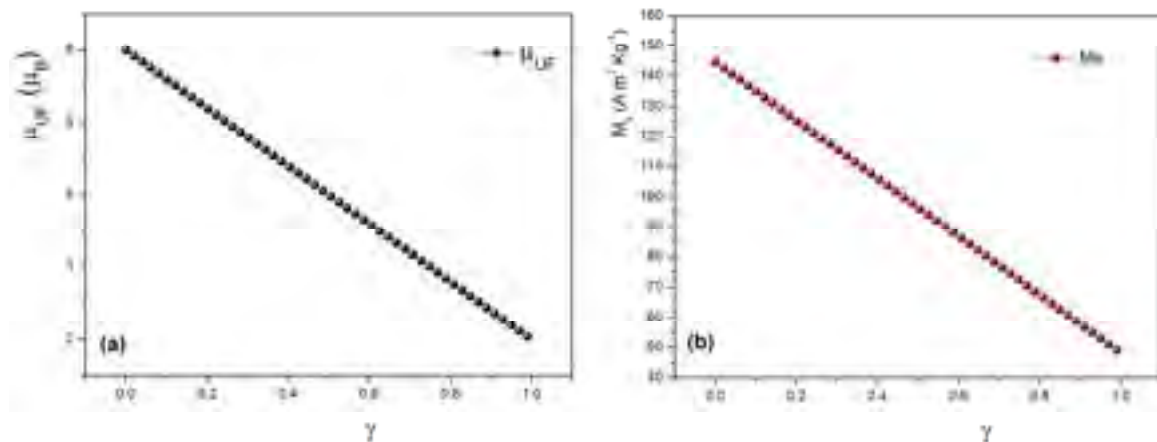


Figura 3.4 Dipendenza del momento magnetico per unità di formula (μ_{UF}), (a), e della magnetizzazione di saturazione (b), dal grado di inversione per la ferrite di Cobalto (CoFe_2O_4).

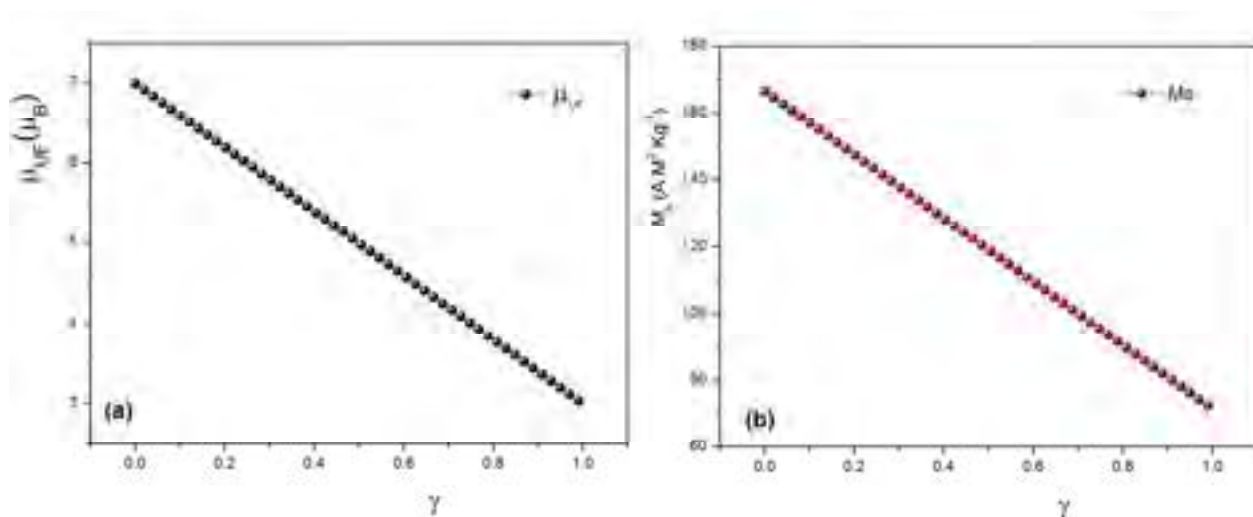


Figura 3.5 Dipendenza del momento magnetico per unità di formula (μ_{UF}), (a), e della magnetizzazione di saturazione (b), dal grado di inversione per la magnetite (Fe_3O_4).

In particolare è stato studiato l'effetto di un drogaggio su ferriti di cobalto e ferriti manganese che sembrano essere le più promettenti[40]. I composti presi in esame possono essere definiti dalla formula $\text{Zn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($\text{Me}=\text{Co}^{2+}$, Mn^{2+}) e la struttura magnetica è stata simulata utilizzando i momenti magnetici ionici riportati in [tabella 3.1](#). Il grado di inversione, così come definito in precedenza, non è più sufficiente per descrivere univocamente le ferriti a stechiometria complessa e per questo è stato definito un nuovo parametro, β , che rappresenta la frazione di ioni Fe^{3+} contenuti nei siti ottaedrici. Fissando il parametro β è stata simulata la dipendenza μ_{UF} dalla quantità di zinco.

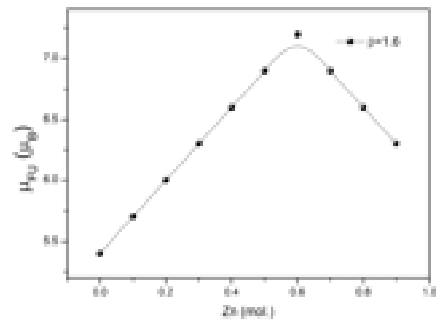
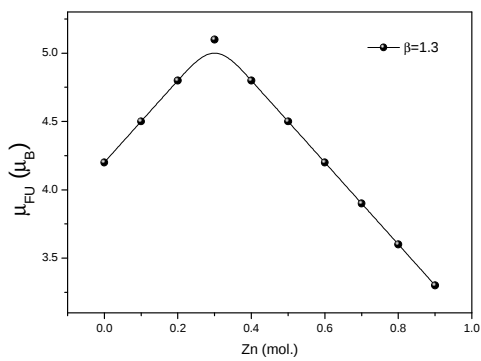
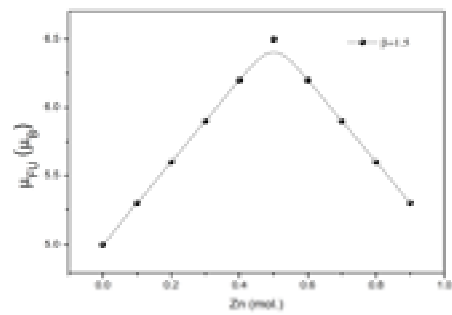
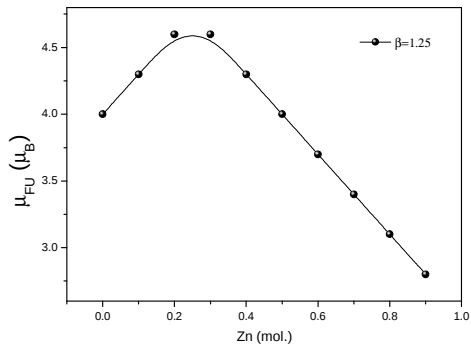
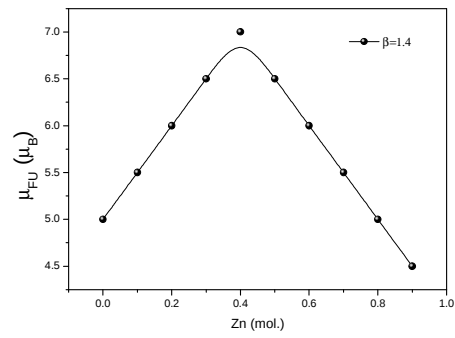
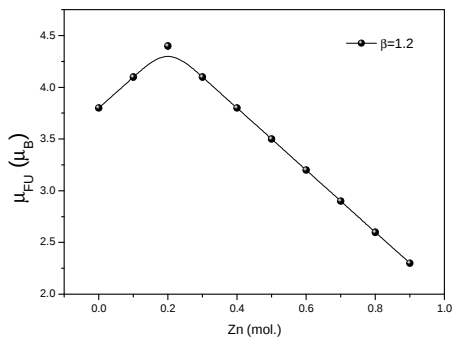
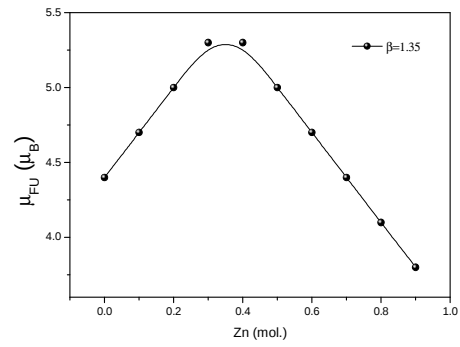
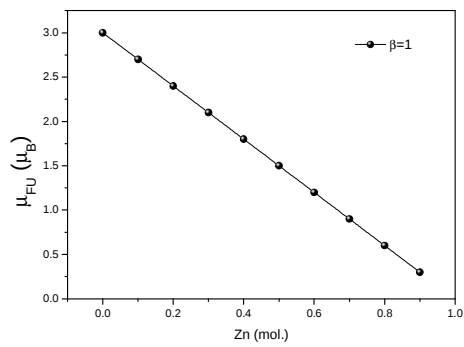


Figura 3.6: Simulazione dell'andamento del momento per unità di formula in funzione del contenuto in Zn a diversi valori di β (frazione degli ioni Fe^{3+} contenuti nei siti ottaedrici) per il composto $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

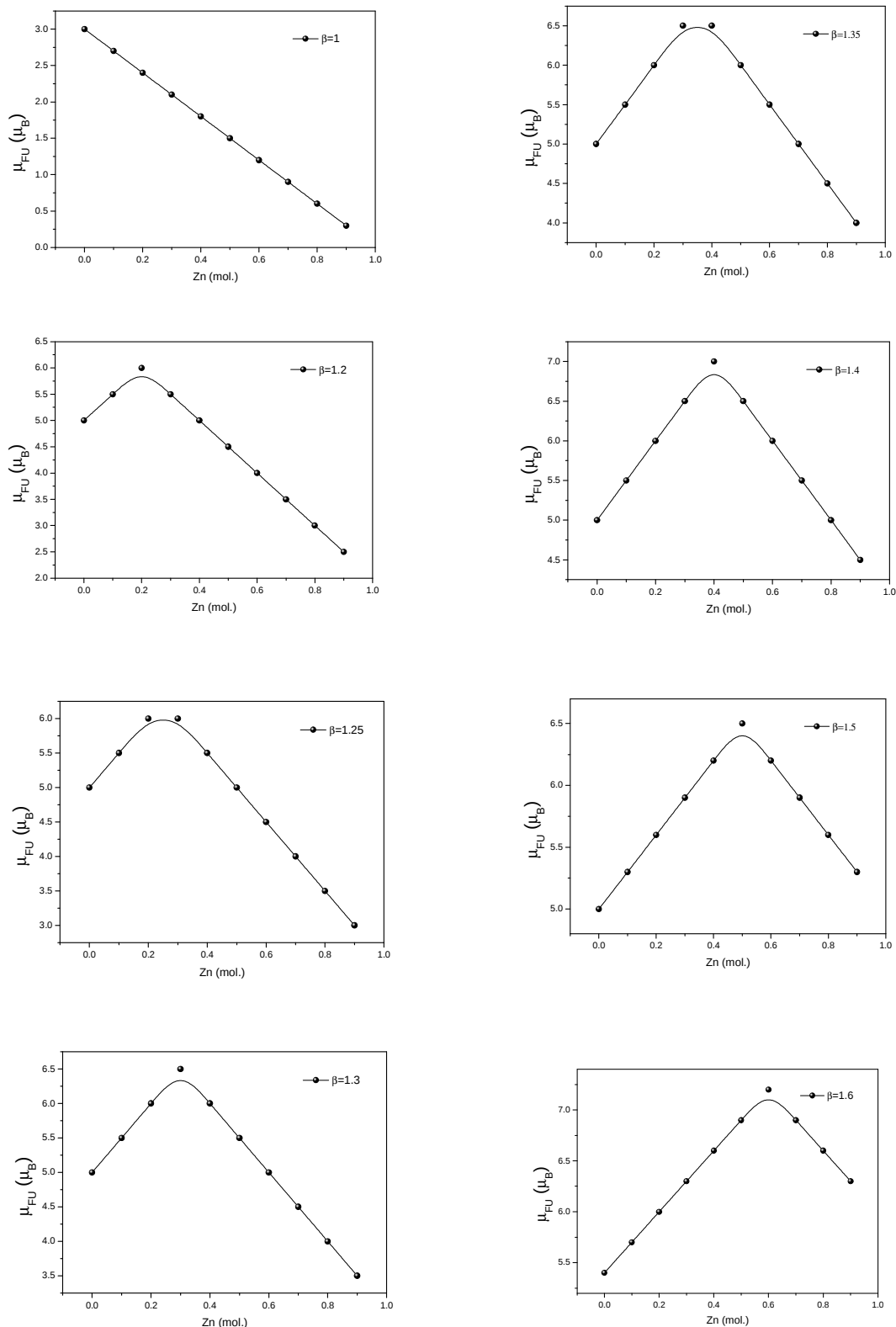


Figura 3.7: Simulazione dell'andamento del momento per unità di formula in funzione del contenuto in Zn a diversi valori di β (frazione degli ioni Fe^{3+} contenuti nei siti ottaedrici) per il composto $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$.

Dai valori riportati nelle figure 3.6 e 3.7 è possibile ricavare la dipendenza della magnetizzazione di saturazione dal contenuto in zinco per $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (figura 3.8a) e $\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (figura 3.8b).

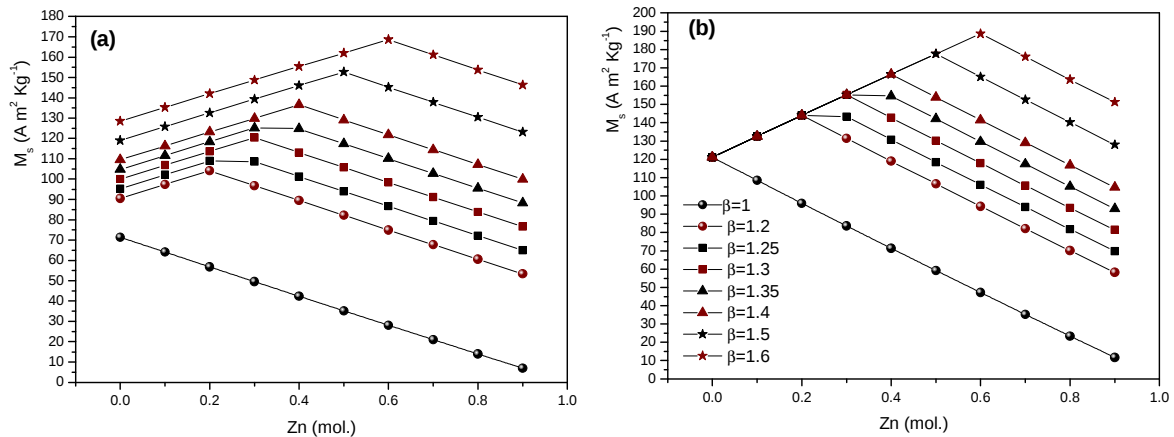


Figura 3.8: Dipendenza della magnetizzazione di saturazione dal contenuto in zinco per i composti $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (a) e $\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (b).

Da quasi calcoli risulta evidente che le composizioni $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (a) e $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (b) sono quelle con una magnetizzazione di saturazione più elevata, con valori sensibilmente più alti nel caso della ferrite di manganese.

I risultati contenuti in questo paragrafo hanno lo scopo di fornire una piattaforma utile al design di ferriti a spinello con elevati valori di magnetizzazione di saturazione, attraverso il controllo del grado di inversione, anche attraverso il drogaggio con ioni non magnetici.

4 Catalisi per Induzione Magnetica

4.1 Introduzione

Le particelle magnetiche quando sono sottoposte all'azione di un campo magnetico alternato possono dar luogo a effetti di riscaldamento anche molto elevati, legati a perdite dovute al processo di inversione del momento magnetico, o, nel caso di grani più grandi, alla formazione di correnti indotte. Sebbene ancora in fase esplorativa la possibilità di utilizzare la potenza dissipata da un materiale magnetico per la catalisi chimica rappresenta la base per lo sviluppo di una nuova tecnologia in grado di ridurre sia il costo energetico che l'impatto ambientale di numerosi processi di interesse industriale.

Infatti, l'uso del riscaldamento magneticamente indotto potrebbe risultare vantaggioso rispetto alle tecniche attualmente in uso, per diversi motivi. In primo luogo il calore viene prodotto direttamente all'interno del reattore, riducendo perciò la resistenza al trasferimento di calore delle pareti del reattore e quindi eliminando la necessità di ricorrere a costose e complicate configurazioni multi-tubolari. In secondo luogo, si potrebbero avere vantaggi in termini di selettività in quanto reazioni collaterali possono essere sopresse a causa della bassa temperatura del liquido circostante. Infine, il calore è prodotto direttamente laddove è necessario, ovvero alla superficie del catalizzatore, poiché vengono create delle sorgenti di calore localizzate la cui temperatura può eccedere anche largamente quella del mezzo di reazione. Ulteriori vantaggi sono

rappresentati dalla maggiore velocità con cui viene avviata la reazione e da un maggior controllo sulla temperatura del processo che può essere ottenuto semplicemente variando la potenza dell'induttore.

Sebbene l'idea di sfruttare la potenza assorbita da particelle magnetiche per la catalisi chimica non sia particolarmente recente[41,42], ad oggi, la sua traduzione in pratica, non è stata ancora investigata. Tuttavia, in questi ultimi anni sta emergendo un forte interesse per questo tipo di tecnologia, anche legato allo sviluppo di nuovi sistemi nanostrutturati ad elevata efficienza ipertermica conseguente all'intensa ricerca di nuovi mediatori di calore da utilizzare nella terapia dei tumori (IFM, ipertermia con fluido magnetico). Pertanto nella letteratura scientifica sono disponibili pochissimi lavori che affrontano l'argomento. Fra i pochi esempi disponibili troviamo la sintesi di nanotubi di carbonio tramite riscaldamento per induzione tra 600 e 1000°C, utilizzando catalizzatori a base di Fe e/o Co[43], mentre Kirschning et al.[44,45] hanno confrontato l'efficienza catalitica in alcune sintesi organiche di tre diversi meccanismi di riscaldamento, quello convenzionale con bagno ad olio, con microonde e riscaldamento induttivo utilizzando nanoparticelle di ferrite ricoperte da silice. I risultati ottenuti mostrano che sia il riscaldamento induttivo, sia quello con microonde sono superiori al riscaldamento tradizionale in termini di velocità di reazione e di resa.

Nessuno di questi lavori, tuttavia, si sofferma sulle proprietà magnetiche delle nanoparticelle utilizzate per la catalisi. L'unica eccezione è rappresentata da un recente lavoro pubblicato dal gruppo di B. Chaudret [22] che riporta uno studio sulla potenzialità catalitica di nanoeterostrutture bimetalliche nel processo di idrogenazione del monossido di carbonio (sintesi Fisher-Tropsch). In particolare, per avere un sistema ad elevata efficienza ipertermica ed alta attività catalitica gli autori hanno sintetizzato, mediante decomposizione termica di metallo-carbonili, strutture *core-shell* contenenti un nucleo di ferro di ca. 10 nm rivestito da uno strato di Cobalto o di Rutenio di spessore di pochi nm. Questo tipo di strutture sono infatti caratterizzate da un'elevata magnetizzazione di saturazione: 210 ($\pm 10\%$) Am²/kg at 2 K and 198 ($\pm 10\%$) Am²/kg at 300 K per il nucleo di Fe da solo, 210 ($\pm 10\%$) Am²/kg a 2 K e 206 ($\pm 10\%$) Am²/kg a 300 K per le nanoparticelle Fe@FeCo e 170 ($\pm 10\%$) Am²/kg a 2 K, 165 ($\pm 10\%$) Am²/kg a 300 K per quelle ricoperte da Ru. Questi alti valori di M_s si traducono in elevati valori di efficienza ipertermica, pari a ca. 280 W/g per il sistema Fe@Co e ca. 180 W/g per quello Fe@Ru. E' interessante notare che quando le stesse misure sono condotte su polveri la SAR decresce sensibilmente a causa dell'impossibilità per le nanoparticelle a disporsi in strutture ordinate tipo catene sotto l'azione del campo (65 W/g per Fe@FeCo e 28 W/g per Fe@Ru alla frequenza di 54 kHz con ampiezza di 40 kA/m). Questo risultato sottolinea come sia estremamente difficile estrapolare il comportamento di un determinato materiale da utilizzare come catalizzatore dai dati disponibili in letteratura che a larga maggioranza sono ottenuti da sospensioni molto diluite di particelle magnetiche. Nonostante la bassa efficienza ipertermica delle polveri entrambi i campioni hanno una buona attività catalitica nella sintesi Fischer-Tropsch. Anche se le condizioni usate nell'esperimento sono ben diverse da quelle dei catalizzatori reali, i risultati ottenuti dimostrano la propensione del materiale ad agire come catalizzatore e la sua stabilità, suggerendo quindi che, sebbene ancora lontana da una prospettiva applicativa, la catalisi magnetica è una strada molto promettente, soprattutto grazie alla capacità di controllo dell'efficienza ipertermica del materiale. Quest'ultima può essere facilmente ottenuta modificando le dimensioni, la composizione o la struttura delle nanoparticelle, il ricoprimento del nucleo con specie chimiche cataliticamente attive, oltre che agendo sui parametri esterni quali ampiezza e frequenza del campo.

Infine, recentemente (Marzo 2015) è stato depositato un brevetto in Danimarca "Catalysts for Induction heated high temperature endothermic reactions" che propone il riscaldamento indotto da un campo magnetico di ampiezza fino a 1 T e frequenza tra 500 e 1000 kHz per la catalisi di reazioni endotermiche fino a temperature dell'ordine di 700-900°C, quali ad esempio lo *steam reforming*. In questo caso il catalizzatore è costituito da nanoparticelle di Co di diametro medio di qualche centinaio di nm mentre la componente catalitica è costituita da nanoparticelle di Ni, ed entrambi i materiali sono dispersi in un supporto inerte come MgAl₂O₄. In questo caso il principale meccanismo di riscaldamento è quindi dovuto alla formazione di correnti parassite.

4.2 Principi Fisici della Dissipazione di calore sotto un campo magnetico alternato

Quando un materiale magnetico viene sottoposto all'azione di un campo magnetico alternato (AMF) questo può convertire parte dell'energia del campo in calore mediante tre diversi meccanismi la cui importanza relativa dipende, per ogni dato materiale, dalle sue dimensioni:

- Perdite per rilassamento;
- Perdite per isteresi;
- Perdite per generazione di correnti parassite (o di Foucault)

Perdite per rilassamento

Le perdite per rilassamento sono caratteristiche di nanoparticelle superparamagnetiche e sono dovute al defasamento del momento magnetico durante il processo di rotazione in risposta al campo magnetico oscillante ad una determinata frequenza ν :

$$H(t) = H_0 \cos 2\pi\nu t = R_e H_0 e^{i2\pi\nu t} \quad (4.1)$$

In prima approssimazione questo processo di dissipazione può essere descritto dal modello della risposta lineare,[46] basata sull'assunzione che la variazione della magnetizzazione dipende linearmente dalle oscillazioni del campo magnetico alternato:

$$M(t) = \chi \cdot H(t) = \chi \cdot R_e H_0 e^{i2\pi\nu t} = H_0 (\chi' \cos 2\pi\nu t + \chi'' \sin 2\pi\nu t) \quad (4.2)$$

dove χ' e χ'' rappresentano rispettivamente le componenti in fase e fuori fase della suscettività magnetica complessa, $\chi(\nu) = \chi' - i\chi''$. Il criterio di validità di questa assunzione è che la barriera di anisotropia magnetica e le oscillazioni di campo siano piccole rispetto all'energia termica, ovvero $KV_p \ll k_B T$ e $\mu H_0 \ll k_B T$ dove K è la densità di anisotropia magnetica, V_p il volume della particella e μ_p il suo momento magnetico. Pertanto la validità di questo modello è limitata al caso di campi non troppo alti (50-100 kA/m a seconda del materiale considerato) e alte temperature. Quando queste condizioni sono soddisfatte la potenza assorbita per ciclo per unità di massa può essere valutata tramite la seguente espressione:

$$P_{Ass} = \mu_0 \pi \chi_0 H_0^2 \chi'' = \mu_0 \pi \chi_0 H_0^2 \frac{2\pi f \tau_{eff}}{1 + (2\pi f \tau_{eff})^2} \quad (4.3)$$

dove $\chi_0 = \mu_0 M_s^2 / (k_B T)$ è la suscettività iniziale del materiale e τ_{eff} è il tempo necessario al momento magnetico della nanoparticella per invertire la propria orientazione. Nel caso di nanoparticelle fisicamente bloccate il rilassamento avviene tramite il superamento della barriera di anisotropia ed è descritto dal tempo di rilassamento di Néel, τ_N , (equazione 2.13). Tuttavia, nel caso di particelle non supportate, cioè libere di muoversi, è necessario considerare anche la possibilità che l'inversione del momento magnetico avvenga tramite la rotazione meccanica di tutta la nanoparticella magnetica nel fluido in cui è sospesa (perdite frizionali). Quest'ultimo processo è descritto dal tempo di rilassamento di Brown:

$$\tau_B = \frac{3\eta V_H}{k_B T} \quad (4.4)$$

dove η è la viscosità del mezzo e V_H il volume idrodinamico delle nanoparticelle. In questo caso il tempo di rilassamento totale deve necessariamente considerare entrambi i contributi e sarà determinato dal processo più veloce:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_B} \quad (4.5)$$

La predominanza dell'uno o dell'altro meccanismo dipenderà dall'ambiente in cui si trovano le nanoparticelle, dalle caratteristiche magnetiche intrinseche del materiale (M_s e K) e, soprattutto dalle dimensioni delle particelle. In generale una volta fissati tutti gli altri parametri, per piccole dimensioni sarà favorito il meccanismo di Néel mentre per grande dimensioni sarà favorito il meccanismo di Brown, come mostrato in [figura 4.1](#).

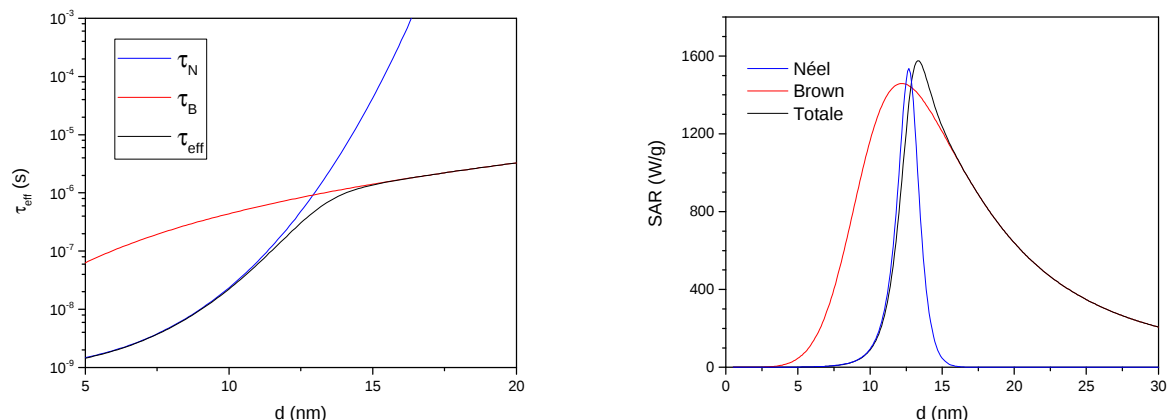


Figura 4.1. A sinistra è riportato il tempo di rilassamento di Néel, τ_N , Brown, τ_B , ed effettivo, τ_{eff} , a temperatura ambiente, per un insieme di nanoparticelle monodominio, monodisperse, in fase acquosa e considerando un ricoprimento dello spessore di 0.5 nm, corrispondente ad una funzionalizzazione con leganti quali amminosilani, acidi dicarbossilici, acidi carbossi-fosfonici ecc... A destra è invece mostrato l'effetto dei due meccanismi di rilassamento sull'efficienza ipertermica (SAR) dello stesso sistema.

L'efficienza ipertermica di un materiale viene comunemente espressa in termini di *Specific Absorption Rate*, SAR, (anche indicato come *Specific Loss Power*, SLP), definita come la potenza assorbita per unità di massa, $SAR = \nu P_{Ass}$. [L'equazione 4.3](#) consente quindi di stimare direttamente l'efficienza ipertermica di un sistema di nanoparticelle monodisperse. Per prima cosa si deve notare che la SAR aumenta linearmente con la frequenza del campo

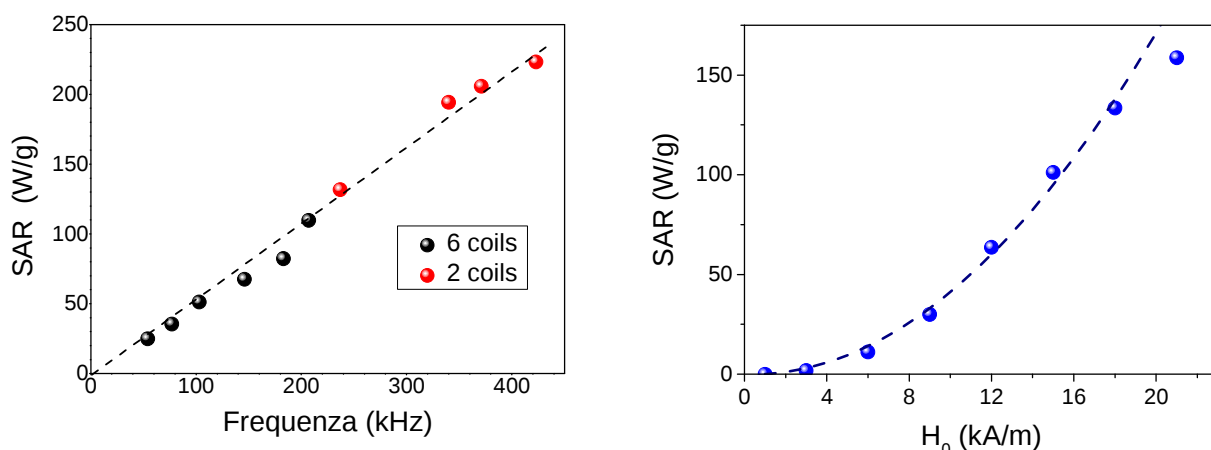


Figura 4.2. Specific Absorption Rate misurata per un campione di nanoparticelle di magnetite di 15 nm disperse in acqua in funzione della frequenza (grafico a sinistra, $H_0 = 15$ kA/m) e dell'ampiezza del campo (grafico a destra, $f = 189$ kHz). Le linee tratteggiate descrivono rispettivamente una dipendenza lineare (sinistra) e quadratica (destra).

applicato e con il quadrato della sua ampiezza, come confermato in [figura 4.2](#) dove sono riportati i valori di SAR misurati per via calorimetrica per una sospensione acquosa di nanoparticelle di magnetite di 15 nm. In [figura 4.3](#) è invece mostrata la variazione della SAR in funzione delle dimensioni per la magnetite, assumendo che al processo di dissipazione contribuisca solo il rilassamento di Néel.

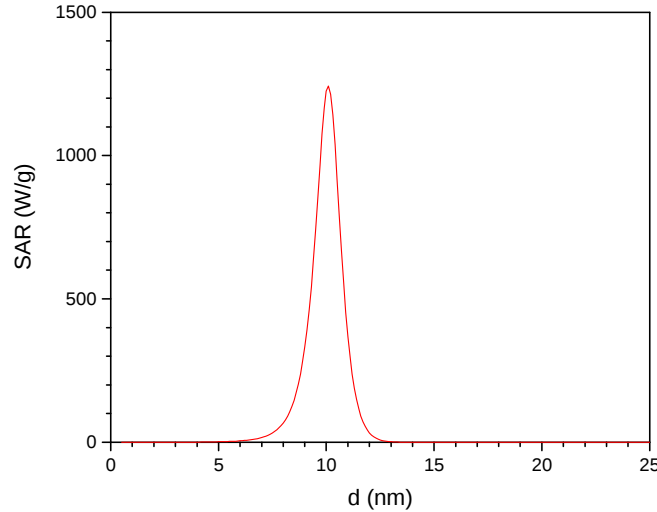


Figura 4.3 Evoluzione della SAR al variare della dimensione per nanoparticelle di magnetite monodisperse ($T = 300 \text{ K}$, $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-9} \text{ s}$, $H_0 = 40 \frac{\text{kA}}{\text{m}}$, $M_s = 478 \frac{\text{kA}}{\text{m}}$, $\nu = 259 \text{ kHz}$, $K_a = 5.0 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$).

L'equazione 4.3 indica che la SAR raggiunge il suo massimo quando $2\pi\nu\tau_{\text{eff}} = \omega\tau_{\text{eff}} = 1$, che corrisponde al bloccaggio delle nanoparticelle alla scala dei tempi di inversione del campo $\omega = 1/\tau_{\text{eff}}$. A causa della dipendenza esponenziale del tempo di rilassamento dal volume delle nanoparticelle, la SAR mostra un picco molto stretto in funzione del diametro, e quindi, soltanto quelle che hanno una dimensione molto vicina a quella ottimale, definita dalla condizione $\omega\tau_N = 1$, contribuiranno in maniera efficace alla dissipazione. Tuttavia i sistemi di nanoparticelle reali sono sempre caratterizzati da una dispersione delle dimensioni, la cui larghezza dipende principalmente dal tipo di sintesi adottata. Nella maggior parte dei casi la distribuzione di dimensioni può essere descritta da una funzione log-normale:

$$f(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(\ln(r/r_0))^2}{2\sigma^2}\right] \quad (4.6)$$

dove r_0 è il valor medio e σ la *deviazione standard*. In questo caso la SAR del sistema polidisperso sarà data da:

$$SAR_{\text{tot}} = \int_0^\infty \frac{\pi\nu\mu_0 H_0^2}{\rho} \chi''(r) f(r) dr \quad (4.7)$$

L'effetto della distribuzione di dimensioni sulla SAR del sistema è illustrato in [Figura 4.4](#) dove è riportata la SAR in funzione di $\omega\tau$ calcolata utilizzando l'equazione 4.7 per una serie di distribuzioni di dimensioni con $\ln r_0$ fisso e $\sigma = 0, 0.01, 0.05$ and 0.1 (a destra in [Figura 4.4](#)). Il grafico mostra chiaramente come, per nanoparticelle superparamagnetiche la preparazione di un materiale con dimensioni molto vicine a quelle ottimali e una distribuzione estremamente stretta siano due criteri fondamentali per la massimizzazione della capacità di dissipazione di calore.

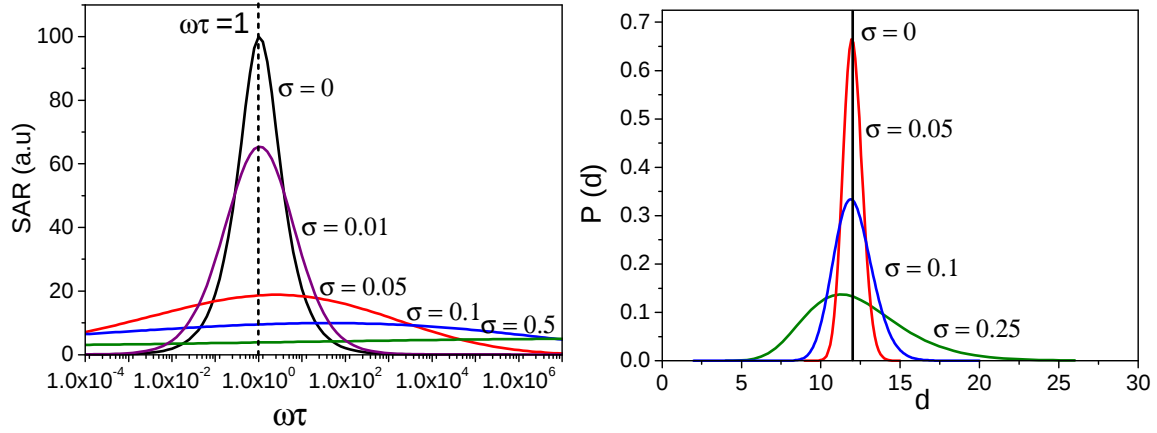


Figura 4.4. Curve di SAR vs. $\omega\tau$ calcolate utilizzando l'Eq. 4.7 per una distribuzione di dimensioni log-normale con $r_0=12$ nm e $\sigma = 0, 0.01, 0.05, 0.1$ and 0.5 . Le distribuzioni di dimensioni usate per il calcolo sono mostrate nel grafico a destra, con l'eccezione di quella con $\sigma = 0.01$ che non è stata riportata per maggiore chiarezza.

Questi criteri divengono meno stringenti nel caso in cui il meccanismo predominante siano le perdite dovute al moto Browniano. Infatti, la dipendenza lineare di τ_b dal volume fa sì che per un determinato materiale con una certa distribuzione di dimensioni, il numero di nanoparticelle in condizioni tali da contribuire efficacemente alla produzione di calore possa essere molto maggiore rispetto al caso in cui il solo rilassamento di Néel sia operante, come illustrato in Figura 4.2 dove è mostrato l'effetto dei due meccanismi di rilassamento sull'efficienza ipertermica.

Perdite per isteresi

Il secondo meccanismo di dissipazione entra in gioco ogni qualvolta il materiale presenta irreversibilità magnetica, ovvero quando, in risposta ad un campo magnetico variabile si ha un ciclo di isteresi aperto. In questo caso la potenza dissipata è proporzionale alla frequenza e all'area del ciclo di isteresi, A :

$$P_{Ass} = \nu A = \mu_0 \nu \oint M(H) dH \quad (4.8)$$

Questo meccanismo è tipico di particelle multidominio e a singolo dominio nello stato bloccato. Nel primo caso l'isteresi si origina dal *pinning* delle pareti di dominio. Al diminuire delle dimensioni, quando la formazione delle pareti di dominio non è più energeticamente favorita e la particella assume la configurazione magnetica a singolo dominio, si ha un ciclo di isteresi aperto quando il tempo di rilassamento del momento magnetico è più lungo del tempo di inversione del campo applicato (vd. paragrafo 2.2). In entrambi i casi le perdite dipendono dalla frequenza e dall'ampiezza del campo e dalla forma del ciclo di isteresi. Purtroppo la valutazione teorica di questo contributo è molto complessa in quanto richiede il calcolo dell'area del ciclo di isteresi e, nel caso in cui l'ampiezza del campo sia inferiore al campo coercitivo, del ciclo minore del materiale sotto esame che dipende non solo dall'ampiezza massima del campo ma anche da caratteristiche intrinseche del materiale difficilmente modellizzabili in maniera univoca (forma, difetti, distribuzione di dimensioni, orientazione dei grani, qualità cristallina, effetti di superficie, etc...). Pertanto, non esistono modelli teorici generali per valutare le perdite per isteresi, né, per predire l'evoluzione delle perdite con le dimensioni anche quando siano note tutte le caratteristiche del materiale. Una stima approssimata può comunque essere ottenuta utilizzando il modello empirico sviluppato da Dutz et al. [47] basato sull'assunzione, verificata sperimentalmente, che il principale parametro che descrive le perdite isteretiche è il campo coercitivo. Il modello ipotizza che per particelle a singolo dominio le perdite siano

proporzionali al prodotto di energia, ovvero $4B_r H_c$, dove B_r è la densità di flusso rimanente. Per le particelle multidominio le perdite vengono invece descritte tramite il modello di Rayleigh, che assume che per piccole ampiezze di campo le perdite per ciclo siano proporzionali al cubo del campo e varino linearmente con le dimensioni dei grani. Sulla base di queste assunzioni le perdite $P_{Ass}(H, D)$ possono quindi essere espresse tramite le seguenti relazioni:

$$P_{Ass} = \alpha D H_0^3 \quad \text{per } H_0 \leq H_c \quad (4.9a)$$

$$P_{Ass} = \frac{4B_r H_c(D)}{\rho} (1 - (H_c(D)/H_0)^5) \quad \text{per } H_0 > H_c \quad (4.9b)$$

dove α è un parametro che tiene conto del contributo delle perdite di Rayleigh.

Anche in questo caso, al fine di tenere conto dell'effetto della distribuzione di dimensioni, le perdite per isteresi dovranno essere pesate mediante la funzione di distribuzione $f(D)$:

$$P_{Ass} = \int P_{Ass}(H, D) f(D) dD \quad (4.10)$$

Al fine di valutare le dimensioni ottimali che massimizzano l'efficienza ipertermica è necessario quindi conoscere la dipendenza del campo coercitivo da D . Questa può essere descritta dalla relazione empirica:

$$H_c(D) = H_M (D/D_1)^{-0.6} \cdot [1 - \exp(-D/D_1)^5] \quad (4.11)$$

dove H_M e D_1 sono due parametri empirici caratteristici del materiale, che permettono di riprodurre i dati sperimentali. Per esempio per la magnetite sintetizzata per via colloidale una scelta appropriata di questi due parametri è $H_M = 32$ kA/m e $D_1 = 15$ nm. In [figura 4.10](#) è riportata, a titolo di esempio, la variazione del campo coercitivo con le dimensioni stimata per particelle di magnetite utilizzando l'Eq. 4.11 e i parametri sopra indicati. Questa tipo di dipendenza fenomenologica, che nel caso specifico di figura 4.5 riproduce in maniera soddisfacente i dati sperimentali della magnetite, è stata formulata inizialmente per particelle di maghemite ed in seguito è stata estesa ad un'ampia gamma di materiali magnetici.[50] Al diminuire delle dimensioni il campo coercitivo, H_c aumenta secondo l'andamento descritto dal termine $H_M (D/D_1)^{-0.6}$,

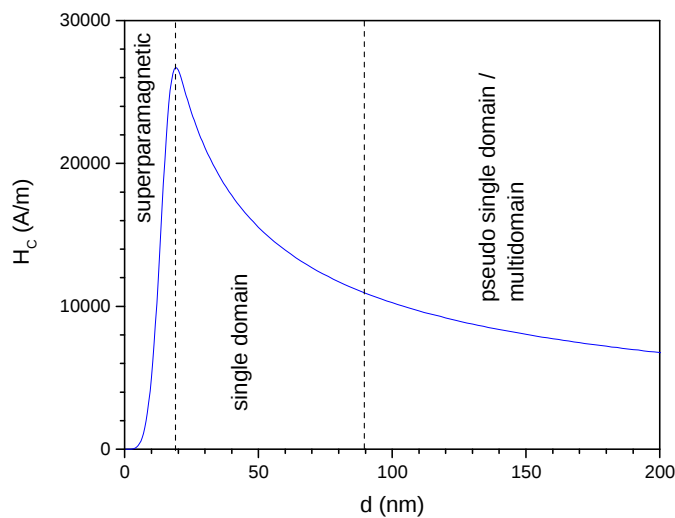


Figura 4.5. Andamento della coercitività in funzione delle dimensioni. Le linee tratteggiate delimitano le regioni corrispondenti a diverse strutture magnetiche e a diversi comportamenti.

legge genericamente valida per particelle multi-dominio, fino a raggiungere un massimo nella regione a singolo dominio.

Diminuendo ulteriormente le dimensioni il processo di demagnetizzazione termica comincia a diventare rilevante a causa del rilassamento superparamagnetico (vedi paragrafo precedente), descritto dal termine, $H_M[1 - \exp(-D/D_1)^5]$.

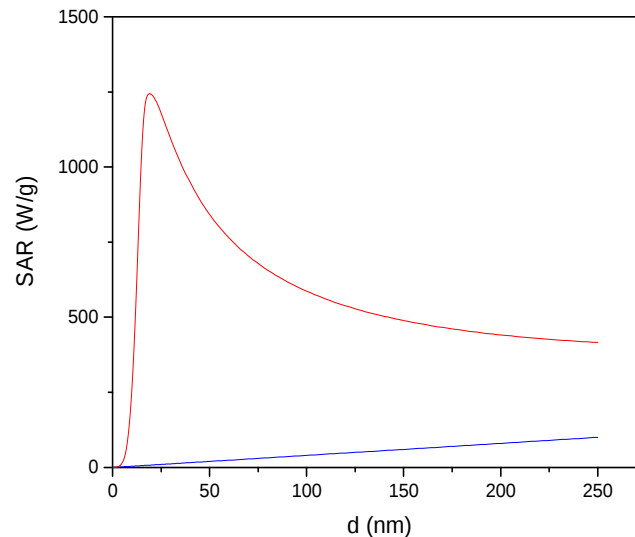


Figura 4.6 Dipendenza della SAR in funzione delle dimensioni per $H > H_c$ (curva rossa) e contributo di Rayleigh ($H \leq H_c$, linea blu). I parametri utilizzati per il calcolo sono quelli della magnetite, $D_1 = 15$ nm, $H_M = 32$ kA/m, $B_r = 41$ Am₂/kg, $\alpha = 4 \cdot 10^{-4}$ Jm²/kgA³.

Poiché nel modello adottato si è assunto che il principale contributo alla dipendenza delle perdite dalle dimensioni viene dal campo coercitivo, l'andamento della SAR, almeno per valori di campo applicato superiori ad H_c , sarà analogo a quello della coercitività, con un massimo, nel caso specifico della magnetite a 19 nm. Viceversa, per piccoli valori di ampiezza del campo applicato la SAR aumenterà linearmente con il campo magnetico.

Da quanto discusso fino ad ora appare evidente come l'ampiezza del campo sia un parametro chiave ai fini della massimizzazione delle perdite per isteresi. In **Figura 4.7** è mostrata la dipendenza delle perdite dall'ampiezza del campo stimata per nanoparticelle di magnetite di dimensioni medie di 19 nm, corrispondente al massimo della SAR nell'esempio prima citato. La SAR, inizialmente lineare con il campo, satura rapidamente diventando praticamente costante per valori superiori a ca. $2H_c$. Nell'esempio in figura si vede anche come l'effetto della presenza di una distribuzione sia più marcato a piccole ampiezze dove causa una sensibile deviazione dalla curva attesa per insiemi di particelle magnetiche monodisperse.

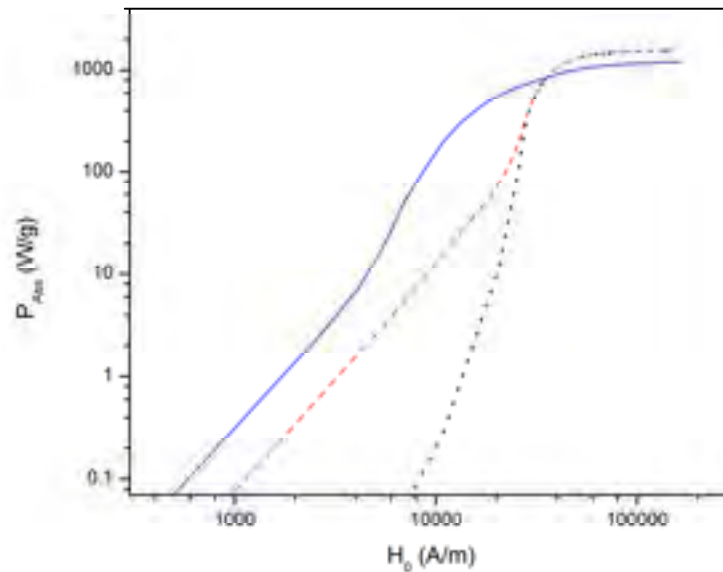


Figura 4.7. Dipendenza delle perdite per isteresi dall'ampiezza del campo applicato per un insieme di nanoparticelle di magnetite con dimensioni medie di 19 nm ($D_1 = 15$ nm, $H_M = 32$ kA/m, $B_r = 41$ Am₂/kg, $\alpha = 4 \cdot 10^{-4}$ Jm²/kgA³, $\nu = 259$ kHz) non includendo (curva nera tratteggiata) ed includendo una distribuzione di dimensioni larga (curva blu) e stretta (curva rossa tratteggiata).

Perdite per correnti parassite

Il terzo meccanismo corrisponde al riscaldamento di un materiale conduttore a causa dell'induzione da parte del campo magnetico oscillante di correnti parassite (o correnti di Foucault), le quali producono, per effetto Joule il rilascio di una quantità di calore pari a $Q = I^2 R t$ dove R è la resistenza del materiale ed I l'intensità della corrente. In questo caso le perdite per unità di massa per una particella sferica di diametro D , sono espresse tramite la seguente relazione:

$$P_{Ass} = (\pi \mu D f H_0)^2 / 20 \rho \quad (4.12)$$

dove μ è la permeabilità magnetica, f la frequenza, σ la conducibilità elettrica e ρ la densità del materiale. In generale, oltre che all'aumentare dei parametri del campo le perdite sono tanto più alte quanto maggiore è la permeabilità magnetica e la conducibilità elettrica, e, per ogni materiale, quanto maggiori sono le sue dimensioni, come mostrato in [figura 4.8](#) dove è riportato l'andamento della SAR in funzione delle dimensioni di grani di Fe metallico. In particolare si deve osservare come per nanoparticelle a singolo dominio le perdite dovute alle correnti parassite sono talmente piccole da poter essere trascurate, mentre diventano il meccanismo di assorbimento dominante quando le particelle raggiungono la taglia micrometrica.

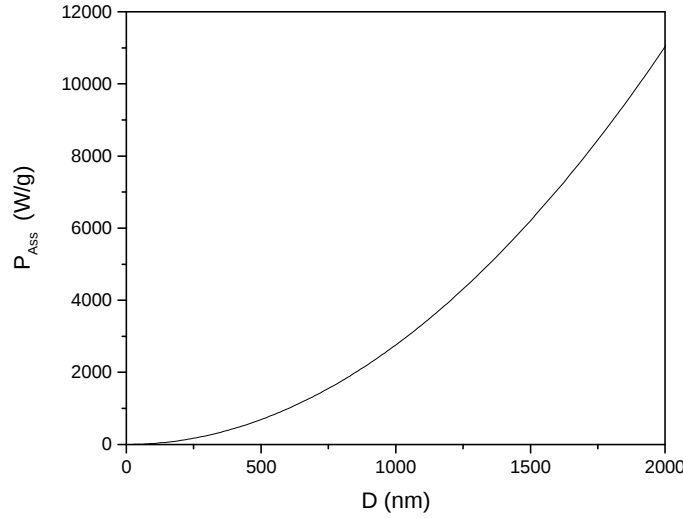


Figura 4.8. Dipendenza della potenza per unità di massa dalle dimensioni calcolata con l'Eq. 4.12 per grani di Fe ($T = 300$ K, $\mu = 6.28 \cdot 10^{-3}$ Vs/Am, $\rho = 7870$ kg/m³, $\sigma = 1.04 \cdot 10^7$ S/m, $f = 259$ kHz, $H_0 = 40$ kA/m).

Nel caso di un sistema polidisperso le perdite saranno date da[48]:

$$\langle P_{Ass} \rangle = (\pi m \mu f H_0)^2 \sigma / 20 \rho \langle d^2 \rangle \quad (4.13)$$

dove $\langle d^2 \rangle = d_0^2 \exp(2\sigma^2) \langle d \rangle^2$ è la media quadratica della distribuzione log-normale.

Le generazione di calore per induzione di correnti parassite può essere ottenuta anche applicando il campo ad un materiale non magnetico conduttore, come ad esempio il rame o l'alluminio, per i quali questo è l'unico meccanismo effettivo. Si deve inoltre osservare che per la legge di Lenz, la corrente indotta genera un campo magnetico opposto alla variazione del campo applicato che riduce l'intensità del campo all'interno del materiale. La densità di corrente, J , in un conduttore decade esponenzialmente con la distanza L dalla superficie (effetto pelle), riducendo quindi il volume che effettivamente contribuisce alla dissipazione di calore.[3]:

$$J = J_s \exp(-L/\delta) \quad (4.14a)$$

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho_e}{\pi \mu_r f}} \quad (4.14b)$$

dove J_s è la densità di corrente alla superficie, e δ è la "skin depth" ovvero la profondità di penetrazione del campo, ρ_e la resistività e $\mu_r = \mu/\mu_0$ la permeabilità magnetica relativa. L'effetto pelle è quindi tanto più rilevante quanto maggiore è la frequenza. Per la maggior parte dei conduttori δ è dell'ordine di 0.001 – 0.01 mm per cui quando si considerano grani di dimensioni sub-micrometrici l'effetto pelle può essere trascurato (per esempio per un acciaio dolce al silicio a 500 kHz $\delta = 3.5$ μ m)[3]. Questo effetto dovrà comunque essere tenuto in considerazione quando si vuole valutare le dimensioni di un determinato materiale che massimizzano il suo potere di dissipazione di calore.

4.3 Strategie per l'incremento dell'assorbimento specifico del catalizzatore

Tutte le espressioni per la SAR riportate nei paragrafi precedenti mostrano chiaramente come la SAR sia una funzione crescente sia della frequenza che dell'ampiezza del campo. Tuttavia la possibilità di incrementare questi due parametri è limitata dalle insorgenti difficoltà tecniche e dalla rapida crescita dei costi che la accompagnano, soprattutto quando si voglia mantenere il volume di reazione inalterato. Come vedremo più in dettaglio in seguito, è possibile ottenere un'efficienza ipertermica sufficiente per realizzare il riscaldamento locale desiderato utilizzando materiali comuni e valori di campo economicamente sostenibili (frequenza fino a 500 kHz e ampiezza di campo variabile tra 50 e 500 kA/m). Pertanto, in questo paragrafo, utilizzando i modelli descritti nella sezione precedente, analizzeremo la capacità di dissipare calore di una serie di materiali tradizionali con l'obiettivo di individuare delle linee guida che permettano di migliorarne l'efficienza ipertermica, anche nell'ottica di una possibile riduzione dell'intensità del campo. In particolare concentreremo l'attenzione su due classi di materiali magnetici tradizionali, i metalli dolci ad elevato momento magnetico (quali Co, Fe, Ni o loro leghe) e le ferriti con struttura a spinello. Come discusso in precedenza queste due classi di materiali possiedono le caratteristiche magnetiche (magnetizzazione di saturazione, anisotropia magnetica e temperatura di Curie) e di stabilità per l'applicazione nei processi presi in esame in questo rapporto.

Inizialmente consideriamo un sistema di nanoparticelle superparamagnetiche monodisperse in cui l'unico meccanismo attivo di dissipazione è la perdita per rilassamento. Come descritto nel paragrafo precedente, in questo caso la SAR dipende dalla M_s e dal suo tempo di rilassamento. In particolare la SAR aumenta linearmente con la magnetizzazione. Quindi il primo criterio per incrementare l'efficienza ipertermica è quello di utilizzare materiali con magnetizzazione di saturazione più alta possibile.

La dipendenza dal tempo di rilassamento è invece più complessa. Infatti la massima dissipazione si ha quando il tempo di inversione del momento magnetico è uguale a quello di oscillazione del campo, ovvero quando è soddisfatta la relazione $\omega = 2\pi\nu = 1/\tau_{\text{eff}}$. Nel caso di nanoparticelle bloccate, ovvero in condizioni quasi statiche (vd paragrafo 2.2) in cui l'inversione avviene esclusivamente tramite il meccanismo di Néel, τ è governato dalla densità di energia di anisotropia, K_a , e dal volume delle nanoparticelle. La dipendenza della SAR da K_a è mostrata in [figura 4.10](#) per nanoparticelle di diametro 10 nm.

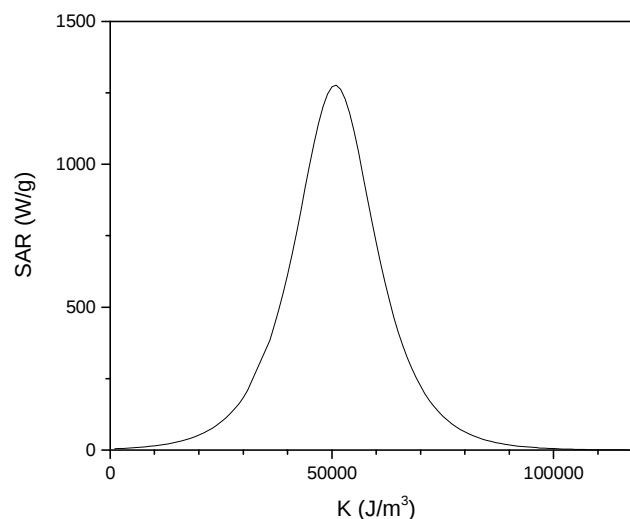


Figura 4.9 Evoluzione della SAR con la costante di anisotropia magnetica a 300 K per nanoparticelle di 10 nm assumendo che il solo meccanismo di Néel sia attivo.

La variazione di anisotropia magnetica ha principalmente come effetto quello di spostare il diametro medio a cui si ha la condizione di massimo assorbimento (maggiore l'anisotropia minori sono le dimensioni per cui $\omega = 1/\tau_{\text{eff}}$). L'uso di materiali magnetici ad alta anisotropia può quindi essere uno strumento utile quando si voglia diminuire le dimensioni delle nanoparticelle senza comprometterne la capacità di assorbimento.

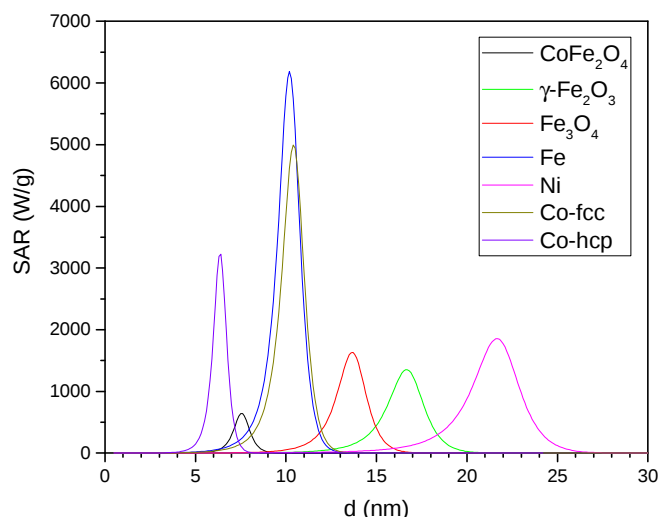


Figura 4.10 Dipendenza della SAR dalle dimensioni per insiemi monodispersi di nanoparticelle non interagenti tra loro per alcuni tra i materiali magnetici più comuni. Le curve sono state calcolate utilizzando i parametri riportati in Tabella 2.1, $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-9}$ s e un campo con $v = 259$ kA/m e $H_0 = 40$ kA/m.

In **Figura 4.10** sono riportate le curve di SAR in funzione del diametro per nanoparticelle monodisperse di alcuni materiali comuni. In accordo con quanto discusso sino ad ora i metalli ad elevato momento magnetico (Fe e Co sia *fcc* che *hcp*) sono quelli che manifestano la maggiore efficienza dissipativa, e quindi, considerando anche l'elevata T_C sono per l'intervallo di dimensioni considerato i materiali più promettenti per la catalisi di reazioni ad alta temperatura (*steam reforming* e *dry reforming*). Si noti anche come l'uso di un metallo a bassa anisotropia, come il Ni produce uno slargamento della curva aumentando di fatto, nel caso di un sistema polidisperso, il numero di nanoparticelle che partecipano attivamente al processo di rilascio di calore. D'altra parte le ferriti, anche in virtù della loro maggiore stabilità chimica, appaiono più adatte per catalizzare processi a bassa temperatura, quali ad esempio la deidratazione di alcol a olefine. In tutti i casi è evidente come, l'uso di catalizzatori di dimensioni ridotte richiede la preparazione di sistemi il più monodispersi possibile e con dimensioni medie molto prossime a quella ottimale.

Infine, esistono numerose strategie per incrementare l'efficienza ipertermica di questi materiali, tutte basate sull'aumento della magnetizzazione spontanea per modifica della composizione chimica, quali ad esempio l'uso di leghe Fe-Co o il drogaggio di ferriti miste (CoFe_2O_4 o MnFe_2O_4) con quantità variabili di ioni Zn^{2+} . Poiché queste sono state già trattate in dettaglio nei capitoli precedenti non saranno ulteriormente analizzate.

Un altro fattore da tenere in considerazione è l'effetto delle interazioni magnetiche tra nanoparticelle, che sono sempre presenti in un sistema reale. Queste possono essere sia di scambio, nel caso in cui le nanoparticelle siano in contatto l'una con l'altra, sia dipolari, come nel caso di nanoparticelle disperse in una matrice o ricoperte da un polimero o da un materiale magneticamente inerte. L'inclusione di questo fattore nell'espressione della SAR è un problema estremamente complesso poiché dipende da numerosi parametri e, essendo ancora oggi oggetto di studio, esula dagli obiettivi di questo rapporto. Tuttavia, se le interazioni non sono troppo forti, in prima approssimazione possono essere trattate come una perturbazione al processo di inversione della magnetizzazione il cui effetto globale è quello di aumentare la barriera e diminuire il fattore pre-esponenziale (**equazione 2.13**) portando ad un aumento del tempo di rilassamento del

sistema.[49] In Figura 4.11 sono confrontate le curve di SAR in funzione delle dimensioni per un sistema di nanoparticelle nel caso di assenza di interazioni (curva nera), di interazioni molto deboli (curva rossa) e di interazioni deboli (curva blu). Quest'ultime due curve sono state calcolate utilizzando valori di τ_0 e $K_a V$ riportati in letteratura per nanoparticelle di maghemite disperse in una matrice polimerica a concentrazione crescente. [49]

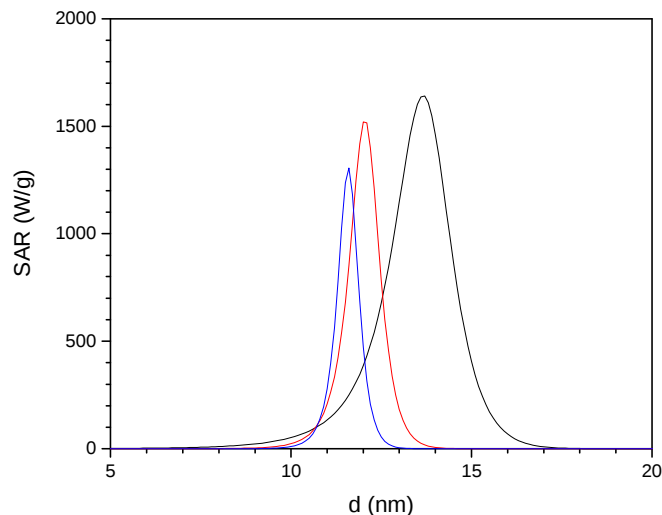


Figura 4.11. Dipendenza della SAR dal diametro per nanoparticelle di maghemite in assenza (curva nera) e in presenza di interazioni dipolari di intensità crescente (curva rossa interazioni molto deboli, curva blu interazioni deboli) calcolate utilizzando i dati riportati nel Rif. [49] ottenuti da misure di suscettività a.c. a frequenza variabile.

Il confronto tra le curve mostra chiaramente come la presenza di interazioni produce l'abbassamento del massimo, il suo spostamento verso dimensioni più piccole e il restringimento del picco. La previsione dell'effetto delle interazioni diventa ancora più complicata quando le particelle interagiscono tra loro fortemente. In questo caso infatti la dinamica di rilassamento di ciascuna nanoparticella non è più indipendente ed il sistema risponde collettivamente al campo magnetico oscillante. Sebbene questi dati forniscono informazioni solo a livello qualitativo, mostrano chiaramente come la capacità dissipativa di un determinato materiale possa drasticamente discostarsi da quella stimata per via teorica o misurata sperimentalmente, quando le interazioni tra particelle non sono più trascurabili. E 'inoltre interessante osservare come in letteratura si trovino dati molto contrastanti riguardo all'effetto delle interazioni dipolari sull'efficienza ipertermica: se la maggior parte di lavori concordano infatti sulla diminuzione di efficienza[50–52] con l'aumentare della forza delle interazioni, non sono pochi i lavori che riportano il comportamento opposto[53,54]. Una possibile causa di questa discrepanza potrebbe essere la formazione, in sistemi molto concentrati, di aggregati con geometrie particolari, tipo catene lineari.

Per quanto semplice, il modello qui utilizzato descrive abbastanza bene l'assorbimento specifico di sospensioni acquose di nanoparticelle, come mostrato in Figura 4.12 dove sono confrontati i dati sperimentali di SAR misurati per via calorimetrica su sospensioni acquose di nanoparticelle di maghemite ricoperte con molecole di ramnosio, con quelli stimati tramite l'Eq. 4.7. Come si vede l'accordo è molto soddisfacente per le nanoparticelle più piccole mentre, all'aumentare delle dimensioni, il maggior contributo delle interazioni dipolari tra particelle produce una deviazione significativa del dato stimato da quello misurato.[55]

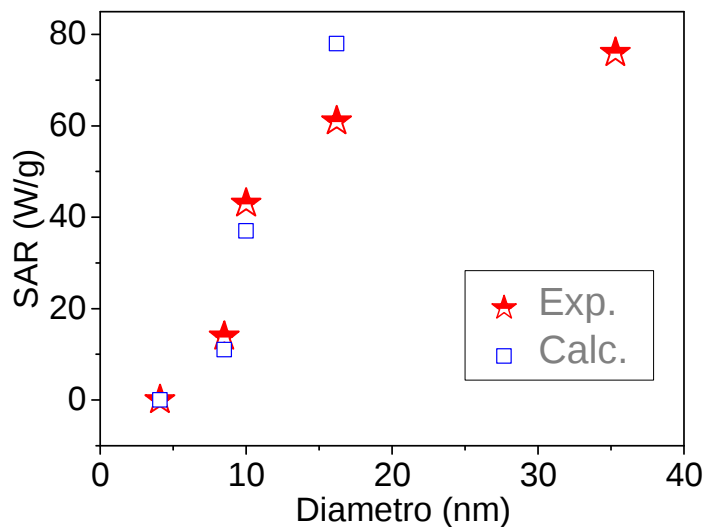


Figura 4.12 Confronto tra dati sperimentali e teorici, stimati con l'Eq. 4.7, per una serie di campioni di nanoparticelle di maghemite disperse in soluzione acquosa di dimensioni medie variabile. Per tutti i campioni le distribuzioni di dimensioni sono state prese uguali a quelle ottenute dall'analisi statistica di immagini di microscopia elettronica in trasmissione. Il campo utilizzato ha frequenza di 168 kHz e ampiezza 21 kA/m. [55]

L'unica maniera per aumentare le perdite per isteresi è aumentare l'area del ciclo, ovvero massimizzare il prodotto $B_r H_c$. Questo può essere realizzato in tre diversi modi: aumentando la magnetizzazione spontanea del materiale e di conseguenza B_r , aumentando il campo coercitivo H_c , ovvero l'anisotropia magnetica effettiva, oppure rendendo il ciclo più quadrato tramite l'orientazione dei grani (aumento di B_r).

Per quanto riguarda l'aumento della magnetizzazione spontanea valgono le considerazioni fatte in precedenza (paragrafi 3.3 e 3.4). Viceversa, per l'aumento di anisotropia possono essere seguite diverse strategie. La più semplice è indubbiamente il drogaggio con ioni ad elevata anisotropia quali ad esempio, Co^{2+} oppure ioni lantanidi. Ad esempio il drogaggio controllato della maghemite con quantità controllate di ioni divalenti di cobalto, $\text{Co}_x\text{Fe}_{(8/3-2x/3)}\text{O}_4$, porta ad un massimo di anisotropia per una concentrazione di Co^{2+} equivalente a $x = 0.6$ [56], con un conseguente aumento della SAR di più di 6 volte per nanoparticelle di diametro di ca. 9 nm [57]. Analogamente è stato osservato che H_c a temperatura ambiente di una ferrite di formula $\text{Co}_{2x}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Zn}_{0.5-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ può essere aumentata fino a 50 kA/m aggiustando opportunamente la composizione e le dimensioni dei grani. [58] Un'altra ferrite promettente per questo tipo di applicazione è la $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Questo materiale, che può essere ottenuto anche in grandi quantità tramite la tecnica sol-gel, è caratterizzato da un elevatissimo valore di campo coercitivo (superiore a 2T a temperatura ambiente) e una temperatura di ordine maggiore di 1000 °C, anche se la magnetizzazione di saturazione è relativamente bassa (poche decine di Am^2/kg). Un'altra possibile strada per aumentare l'anisotropia consiste nell'utilizzare leghe o intermetallici in cui Fe o Co sono mescolati con terre rare oppure con Pt o Pd. Le leghe FePt, FePd, CoPt e CoPd sono particolarmente interessanti perché, quando cristallizzate nella fase tetragonale $L1_0$, mostrano valori di anisotropia eccezionalmente elevati, buone magnetizzazioni di saturazione (tra 50 e 100 Am^2/kg a seconda della composizione e temperature di Curie (tra 750 e 1200 K) [3].

A titolo di esempio, in figura 4.13, è riportata la SAR dovuta alle perdite per isteresi calcolata usando il modello teorico precedentemente descritto ed i parametri riportati in letteratura per alcuni materiali comuni, quali ferriti (magnetite, maghemite e cobalto ferrite) e metalli (ferro, cobalto e nichel).

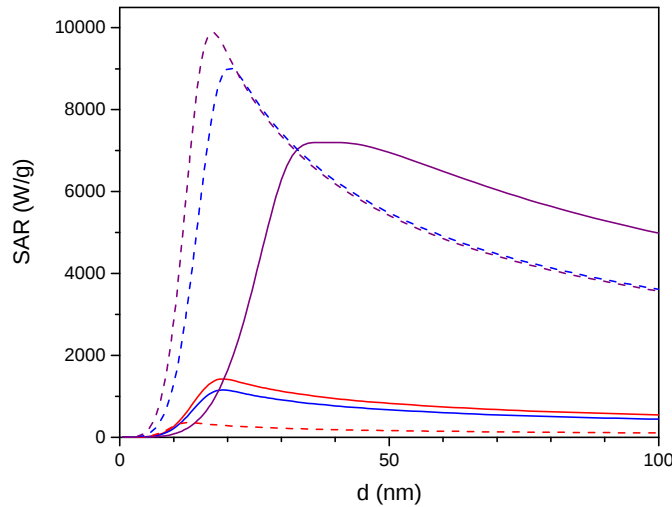


Figura 4.13 Variazione della SAR con il diametro per nanoparticelle di ferrite (curve continue: magnetite, rossa; maghemite, blu; cobalto ferrite, viola) e di metalli (curve tratteggiate: Fe, rosso; Co, blu; Ni, viola). Il campo $H_0 = 250$ kA/m è stato mantenuto costante per tutte le simulazioni ed è sempre maggiore del campo coercitivo. I parametri per le simulazioni sono stati ripresi dalla letteratura.

Tuttavia, bisogna tenere in conto che, come mostrato in [figura 4.7](#), un aumento di anisotropia aumenta l'efficienza ipertermica solo fintanto che il campo coercitivo resta inferiore al campo applicato, in modo tale da sfruttare effettivamente tutta l'area del ciclo. In generale, quindi, il materiale che rilascia calore più efficacemente tramite perdite per isteresi sarà quello con campo coercitivo leggermente inferiore all'ampiezza del campo applicato e densità di flusso rimanente più alta possibile. Anche in questo caso, quindi, l'ampiezza del campo è un parametro fondamentale per capire quale sia la dimensione ottimale per massimizzare la SAR. Dall'Eq. 4.3 sappiamo infatti che le perdite per rilassamento aumentano con il quadrato del campo applicato. Nel caso delle perdite per isteresi questa dipendenza è invece molto più complessa, ma comunque nel caso di piccole ampiezze di campo rispetto alla coercitività le perdite diventano molto piccole. Per cui è ragionevole assumere che, nel caso di H_0 piccolo, convenga massimizzare le perdite per rilassamento mentre nel caso di $H_0 > H_c$ conviene massimizzare le perdite per isteresi, le quali manifestano anche una dipendenza meno critica dalla distribuzione di dimensioni, rendendo quindi l'assorbimento di un sistema reale (polidisperso) più efficace. Questo è schematicamente mostrato in [figura 4.14](#) dove è mostrato il contributo dei due meccanismi alle perdite totali per un sistema ideale e monodisperso.

I

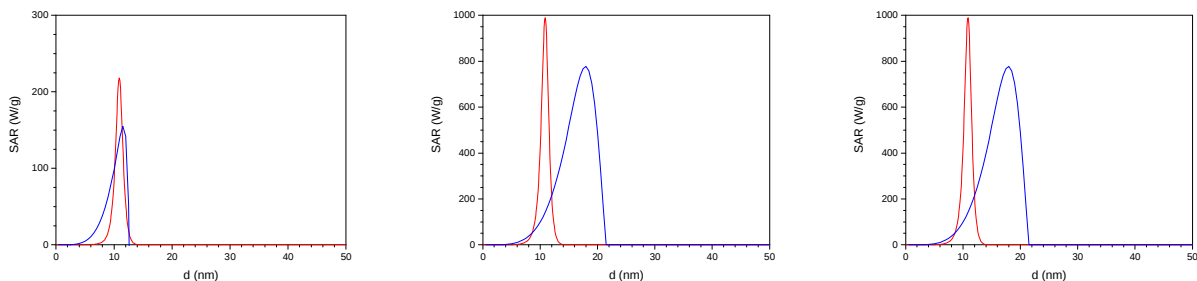


Figura 4.14 Contributo delle perdite di rilassamento e delle perdite di isteresi a diversi campi ($H_0 = 10$ kA/m, sinistra, 25 kA/m, centro e 40 kA/m, destra).

Altri due aspetti che possono essere sfruttati per aumentare l'efficienza ipertermica di un particolare materiale sono la forma delle particelle e l'orientazione dei grani. In generale, una deviazione dalla forma sferica introduce un termine addizionale nell'anisotropia magnetica, l'anisotropia di forma, il cui effetto è quello di aumentare la coercitività del materiale e quindi l'area del ciclo di isteresi[59]. Ad esempio l'elongazione con un *aspect ratio* fino a 1.4 di un materiale con $M_s = 80$ kA/m produce un'anisotropia di forma di 5.0 kJ/m³ che teoricamente corrisponde ad un incremento del campo coercitivo da 4.0 a 25 kA/m per la maghemite e da 7.2 a 33 kA/m per la magnetite.[47] D'altra parte, l'uso di *nanorods* o di nanoparticelle aciculari al posto di nanoparticelle sferiche, per aumentarne la stabilità rispetto al processo di demagnetizzazione termica è sfruttato ormai da alcuni decenni in diverse applicazioni tecnologiche.

Anche l'orientazione degli assi facili dei grani nanometrici lungo una direzione preferenziale porta ad un aumento dell'area complessiva del ciclo anche se in questo caso l'effetto si traduce in un aumento di B_r quando il campo esterno è applicato lungo l'asse di orientazione (in altre parole il ciclo diventa più quadrato). L'orientazione preferenziale può essere ottenuta in maniera relativamente semplice tramite inglobamento delle particelle in un supporto in presenza di un forte campo magnetico esterno.

Un approccio particolarmente promettente per aumentare la SAR di un materiale è quello di preparare nanostrutture *core-shell* in cui sono accoppiati su scala nanometrica un materiale con proprietà da magnete duro (elevata anisotropia magnetica) ed uno con proprietà magnetiche dolci (elevata M_s ma bassa anisotropia). L'accoppiamento di scambio tra le due fasi magnetiche ha l'effetto di "trasferire" l'anisotropia della fase dura su quella dolce, così che il materiale risultante, comunemente chiamato *spring magnet*, preserva l'alta anisotropia della fase dura e la magnetizzazione di quella dolce. Pertanto l'area del ciclo di isteresi può aumentare anche fortemente rispetto a quella delle due fasi isolate, portando a perdite per isteresi molto maggiori rispetto a quelle dei materiali tradizionali. Condizione necessaria per avere uno scambio efficace tra le due fasi è quella di disporre di un'interfaccia strutturalmente ordinata[60]. Questa può essere ottenuta per crescita epitassiale di una fase sull'altra, condizione che richiede la scelta di materiali con strutture correlate. Da questo punto di vista le ferriti con struttura a spinello sono una classe di materiali particolarmente interessanti. Infatti, come già discusso in precedenza, le loro proprietà magnetiche possono essere variate in un ampio spettro mantenendo la struttura pressoché inalterata (le variazioni del parametro reticolare sono comunque abbastanza piccole da garantire la formazione di interfaccia di elevata qualità). Ad esempio la CoFe_2O_4 e la $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$, pur avendo la stessa struttura e parametri reticolari molto simili hanno proprietà magnetiche molto diverse tra loro: la prima ha un'anisotropia molto elevata ($2 \cdot 10^6$ J/m³) e una magnetizzazione di soli 86 Am²/kg, mentre la seconda ha un'anisotropia di ca. 20 volte inferiore ma una magnetizzazione superiore a 150 Am²/kg. L'unico limite è rappresentato dalle basse temperature d'ordine che di fatto ne restringono l'utilizzo a processi industriali che richiedono basse temperature (non superiori a ca. 200 °C).

Un altro fattore da tenere in considerazione nella progettazione di sistemi *core-shell* con perdite elevate è che lo spessore di accoppiamento della fase *soft* con la fase dura, che dipende dal tipo di materiale considerato e dalla qualità dell'interfaccia, è, per i materiali più comuni, di pochi nanometri. Per tale motivo è preferibile costruire strutture in cui il nucleo è costituito dalla fase dura, ed è ricoperto da uno strato dello spessore di pochi nanometri di fase dolce. In tal modo infatti si massimizza sia la quantità di fase dolce totale effettivamente accoppiata magneticamente alla fase ad alta anisotropia, sia la magnetizzazione totale del sistema.

Un ottimo esempio della validità di questo approccio è fornito dal lavoro di Lee et al. [61] i quali partendo da nuclei magnetici di Fe_3O_4 , MnFe_2O_4 e CoFe_2O_4 di dimensioni nell'intervallo 6-18 nm e con SAR di poche centinaia di W/g, hanno preparato strutture *core-shell* ferrite@ferrite con valori di SAR eccezionalmente alti, come ad esempio 2280 W/g per nano-eterostrutture $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MnFe}_2\text{O}_4$, 1120 W/g per $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$, 3034 W/g per $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e 2795 W/g per $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ a 500 kHz e ampiezza 37.3 kA m⁻¹. Anche se ci si aspetta che le perdite dei campioni in polvere siano più basse di quelle qui riportate, che, essendo misurate su sospensioni diluite possono eventualmente aumentare la loro efficienza ipertermica grazie al rilassamento di Brown, questi valori di SAR sono i più alti riportati in letteratura per materiali magnetici nanostrutturati, rendendo questa classe di materiali estremamente promettente per l'applicazione nel campo della catalisi. Inoltre la possibilità di scegliere la combinazione più opportuna di materiali, permette,

in linea di principio, di migliorare anche le caratteristiche catalitiche del materiale stesso. L'unico limite di questo tipo di nano-eterostrutture è che il controllo della crescita per l'ottenimento di sistemi strutturalmente ordinati richiede l'uso di tecniche sofisticate che non sempre possono essere scalate alla produzione industriale.

Una possibile alternativa è rappresentata dai sistemi ferrite@metallo, che possono essere ottenuti facilmente anche in grande quantità per riduzione controllata con H_2 della superficie di una particella di ferrite (Fe_3O_4 o $CoFe_2O_4$)[62]. Questi sistemi sono caratterizzati da un elevato momento magnetico (140-150 Am^2/kg) e da temperature di Curie relativamente alte (nell'intervallo 800 e 1400 K, vedi [Tabella 2.1](#)). Inoltre, è stato verificato che per questo tipo di particelle non è necessario avere uno scambio molto forte per aumentare il campo coercitivo.[62] Questo tipo di materiale è pertanto estremamente promettente per essere utilizzato nella catalisi a induzione magnetica.

Tabella 4.1 Valori sperimentali di SAR ripresi da[63,64]

Materiale	d (nm)	SAR (W/g)	Campo
Fe_3O_4	4.2	45	110 kHz 10.9 kA/m
	5.8	30	
	7.9	28	
	9.8	28	
	11.8	150	
	14.0	201	
	16.5	249	
	20.0	309	
	22.5	322	
	15.2	702	210 kHz 30 kA/m
Fe_3O_4 rivestita con ramnosio	6.7	0	168 kHz 21 kA/m
	10.0	30	
	16.2	61	
	35.2	76	
	6-12	90	880 kHz 7.2 kA/m
Fe_3O_4 ricoperte con destrano	10-12	210	
Fe_3O_4 multidominio	150-200	45	
Fe_3O_4 magnetosomi	1650	35-45-	700 kHz 24.8 kA/m
$\gamma-Fe_2O_3$	5	524	500 kHz
	7	626	12.5 kA/m
	10.2	275	700 kHz
	16.5	1650	24.8 kA/m
$CoFe_2O_4$ in 95% acqua 5% glicerolo	9.7	420	700 kHz 24.8 kA/m
$CoFe_2O_4$ in 40% acqua 60% glicerolo	9.7	145	
$CoFe_2O_4$ in 0% acqua 100% glicerolo	9.7	90	
$Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$	15	432	500 kHz 3.7 kA/m
Co	6	720	410 kHz 10 kA/m

Alternativamente possono essere utilizzati sistemi *core-shell* inversi, metallo@ferrite, (es. $\text{CoFe}_2\text{@CoFe}_2\text{O}_4$) ottenibili per ossidazione controllata di un nucleo metallico, le cui proprietà magnetiche sono sostanzialmente analoghe a quelle delle nano-eterostrutture inverse.

Infine vogliono sottolineare che l'estrema variabilità dei dati riportati in letteratura (vedi Tabella 4.1) anche per sistemi simili, in primo luogo dovuta alla complessità della dipendenza della SAR dai numerosi parametri qui discussi, scaturisce in parte anche dalla mancanza di un protocollo standardizzato di valutazione di questa grandezza (adiabaticità o meno della misura, metodo di estrapolazione della SAR dalle cinetiche di riscaldamento, ecc...)

4 Considerazioni sull'efficienza del processo di induzione magnetica

Da quanto discusso fino ad ora si intuisce come la stima *a priori* della SAR di un determinato materiale da utilizzare nella catalisi magnetica sia di fatto un compito estremamente complesso. Questa infatti dipende da moltissimi parametri sia intrinseci, sia estrinseci (frequenza e ampiezza del campo, magnetizzazione di saturazione, anisotropia magnetica, conducibilità elettrica, forma, dimensione, distribuzione delle dimensioni, eventuale ricoprimento superficiale, interazioni tra particelle, possibilità di rotazione meccanica, per citare quelli più rilevanti) ed in molti casi, non sono ancora disponibili modelli teorici in grado di descrivere con precisione l'effetto di ciascuno di essi sull'assorbimento di potenza. Tenendo conto di questo contesto, i risultati qui ottenuti rappresentano una piattaforma con delle indicazioni generali per la scelta del materiale più idoneo per un determinato tipo di processo. Una volta stabiliti i requisiti base associati al processo chimico di interesse, ovvero la temperatura di esercizio, il mezzo di reazione, la quantità di materiale utilizzabile, la necessità di usare un catalizzatore supportato su una matrice inerte oppure sospeso, è possibile sulla base delle indicazioni qui riportate, individuare il materiale e le sue dimensioni che assicurano le migliori prestazioni in termini di efficienza.

Oltre a questo è possibile fare alcune considerazioni sull'efficienza del processo dal punto di vista energetico. Come abbiamo discusso in precedenza materiali magnetici tradizionali di dimensioni nanometriche possono raggiungere facilmente valori di SAR dell'ordine di 100 W/g utilizzando campi magnetici che possono essere realizzati con costi relativamente contenuti (campi di qualche centinaio di kHz e ampiezze fino a 50 kA/m). D'altra parte è stato anche osservato come modificando opportunamente le proprietà magnetiche del materiale sia possibile incrementare sensibilmente la SAR ottenendo valori anche dell'ordine di 1000 W/g. Da un punto di vista calorimetrico, in un sistema adiabatico, la SAR è correlata all'aumento della temperatura tramite la seguente espressione:

$$SAR = \frac{\sum_i m_i c_{pi} \Delta T}{m_{Me} \Delta t} \quad (4.15)$$

dove ΔT è l'aumento di temperatura nell'intervallo di tempo di applicazione del campo Δt , m_{Me} è la massa del materiale magnetico, m_i è la massa della *i*-esima specie presente nell'ambiente che si vuole riscaldare e C_{pi} il suo calore specifico. Usando questa semplice espressione e trascurando qualsiasi effetto di tipo dissipativo 10 mg di un materiale con SAR = 100 W/g raggiungerebbero la temperatura di 950°C, richiesta nel processo di *steam reforming* del metano, dopo soli 6 s di applicazione del campo, mentre nel caso di un materiale supportato su una matrice ceramica quale MgAl_2O_4 , ZrO_2 o MgO impregnato con le stesse nanoparticelle al 10% in peso, sarebbe sufficiente ca. un minuto. In [Figura 4.15](#) è riportata la variazione della temperatura in funzione del tempo per nanoparticelle con SAR di 100 W/g sia da sole sia disperse in alcuni supporti di possibile impiego nei processi industriali presi in considerazione in questo report (*steam reforming*, conversione di etanolo in etilene e trasformazione di biomasse) con diverse percentuali in peso.

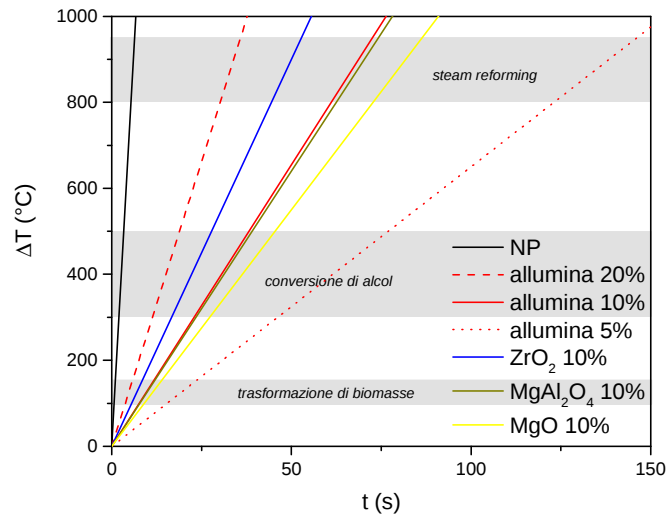


Figura 4.15 Incremento della temperatura in funzione del tempo di applicazione del campo magnetico alternato per un sistema di nanoparticelle con SAR = 100 W/g sia da sole, sia disperse in vari tipi di supporto a diverse concentrazioni (dati in legenda).

L'aumento di temperatura illustrato in [figura 4.15](#) si riferisce al caso ideale in cui non vi sia dissipazione di energia nell'ambiente circostante, ovvero che il sistema sia adiabatico. Nelle condizioni di lavoro in esame, invece, il sistema costituito da nanoparticelle individuale o disperse in una matrice è espressamente realizzato per entrare in contatto con il mezzo fluido in cui avviene la reazione, producendo pertanto uno scambio di calore la cui entità dipende in modo complesso dalla geometria delle superfici di contatto, dalle proprietà termiche e soprattutto dalla differenza di temperatura tra i due mezzi, ΔT . La perdita di calore cresce con l'aumentare della differenza di temperatura ma lo specifico *rate* di crescita dipende dal tipo di meccanismo coinvolto, passando da un *rate* lineare nel caso della conduzione (meccanismo preferenziale per bassi ΔT) ad un *rate* fortemente non lineare ($\sim T^4$) quando il calore è ceduto per irraggiamento (processo preferenziale per alti ΔT).

Un modello molto semplice ma efficace che descrive in modo fenomenologico la curva di temperatura $T(t)$ in condizioni non adiabatiche è il modello di Box-Lucas[64], che prevede che il valore di temperatura di saturazione (o di equilibrio), T_s , sia raggiunto tramite un *rate* di perdita α secondo la legge:

$$T - T_0 = T_s [1 - \exp(-\alpha t)] \quad (4.16)$$

dove T_0 è la temperatura iniziale del fluido

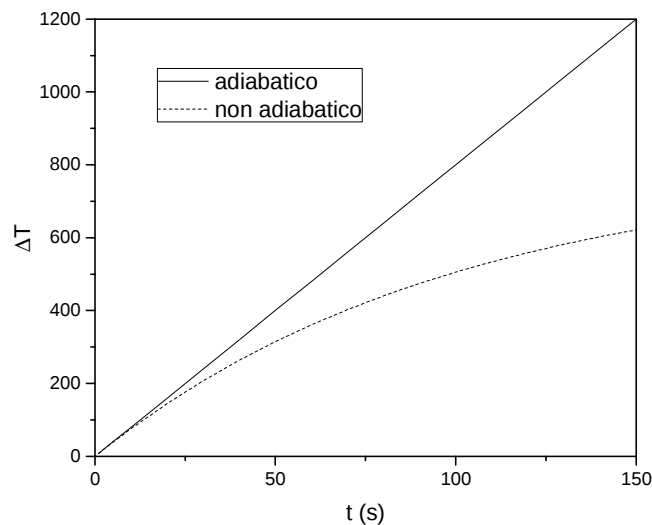


Figura 4.16 Schematizzazione della curva $T(t)$ nel caso adiabatico e non adiabatico con rate di perdite 0.01 s^{-1} e temperatura di equilibrio $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Questa legge prevede un andamento di $T(t)$ del tipo riportato in [figura 4.16](#) che coincide con la curva adiabatica che definisce la SAR, solo per $t > 0$. Derivando per $t > 0$ è pertanto possibile legare il valore della SAR delle nanoparticelle ai parametri T_s e α . In particolare il valore della temperatura di equilibrio è data da:

$$T_s = \frac{SAR \cdot m_e}{\alpha \sum_i m_i C_{pi}} \quad (4.17)$$

Come già detto, il *rate* di dissipazione α è difficilmente stimabile *a priori* senza conoscere la geometria e le caratteristiche del sistema scambiatore e le proprietà termiche specifiche del mezzo. In prima istanza infatti $\alpha = h A/C$ dove h è il coefficiente di scambio termico tra la parete e il fluido ed è espresso in $[\text{W}/\text{m}^2/\text{K}]$, A l'area interessata dallo scambio e C la capacità termica del fluido. A sua volta h può essere stimato grossolanamente come il rapporto tra la conducibilità termica del mezzo e lo spessore del "*boundary layer*" generato dal flusso sulla parete dello scambiatore. Tale spessore è inversamente proporzionale alla radice quadrata del numero di Reynolds, $Re = v/ul$, associato al flusso e quindi dipende dalla viscosità cinematica, v , dalla velocità, u , e dalla dimensione lineare, l , tutte caratteristiche del fluido e del suo moto.

Un'indicazione grossolana sulla rilevanza dell'effetto dissipativo può essere ottenuta considerando che per un litro di acqua che scambia calore con un metro quadrato di superficie di una matrice di allumina contenente il 20% in peso di nanoparticelle con $SAR = 100 \text{ W/g}$, α risulta approssimativamente 0.1 s^{-1} , da cui $T_s = 265 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Temperature T_s estremamente più elevate (circa due ordini di grandezza) possono essere ottenute nelle stesse condizioni con flussi a pressione di aria o metano, dato che il coefficiente di scambio h è 10 volte minore di quello dell'acqua e la massa di gas compresso a 10 bar contenuta nello stesso volume (1 dm^3) è circa 13/1000 (aria) e 7/1000 (metano) rispetto al caso precedente. Queste indicazioni suggeriscono quindi che la catalisi a induzione magnetica potrebbe essere utilizzata efficacemente nei processi considerati in questo report sfruttando i materiali tradizionali già disponibili in commercio.

Infine è interessante valutare l'efficienza dell'accoppiamento magnetico tra le particelle ed il campo alternato. In questo caso faremo riferimento all'induttore disponibile presso i laboratori di DCUF che eroga 3.1 kW di potenza elettrica per generare, in assenza di materiale magnetico, un campo di frequenza $259,000 \text{ Hz}$ e ampiezza $11,700 \text{ A/m}$, corrispondente ad una densità di energia pari a 172 J/m^3 . Piccole quantità di materiale magnetico contenute all'interno della spira in un volume di ca. 10^{-8} m^3 modificano solo in piccola parte la μ_r all'interno della bobina e l'efficienza del processo di conversione di energia per 100 mg di un

materiale con SAR di 100 W/g è di 0,2%. Aumentando la quantità di materiale magnetico, l'efficienza di conversione aumenta considerevolmente, fino a raggiungere il 90% quando tutto il volume considerato è riempito con le nanoparticelle magnetiche. Tuttavia, questo limite è raggiungibile soltanto quando il generatore è capace di adattare la potenza fornita alla bobina in modo tale da mantenere costanti corrente e frequenza iniziali (nella fattispecie il generatore dovrebbe essere in grado di fornire circa 65 kW). Si ricorda infatti che la SAR non è una grandezza intrinseca del materiale ma dipende in modo non lineare dai parametri del campo applicato. Se dunque l'aumento dell'impedenza di carico dovuto all'aumento dell'induttanza per la presenza del materiale magnetico ad alta permeabilità (come per esempio la magnetite che ha $\mu_r \sim 1000$) produce una diminuzione della corrente o della frequenza del campo a causa dei limiti del generatore, la potenza assorbita dal materiale non può più essere valutata in base al valore di SAR relativo ai parametri di campo iniziali. In [figura 4.17](#) è riportata schematicamente l'efficienza di conversione in funzione della quantità di materiale magnetico introdotto nel caso di un generatore ideale. Nel caso reale, in cui la potenza nominale del generatore è 6 kW, l'efficienza non può superare il 15% (linea rossa nel riquadro di [figura 4.17](#)) corrispondente all'assorbimento massimo di 9 g di materiale magnetico[65].

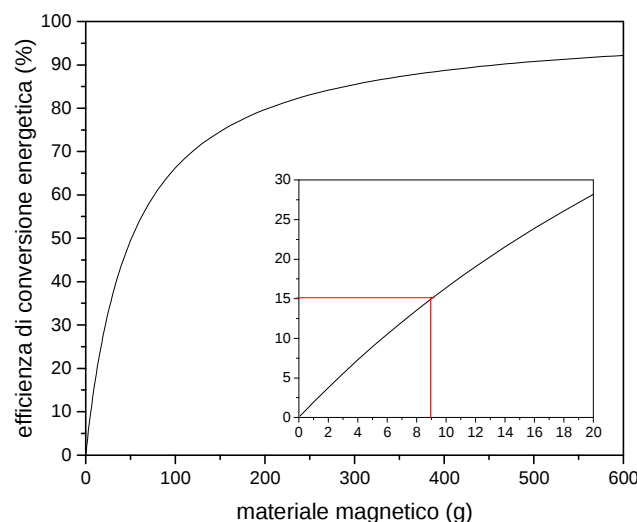


Figura 4.17. Efficienza di conversione in funzione della quantità di materiale magnetico. Nel riquadro è mostrato l'ingrandimento della regione corrispondente a piccole aggiunte di materiale; la linea rossa indica l'efficienza corrispondente alla potenza nominale massima del generatore.

5 Conclusioni

In riferimento ai processi riportati in [tabella 1.1](#), che prevedono per la maggior parte l'utilizzo di catalizzatori non magnetici ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) o con proprietà magnetiche relativamente deboli (Ni, NiCo, etc) soluzioni tecnologiche legate a dimeri nanostrutturati o materiali *core-shell* appaiono più versatili consentendo la progettazione di materiali con caratteristiche magnetiche e catalitiche adattabili a più processi. In particolare per le linee di interesse relative ai materiali magnetici come supporto di catalizzatori, sia esso passivo (separazione magnetica) o attivo (reattori magneticamente stabilizzati), l'attività del DCUF è stata focalizzata sull'ottimizzazione della magnetizzazione di saturazione. Elevati valori di M_s consentono, a parità di efficienza di processo, una riduzione del campo magnetico esterno sia nel caso della separazione magnetica sia nel caso dei reattori magneticamente stabilizzati. Specialmente nei casi in cui il campo magnetico viene prodotto da spire percorse da corrente (nel caso di reattori magneticamente stabilizzati o

di separazione magnetica in reattori che operano in condizioni dinamiche) la sua riduzione è direttamente collegata ad un risparmio energetico netto.

Per quanto riguarda l'uso di materiali magnetici nanostrutturati come mediatori di calore nell'ambito della catalisi chimica, l'obiettivo del DCUF è stato quello di valutare l'efficienza ipertermica necessaria per realizzare il riscaldamento locale desiderato utilizzando parametri di campo economicamente sostenibili (frequenze fino a 500 kHz e ampiezza di campo variabile tra 50 e 500 kA/m) e di elaborare delle indicazioni generali che rappresentano una base solida per la scelta del materiale più idoneo per un determinato tipo di processo. In particolare l'attenzione si è concentrata su due classi di materiali tradizionali, metalli dolci ad elevato momento magnetico (quali Co, Fe, Ni o loro leghe) e ferriti miste con struttura a spinello, due classi di materiali che possiedono le caratteristiche magnetiche e di stabilità per l'applicazione nei processi presi in esame in questo rapporto. L'efficienza ipertermica è stata valutata per i diversi composti al variare delle dimensioni, tenendo conto dei possibili meccanismi di riscaldamento (perdite per rilassamento, per isteresi e per formazione di correnti parassite) e del loro diverso contributo al variare del diametro dei grani e dell'ampiezza del campo. Tale valutazione è stata fatta sia sulla base dei modelli teorici disponibili, sia utilizzando dati disponibili in letteratura. Inoltre è stato preso in considerazione l'effetto della distribuzione di dimensioni, che caratterizza tutti i sistemi reali, sulla capacità del sistema di rilasciare calore. Infine, poiché l'efficienza ipertermica dipende anche dalle proprietà magnetiche intrinseche, quali magnetizzazione di saturazione e anisotropia magnetica, sono state proposte alcune modifiche per incrementare questi due parametri. Ad esempio, nel caso delle ferriti, l'efficienza può essere incrementata aggiustando opportunamente il contenuto di ioni divalenti (Co^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+}) o ricorrendo all'uso di strutture *core/shell* ferrite@ferrite, quali ad esempio $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Le proprietà magnetiche dei materiali metallici possono essere invece migliorate ricorrendo al drogaggio con piccole quantità di terre rare, con Pd o con Pt, per aumentarne l'anisotropia oppure ricorrendo ad un ricoprimento con un ossido stabile come ad esempio nel sistema CoFe@cobalto ferrite.

In conclusione, una volta note le caratteristiche della sintesi chimica di interesse, quali mezzo di reazione, temperatura di esercizio, dimensioni del catalizzatore e supporto, è possibile sulla base delle indicazioni qui riportate, individuare il tipo materiale e le sue dimensioni che assicurano le migliori prestazioni in termini di efficienza ipertermica. Inoltre, i risultati qui riportati suggeriscono che la catalisi a induzione magnetica potrebbe essere utilizzata efficacemente nei processi considerati in questo rapporto, anche sfruttando i materiali tradizionali già disponibili in commercio. In particolare l'uso di particelle metalliche (Co e Ni) sembra essere idoneo per i processi ad alta temperatura come lo *steam reforming*, mentre, per processi che richiedono temperature di esercizio più basse, possono essere utilizzate anche le ferriti con struttura a spinello.

Infine, è stata valutata l'efficienza dell'accoppiamento magnetico tra le particelle ed il campo alternato, prendendo come riferimento la strumentazione disponibile presso i laboratori di DCUF. L'efficienza del processo di conversione di energia dipende dalla quantità di materiale magnetico introdotta nella bobina e, se per 100 mg di nanoparticelle con SAR di 100 W/g è solo dello 0,2%, in teoria può aumentare fino al 90% quando tutto il volume definito dalle bobine è riempito con il materiale magnetico. Tuttavia, questo limite è raggiungibile soltanto quando il generatore è capace di adattare la potenza fornita alla bobina in modo tale da mantenere costanti corrente e frequenza iniziali.

6 Riferimenti bibliografici

- [1] A.H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*, (New York, 1965).
- [2] S. Blundell, *Magnetism In condensed Matter*, (2003).
- [3] J.M.D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, (Cambridge university press, New York, 2010).
- [4] L. Suber, D. Peddis, *Approaches to Synthesis and Characterization of Spherical and Anisometric Metal Oxide Magnetic Nanomaterials*, in: *Nanomater. Life Sci.*, (2009).
- [5] D. Peddis, *Magnetic Properties of Spinel Ferrite Nanoparticles : Influence of the Magnetic Structure*, in: *Magn. Nanoparticle Assem.*, edited by K.N. Trohidou (Pan Stanford Publishing, 2014), pp. 978–981.
- [6] B.D. Cullity, C.D. Graham, *Introduction to magnetic materials*, 2nd ed., (John Wiley & Sons, New Jersey, 2009).
- [7] S. Bedanta, O. Petravic, W. Kleemann, *Supermagnetism*, in: *Handb. Magn. Mater.*, edited by K.F.H. Buschow (Elsevier, 2014), pp. 1–83.
- [8] L. Suber, D. Peddis, *Approaches to Synthesis and Characterization of Spherical and Anisometric Metal Oxide Magnetic Nanomaterials*, in: *Nanomater. Life Sci.*, edited by C.S.S.R. Kumar Wiley, (Wiley, 2010), Chap. 12 , p. 431475.
- [9] M. Solzi, *Magnetic Anisotropy in Nanostructured Materials*, in: *Foundamental Prop. Nanostructured Mater.*, edited by G.S. D. Fiorani World Scie, (Rimini, 1993), pp. 212–235.
- [10] S. Bedanta, W. Kleemann, *Supermagnetism*, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42**, 13001 (2009).
- [11] S. Morup, M.F. Hansen, C. Frandsen, *Magnetic Nanoparticle*, in: *Compr. Nanosci. Technol.*, edited by D.L. Andrews, G.D. Scholes, G.P. Wiederrecht (Elsevier, New York, 2011), pp. 437–491.
- [12] B.D. Cullity, C.D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, (2009).
- [13] Q.A. Pankhurst, J. Connelly, S.K. Jones, J. Dobsonb, *Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine*, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **36**, R167 (2003).
- [14] L.M. Rossi, N.J.S. Costa, F.P. Silva, R. Wojcieszak, *Magnetic nanomaterials in catalysis: advanced catalysts for magnetic separation and beyond*, *Green Chem.* **16**, 2906 (2014).
- [15] C.T. Yavuz, A. Prakash, J.T. Mayo, V.L. Colvin, *Magnetic separations: From steel plants to biotechnology*, *Chem. Eng. Sci.* **64**, 2510 (2009).
- [16] C. Hoffmann, M. Franzreb, W.H. Höll, *A novel high-gradient magnetic separator (HGMS) design for biotech applications*, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **12**, 963 (2002).
- [17] J.S. Yoo, *Metal recovery and rejuvenation of metal-loaded spent catalysts*, *Catal. Today.* **44**, 27 (1998).
- [18] B. ZONG, X. MENG, X. MU, X. Zhang, *Magnetically stabilized bed reactors*, *Chinese J. Catal.* **34**, 61 (2013).
- [19] B. Zong, *Amorphous Ni Alloy Hydrogenation Catalyst and Magnetically Stabilized Bed Reaction Technology*, *Catal. Surv. from Asia.* **11**, 87 (2007).
- [20] J.P. Chen, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, G.C. Hadjipanayis, E. Devlin, A. Kostikas, *Size-dependent magnetic properties of MnFe₂O₄ fine particles synthesized by coprecipitation*, *Phys. Rev. B.* **54**, 9288 (1996).
- [21] A. López-Ortega, M. Estrader, G. Salazar-Alvarez, A.G. Roca, J. Nogués, *Applications of exchange coupled bi-magnetic hard/soft and soft/hard magnetic core/shell nanoparticles*, *Phys. Rep.* (2014).
- [22] A. Meffre, B. Mehdaoui, V. Connord, J. Carrey, P.F. Fazzini, S. Lachaize, et al., *Complex nano-objects displaying both magnetic and catalytic properties: A proof of concept for magnetically induced heterogeneous catalysis*, *Nano Lett.* **15**, 3241 (2015).
- [23] J.P. Chen, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, G.C. Hadjipanayis, *Magnetic Properties of nanophase cobalt particles synthesized micelles*, *J. App.* **76**, 6316 (1994).
- [24] A.R. West, *Solid State Chemistry and its applications*, (1984).
- [25] C. Liu, B. Zou, A.J. Rondinone, Z.J. Zhang, *Chemical Control of Superparamagnetic Properties of Magnesium and Cobalt Spinel Ferrite Nanoparticles through Atomic Level Magnetic Couplings*, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 6263 (2000).

- [26] G.A. Sawatzky, F. Van Der Woude, A.H. Morrish, *Mossbauer Study of Several Ferrimagnetic Spinel*, Phys. Rev. **187**, 747 (1969).
- [27] G.A. Sawatzky, F. Van Der Woude, A.H. Morrish, *Cation Distributions in Octahedral and Tetrahedral Sites of the Ferrimagnetic Spinel CoFe₂O₄*, J. Appl. Phys. **39**, 1204 (1968).
- [28] R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, E.J. McNiff, S. Foner, *Surface Spin Disorder in NiFe₂O₄ Nanoparticles*, Phys. Rev. Lett. **77**, 394 (1996).
- [29] W.J. Schuele, A.E. Berkowitz, *Magnetic Properties of Some Ferrite Micropowders*, J. Appl. Phys. **30**, 134S (1959).
- [30] D. Lin, A.C. Nunes, C.F. Majkrzak, A.E. Berkowitz, *Polarized neutron study of the magnetization density distribution within a CoFe₂O₄ colloidal particle II*, J. Magn. Magn. Mater. **145**, 343 (1995).
- [31] R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, *Atomic-scale magnetic modeling of oxide nanoparticles*, Phys. Rev. B. **59**, 6321 (1999).
- [32] V. Rusanov, V. Gushterov, S. Nikolov, A.X. Trautwein, V. Nikolov, V. Rusanov, et al., *Detailed Mössbauer study of the cation distribution in CoFe₂O₄ ferrites*, Hyperfine Interact. **191**, 67 (2009).
- [33] G. Concas, G. Spano, C. Cannas, a. Musinu, D. Peddis, G. Piccaluga, *Inversion degree and saturation magnetization of different nanocrystalline cobalt ferrites*, J. Magn. Magn. Mater. **321**, 1893 (2009).
- [34] C. Cannas, A. Musinu, G. Piccaluga, D. Fiorani, D. Peddis, H.K. Rasmussen, et al., *Magnetic properties of cobalt ferrite-silica nanocomposites prepared by a sol-gel autocombustion technique.*, J. Chem. Phys. **125**, 164714 (2006).
- [35] D. Peddis, M. V Mansilla, S. Mørup, C. Cannas, A. Musinu, G. Piccaluga, et al., *Spin-Canting and Magnetic Anisotropy in Ultrasmall CoFe₂O₄ Nanoparticles*, J. Phys. Chem. B. **112**, 8507 (2008).
- [36] D. Peddis, N. Yaacoub, M. Ferretti, A. Martinelli, G. Piccaluga, A. Musinu, et al., *Cationic distribution and spin canting in CoFe₂O₄ nanoparticles*, J. Phys. Condens. Matter. **23**, 426004 (2011).
- [37] M.P. Morales, C.J. Serna, F. Bodker, S. Morup, *Spin canting due to structural disorder in maghemite*, J. Phys. Condens. Matter. **9**, 5461 (1997).
- [38] G. Concas, G. Spano, C. Cannas, a. Musinu, D. Peddis, G. Piccaluga, *Inversion degree and saturation magnetization of different nanocrystalline cobalt ferrites*, J. Magn. Magn. Mater. **321**, 1893 (2009).
- [39] D. Peddis, C. Cannas, G. Piccaluga, E. Agostinelli, D. Fiorani, *Spin-glass-like freezing and enhanced magnetization in ultra-small CoFe₂O₄ nanoparticles*, Nanotechnology. **21**, 125705 (2010).
- [40] V. Mameli, A. Musinu, A. Ardu, G. Ennas, D. Peddis, D. Niznansky, et al., *Studying the effect of Zn-substitution on the magnetic and hyperthermic properties of cobalt ferrite nanoparticles*, Nanoscale. **8**, 10124 (2016).
- [41] P. Duquenne, A. Deltour, G. Lacoste, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, Can. J. Chem. Eng. **6**, 975 (1994).
- [42] P. Duquenne, A. Deltur, G. Lacoste, *Application of inductive heating to granular media: temperature distribution in a granular bed*, Int. J. Heat Mass Transf. **36**, 2473 (1993).
- [43] D. Lupu, A.R. Biriş, A. Jianu, C. Bunescu, E. Burkel, E. Indrea, et al., *Carbon nanostructures produced by CCVD with induction heating*, Carbon N. Y. **42**, 503 (2004).
- [44] J. Hartwig, S. Ceylan, L. Kupracz, L. Coutable, A. Kirschning, *Heating under high-frequency inductive conditions: Application to the continuous synthesis of the neurolepticum olanzapine (Zyprexa)*, Angew. Chemie - Int. Ed. **52**, 9813 (2013).
- [45] A. Kirschning, L. Kupracz, J. Hartwig, *New Synthetic Opportunities in Miniaturized Flow Reactors with Inductive Heating*, Chem. Lett. **41**, 562 (2012).
- [46] R.E.E. Rosensweig, *Heating magnetic fluid with alternating magnetic field*, J. Magn. Magn. Mater. **252**, 370 (2002).
- [47] R. Hergt, S. Dutz, M. Röder, *Effects of size distribution on hysteresis losses of magnetic nanoparticles for hyperthermia.*, J. Phys. Condens. Matter. **20**, 385214 (2008).
- [48] A. Skumiel, M. Kaczmarek-Klinowska, M. Timko, M. Molcan, M. Rajnak, *Evaluation of power heat losses in multidomain iron particles under the influence of AC magnetic field in RF range*, Int. J. Thermophys. **34**, 655 (2013).
- [49] J.L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, *Magnetic relaxation in fine particle systems*, in: Adv. Chem. Phys.,

edited by Wiley (New York, 1997).

- [50] M.H.A. Guedes, N. Sadeghiani, D.L.G. Peixoto, J.P. Coelho, L.S. Barbosa, R.B. Azevedo, et al., *Effects of AC magnetic field and carboxymethyldextran-coated magnetite nanoparticles on mice peritoneal cells*, J. Magn. Magn. Mater. **293**, 283 (2005).
- [51] L.C. Branquinho, M.S. Carrião, A.S. Costa, N. Zufelato, M.H. Sousa, R. Miotto, et al., *Effect of magnetic dipolar interactions on nanoparticle heating efficiency: implications for cancer hyperthermia.*, Sci. Rep. **3**, 2887 (2013).
- [52] A. Urtizbarea, E. Natividad, A. Arizaga, M. Castro, A. Mediano, *Specific Absorption Rates and Magnetic Properties of Ferrofluids with Interaction Effects at Low Concentrations*, J. Phys. Chem. C. **114**, 4916 (2010).
- [53] C.L. Dennis, A.J. Jackson, J.A. Borchers, P.J. Hoopes, R. Strawbridge, a R. Foreman, et al., *Nearly complete regression of tumors via collective behavior of magnetic nanoparticles in hyperthermia.*, Nanotechnology. **20**, 395103 (2009).
- [54] C. Martinez-Boubeta, K. Simeonidis, D. Serantes, I. Conde-Leboran, I. Kazakis, G. Stefanou, et al., *Adjustable hyperthermia response of self-assembled ferromagnetic Fe-MgO core-shell nanoparticles by tuning dipole-dipole interactions*, Adv. Funct. Mater. **22**, 3737 (2012).
- [55] L. Lartigue, C. Innocenti, T. Kalaivani, A. Awwad, M. del M. Sanchez Duque, Y. Guari, et al., *Water-Dispersible Sugar-Coated Iron Oxide Nanoparticles. An Evaluation of their Relaxometric and Magnetic Hyperthermia Properties*, J. Am. Chem. Soc. **133**, 10459 (2012).
- [56] E. Fantechi, G. Campo, D. Carta, A. Corrias, C. De Julian Fernández, D. Gatteschi, et al., *Exploring the Effect of Co Doping in Fine Magnetite Nanoparticles*, J. Phys. Chem. C. **116**, 8261 (2012).
- [57] E. Fantechi, C. Innocenti, M. Albino, E. Lottini, C. Sangregorio, *Influence of cobalt doping on the hyperthermic efficiency of magnetite nanoparticles*, J. Magn. Magn. Mater. (2014).
- [58] E. V. Rebrov, P. Gao, T.M.W.G.M. Verhoeven, J.C. Schouten, R. Kleismit, Z. Turgut, et al., *Structural and magnetic properties of sol-gel $\text{Co}_2\text{xNi}_{0.5-x}\text{Zn}_{0.5-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ thin films*, J. Magn. Magn. Mater. **323**, 723 (2011).
- [59] A.G. Kolhatkar, A.C. Jamison, D. Litvinov, R.C. Willson, T.R. Lee, *Tuning the magnetic properties of nanoparticles.*, (2013).
- [60] E. Lottini, A. López-Ortega, G. Bertoni, S. Turner, M. Meledina, G. Van Tendeloo, et al., *Strongly exchange coupled core/shell nanoparticles with high magnetic anisotropy a novel strategy towards RE-free permanent magnets - Submitted*, Submitt. to Chem. Mat. (2016).
- [61] J.-H. Lee, J.-T. Jang, J.-S. Choi, S.H. Moon, S.-H. Noh, J.-W. Kim, et al., *Exchange-coupled magnetic nanoparticles for efficient heat induction.*, Nat. Nanotechnol. **6**, 418 (2011).
- [62] A. Quesada, C. Granados-Miralles, A. López-Ortega, S. Erokhin, E. Lottini, J. Pedrosa, et al., *Energy Product Enhancement in Imperfectly Exchange-Coupled Nanocomposite Magnets*, Adv. Electron. Mater. n/a (2016).
- [63] A. Lascialfari, M. Filibian, C. Sangregorio, P. Carretta, *In vivo biomedical applications of magnetic resonance and magnetic materials*, Riv. Del Nuovo Cim. **36**, 211 (2013).
- [64] R.R. Wildeboer, P. Southern, Q.A. Pankhurst, *On the reliable measurement of specific absorption rates and intrinsic loss parameters in magnetic hyperthermia materials*, J. Phys. D. Appl. Phys. **47**, 495003 (2014).
- [65] M.M. Sadiq, H. Li, A.J. Hill, P. Falcaro, M.R. Hill, K. Suzuki, *Magnetic Induction Swing Adsorption: an energy efficient route to porous adsorbent regeneration*, Chem. Mater. **28**, 6219 (2016).
- [66] C.P. Bean, J.D. Livingston, *Superparamagnetism*, J. Appl. Phys. **30**, S120 (1959).
- [67] J.L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, *Advanced In Chemical Physics*, (1997).

7 Abbreviazioni ed acronimi

I : Intensità di corrente

H : campo magnetico

μ_0 : permeabilità magnetica del vuoto ($4\pi \times 10^{-7}$ H/m)

μ : permeabilità magnetica del mezzo

μ_r : permeabilità magnetica relativa del mezzo ($\mu_r = \mu/\mu_0$)

B : Induzione Magnetica

m : momento magnetico

L : momento magnetico orbitale

S : momento magnetico di spin

V : Volume

χ : suscettibilità magnetica

χ' : componente in fase della suscettività magnetica

χ'' : componente fuori fase della suscettività magnetica

h : costante di Planck ($= 6.625 \times 10^{-34}$ J *s)

$\hbar$ = costante di Planck ridotta (1.054×10^{-34} J *s)

k_B = costante di Boltzmann (1.38×10^{-23} J K⁻¹)

μ_B : Magnetone di Bohr

e : carica dell'elettrone

m_e : massa dell'elettrone

J_{sc} : integrale di scambio

M_s : Magnetizzazione di saturazione

M_r : Magnetizzazione Rimante

M_r/M_s : Magnetizzazione rimanente ridotta

K_a : costante di anisotropia magnetica

d_w : spessore delle pareti di dominio

d_c : diametro critico sotto il quale si osserva un organizzazione a monodominio magnetico[11].

d_0 : diametro superparamagnetico

A : Energia di Scambio

μ_p : momento magnetico di singola particelle

V_p : volume di singola particella

T_B : temperatura di bloccaggio superparamagnetico

τ : tempo di rilassamento superparamagnetico

τ_m : tempo di misura

F_m : Forza traslazionale che agisce su una particella

τ_N : tempo di Rilassamento di Néel

η : viscosità

V_H : volume idrodinamico

8 PROFILO SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO DCUF

Il gruppo di lavoro coordinato dal Prof. Andrea Caneschi (Dipartimento di chimica, Università di Firenze) è composto dal Dott. Claudio Sangregorio (Primo Ricercatore presso ICCOM-CNR), dal Dott. Gaspare Varvaro (Ricercatore presso ISM-CNR) e dal Dott. Davide Peddis (Ricercatore Presso ISM CNR e Senior Scientist presso Istituto Vinca, Università di Belgrado). Di seguito un breve CV di ciascun componente il gruppo di lavoro:

Andrea Caneschi

- Professore di Chimica Generale ed Inorganica al Dipartimento di Chimica “Ugo Schiff” dell’Università di Firenze.
- Direttore del Consorzio INSTM, Consorzio Interuniversitario Nazionale di Scienza e Tecnologia dei Materiali. Membro della direzione del European Institute of Molecular Magnetism, EIMM; del Comitato Direttivo del CRElio e del CRIST (Università di Firenze); Vice-direttore di eCamm. Presidente del comitato tecnico-scientifico del Polo Toscano delle Nanotecnologie e della società consortile GRINT (Gruppo Ricerca Innovazione Nanotecnologie Toscano).
- E’ stato membro del collegio docenti dei corsi di dottorato in Scienze Chimiche ed in Scienze e Tecnologia dei Materiali. Tutore di dottorandi di entrambi i curricula e supervisor delle attività di ricerca e specializzazione di oltre 50 tra post-docs, studenti Erasmus, dottorandi (di cui dei Marie Curie Training Site del V e VI FP della EC). E’ stato responsabile di oltre 40 contratti di Assegni di Ricerca e di post-doc italiani.
- Partecipante o responsabile in progetti nazionali PRIN, FISR, FIRB e C.N.R. Partecipante a progetti europei RTNs del IV FP “3MD”, V FP “Molnanomag” e VI FP “Quemolna”. Supervisor di 2 Marie Curie Training Site “MOLMAG” del V e VI FP, Operational Manager del Network of Excellence, VI FP, “MAGMANet”. Partecipante a progetti STREP, SSCP, IAPP, LSCP, VII FP e Unit Leader di NANOMAGMA, SSCP FP7. Ha ricevuto un finanziamento privato (1.5 ME) per costruire un sistema di recupero e liquefazione di Elio per 6 dipartimenti del Polo Scientifico di UNIFI.
- Interessi di ricerca: Chimica Inorganica – Ossidi inorganici allo stato solido - Interazioni Magnetiche - Spintronica – Nanomagnetismo – Radicali Organici – Materiali Magnetici Molecolari – Sistemi Magnetici basati su ioni delle Terre Rare – SAM – Molecole organizzate su superfici – Materiali nano strutturati
- Co-autore di oltre 360 articoli pubblicati sulle migliori riviste internazionali, tra questi alcuni classificati come Hot paper e VIP paper. La qualità del suo lavoro e l’interesse della comunità scientifica internazionale per le sue ricerche è testimoniato anche dal suo h-index di assoluta rilevanza internazionale (74) e dalle oltre 20000 citazioni ricevute.
- Ha presentato più di 270 comunicazioni a congressi nazionali ed internazionali.

Claudio Sangregorio

Claudio Sangregorio (orcid.org/0000-0002-2655-3901) ha ottenuto la Laurea in Chimica presso l’Università degli Studi di Firenze, (110/110 cum laude, Relatore P. Baglioni) e, nel 1998, ha conseguito il titolo di Dottore di Ricerca in Scienza e Tecnologia di Materiali presso lo stesso ateneo. Dopo una esperienza di post-dottorato presso l’Advanced Material Research Institute (USA) è rientrato in Italia dove attualmente svolge attività di ricerca come primo ricercatore presso l’Istituto di Chimica dei Composti Metallo-Organici del CNR.

L’attività scientifica di C.S. si è rivolta verso la sintesi e caratterizzazione delle proprietà strutturali e fisiche di sistemi magnetici nanostrutturati, sia di natura molecolare (magneti a singola molecola, catene magnetiche, tautomeri di valenza) sia ottenuti per crescita controllata di materiali tradizionali quali ossidi di metalli di transizione, metalli o loro leghe. C.S. è co-autore di più di 180 articoli pubblicati su qualificate riviste internazionali (h-index=44). Il suo lavoro è stato inoltre oggetto di comunicazioni sia orale sia poster in numerosi congressi internazionali (> 150). Ha partecipato, in alcuni casi in qualità di responsabile, a numerosi progetti nazionali (PRIN, FIRB, PRISMA, Fondazioni bancarie) ed internazionali (FP6, FP7 e H2020), alcuni tuttora in corso, grazie ai quali ha potuto sviluppare numerose collaborazioni con industrie italiane e straniere. Svolge attività di tutore di dottorandi di ricerca e di tesi di laurea e attività di supervisore di post-doc e assegnisti di ricerca. E’ membro della giunta direttiva di AIMagn, Associazione Italiana di Magnetismo e del CEME (Centro di Microscopia Elettronica) del CNR. Svolge regolarmente attività di valutatore per riviste internazionali e come esperto indipendente per progetti internazionali.

Gaspere Varvaro

Gaspere Varvaro (PhD in Scienza dei Materiali 2007, Università "La Sapienza" di Roma, Italia) lavora come ricercatore CNR dal 2010. E' membro del gruppo Materiali Magnetici Nanostrutturati (ISM - CNR) e responsabile del laboratorio di deposizione di film sottili dal 2015.

I suoi interessi spaziano dalla fabbricazione alla caratterizzazione delle proprietà magnetiche e di magnetotrasporto e la loro correlazione con le proprietà morfo-strutturali di materiali magnetici nanostrutturati quali fasi singole, compositi magnetici e sistemi ibridi multifunzionali (film sottili, multistrati, nanoparticelle) per studi fondamentali e applicazioni (immagazzinamento dell'informazione, energia, sensori, biomedicina). La sua attività di ricerca è testimoniata da circa 40 pubblicazioni su riviste ISI e atti di convegni, 2 capitoli di libro e più di 100 contributi a convegni e workshop nazionali e internazionali. E' co-editore di un libro intitolato "Ultra-High-Density Magnetic Recording: Storage Materials and Media Designs" (Pan Stanford Publishing, 2015). E' stato "visiting scientist" in diversi laboratori internazionali (Uni. Augsburg, CONICET, Uni. Delaware, Trinity College di Dublino e CNRS-Lab. Louis Neel) ed è stato coinvolto sia come membro del team o PI in molti progetti nazionali ed europei. Egli serve regolarmente come valutatore per riviste internazionali e come valutatore esperto indipendente per progetti internazionali ed è stato membro dei comitati organizzativi, di programma e scientifici di diverse conferenze. Inoltre, è stato coinvolto in attività di insegnamento e didattica per studenti delle scuole superiori, studenti di dottorato, post-laureati e professionisti della ricerca nel campo del magnetismo.

Davide Peddis

Davide Peddis si è laureato con lode in Chimica Fisica (2003) e ha conseguito il dottorato di ricerca in Chimica Fisica (2007) presso l'Università di Cagliari. Negli anni 2007-2009 ha lavorato come ricercatore post-dottorato presso ISM - CNR (tutor: Dr. D. Fiorani). Attualmente DP è ricercatore presso ISM-CNR (Roma) e Senior Scientist presso L'istituto Vinca, Università di Belgrado (Serbia). DP ha avuto importanti esperienze internazionali: è stato visiting professor presso l'Università di Le Mans (collaborazione Prof. JM Grenèche), "extended guest lecturer" presso l'Università di Uppsala (collaborazione con il Prof. P. Nordblad e Dr. R. Mathieu) e visiting scholar presso l'Università di Delaware (collaborazione con il Prof. G. Hadjipanayis). E' membro della Società Chimica Italiana (Divisione Chimica Fisica, Divisione Didattica) e della Società Europea di Fisica. DP agisce regolarmente come *referee* per varie riviste scientifiche internazionali (Journal of American Chemical Society, ACS Nano, Chemistry of Materials, Physical Review B, Journal of Physical Chemistry, Journal of Magnetism and Magnetic Materials) e come valutatore indipendente per progetti di ricerca internazionali. L'attività scientifica di DP è focalizzata sulla chimica fisica dei materiali magnetici nanostrutturati (nanoparticelle, film sottili) ed è stata presentata in più di 60 pubblicazioni (Google scholar Citazioni: 1100; h-index, 18), 4 capitoli di libri, e più di 100 comunicazioni, anche su invito (> 30 presentate personalmente) a convegni nazionali e internazionali. Infine DP è attualmente responsabile dell'Unità ISM-CNR nel progetto FETPROACT-01-2016 (n. 731976) dal titolo "MAGnetic nanoparticles based liquid Energy materials for Thermoelectric device Applications (MAGENTA) della durata di 4 anni e finanziato con circa 5 milioni di Euro di cui circa 720000 all'unità CNR.