

# Valutazione delle proprietà di film di $\text{TiO}_2$ su titanio

Il film di biossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ) che può spontaneamente crearsi alla superficie del titanio ha uno spessore dell'ordine dei nanometri e, in fase cristallina (anatasio e rutilo), manifesta proprietà fotocatalitiche [1].

Le applicazioni più interessanti del  $\text{TiO}_2$  riguardano la risoluzione di alcuni problemi attuali sia in soluzione, sia in aria. La fotocatalisi in soluzione acquosa risulta interessante nel campo della depurazione: è stata proposta per la mineralizzazione degli inquinanti, soprattutto organici, presenti nelle acque di scarico e per l'ottenimento di acqua potabile [1]. L'altro campo di interesse riguarda la scissione dell'acqua per ottenere idrogeno [2].

In sistemi con elettroliti acquosi, il  $\text{TiO}_2$  è molto stabile; la sua eccitazione può guidare un processo di ossidoriduzione nella regione interfacciale tra fluido e semiconduttore poiché la coppia elettrone-buca ( $h^+/e^-$ ) che si crea è energeticamente ricca e può attivare reazioni chimiche [3]. All'interfaccia semiconduttore elettrolita si ha la formazione di un campo elettrico per il quale, nei semiconduttori di tipo n, le bande elettroniche sono solitamente piegate verso l'alto favorendo la separazione delle coppie  $e^-/h^+$  generate. Esse inoltre si separano efficientemente se vi sono centri di bloccaggio con una velocità di intrappolamento maggiore rispetto a quella di ricombinazione  $e^-/h^+$  [4]. Se l'acqua è utilizzata come solvente, favorisce la fotodegradazione dei substrati organici perché si formano in superficie i radicali ossidrilici che hanno alto potere ossidante.

Il  $\text{TiO}_2$  ha molte delle caratteristiche ideali di un semiconduttore adatto per la fotocatalisi: inerzia biologica, facilità di produzione, non pericolosità, ma non assorbe la luce visibile. Per essere attivato richiede una radiazione incidente di lunghezza d'onda pari a 384 nm per l'anatasio e a 411 nm per il rutilo [1].

Nel presente lavoro sono state indagate le proprietà di film sottili in soluzione acquosa poiché presentano dei vantaggi di gestione per applicazioni industriali rispetto alle abituali polveri [8]. Il lavoro ha riguardato la caratterizzazione di tre diverse tipologie di film di  $\text{TiO}_2$  ottenute su un substrato di titanio tramite altrettante differenti tecniche sperimentali di preparazione: anodizzazione semplice (S), anodic spark deposition (Asd) e Heat treated Naotube (NT-HT).

I test di laboratorio effettuati comprendono:

**Il presente lavoro riporta i risultati dei test di laboratorio riguardanti la caratterizzazione delle proprietà fotocatalitiche di film di biossido di titanio ottenuti su substrati di titanio tramite tre differenti tecniche di anodizzazione: S (anodizzazione semplice), Asd (anodic spark deposition) e NT-HT (Heat treated Naotube). I test di laboratorio comprendono: indagini al microscopio elettronico a scansione (Sem), analisi ai raggi X (Xrd), voltammetrie cicliche e degradazione dell'acido stearico sotto irradiazione UV. In particolare, le prove voltammetriche con la conseguente misura delle fotocorrenti si sono rivelate un utile mezzo di discriminazione del comportamento fotocatalitico in soluzione dei materiali trattati.**

indagini al microscopio elettronico a scansione (Sem), analisi ai raggi X (Xrd), voltammetrie cicliche e degradazione dell'acido stearico sotto irradiazione UV. Le prove voltammetriche, con la conseguente misura delle fotocorrenti sviluppate, si sono rivelate un utile mezzo di discriminazione del comportamento fotocatalitico in soluzione dei materiali.

## PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

Tutti i provini sono dischi spessi 0,5 mm e di diametro 1,2 e 1,5 cm, ricavati da lastre di titanio grado 2. I campioni sono suddivisi in tre serie:

- Serie S: Campioni ottenuti in soluzioni contenenti  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M imponendo densità di corrente di 40, 120 e 140  $\text{mA}/\text{cm}^2$  e raggiungendo potenziali massimi di 80, 90, 120 e 140 V [11]. I campioni testati sono: S 0,5-80-40, S 0,5-90-40, S 0,5-120-108 e S 0,5-140-108. (Figura 1).

- Serie Asd: Campioni preparati in varie soluzioni elettrolitiche imponendo densità di corrente comprese tra i 25 ed gli 80  $\text{mA}/\text{m}^2$ , mentre i voltaggi finali sono compresi tra i 180 ed i 350 V. In alcuni casi ha fatto seguito un trattamento termico come descritto per la serie Nanotubi. I campioni testati sono classificati in base alla soluzione elettrolitica in cui sono stati ottenuti: Asd  $\text{H}_2\text{PO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  [12], Asd  $\text{H}_2\text{PO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$  [12], Asd glicerofosfato+Ca acetato [15], Asd Edta 1 [16] e Asd Edta 2 [16]. (Figura 2)

- Serie Nanotubi: Campioni ottenuti tramite anodizzazioni a voltaggi inferiori ai 20 V, impo-

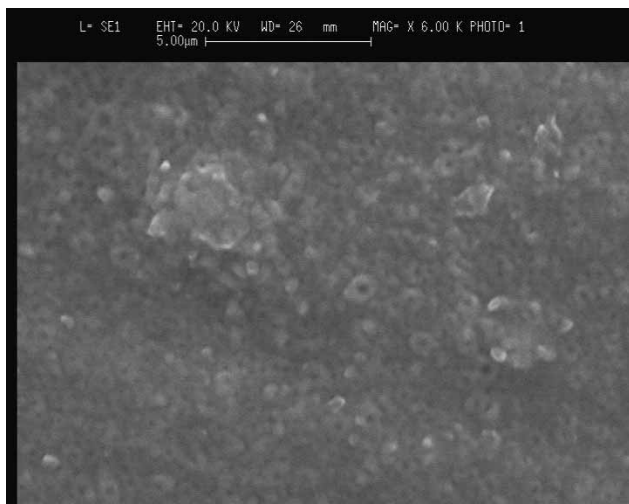


Figura 1 -  $\text{TiO}_2$  ottenuto con anodizzazione semplice.

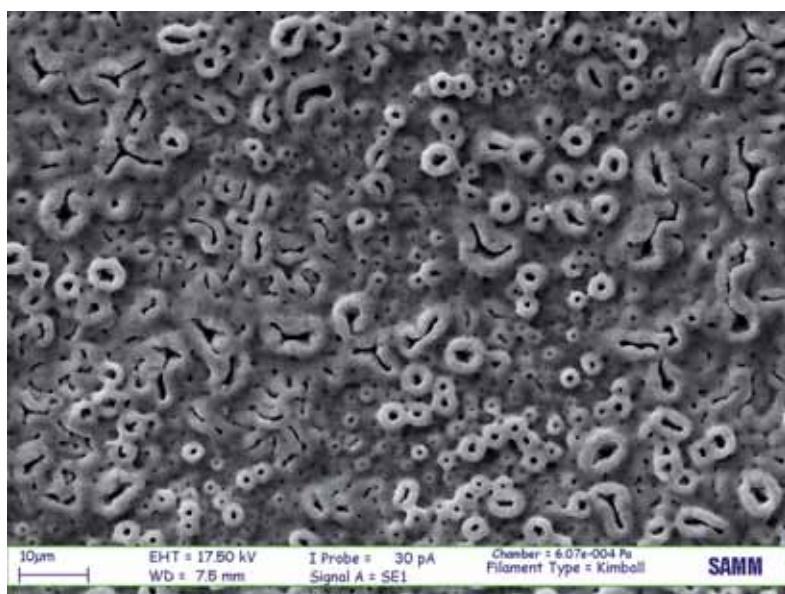


Figura 2 -  $\text{TiO}_2$  ottenuto con Anodic Spark Deposition.

nendo correnti minori di  $1 \text{ mA/cm}^2$  in soluzioni contenenti fluoruri. L'anodizzazione è seguita da un trattamento termico per favorire la formazione della fase cristallina anatasio. Il trattamento prevede l'introduzione del campione in forno a temperatura ambiente e in aria, il successivo riscaldamento a  $450^\circ\text{C}$ , la permanenza in forno del provino per 3 ore a  $450^\circ\text{C}$ . Il raffreddamento avviene all'aria spegnendo ed aprendo il forno [10]. I campioni testati sono classificati in base alla soluzione elettrolitica in cui sono stati ottenuti: Nanotubi NaF (acqua,  $\text{NaSO}_4$  1M + NaF 0,5% [13]), Nanotubi glicerina (glicerina,  $\text{NH}_4\text{F}$  0,5% [14]) e Nanotubi Dmsol (alcol etilico, Dmsol 50% + HF 4% [5]). (Figura 3)

## MISURE EFFETTUATE

Indagine Sem: analisi della struttura morfologica del campione. Strumenti utilizzati: Zeiss Evo 50 EP; Stereoscan 360 di Cambridge Instruments.

Diffattogrammi Xrd: indagini delle fasi cristalline presenti volte alla ricerca delle fasi cristalline anatasio e rutilo tramite la tecnica per

film sottili con una velocità di scansione:  $0,5^\circ/\text{minuto}$  nell'intervallo angolare  $2^\circ$  compreso tra i  $10^\circ$  ed i  $90^\circ$ . Diffrattometro RX utilizzato: Philips PW 1830.

Prove voltammetriche: Test condotti in due soluzioni di prova: KOH 1 M e NaCl 0,15 M. L'apparato sperimentale è composto da una cella a tre elettrodi. Le misure elettrochimiche sono state effettuate tramite un potenziostato EG&G potentiostat/galvanostat 273° Princeton Applied Research utilizzando due elettrodi in carbone cortocircuitati tra loro come contro-elettrodi, l'elettrodo Sce o Ag/AgCl come elettrodi di riferimento ed il provino come elettrodo di lavoro. Il potenziale del campione è fatto variare da -1 V a 1,3 V rispetto al potenziale dell'elettrodo di riferimento, con una velocità di scansione di  $10 \text{ mV/s}$ .

Per ogni campione si ottengono le curve di densità di corrente/potenziale in cui la fotocorrente sviluppata per unità di area è funzione del potenziale che viene imposto. Le misure sono state condotte sia in presenza di luce UV sia in assenza di essa per evidenziarne le differenze e per studiare eventuali risposte nello spettro visibile. In Figura 4 è riportato un grafico tipico (Blu: assenza di luce UV, Rosso: presenza di luce UV).

Prove di degrado dell'acido stearico in aria: mineralizzazione dell'acido stearico ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$ ). Vengono condotte depositando  $300/500 \text{ g}$  di acido stearico su un provino e sottoponendo il campione con il deposito ad irraggiamento tramite una lampada UV. Il  $\text{TiO}_2$  attivato dall'illuminazione UV provoca la mineralizzazione dell'acido che si trasforma in  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Si fanno analisi IR ad intervalli di alcune ore per valutare la progressiva scomparsa dell'acido nel tempo. Spettrometro utilizzato: FT-IR Nicolet 510P che rileva gli spettri di assorbimento tra i numeri d'onda  $1.500$  e  $4.000 \text{ cm}^{-1}$ . I modi vibrazionali dell'acido stearico rilevabili dalla spettrografia IR sono lo stretching asimmetrico del legame C-H del gruppo  $\text{CH}_3$  (numero d'onda  $2.958 \text{ cm}^{-1}$ ) e gli stretching asimmetrico e simmetrico del legame C-H appartenente al gruppo  $\text{CH}_2$  visibili rispettivamente ai numeri d'onda  $2.923 \text{ cm}^{-1}$  e  $2853 \text{ cm}^{-1}$ .

## RISULTATI OTTENUTI E DISCUSSIONE

Le prove voltammetriche sono state condotte in due differenti soluzioni acquose: KOH 1 M e NaCl 0,15 M, per valutare il ruolo dell'ambiente di immersione nell'entità della risposta allo stimolo luminoso.

I campioni sono stati confrontati tra loro fornendo dei risultati medi di fotocorrente rilevata tramite la selezione di un intervallo di potenziale imposto, significativo per ciascuna prova. Nel presente lavoro, la corrente media è riferita all'intervallo  $-300 \text{ mV}/+300 \text{ mV}$  di potenziale imposto.

Tutti i valori di corrente sviluppata inferiori a  $10 \text{ A/cm}^2$  sono stati considerati come indice dell'assenza di proprietà fotocatalitiche del

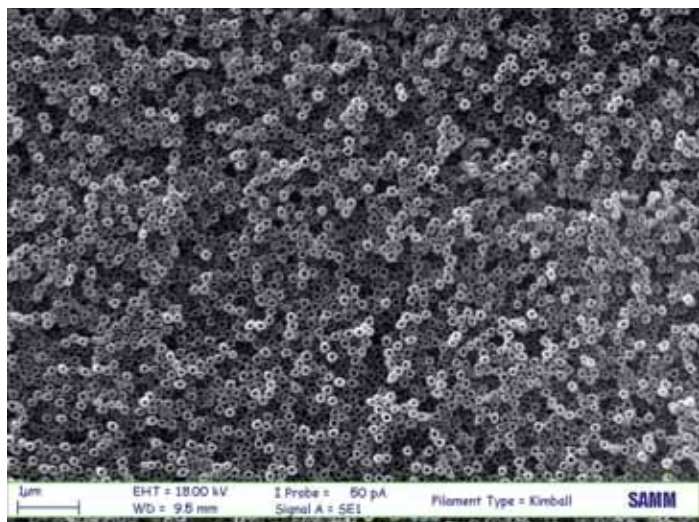


Figura 3 -  $\text{TiO}_2$  nanotubolare.

campione. Purtroppo quasi tutte le prove condotte in assenza di luce UV non hanno sviluppato fotocorrenti significative e pertanto tali risultati non vengono riportati e commentati. I provini nanotubolari, se sottoposti all'irraggiamento della luce UV, sviluppano le maggiori fotocorrenti (Tabella 1). Questo può essere attribuito ad un notevole incremento dell'effettiva area di contatto tra la soluzione e l'ossido rispetto all'area superficiale nominale del campione. I nanotubi rendono disponibile al contatto con la soluzione elettrolitica l'area superficiale delle loro pareti interne e parte di quella delle pareti esterne. In questo modo è facilitato il contatto delle cariche fotogenerate che raggiungono la superficie con l'elettrolita. L'incremento della fotocorrente sviluppata può essere attribuito anche a fattori fisici che si instaurano in una architettura nanometrica. Essa sfrutta una positiva proprietà di superfi-

Tabella 1 – *Trattamento, fasi cristalline, morfologia e fotocorrente media sviluppata con la presenza di illuminazione UV dei campioni analizzati.*  
e: effettuato, ne: non effettuato, p: presente, a: assente, -: dato non rilevato.

Campione	Trattamento Termico	Anatasio	Rutilo	Morfologia	Fotocorrente media [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	
					KOH	NaCl
S 0,5-80-40	ne	p	a	compatta	44	30
S 0,5-90-40	ne	p	a	compatta	68	34
S 0,5-120-108	ne	p	a	qualche porosità	63	42
S 0,5-140-108	ne	p	a	diffuse porosità	72	51
$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$	ne	p	a	M./picc. porosità tonde	51	1
$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$	e	p	p	-	35	-
$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$	ne	p	a	porosità irregolari	2	1
$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$	e	p	a	-	7	-
glicerofosf.+Ca acet.	ne	p	a	grandi porosità tonde	2	3
glicerofosf.+Ca acet.	e	p	a	-	10	-
Edta 1	ne	p	p	piccole porosità tonde	17	18
Edta 1	e	p	p	-	9	-
Edta 2	ne	p	a	medie porosità tonde	44	2
Edta 2	e	p	p	-	3	-
Nanotubi NaF	e	p	a	Nanotubi disordinati	142	39
Nanotubi glicerina	ne	a	a	Nanotubi ordinati	2	3
Nanotubi glicerina	e	p	p	Nanotubi ordinati	99	18
Nanotubi Dmso 1°	ne	a	a	Nanot. raggruppati	7	10
Nanotubi Dmso 1°	e	p	a	Nanotubi ordinati	139	65
Nanotubi Dmso 2°	ne	a	a	Nanot. raggruppati	-	-
Nanotubi Dmso 2°	e	p	a	Nanotubi ordinati	149	-

cie, il piegamento delle bande di conduzione e di valenza, che rallenta la ricombinazione dei portatori di cariche fotogenerati nel semiconduttore. Contemporaneamente, limita il negativo effetto delle proprietà di volume che porta alla ricombinazione degli elettroni e delle buche fotogenerate. Bisogna precisare che al diminuire delle dimensioni delle pareti, cala anche la loro capacità di sostenere un significativo piegamento delle bande elettroniche e quindi la ricombinazione degli elettroni e delle buche potrebbe avvenire facilmente anche alla superficie. Si deve pertanto trovare la situazione di equilibrio che massimizzi gli effetti desiderati [18]. Nella Tabella 1 sono riassunti i risultati ottenuti.

I campioni della serie S che manifestano porosità (maggiori potenziali di anodizzazione) forniscono i migliori valori di fotocorrente sviluppata. Il fenomeno è attribuibile anche in questo caso all'aumento dell'effettiva area superficiale del  $\text{TiO}_2$ . Analoghe considerazioni si possono fare anche per i campioni della serie Asd poiché essi presentano tutti una morfologia porosa. Si precisa che, per i campioni di queste due serie, l'area superficiale che può entrare in contatto con la soluzione è solamente quella delle pareti interne della cavità perché i pori sono interconnessi tra loro.

Dalla Tabella 1 si evince una differenza di comportamento dei provini nelle due soluzioni di prova. I campioni testati in KOH 1 M sviluppano delle fotocorrenti medie superiori rispetto a quelle rilevate in soluzione NaCl 0,15 M. Non è facile fare un confronto e dare una spiegazione dei differenti risultati che si sono ottenuti nelle due soluzioni di prova perché le variabili presenti sono molte: concentrazione, pH, specie elettrolitiche e loro possibili interazioni con gli

elettrodi. I risultati ottenuti mostrano un maggiore sviluppo di corrente in ambiente basico, ma in teoria lo ione cloruro dovrebbe essere più efficace, rispetto agli ioni  $\text{OH}^-$ , nel catturare le buche dalla superficie del semiconduttore.

È necessario considerare che le due soluzioni hanno concentrazioni in molarità diverse. Questo suggerirebbe che gli ioni  $\text{Cl}^-$ , che si formano nella soluzione utilizzata, potrebbero non essere sufficienti per un'efficiente prevenzione della ricombinazione degli elettroni e delle buche fotogenerate, mentre la concentrazione di ioni  $\text{OH}^-$  presenti nella soluzione basica permetterebbe un miglior intrappolamento delle buche [17]. Rallentare o inibire la ricombinazione di elettroni e buche è il passaggio limitante del processo fotocatalitico.

È interessante notare la differenza delle fotocorrenti medie sviluppate per i campioni della serie Nanotubi tra le prove condotte

nelle due soluzioni. Differenze così marcate portano i provini di questa serie a comportarsi in maniera simile a quelli della serie S se entrambi immersi in NaCl 0,15 M. Probabilmente la minor presenza di centri che bloccano la ricombinazione degli elettroni e delle buche fotoindotte, viene ad annullare parte degli effetti positivi apportati dall'architettura nanotubolare.

Per ogni campione è stata calcolata l'efficienza di fotoconversione proposta da S.U.M. Khan [6]. La formula individua la fotocorrente sviluppata come indice dell'attività fotocatalitica del semiconduttore immerso in soluzione, ed è applicabile per qualsiasi intensità di irraggiamento:

$$\eta\% = j_p \times \frac{(E_{rev} - |E_{app}|)}{I_0} \times 100$$

$J_p$  = densità di fotocorrente rilevata dalle prove di sviluppo di fotocorrente in mA/cm<sup>2</sup>;

$E_{rev}$  = standard reversibile potential, 1,23 V riferito alla reazione di scissione dell'acqua;

$I_0$  = Intensità di irraggiamento incidente sul campione;

$E_{app} = E_{meas} - E_{aoc}$ ;

$E_{meas}$  = potenziale dell'elettrodo di lavoro a cui  $J_p$  è misurato in presenza di illuminazione;

$E_{aoc}$  = potenziale dell'elettrodo di lavoro con circuito aperto sotto la stessa illuminazione con cui si misura  $J_p$ .

Le efficienze di fotoconversione calcolate sono presentate nella Tabella 2; il loro andamento è in accordo con i risultati forniti dai valori medi delle fotocorrenti. Le efficienze maggiori si riscontrano nei campioni della serie Nanotubi. I campioni più promettenti sono stati selezionati per la prova di degrado dell'acido stearico in aria.

Campione	TT	Fotocorrente media [ $\mu$ A/cm <sup>2</sup> ]		Efficienza [%]	
		KOH	NaCl	KOH	NaCl
S 0,5-80-40	ne	44	30	1,66	1,48
S 0,5-90-40	ne	68	34	2,54	1,49
S 0,5-120-108	ne	63	42	1,99	1,85
S 0,5-140-108	ne	72	51	2,29	2,16
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ne	51	1	1,57	0,05
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	e	35	-	0,99	-
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /HF	ne	2	1	0,09	0,05
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /HF	e	7	-	0,24	-
glicerofosf.+Ca acet.	ne	2	3	0,07	0,19
glicerofosf.+Ca acet.	e	10	-	0,34	-
Edta 1	ne	17	18	0,52	0,68
Edta 1	e	9	-	0,31	-
Edta 2	ne	44	2	2,07	0,08
Edta 2	e	5	-	0,14	-
Nanotubi NaF	e	142	39	4,66	1,82
Nanotubi glicerina	ne	2	3	0,13	0,37
Nanotubi glicerina	e	99	18	3	0,57
Nanotubi Dms0 1°	ne	7	10	0,43	0,71
Nanotubi Dms0 1°	e	139	65	4,52	2,44
Nanotubi Dms0 2°	e	149	-	4,50	-

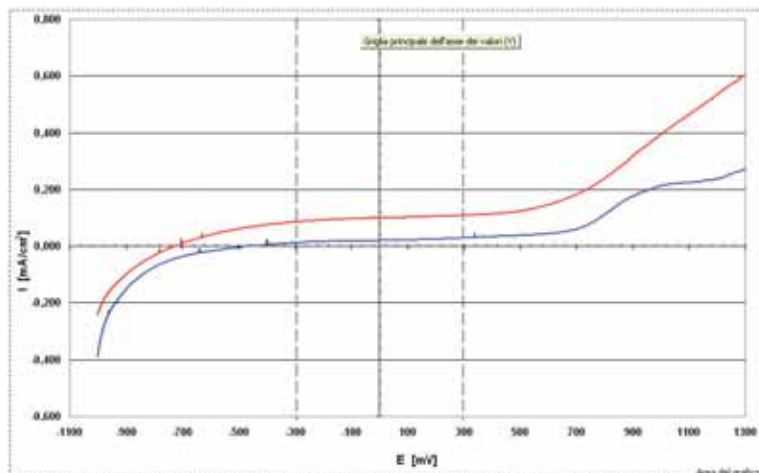


Figura 4 - Prova voltammetrica.

I risultati della prova condotta sul campione Asd H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sono stati scarsi, sul provino si è notata la presenza di una patina trasparente che può aver inibito qualche fase del processo fotocatalitico.

Il campione S 0,5-140-108 ha impiegato 120 ore per raggiungere una percentuale di acido stearico degradato del 76,7%.

Il campione Nanotubi Dms0 ha impiegato 21 ore per raggiungere una percentuale di acido stearico degradato dell' 84,5%.

Il miglior campione risulta quello appartenente alla serie dei nanotubi perché raggiunge alte percentuali di degrado in breve tempo; l'ampia area superficiale disponibile ad assorbire i fotoni luminosi e la struttura nanometrica si rivelano i fattori determinanti.

## CONCLUSIONI

Durante i test voltammetrici, è stata riscontrata l'influenza dell'ambiente di prova sul processo di fotocatalisi. È risultato che i film di TiO<sub>2</sub> esplicano meglio le loro proprietà fotocatalitiche in soluzione alcalina KOH 1 M rispetto alla soluzione NaCl 0,15 M. Il fenomeno può essere attribuito al fatto che la presenza dello ione OH<sup>-</sup> all'interno della soluzione possa prevenire il fenomeno della ricombinazione degli elettroni e delle buche fotogenerate. Anche lo ione cloruro dovrebbe svolgere lo stesso ruolo, ma probabilmente esso è presente in concentrazione non sufficiente a prevenire efficacemente la ricombinazione. In vista di future applicazioni pratiche del TiO<sub>2</sub> come fotocatalizzatore, questo è un aspetto da considerare.

Le prove voltammetriche con la conseguente misura delle fotocorrenti si sono rivelate un utile mezzo di discriminazione del comportamento fotocatalitico in soluzione dei materiali trattati.

Le prove sperimentali hanno indicato che, affinché il processo fotocatalitico avvenga efficacemente, è necessario che il TiO<sub>2</sub> sia presente nella forma cristallina anatasio. A differenza di quanto riportato da alcuni autori in letteratura, i risultati ottenuti dalle prove condotte in questo lavoro, indicano che una bassa percentuale di rutile non apporta un miglioramento nell'efficienza fotocatalitica del TiO<sub>2</sub>.

Tutte le prove condotte hanno indicato una superiore efficacia dei processi nel caso di depositi di TiO<sub>2</sub> nanotubolari. Ciò è imputabile in grande misura all'influenza dell'area superficiale del TiO<sub>2</sub> disponibile per far avvenire il processo fotocatalitico. La morfologia nanotubolare porta ad un notevole aumento dell'area superficiale disponibile, mantenendo invariata quella nominale. Bisogna inoltre considerare la sinergia che si instaura tra questo fattore e le proprietà del TiO<sub>2</sub> derivanti dalle dimensioni nanometriche. Quando un semiconduttore ha dimensioni nanometriche, vengono ridotti i fenomeni di volume e sono accentuati quelli di superficie. Il fenomeno di volume ridotto è quello della ricombinazione dei portatori di cariche fotogenerate, mentre può essere sfruttato il fenomeno di superficie del piegamento delle bande di conduzione e valenza che rallenta la ricombinazione elettro-ni-buche.

La morfologia nanotubolare si è rivelata la più promettente dal punto di vista della reattività fotoelettrochimica. Essa risulta quella prescelta per future prove applicative di degrado di sostanze in soluzione e per indagini volte ad estendere allo spettro del visibile le lunghezze d'onda in grado di attivare il TiO<sub>2</sub>.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] O. Carp *et al.*, *Progress in Solid State Chemistry*, 2004, 32, 33.
- [2] A. Mills, S. Le Hunte, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1997, 108, 1.
- [3] M.I. Litter, *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, 23, 89.
- [4] S.R. Bare, G.A. Somorjai: *Surface chemistry. Photocatalysis and Environment: Trends and Applications*, Schaivello, 1988, 63.
- [5] C. Ruan *et al.*, *Journal of Physics and Chemistry B*, 2005, 15754.
- [6] S.U.M. Khan *et al.*, *Science* 2002, 297, 2243.
- [7] A. Patsoura *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 64, 171.
- [8] S. Meyer *et al.*, *Thin Solid Films*, 2004, 450, 276.
- [9] Y. Jiang *et al.*, *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 99, 498.
- [10] G.K. Mor *et al.*, *Use of Highly-Ordered TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays in Dye-Sensitized Solar Cells*. *Nano Letters* 2006, 6(2), 215.
- [11] V. Colombo, M.V. Diamanti, *Studio di trattamenti di anodizzazione su titanio per applicazioni fotocatalitiche*. Tesi di laurea specialistica, A.A. 2004-2005.
- [12] X.Z. Li, H.S. Liu, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 4614.
- [13] J.M. Macak *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2005, 50, 3679.
- [14] J.M. Macak *et al.*, *Communications Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 2100.
- [15] H. Ishizawa, M. Ogino, *Journal of Biomedical Materials Research*. John Wiley & Sons, 1995, 29, 65.
- [16] V.M. Frauchiger *et al.*, *Science direct. Biomaterials*, 2004, 25, 593.
- [17] M.V.B. Zanoni *et al.*, *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 3203.
- [18] G. K. Mor *et al.*, *Nanoletters*, 2005, 5(1), 191.

## INDICATORI DI LIVELLO PER MATERIALI SOLIDI

Applicazioni:

materie plastiche, fertilizzanti, cereali, mangimi, polveri, ecc.



MOD. F FASEAL

## CUCITRICE PORTATILE PER SACCHI MOD. F

Applicazioni:

sacchi di plastica, rafia, juta, carta, ecc.  
per qualsiasi contenuto