



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	102006901379615
Data Deposito	26/01/2006
Data Pubblicazione	26/07/2007

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	01	J		

Titolo

PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE DI CATALIZZATORI METALLICI
NANOSTRUTTURATI E LORO IMPIEGO IN REAZIONI CATALITICHE



Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo
"PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE DI CATALIZZATORI
METALLICI NANOSTRUTTURATI E LORO IMPIEGO IN REAZIONI
CATALITICHE" a nome UNIVERSITÀ DI PISA. Inventori:
5 CARLINI Carlo; RASPOLLI GALLETTI Anna Maria; SBRANA
Glauco; GIAIACOPI Simone.

===0==0===

DESCRIZIONEAmbito dell'invenzione

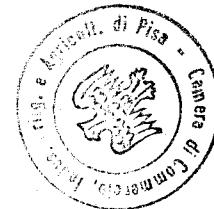
10 La presente invenzione riguarda un procedimento per
la preparazione di catalizzatori metallici
nanostrutturati e loro impiego in reazioni catalitiche.

Inoltre, l'invenzione riguarda la preparazione di
catalizzatori metallici nanostrutturati per specifiche
15 reazioni, in particolare per reazioni di idrogenazione
selettiva di composti organici.

Descrizione della tecnica nota

Come noto, i catalizzatori metallici vengono
solitamente impiegati in numerose reazioni catalitiche
20 per la produzione di svariate sostanze organiche.

In particolare, i catalizzatori metallici
nanostrutturati presentano eccellenti proprietà
catalitiche e notevoli vantaggi rispetto ai
catalizzatori di dimensioni maggiori. Tra i principali



- 3 -

vantaggi vi sono un considerevole aumento della reattività superficiale che consente di aumentare notevolmente l'efficienza di processi catalitici nei quali essi vengono utilizzati.

5 Pertanto, sono state studiate diverse metodologie di sintesi allo scopo di produrre catalizzatori metallici nanostrutturati. Tra queste le principali riguardano processi di riduzione elettrochimica di sali metallici, processi di riduzione per via chimica di sali metallici,
10 processi basati sulla tecnologia della "vaporizzazione di metalli" e di riduzione, o decomposizione, di precursori organometallici.

In particolare, il processo di riduzione per via elettrochimica di sali metallici appare estremamente
15 oneroso per applicazioni su larga scala e spesso non garantisce un controllo dimensionale. In aggiunta, tale processo risulta difficilmente applicabile per importanti metalli quali Pt, Rh, Ru e Mo a causa della bassa solubilità dei cationi quando usati come anodo.

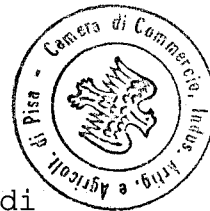
20 La metodologia che prevede la riduzione per via chimica di sali metallici è basata sull'impiego di agenti riducenti quali idruri metallici, o dell'idrogeno stesso, e di un agente stabilizzante, in genere un polimero. In alternativa, per evitare l'eventuale
25 contaminazione del prodotto da parte dell'agente



riducente e condurre la riduzione in maniera controllata, è stata proposta la metodologia della riduzione ad opera di un alcol. Poiché in genere la riduzione in presenza di alcoli necessita di una
5 temperatura elevata per essere efficiente e completa, si è preferito adottare il metodo della riduzione in presenza di polioli quali glicol etilenico, ma soprattutto dietilenglicol e trietilenglicol. Un processo di questo tipo è descritto ad esempio in FR
10 2537898. In alternativa, molto più raramente, è riportato l'impiego di alcoli altobollenti quali l'ottanolo come descritto nel brevetto numero WO 9604088.

Tuttavia, sia i polioli che gli alcoli ad elevato
15 peso molecolare presentano però l'indubbio limite di essere difficilmente allontanabili dal prodotto ottenuto, e mal si prestano ad una preparazione su larga scala.

Un altro processo di produzione di catalizzatori
20 metallici nanostrutturati adotta la tecnologia della vaporizzazione di metalli. Questo tipo di metodologia richiede l'impiego di reattori costosi e raramente disponibili e di conseguenza non appare adatta per preparazioni su larga scala.



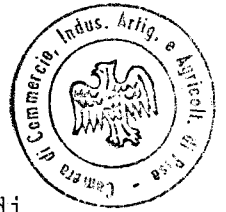
Infine, un altro processo di produzione di catalizzatori metallici nanostrutturati prevede la riduzione, o decomposizione, di precursori organometallici. Anche questo tipo di processo non
5 sembra idoneo ad essere applicato su larga scala. Infatti, il processo prevede l'impiego di precursori organometallici di complessa sintesi ed elevatissimo costo. Inoltre con questa metodologia è spesso assai difficile raggiungere un efficiente controllo della
10 dimensione e morfologia delle particelle ottenute, e spesso la riproducibilità del metodo è scarsa.

Tra le possibili reazioni catalitiche in cui i catalizzatori metallici nanostrutturati possono essere impiegati vi sono le reazioni di idrogenazione selettiva
15 di composti organici.

In particolare, i catalizzatori di tecnica nota utilizzati nelle reazioni di idrogenazione selettiva del benzene a cicloesene e di fenolo a cicloesanone non sono in grado di realizzare elevate rese del prodotto
20 desiderato ed implicano costi elevati, come ad esempio nel caso di catalizzatori a base di palladio.

Sintesi dell'invenzione

È quindi scopo della presente invenzione fornire un procedimento per la preparazione di catalizzatori
25 metallici nanostrutturati che sia semplice ed



- 6 -

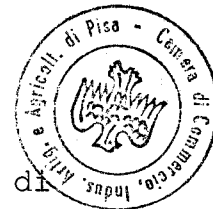
economicamente vantaggioso rispetto ai processi di tecnica nota.

È un altro scopo della presente invenzione fornire un procedimento per la preparazione di catalizzatori
5 metallici nanostrutturati che consenta di separare agevolmente i sottoprodotti presenti nel sito di reazione dal prodotto finale.

È un ulteriore scopo della presente invenzione fornire un procedimento per la preparazione di
10 catalizzatori metallici nanostrutturati che consenta di ottenere un prodotto finale con caratteristiche migliorate, in particolare in termini di diametro medio delle particelle metalliche e distribuzione dimensionale, rispetto ai catalizzatori nanostrutturati
15 di tecnica nota.

È uno scopo particolare della presente invenzione fornire un catalizzatore metallico nanostrutturato particolarmente efficiente per specifiche reazioni catalitiche.

20 Questi ed altri scopi sono raggiunti dal procedimento, secondo l'invenzione, per la preparazione di catalizzatori metallici nanostrutturati attraverso una reazione di riduzione di almeno un precursore metallico per riscaldamento in un solvente alcolico la
25 cui caratteristica principale è che la suddetta



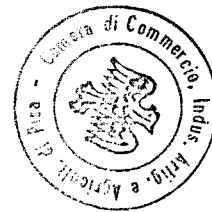
reazione di riduzione viene realizzata in condizioni di sovrappressione. In tal modo è possibile impiegare come solvente alcolico un alcol a basso peso molecolare, facilmente rimuovibile dal prodotto desiderato.

5 In particolare, il o ciascun precursore metallico ha formula: M_nX_y o $H_xM_nX_y$, impiegati come tali o solvatati, in cui M è un catione metallico e X è un anione scelto tra:

- un alogenuro,
- 10 - un carbossilato,
- un carbossilato sostituito,
- un idrossido,
- un carbammato.
- un aldimminato.

15 Preferibilmente, il catione metallico è scelto tra:

- rodio;
- rutenio;
- renio;
- palladio;
- 20 - platino;
- nichel;
- rame;



- iridio;

- ferro.

In particolare, il solvente alcolico utilizzato può avere un peso molecolare inferiore a 100.

5 Vantaggiosamente, il solvente alcolico è scelto tra:

- metanolo;

- etanolo;

- propanolo;

- butanolo;

10 - pentanolo

e loro isomeri.

Preferibilmente, il solvente alcolico è scelto tra:

- etanolo;

- propanolo;

15 - isopropanolo.

In particolare, la suddetta reazione di riduzione del, o di ciascun, precursore metallico viene condotta ad una pressione compresa tra 10 e 150 bar, generata da un gas inerte, quale ad es. azoto.

20 Preferibilmente, la suddetta reazione di riduzione del, o di ciascun, precursore metallico viene condotta ad una pressione compresa tra 20 e 100 bar.



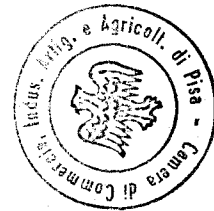
In particolare, la riduzione di uno o più precursori metallici contemporaneamente può essere condotta ad una temperatura compresa tra 50 e 400 °C e preferibilmente tra 50 e 250 °C.

5 Vantaggiosamente, è possibile impiegare, inoltre, un agente stabilizzante quale un polimero o un copolimero, ad esempio poli-N-vinil-2-pirrolidone (PVP), polietilenossido, polipropilenossido, poliacrilati, oppure loro copolimeri.

10 Inoltre, è prevista la possibilità di utilizzare, come stabilizzante una base e/o un sale inorganico o organico, quale ad esempio idrossidi alcalini, alcalino terrosi e/o loro sali quali acetati, ossalati, formiati, ammine ecc. In tal caso, non è necessario l'impiego di
15 un polimero come agente stabilizzante. In particolare, il catalizzatore nanostrutturato, mono o polimetallico, può essere disposto su un supporto inerte, ad esempio allumina, silice, carbone, magnesia, zirconia ed altri ossidi metallici.

20 Alternativamente, il catalizzatore nanostrutturato può essere impiegato come catalizzatore non supportato.

Vantaggiosamente, il supporto può essere introdotto direttamente nel reattore nel quale avviene la riduzione del precursore o dei precursori metallici o, in
25 alternativa, a freddo in una fase successiva alla



reazione di riduzione.

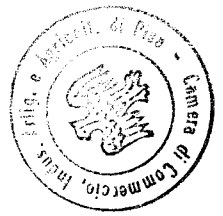
Il procedimento di ottenimento di catalizzatori metallici nanostrutturati come sopra descritto consente di evitare da un lato l'impiego di precursori organometallici costosi e di difficile sintesi e dall'altro l'impiego di solventi altobollenti quali glicoli e poliglicoli, in particolare dietilen e trietilen glicol, difficilmente rimuovibili dal prodotto finale una volta realizzata la riduzione del precursore metallico di partenza.

Secondo un altro aspetto dell'invenzione il catalizzatore metallico nanostrutturato come sopra descritto può essere vantaggiosamente impiegato in reazioni di idrogenazione, deidrogenazione, ossidazione, idrossilazione, cis-diidrossilazione e in reazioni di formazione del legame C-C.

In particolare, il catalizzatore metallico nanostrutturato come sopra descritto può essere vantaggiosamente impiegato in reazioni di idrogenazione selettiva di composti organici, in particolare nella reazione di idrogenazione selettiva del benzene a cicloesene e in quella del fenolo a cicloesanone.

L'invenzione verrà ora descritta in modo non limitativo, attraverso i seguenti esempi da 1 a 13.

In particolare, il catalizzatore metallico



nanostrutturato descritto nell'esempio 1 è stato
preparato con un metodo noto di riduzione in glicol, per
avere un raffronto con i catalizzatori descritti negli
esempi da 2 a 13, preparati utilizzando il processo
5 secondo la presente invenzione.

Esempio 1

In un pallone a due colli da 250 ml con
refrigerante a bolle ed agitatore magnetico vengono
posti in atmosfera inerte 123 mg di $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (pari a
10 50,26 mg di rutenio) e 2,57 g di PVP. Vengono
addizionati, quindi, 280 ml di etilen glicol e la
miscela di reazione viene scaldata a riflusso (198°C)
con un bagno ad olio termostato per 3 h. Al termine,
dopo raffreddamento, vengono aggiunti 4,17 g di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
15 (area superficiale $110 \text{ m}^2/\text{g}$) e si prosegue l'agitazione
per 12 h. Successivamente, allontanato l'etilen glicol
per evaporazione a pressione ridotta, il catalizzatore
viene lavato con acetone e seccato fino a peso costante.

L'analisi TEM ha evidenziato la presenza di
20 particelle metalliche con diametro medio di 3,33 nm con
una deviazione standard di 0,59 nm.

Negli esempi da 2 a 13 vengono descritti alcuni
procedimenti di sintesi di catalizzatori metallici
nanostrutturati, secondo la presente invenzione. Le
25 caratteristiche morfologiche dei catalizzatori ottenuti



sono state quindi confrontate con quelle di sistemi catalitici commerciali e di altri appositamente preparati secondo la metodologia nota della riduzione in polioli.

5 Esempio 2

All'interno di un'autoclave di volume di 300 ml, dotata di agitazione magnetica e di un manometro con fondo scala pari a 200 atmosfere, vengono introdotti 48,8 mg di $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 0,60 g di PVP e 100 ml di etanolo. L'autoclave viene poi pressurizzata con 60 atmosfere di azoto e, una volta riscaldata ad una temperatura di 200 °C viene dato inizio all'agitazione che viene protratta per 3 ore. Quindi, l'autoclave viene raffreddata a temperatura ambiente e degasata. Successivamente, vengono aggiunti in agitazione 1,98 g di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La dispersione viene quindi filtrata, lavata con acetone ed essiccata.

L'analisi TEM ha evidenziato particelle metalliche con diametro medio di 2,00 nm con una deviazione standard di 0,28 nm.

Esempio 3

Il catalizzatore viene sintetizzato in maniera del tutto analoga al catalizzatore descritto nell'esempio 2, ma impiegando come supporto Al_2O_3 basica avente area superficiale 150 m²/g.

Esempio 4

Il catalizzatore viene stato sintetizzato in maniera del tutto analoga al catalizzatore descritto nell'esempio 2, ma adottando una temperatura di reazione di 220 °C. Le particelle metalliche hanno un diametro medio di 2,05 nm con una deviazione standard di 0,25 nm.

Esempio 5

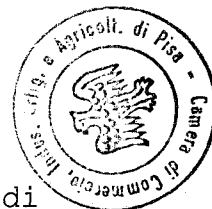
Il catalizzatore viene sintetizzato in maniera analoga al catalizzatore descritto nell'esempio 2, ma impiegando come supporto 1,95 g di carbone (con area superficiale di 900 m²/g). Le particelle metalliche hanno un diametro medio di 2,16 nm con una deviazione standard di 0,33 nm.

Esempio 6

Il catalizzatore viene sintetizzato in maniera analoga al catalizzatore descritto nell'esempio 2, ma impiegando 4,1 g di γ -allumina. Le particelle metalliche hanno un diametro medio di 2,07 nm con una deviazione standard di 0,31 nm.

Esempio 7

Il catalizzatore viene sintetizzato in maniera analoga al catalizzatore descritto nell'esempio 6, ma impiegando come agente stabilizzante 0,57 g di copolimero aggraffato polietilenglicol-PVP.



Le particelle metalliche hanno un diametro medio di 2,03 nm con una deviazione standard di 0,44 nm.

Esempio 8

Il catalizzatore viene sintetizzato in maniera
5 analoga al catalizzatore descritto nell'esempio 2, ma
impiegando come agente stabilizzante 1,23 g di un
copolimero aggraffato polietilenglicol-PVP. Le
particelle metalliche hanno un diametro medio di 3,04 nm
con una deviazione standard di 0,78 nm.

10 Esempio 9

Il catalizzatore viene sintetizzato in maniera
analoga al catalizzatore descritto nell'esempio 2, ma
introducendo la γ -allumina direttamente in autoclave
prima dello stadio di riduzione, anziché dopo.

15 Esempio 10

Il catalizzatore viene sintetizzato in maniera
analoga al catalizzatore descritto nell'esempio 2, ma
usando come solvente 110 ml di alcol isopropilico.

Esempio 11

20 Il catalizzatore viene sintetizzato in maniera
analoga al catalizzatore descritto nell'esempio 2, ma in
assenza di polimero ed introducendo in autoclave 5,5 ml
di soluzione acquosa di NaOH 0,5 molare.

Esempio 12



Il catalizzatore viene sintetizzato in maniera analoga al catalizzatore descritto nell'esempio 2, ma impiegando come precursore metallico 48 mg di $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Esempio 13

5 Il catalizzatore viene sintetizzato in maniera analoga al catalizzatore descritto nell'esempio 2, ma impiegando come precursore metallico 50 mg di $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Di seguito vengono riportati alcuni esempi di
10 applicazioni catalitiche dei catalizzatori preparati come sopra descritto e i risultati ottenuti confrontati con catalizzatori prodotti con sistemi catalitici commerciali, o preparati attraverso la nota metodologia della riduzione in polioli.

15 Reazioni di idrogenazione selettiva

A titolo di esempio alcuni dei catalizzatori a base di rutenio sintetizzati, utilizzando il procedimento secondo l'invenzione, sono stati impiegati nella
20 reazione di idrogenazione selettiva del benzene a cicloesene e del fenolo a cicloesanone, confrontando le prestazioni dei catalizzatori preparati secondo il metodo rivendicato con quelle di alcuni catalizzatori commerciali e del catalizzatore ottenuto come descritto nell'esempio 1 mediante il metodo della riduzione in
25 glicol. Alcuni dei risultati esemplificativi sono



riassunti nelle Tabelle 1 e 2. Si può osservare che in
entrambe le reazioni i nanocatalizzatori sintetizzati
secondo la presente invenzione, oltre ad implicare un
metodo preparativo assai più semplice, hanno offerto
5 prestazioni superiori (in termini di rese nel prodotto
desiderato) non solo rispetto ai catalizzatori
commerciali ma anche rispetto al catalizzatore metallico
nanostrutturato 1 preparato con il metodo della
riduzione in glicol. Si può osservare, infatti, che
10 nell'idrogenazione del benzene a cicloesene tale
superiorità viene osservata tanto lavorando in solvente
organico (n-esano) che, più convenientemente, in acqua
in presenza di solfato di zinco. L'unico sottoprodotto
formato è il cicloesano.

15 Il catalizzatore a base di rutenio ha mostrato in
particolare un'apprezzabile attività catalitica anche
nella reazione di idrogenazione selettiva del fenolo a
cicloesanone. Anche in questa reazione i catalizzatori
preparati secondo la presente invenzione risultano
20 superiori ai commerciali e al sistema preparato in
glicol sia dal punto di vista dell'attività che della
selettività, permettendo di raggiungere alte rese in
cicloesanone. L'unico sottoprodotto formato in questa
reazione è il cicloesanolo.

25

Tabella 1: Idrogenazione catalitica del benzene

Prova	Cat. (mg Ru) Come da Esempio:	Conversione benzene (moli%)			Selettività a cicloesene		
		30'	1h	3h	30'	1h	3h
1 a)	1 (5.2)	-	4.6	6.8	-	25.6	24.3
2 a)	8 (4.34)	-	32.9	58.8	-	9.3	4.2
3 b)	Aldrich (3.07) 5% su C	45.5	-	-	0.61	-	-
4 b)	Engelhard (3.7) 5% su C	62.41	-	-	0.10	-	-
5 b)	1 (5.86)	2.3	-	-	62.6	-	-
6 b)	2 (5.6)	51.4	-	-	36.7	-	-
7 b)	9 (3.70)	24.1	-	-	46.6	-	-
8 b)	5 (5.11)	29.1	-	-	31.5	-	-
9 b)	4 (4.62)	47.3	-	-	31.5	-	-
10 b)	8 (5.9)	43.1	-	-	52.3	-	-

a) Condizioni di reazione: benzene 25 ml; solvente: 20 ml n-esano; T: 100 °C; P idrogeno: 50 bar.

5 b) Condizioni di reazione: benzene 25 ml; solvente: 50 ml acqua con 2.4 g di ZnSO₄; T: 160 °C; P idrogeno: 50 bar.

Tabella 2: Idrogenazione catalitica del fenolo a)

Prova	Cat. (mg Ru) Come da Esempio:	Conversione Fenolo (moli%)			Selettività a cicloesanone		
		30'	1h	3h	30'	1h	3h
11	Aldrich (2.0) 5% su C	33.8	75.4	-	63.1	31.1	-
12	1 (2.2)	-	2.4	10.1	-	86.5	78.2
13	10 (2.5)	58.8	82.3	-	70.0	53.6	-
14	9 (2.3)	44.1	60.7	-	68.6	63.3	-
15	6 (2.0)	28.2	38.4	74.2	72.8	69.6	54.4
16 b)	6 (2.0)	32.6	51.1	91.4	76.0	70.0	46.9
17	5 (1.8)	-	27.9	51.9	-	65.0	48.8
18	3 (2.1)	74.9	-	-	54.1	-	-
19	11 (2.2)	31.5	-	87.2	81.7	-	59.2

PI2006 A 0 0 0 0 1 1

- 18 -

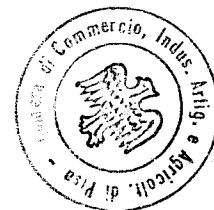


a) Condizioni di reazione: fenolo 10 g; solvente: 50 ml cicloesano; T: 160 °C; P idrogeno: 50 bar.

b) Il catalizzatore è stato addizionato di 0.46 g di acqua.

5

Ing. Marco Celestino
ABM Agenzia Brevetti & Marchi
Iscritto all'albo N. 544



RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione di catalizzatori metallici nanostrutturati attraverso una reazione di riduzione di almeno un precursore metallico per riscaldamento in un solvente alcolico
5 **caratterizzato dal fatto** che detta reazione di riduzione viene realizzata in condizioni di sovrappressione.

2. Procedimento, secondo la rivendicazione 1, in cui detto o ciascun precursore metallico presenta
10 formula: M_nX_y o $H_xM_nX_y$, impiegati come tali o solvatati, in cui M è un catione metallico e X è un anione scelto preferibilmente tra:

- un alogenuro,
- 15 - un carbossilato,
- un carbossilato sostituito,
- un idrossido,
- un carbammato.
- un aldimminato.

20 3. Procedimento, secondo la rivendicazione 1, in cui detto catione metallico è scelto preferibilmente tra:

- rodio;



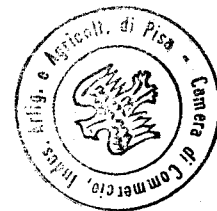
- rutenio;
- renio;
- palladio;
- platino;
- 5 - nichel;
- rame;
- iridio;
- ferro.

4. Procedimento, secondo la rivendicazione 1, in
10 cui detto solvente alcolico è un alcol con peso
molecolare inferiore a 100, preferibilmente scelto
tra:

- metanolo;
- etanolo;
- 15 - propanolo;
- butanolo;
- pentanolo

e loro isomeri.

5. Procedimento, secondo la rivendicazione 1, in
20 cui detta reazione di riduzione di uno o più
precursori metallici contemporaneamente viene
condotta ad una pressione compresa tra 10 e 150 bar,



utilizzando un gas inerte.

6. Procedimento, secondo la rivendicazione 1, in cui detta reazione di riduzione di uno o più precursori metallici contemporaneamente viene condotta ad una pressione compresa tra 20 e 100 bar.

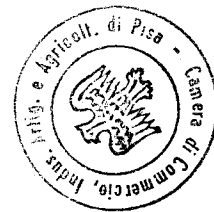
7. Procedimento, secondo la rivendicazione 1, in cui detta reazione di riduzione viene condotta in autoclave contenente una quantità di un gas inerte corrispondente a dette condizioni di sovrappressione.

8. Procedimento, secondo la rivendicazione 1, in cui detta reazione di riduzione di uno o più precursori metallici contemporaneamente è condotta ad una temperatura compresa tra 50 e 400 °C e preferibilmente tra 50 e 250 °C.

9. Procedimento, secondo la rivendicazione 1, in cui è previsto, inoltre, l'impiego di un agente stabilizzante scelto tra:

- poli-N-vinil-2-pirrolidone (PVP),
- polietilenossido,
- polipropilenossido,
- poliacrilati,
- loro copolimeri.

10. Procedimento, secondo la rivendicazione 1, in cui è previsto, inoltre, l'impiego di una base e/o



un sale.

5 11. Procedimento, secondo la rivendicazione 1, in cui è previsto l'impiego di un supporto inerte sul quale detto catalizzatore nanostrutturato mono o polimetallico viene disperso.

12. Procedimento, secondo la rivendicazione 12, in cui detto supporto viene introdotto direttamente nel sito di detta reazione di riduzione.

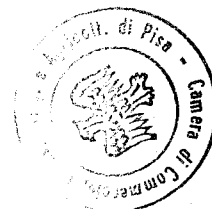
10 13. Procedimento, secondo la rivendicazione 12, in cui detto supporto viene introdotto a freddo in una fase successiva a detta reazione di riduzione.

15 14. Reazione di idrogenazione selettiva di composti organici **caratterizzata dal fatto di** prevedere l'impiego di un catalizzatore metallico nanostrutturato, secondo le rivendicazioni precedenti.

15. Reazione di idrogenazione selettiva di composti organici, secondo la rivendicazione 14, in cui detta reazione è scelta tra:

- 20
- idrogenazione selettiva di benzene a cicloesene;
 - idrogenazione selettiva di fenolo a cicloesanone.

16. Impiego di un catalizzatore metallico nanostrutturato ottenuto con il procedimento secondo



le rivendicazioni da 1 a 13, per catalizzare reazioni organiche scelte tra:

- reazioni di deidrogenazione,
- reazioni di ossidazione,
- 5 - reazioni di diidrossilazione,
- reazioni di idrossilazione
- reazioni di formazione di legame carbonio-carbonio.
- o loro combinazioni.

10

p.p. Università di PISA.