

Silvia Gross  
ISTM-CNR, Dipartimento di Scienze Chimiche  
Università di Padova e INSTM UdR Padova  
silvia.gross@unipd.it

## MINIEMULSIONI COME NANOREATTORI PER LA CHIMICA INORGANICA

*Questo contributo fornisce una panoramica sul metodo delle miniemulsioni focalizzandosi sulle sue applicazioni in campo inorganico. Dopo la descrizione generale del metodo, ne verranno illustrate le potenzialità per la sintesi di ossidi e di nanocompositi inorganici.*

[...] Non conosco alcun ramo dell'odierna scienza che stimoli così tanti e così diversi ambiti di interesse come la chimica dei colloid.

Certo, anche la teoria atomica e la radioattività solleticano l'interesse di persone intellettualmente vivaci.

Ma queste sono Delikatessen per lo spirito, se confrontate con la chimica dei colloid, che per molti ambiti, sia teorici che pratici, è oggi indispensabile come l'amato pane.[...]

Wolfgang Ostwald, 1922

**T**ra gli approcci "verdi" alla sintesi di nanoparticelle (NP), recentemente recensiti da Dahl e da Schmid [1, 2], i metodi basati sulla chimica dello stato colloidale, quali ad esempio la miniemulsione (ME) [3, 4], stanno attirando un crescente interesse, non solo per le metodologie preparative relativamente semplici, per il basso consumo di energia e reagenti (le reazioni che portano alla formazione delle particelle avvengono in uno spazio confinato), ma principalmente per la loro eccezionale versatilità e per le

ampie e stimolanti potenzialità e prospettive sintetiche dischiuse dall'affascinante mondo dello stato colloidale [5].

Uno stato e, parafrasando Wolfgang Ostwald, una dimensione della materia a lungo "trascurati" [5e] che però, visti il ruolo fondamentale dei colloid, ad esempio nei sistemi biologici, la loro pervasività, la loro eccezionale versatilità, in termini sia sintetici che applicativi, è oggetto di un'intensa "rivisitazione" da parte dei chimici ed in particolare dei chimici inorganici.

Dedicato alla memoria di mio marito, Klaus Müller, professore ordinario di Chimica dell'Università di Trento, inaspettatamente mancato il 1° aprile 2011.

È in questo contesto che si collocano anche le miniemulsioni. Le ME, in alcuni casi chiamate “nanoemulsioni” [6], vengono definite come emulsioni stabili di particelle molto piccole (fase dispersa) in un altro liquido non miscibile (fase continua) [4, 7]. Le differenze, in termini di stabilità e di approcci sintetici, rispetto alle più note microemulsioni [8] sono state estesamente discusse in letteratura [4, 7, 9].

Nonostante le emulsioni siano sistemi noti da tempi immemorabili, l'innovazione e l'interesse sintetico correlati all'utilizzo di questi sistemi per fini sintetici sono associati all'uso delle micelle, che si formano nel processo, come nanoreattori per far avvenire le reazioni di interesse in modo parallelo ed in spazio confinato.

Questa peculiarità consente l'ottenimento di nanoparticelle di varia composizione ed in cui l'ingegnerizzazione superficiale (in termini di natura chimica e densità dei gruppi funzionali sulla superficie) viene ottenuta attraverso un'oculata scelta del tensioattivo utilizzato in fase sintetica.

L'estesa gamma di possibili tipologie di sintesi che possono essere condotte in ME è stata oggetto di alcune *review* di Landfester [4, 7]. Utilizzando questo approccio, ed un'attenta ottimizzazione dei differenti parametri sperimentali coinvolti, possono essere sintetizzate NP polimeriche, inorganiche, ibride, idrogel e core-shell, aventi una dimensione variabile tra 30-300 nm [3, 4, 7].

In ambito inorganico, le ME sono state impiegate per la sintesi di NP di ossidi singoli [10, 12, 23, 24], misti [11, 25], nanoparticelle metalliche [12], di solidi lamellari, quali fosfati/fosfonati di Zr e idrotalciti, [13], mentre gran parte delle loro applicazioni in ambito sintetico sono relative a dispersioni polimeriche e per incapsulare differenti sostanze in particelle polimeriche [4, 7, 14].

Questo contributo vuole fornire un'introduzione generale sul metodo delle ME, sui parametri sperimentali che condizionano la stabilità e la composizione delle sospensioni ottenute e sulle loro applicazioni sintetiche, in particolare nel settore della chimica inorganica.

## Il metodo delle miniemulsioni

Un sistema colloidale stabile di particelle (*droplets*) molto piccole (30-300 nm) disperse in una fase continua, ottenuto applicando elevate forze di taglio (*shear forces*), è chiamato, per motivi storici, “miniemulsione” [3]. Una ME è costituita da una fase finemente dispersa in una fase continua non miscibile con essa, in presenza di tensioattivo (ed eventuali altri additivi per migliorare la stabilità del sistema).

Le emulsioni si dicono dirette (olio in acqua, *o/w*) quando la fase dispersa è un idrocarburo (detto “olio”) e la fase disperdente è acqua, mentre nel caso contrario si parla di emulsioni inverse (acqua in olio, *w/o*). Le ME, grazie alle dimensioni molto ridotte delle particelle e a differenza delle emulsioni tradizionali, sono otticamente trasparenti. Per creare tale stato, le micelle devono essere stabilizzate sia rispetto alla degradazione della sospensione colloidale indotta da diffusione molecolare (conosciuta come maturazione di Ostwald, *Ostwald ripening*) sia rispetto alla coalescenza indotta da collisione [4, 5]. Nel 1962 è stato ipotizzato che emulsioni instabili (per sistemi liqui-

do/liquido) possano essere stabilizzate rispetto all'*Ostwald ripening* aggiungendo piccole quantità di un terzo componente (solitamente un agente ultraidrofobo nel caso di emulsioni olio-in-acqua), totalmente localizzato nella fase dispersa [15]. L'evoluzione di un'emulsione è determinata dalla competizione tra la pressione osmotica delle specie contenute nella micella e la pressione di Laplace all'interno delle micelle [16].

Come menzionato, oltre che per diffusione molecolare della fase dispersa, la destabilizzazione delle emulsioni può avvenire anche per processi di collisione e conseguente coalescenza. Questi eventi vengono solitamente evitati scegliendo accuratamente il tensioattivo, in modo che venga incrementata la stabilità delle micelle, grazie a repulsioni di natura elettrostatica e/o sterica.

La natura chimica nonché la quantità del tensioattivo influenzano criticamente la stabilità colloidale del sistema che si va formando.

Dal momento che la scelta di un opportuno tensioattivo è cruciale per la stabilità delle micelle, si è cercato di individuare una grandezza che permettesse di raggruppare i tensioattivi in classi, in base alle loro caratteristiche come agenti di superficie. Solitamente, quindi, i tensioattivi sono caratterizzati dal cosiddetto valore di equilibrio idrofilo-lipofilo (*hydrophilic-lipophilic balance, HLB*).

Il valore HLB è una grandezza semi-empirica usata per descrivere il carattere idrofilo o lipofilo di un tensioattivo e viene valutato in base alla sua struttura [17]. Il valore di HLB va da 0 a 40, dove 0 descrive una molecola completamente lipofila, 40 una completamente idrofila; in base al valore HLB, il tensioattivo è più indicato per creare emulsioni dirette o inverse.

Spesso, per stabilizzare ulteriormente il sistema, insieme al tensioattivo si aggiunge al sistema un co-tensioattivo. Questi si ripartisce tra fase dispersa e fase continua, diminuendo la tensione di interfaccia e favorendo un migliore impaccamento del tensioattivo [18].

Per quanto concerne la preparazione delle ME, l'emulsificazione meccanica inizia con un premiscelamento delle fasi fluide in presenza di tensioattivo ed eventuali additivi. Il meccanismo di emulsificazione consta di due passaggi: dapprima si verificano deformazione e rottura delle particelle, con aumento dell'area superficiale specifica, successivamente si ha la stabilizzazione da parte del tensioattivo delle nuove interfacce formate.

Solitamente l'energia trasferita utilizzando mezzi meccanici (ad esempio agitazione meccanica) non è sufficiente per ottenere particelle piccole e distribuite omogeneamente, in quanto la resistenza viscosa durante l'agitazione assorbe gran parte dell'energia, che viene convertita in calore. Per generare le elevate forze di taglio solitamente si usa l'ultrasonificazione, soprattutto per l'omogeneizzazione di quantità ridotte, mentre a livello industriale, per quantità elevate, si usano rotor dalle particolari geometrie o omogeneizzatori ad altra pressione.

Esistono vari possibili meccanismi di formazione e distruzione delle particelle sotto influenza di onde a densità longitudinale, ma il meccanismo generalmente riconosciuto come il più plausibile è quello della cavitazione [19].

Nei primi istanti della sonicazione il sistema è polidisperso, ma grazie ai continui processi di fusione e fissione, la polidispersione diminuisce nel tempo, fino a raggiungere uno stato pseudo-stazionario. Una volta raggiunto questo stadio, le dimensioni micellari non sono più funzione della quantità di forza meccanica applicata.

Il processo di omogeneizzazione può essere seguito con diversi metodi, ad esempio con misure di torbidità e di tensione superficiale. All'aumentare del tempo di sonicazione, le dimensioni micellari diminuiscono e quindi l'interfaccia totale olio/acqua aumenta.

Dal momento che una quantità costante di tensioattivo deve essere ridistribuita su un'interfaccia maggiore, sia la tensione interfacciale che la tensione superficiale all'interfaccia aria/dispersione colloidale aumentano.

Le evidenze sperimentali indicano che le micelle nelle ME raggiungono le minime dimensioni possibili, nelle condizioni sperimentali in cui vengono generate (quantità di tensioattivo, frazione volumetrica, temperatura...), ovvero sfruttano il tensioattivo nel modo più efficiente possibile. Le nanoparticelle risultanti sono in una condizione metastabile ed è per questo che sono definite "stabilizzate criticamente".

## Miniemulsioni inverse

Il concetto di stabilizzazione dell'emulsione non è ristretto alle sole ME dirette (ovvero fase organica dispersa in fase acquosa, o/w), ma si applica anche alle miniemulsioni inverse (fase acquosa dispersa in fase oleosa, w/o), dove la pressione osmotica è dovuta ad un agente lipofobo insolubile nella fase oleosa continua.

Composti ionici, sali semplici o zuccheri sono poco solubili in solventi

organici e possono quindi fungere da lipofobi in emulsioni w/o [4, 7]. Per disperdere composti polari in mezzi disperdenti non polari sono richiesti tensioattivi con basso valore di HLB.

Un altro fattore importante nel caso delle ME inverse è l'ingombro sterico, in quanto la stabilizzazione sterica è il meccanismo predominante nel caso delle ME inverse.

Nelle ME inverse le particelle sembrano raggiungere immediatamente dopo la sonicazione una situazione di reale pressione effettiva nulla, il che le rende molto stabili. Questo è dovuto ai meccanismi di stabilizzazione differenti, che rendono possibile un'equilibratura della pressione subito dopo l'ultrasonificazione. In particolare, l'elevata stabilità del sistema al termine della sonicazione è dovuta all'agente osmotico, e le dimensioni delle particelle dipendono direttamente dalla quantità di quest'ultimo [4, 7]. Le ME inverse, rispetto a quelle dirette, non sono quindi criticamente stabilizzate, ma sono sistemi effettivamente stabili.

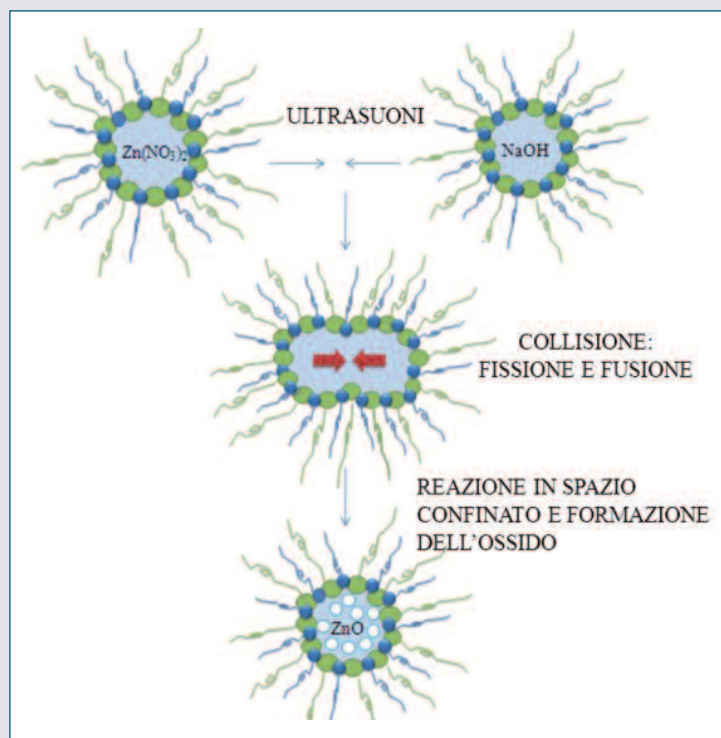
## Interesse sintetico delle miniemulsioni: il concetto di nanoreattore

Tenendo conto delle proprietà finora discusse di cui godono le ME, è facile capire perché esse riscuotano un notevole interesse nel campo della sintesi in spazio confinato. Una ME, infatti, può essere considerata come un sistema costituito da un numero molto elevato di reattori nanodimensionali, in cui far avvenire la reazione di interesse in maniera altamente parallela, con un buon controllo sulle dimensioni e polidispersione del prodotto finale [4, 7].

Le ME trovano ampio utilizzo nel campo della polimerizzazione, soprattutto per via radicalica. Le caratteristiche proprie delle ME fanno sì che si ottengano particelle di polimero con distribuzione di dimensione molto ridotta rispetto ad altri metodi. Lavorando in emulsioni o/w si emulsificano monomeri idrofobici, mentre lavorando in ME w/o si emulsificano monomeri idrofilici. La letteratura in questo ambito è piuttosto vasta [4, 7, 20]. Le ME sono anche indicate per la sintesi di altre tipologie di sistemi, quali materiali ibridi, ovvero composti inorganici o materiali insolubili in acqua incapsulati in una matrice organica polimerica. Il metodo generale di sintesi per questi sistemi consiste nel disperdere o sospendere il materiale da incapsulare in fase organica, alla quale vengono in seguito aggiunti il monomero, l'iniziatore, il tensioattivo e la fase acquosa. In seguito a miniemulsificazione si forma una micella al cui interno è disperso il materiale da incapsulare e il monomero; quest'ultimo viene successivamente polimerizzato, generando il materiale ibrido.

Questo processo di incapsulazione non è limitato a materiali solidi, in quanto anche liquidi insolubili nel guscio polimerico possono essere racchiusi a dare nanocapsule cave (*hollow spheres*).

Questi sistemi devono essere pensati in modo che il materiale incapsulato sia miscibile con il monomero, ma non con il polimero. Se il guscio esterno è parzialmente permeabile, si può pensare di utilizzare questi materiali ibridi per il rilascio controllato di farmaci o altre sostanze (*drug delivery*).



Tab. 1 - Sistemi inorganici sintetizzati con il metodo delle ME trovati in letteratura

Sistema	Composizione della miniemulsione	Rif.
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Soluzione: Fe(II)SO <sub>4</sub> , HCl, acqua Tensioattivo: TEGO EBE45 Fase continua: ISOPAR M Base: metossietilammina	12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sale: Fe(III)Cl <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O Tensioattivo: TEGO EBE45 Fase continua: cicloesano Base: Metossietilammina	12
ZnO	ME 1: soluzione acquosa di Zn <sup>2+</sup> , Triton X-100, n-pentanol, cicloesano ME 2: soluzione acquosa di NaOH, Triton X-100, n-pentanol, cicloesano	12
ZrO <sub>2</sub>	Sale: ZrOCl <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O Tensioattivo TEGO EBE45 Fase continua: ISOPAR M Base: Metossietilammina	12
SiO <sub>2</sub>	Sale: R <sub>n</sub> Si(OR') <sub>4-n</sub> Tensioattivo AOT Fase continua: 1-butanol Base: NaOH (pH=6)	23a,b
TiO <sub>2</sub>	Sale: TiCl <sub>4</sub> Tensioattivo AOT Fase continua: n-ottano Base: NaOH (pH=6)	24
Zr-TiO <sub>2</sub>	Sale: titanium glycolate (EGMT) and zirconium isopropoxide Tensioattivo AOT Fase continua: n-ottano Base: NaOH (pH=6)	25
Au/TiO <sub>2</sub>	Precursore: AuCl <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>7</sub> [Ti <sub>4</sub> (O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (Hcit) <sub>2</sub> (cit) <sub>2</sub> ]·12H <sub>2</sub> O Tensioattivo SDS Fase continua: Pentanol/eptano	26
Fosforo rosso (Y <sub>0,94</sub> Eu <sub>0,06</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Soluzione acquosa: Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O/Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O/acqua Soluzione organica: cicloesano/copolimero PB/E-PEO	11
Fosforo verde (La <sub>0,5</sub> Ce <sub>0,3</sub> Tb <sub>0,2</sub> )PO <sub>4</sub>	Soluzione acquosa: La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O/Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O/Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O/acqua/acido nitrico/acido fosforico Soluzione organica: cicloesano/copolimero PB/E-PEO	11
Fosforo blu (Ba <sub>0,90</sub> Eu <sub>0,1</sub> MgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> )	Soluzione acquosa: Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O/Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O/Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O/acqua Soluzione organica: cicloesano/copolimero PB/E-PEO	11
CdS	Precursore: Cd(Ac) <sub>2</sub> ed Na <sub>2</sub> S Tensioattivo SDS Fase continua: isottano/dodecilmercaptano	27

## Applicazione delle ME alla sintesi di materiali inorganici

Nel campo della sintesi inorganica, il metodo delle ME non è ancora così sviluppato come nei campi precedentemente descritti. In questo ambito si lavora con ME inverse [4, 7], ma va tenuto conto che, rispetto ai composti solitamente usati nell'ambito delle ME per polimerizzazione (principalmente monomeri), i precursori per le sintesi di particelle inorganiche presentano polarità, forza ionica, forze di coesione, tensioni maggiori, per cui è opportuno usare tensioattivi stericamente ingombranti, come ad esempio copolimeri anfifilici a blocchi [21]. Con le ME si possono sintetizzare sia nanoparticelle metalliche che di composti binari (ad esempio ossidi, solfuri). Solitamente come precursori si usano sali o metalli basso fondenti nel primo caso (nanoparticelle metalliche), mentre nel secondo caso (composti binari) si usano soluzioni di sali. Nel caso dei precursori basso fondenti, questi vengono fusi e successivamente miniemulsificati in solventi apolari, dopo aggiunta di tensioattivo e fase continua. All'abbassarsi della temperatura si ha la ricristallizzazione delle particelle all'interno dei nanoreattori.

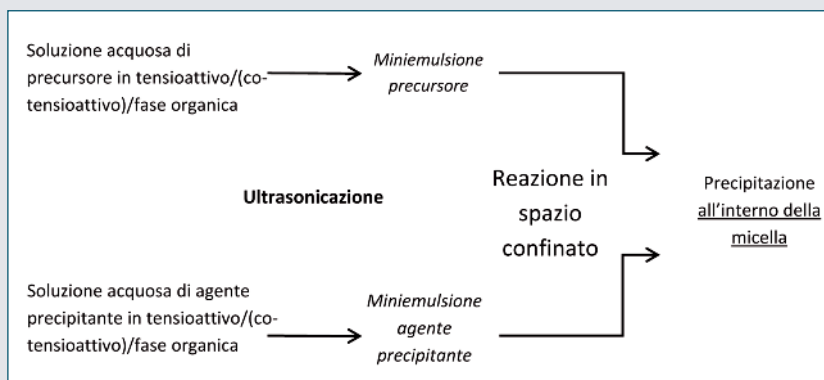
Nel caso in cui si vogliono ottenere composti come ossidi e solfuri, come è stato fatto in un nostro recente lavoro sullo ZnO [22], il prodotto finale può essere ottenuto ad esempio per precipitazione a partire da due ME contenenti i reagenti (il sale del metallo e la base come agente precipitante) in spazio confinato all'interno delle micelle. Come evidenziato da Landfester [4], il verificarsi di fenomeni di aggregazione nello spazio confinato della micella influenza anche la nucleazione e la crescita, e conseguentemente la struttura e la morfologia del materiale nanocristallino che si va formando.

Infatti, le proprietà fisiche dei liquidi in una goccia nanoscopica possono essere anche sostanzialmente differenti da quelli della fase massiva e la dinamica della cristallizzazione ed il processo di fusione sono di conseguenza influenzati. In particolare, sia nelle ME inverse che dirette, le temperature di cristallizzazione sono significativamente più basse rispetto alla fase massiva, poiché l'eteronucleazione è praticamente soppressa. Inoltre, nello spazio confinato della nanoparticella, la crescita avviene attraverso eventi di aggregazione selettivi e spazialmente controllati, che portano ad una crescita altamente orientata.

Un'oculata variazione dei parametri chimici coinvolti nel processo di ME consente quindi di ottenere un buon controllo sulle cinetiche di nucleazione e crescita dei cristalliti e, di conseguenza, di ottenere il controllo morfosintetico della specie che si va formando.

Come accennato, l'applicazione del metodo delle ME alla sintesi di sistemi inorganici è ancora relativamente limitata, seppure in letteratura siano stati trovati alcuni esempi, riassunti, con relativa referenza, nella Tab. 1.

Il metodo delle ME è stato recentemente applicato con successo alla sintesi di varie tipologie di sistemi inorganici, quali ossidi semplici, drogati con ioni di metalli di transizione o di terre rare, di nanocompositi: ZnO, ZnO:Cu, [22], ZnO:Ag, ZnO:Eu, [28], Au/TiO<sub>2</sub>, Pd/TiO<sub>2</sub> [26].



Schema 1 - Schema di sintesi generale di ossidi metallici

Nel caso dei sistemi di ossido di zinco puro e drogato, l'ossido è stato ottenuto da reazione di precipitazione in spazio confinato, come illustrato nello Schema 1, a partire da due ME, l'una contenente il sale del metallo, l'altra una base come agente precipitante.

Nel caso dei nanocompositi  $Au/TiO_2$  [26] è stato invece adottato un originale approccio basato sulla decomposizione fotochimicamente attivata di opportuni precursori *single-source* Au-Ti che, inglobati nella micella ed irradiati con radiazione UV, si decompongono in modo pulito nello spazio confinato del nanoreattore a dare il composto desiderato con dimensioni nanometriche. L'approccio sintetico utilizzato è illustrato nello Schema 2.

In tutti i casi studiati, si è verificata la formazione di composti cristallini (ZnO in forma wurtzite nei sistemi a base di ossido di zinco, oro nel caso nei nanocompositi su titania) già a temperatura ambiente, senza necessità di trattamento termico. I materiali ottenuti sono in tutti i casi risultati essere nanodimensionali (dimensione media dei cristalliti tra i 15-20 nm) e composizionalmente puri. Gli studi condotti, come ampiamente riportato nelle referenze citate, hanno coinvolto anche la valutazione della variazione di alcuni parametri sperimentali (natura e quantità del tensioattivo, tempi e potenza di sonicazione) sulla stabilità della ME e sui composti da essa ottenuti.

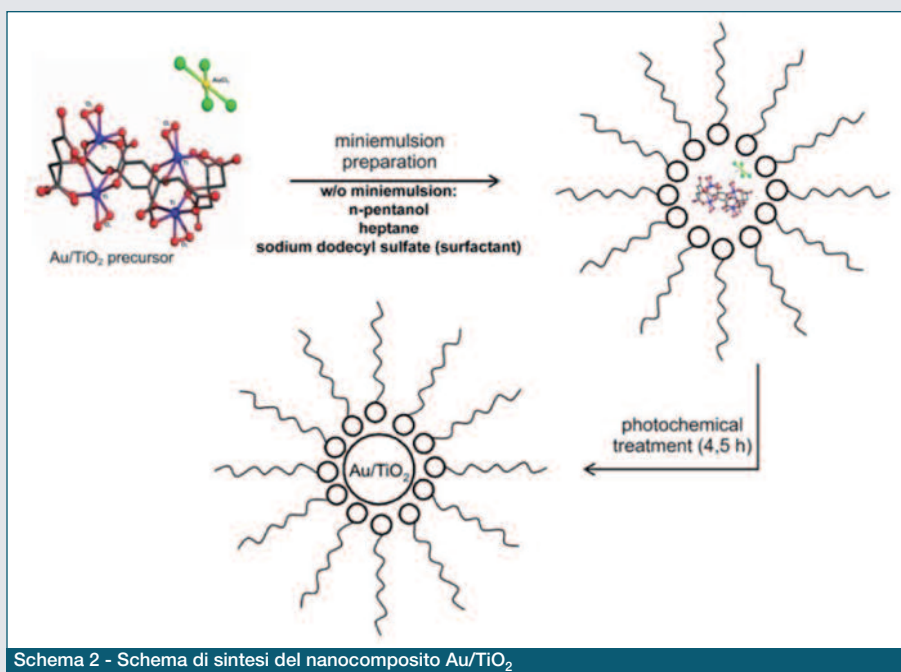
In conclusione, le miniemulsioni si prefigurano come un approccio sintetico estremamente versatile alla sintesi di composti inorganici: il concetto di nanoreattore ad esse associato dischiude interessanti prospettive per la sintesi di composti inorganici, quali ad esempio i già esplorati ossidi e, modificando opportunamente reagenti e condizioni sperimentali, anche di altri composti binari con interessanti applicazioni funzionali, quali ad esempio solfuri ed alogenuri. La variazione dei vari parametri coinvolti (natura delle fasi dispersa e continua, natura chimica e quantità di tensioattivo, eventuali co-tensioattivi, tempi e potenza dell'ultrasuonazione ecc.) consente, in linea di principio, di controllare i fenomeni di nucleazione e cristallizzazione delle particelle che si vanno formando.

La micella diventa un *locus* primario di reazione e tale compartmentalizzazione dischiude prospettive stimolanti per la formazione e la manipolazione di sistemi complessi in spazio confinato partendo anche da opportuni precursori molecolari, come tra l'altro già evidenziato [25].

Un ulteriore vantaggio del metodo è quello che, agendo sullo stato colloidale, e quindi su una sospensione stabile di particelle, è possibile l'accoppiamento con altri approcci sintetici, quali ad esempio l'utilizzo delle microonde. È noto che la sintesi inorganica assistita da microonde (300 MHz-30 GHz) produce una distribuzione delle dimensioni particolarmente stretta, dovuta all'assenza di gradienti termici nella miscela di

reazione [29]. Sebbene esistano pochi studi sull'argomento, le MW sono state già utilizzate in combinazione con le microemulsioni per la preparazione di particelle inorganiche di metalli, ossidi, solfuri, zeoliti, mentre nel più limitato campo delle ME, le microonde sono state impiegate principalmente per promuovere reazioni di polimerizzazione [30], evidenziando che la rapida velocità di raffreddamento, conseguenza dello spegnimento delle MW, può anche influenzare positivamente il decorso di reazione. Nel caso della sintesi assistita da MW di microemulsioni, si è verificato che un rapido riscaldamento induce nuove ed interessanti morfologie dei composti inorganici, con proprietà particolari [31].

**Ringraziamenti:** A conclusione di questo contributo vorrei ringraziare le persone che mi hanno aiutato/mi stanno aiutando ad affrontare l'affascinante mondo delle ME: in primo luogo il Dott. Paolo Dolcet, già laureando ed attualmente dottorando dell'Università di Padova, la laureanda Francesca Latini ed i laureandi triennali Gabriele Dal Ben, Alessia Amadio e Davide Erbogasto. Un sentito ringraziamento va anche al



Schema 2 - Schema di sintesi del nanocomposito  $Au/TiO_2$

Prof. Eugenio Tondello ed al mio gruppo di ricerca a Padova, nonché ai dottori Klaus Merz e Niels Alexander Heutz dell'Università di Bochum per la sintesi dei precursori single-source usati nella preparazione dei

nanocompositi metallo-titania. Infine vorrei ringraziare, per la gentilezza, la disponibilità e la collaborazione la Prof.ssa Katharina Landfester del Max-Planck Institut für Polymerforschung di Mainz (Germania).

## Bibliografia

- [1] J.A. Dahl, B.L.S. Maddux, J.E. Hutchinson, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2228.
- [2] G. Schmid, *Nanoparticles*, Wiley VCH, Weinheim, 2004.
- [3] Y.J. Chou, M.S. El-Aasser, J.W. Vanderhoff, *J. Dispers. Sci. Technol.*, 1980, **1**, 129.
- [4] a) K. Landfester, M. Antonietti, in *Colloids and Colloid Assemblies*, F. Caruso (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, 2004;  
b) K. Landfester, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2006, **36**, 231;  
c) K. Landfester, *Top. Curr. Chem.*, 2003, **227**, 75;  
d) K. Landfester, *Macromol. Symp.*, 2000, **150**, 171;  
e) K. Landfester, M. Antonietti, *Prog. Polym. Sci.*, 2002, **27**, 689;  
f) K. Landfester, C. Weiss, *Adv. Polym. Sci.*, 2010, **229**, 1;  
g) A. Musyanovych, K. Landfester, *Macromol. Eng.*, 2007, **2**, 1209.
- [5] a) D.H. Everett, *Basic principles of Colloid Science*, RSC Paperbacks, London, 1989; b) D.J. Shaw, *Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford, 1992; c) R.J. Hunter, *Foundation of Colloid Science*, Clarendon Press Oxford, 1989; d) R.J. Hunter, *Introduction to Modern Colloid Science*, Oxford Sci Publ., 1993; e) W. Ostwald, *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*, 1914.
- [6] C. Solans *et al.*, *Curr. Opinion Colloid Interf. Sci.*, 2005, **10**, 102.
- [7] a) K. Landfester, *Euro. Coatings J.*, 2005, **12**, 20, 24; b) K. Landfester, A. Musyanovych, V. Mailaender, *J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chemistry*, 2010, **48**, 493; c) K. Landfester, *Adv. Mater.* 2001, **13**, 765.
- [8] L.M. Prince, *Microemulsions*, Academic Press, London, 1977.
- [9] J. Eastoe, M.J. Hollamby, L. Hudson, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 2006, **128-130**, 5.
- [10] a) W. Que *et al.*, *Mater. Res. Bull.*, 2001, **36**, 889; b) R. Rossmannith *et al.*, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 5768.
- [11] A. Taden *et al.*, *Chem Mater.*, 2004, **16**, 5081.
- [12] M. Willert *et al.*, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 4681.
- [13] a) F. Bellezza, M. Cipiciani, U. Costantino, *Coll. Polym. Sci.*, 2006, **285**, 19; b) F. Bellezza *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, 2603; c) T. Posati, F. Bellezza *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, 2010, **10**, 2847.
- [14] a) K. Landfester *et al.*, *Macromol.*, 1999, **32**, 5222; b) K. Landfester *et al.*, *Macrom. Chem. Phys.*, 2000, **201**; c) K. Landfester, *Eur. Coatings J.*, 2005, **12**, 20.
- [15] A.J. Webster, M.E. Cates, *Langmuir*, 1998, **14**, 2068.
- [16] S.S. Davis *et al.*, *J. Colloid Interf. Scie.*, 1981, **80**, 508.
- [17] J.W. Goodwin, *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers - An Introduction*, 2004, 1<sup>st</sup> Ed., John Wiley & Sons, New York.
- [18] a) G. Palazzo *et al.*, *PCCP*, 2004, **6**, 1423; b) G. Palazzo *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 1924.
- [19] W. Lauterborn, *Ultrasonics Sonochemistry*, 1997, **4**, 65.
- [20] a) F. Tronc *et al.*, *J. Polym. Sci. A*, 2004, **42**, 1999; b) C. Graillat, A. Guyot, *Macromolecules*, 2003, **36**, 6371; c) H. Huang *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, **68**, 2029.
- [21] S. Förster, M. Antonietti, *Adv. Mater.*, 1998, **10**, 195.
- [22] S. Gross *et al.*, inviato a *J. Mater Chem.*
- [23] a) W. Tan *et al.*, *Inc. Med. Res. Rev.*, 2004, **24**, 621; b) R. Schiller *et al.*, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 5088.
- [24] C. Saiwan *et al.*, *J. Chem. Eng. Japan*, 2004, **37**, 279.
- [25] R. Schiller *et al.*, *Nanotechnology*, 2010, **21**, 405603/1.
- [26] P. Dolcet *et al.*, inviato
- [27] W. Lu, M. Chen, L. Wu *J. Coll. Interf. Scie.* 2008, **324**, 220.
- [28] F. Latini, S. Gross, in preparazione.
- [29] a) C. Leonelli, W. Lojkowski, *Chem. Today*, 2007, **25**, 34; b) C. Leonelli, Special Issue of Chemistry Today: Focus on Microwave Microreactors, 2008.
- [30] a) C. Holtze, K. Tauer, *Macrom. Rapid Comm.*, 2007, **28**, 428; b) C. Holtze, M. Antonietti, K. Tauer, *Macromolecules*, 2006, **39**, 5720.
- [31] V. Abdelsayed *et al.*, *ACS Symp. Series*, 2008, **996**, 225.

# ABSTRACT

## **Miniemulsions as Nanoreactors for the Synthesis of Inorganic Compounds**

*This papers deals with the miniemulsion method with particular emphasis to its application in the field of inorganic chemistry. By exploiting the concept of nanoreactor, several reactions can be performed in the confined space of the micelle, yielding crystalline and compositionally pure inorganic compounds already at room temperature.*