



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101994900368056
Data Deposito	18/05/1994
Data Pubblicazione	18/11/1995

Priorità	5-139614
Nazione Priorità	JP
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	01	J		

Titolo

PROCEDIMENTO PER PRODURRE UN ELETTROCO A GAS

per uno sviluppo di gas oppure esso può anche servire come pompa di idrogeno o pompa di ossigeno. Esso può anche servire, come elettrodo a ossigeno gassoso, quale polo negativo per produrre elettroliticamente ozono senza accompagnamento di sviluppo di idrogeno.

Un elettrodo a gas consiste generalmente in un materiale poroso conduttore ed è importante per ottimizzare lo stato interfacciale delle tre fasi consistenti di una fase gassosa, una fase liquida ed una fase solida. Un elettrodo a gas viene generalmente prodotto miscelando una polvere fine di carbone conduttrice ed una polvere di resina al fluoro idrofoba o una sua sospensione, trasformando la miscela in un foglio e calcinando il foglio. Si può aggiungere previamente un catalizzatore elettrodico alla polvere di carbone in un processo ad umido, come descritto in JP-A-57-152479 (il termine "JP-A" come usato qui significa una "domanda di brevetto giapponese pubblicata senza esame"), oppure si può applicare una soluzione di catalizzatore ad un elettrodo a gas in foglio e quindi calcinarlo (si veda JP-A-62-156268).

Il primo processo è stato usato tradizionalmente per il vantaggio che si può supportare un catalizzatore metallico del gruppo del platino fine ed omogeneo. Tuttavia, il processo ha una produttività notevolmente bassa

quando realizzato su scala industriale perchè il bagno è difficile da controllare e la resa è bassa. L'ultimo processo è economicamente vantaggioso a causa di una resa soddisfacente. Tuttavia, è difficile controllare la dimensione delle particelle di catalizzatore. In aggiunta, il processo coinvolge un problema pratico perchè nella calcinazione si usa un materiale pericoloso come l'idrogeno gassoso.

Uno scopo della presente invenzione è quello di fornire un procedimento per produrre un elettrodo a gas in modo economico e sicuro.

Un altro scopo della presente invenzione è quello di fornire un procedimento per produrre un elettrodo a gas che esibisca eccellenti caratteristiche quando usato in una elettrolisi o assemblato in una pila a combustibile, preferibilmente in combinazione con un elettrolita polimerico solido.

La presente invenzione riguarda un procedimento per produrre un elettrodo a gas comprendente la calcinazione di una miscela di polvere di carbone e di una polvere di resina al fluoro per formare un foglio per una base di elettrodo a gas, il rivestimento di un solo lato della base con una soluzione organica preparata sciogliendo un sale di metallo del gruppo del platino in un solvente organico capace di formare un complesso

organico con il sale metallico, l' essiccamento dello strato di rivestimento e la calcinazione dello strato di rivestimento ad una temperatura da 250° a 380°C in una atmosfera inerte per ridurre il sale di metallo del gruppo del platino formando con ciò uno strato di catalizzatore.

Il suddetto solvente organico include preferibilmente alcool allilico e alcool butilico. La base di elettrodo a gas in foglio può essere preparata applicando una miscela di polvere di carbone e di una polvere di resina al fluoro su un foglio realizzato in fibra di carbonio o su un materiale metallico poroso, facendo seguire la calcinazione.

Come risultato di estese ricerche, i presenti inventori hanno trovato che è necessario che gli elettrodi a gas, specialmente quelli che possono essere opportunamente usati in una apparecchiatura elettrochimica usando un elettrolita polimerico solido, possiedano le seguenti caratteristiche. (1) A causa dell' uso di un elettrolita in fase solida, è condizione necessaria e sufficiente che si preveda selettivamente un catalizzatore sulla parte in cui l' elettrodo a gas è a contatto con l' elettrolita polimerico solido. Anche ove non si usi un elettrolita polimerico solido, un catalizzatore previsto selettivamente sulla parte in cui l' elettrodo

a gas è a contatto con un elettrolita è sufficiente perchè vi sono molti casi in cui un gas di reazione penetra attraverso una base elettrodica porosa, raggiunge un lato della base e contatta l' elettrolita su quel lato. (2) Poichè non si usa un elettrolita in fase liquida, un elettrodo a gas non necessita di avere una parte idrofila. Si preferisce che un elettrodo a gas consista unicamente di uno strato idrofobo per accelerare l' alimentazione o lo scarico di un gas di reazione e che il catalizzatore sia formato sullo strato idrofobo in forma di uno strato quanto più sottile possibile. Ove non si usi un elettrolita polimerico solido, il catalizzatore supportato tende a distaccarsi. Anche in tale caso, si dovrebbe formare uno strato di catalizzatore su una base elettrodica sul lato che deve essere a contatto con l' elettrolita. (3) Le particelle di metallo del gruppo del platino che costituiscono lo strato di catalizzatore dovrebbero aver una dimensione particellare di non più di 10 nm e preferibilmente da 1 a 5 nm.

Quando si segue il suddetto procedimento comprendente la riduzione di un sale di metallo del gruppo del platino mediante calcinazione depositando un catalizzatore di metallo del gruppo del platino su una base di elettrodo a gas, con l' aumentare della temperatura di

calcinazione, le particelle di catalizzatore prodotte tendono ad agglomerarsi formando particelle aventi una dimensione particellare accresciuta e perciò un' area superficiale ridotta, che non possono mostrare la desiderata attività catalitica. Perciò, la calcinazione per la riduzione del sale di metallo del gruppo del platino deve essere eseguita ad una temperatura quanto più bassa possibile. Nel procedimento secondo la presente invenzione, si prepara un catalizzatore di metallo del gruppo del platino sciogliendo un sale di metallo del gruppo del platino in un solvente organico capace di formare un complesso organico con il sale metallico, applicando la soluzione su una base di elettrodo a gas e calcinando lo strato di rivestimento. Secondo questo procedimento, la calcinazione di un sale di metallo del gruppo del platino, cioè la deposizione di particelle di metallo del gruppo del platino sulla superficie di una base di elettrodo a gas, può essere eseguita a temperature inferiori di quelle adottate tradizionalmente. Si può così prevenire l' agglomerazione delle particelle precipitate, rendendo attuabile la fornitura di un elettrodo a gas avente supportate su di sè particelle fini di catalizzatore. La calcinazione ad una bassa temperatura non è solo efficace nel rendere più piccole le particelle di catalizzatore, ma

anche nell' inibire la decomposizione della resina al fluoro, che viene usata di frequente in un elettrodo a gas, garantendo con ciò la resistenza strutturale dell' elettrodo a gas ed impedendo alle impurezze di entrare.

La base di elettrodo a gas che si usa nella presente invenzione può essere preparata sia calcinando una miscela o sospensione di polvere di carbone e di una polvere di resina al fluoro in forma di foglio sia applicando polvere di carbone e una polvere di resina al fluoro su entrambi i lati di un foglio fatto di fibra di carbonio o di un materiale metallico poroso, facendo seguire una calcinazione. Il rapporto quantitativo fra la polvere di carbone e la polvere di resina al fluoro è preferibilmente da 1:1 a 1:5.

La polvere di carbone che si può usare nella presente invenzione include nerofumo da forno, nerofumo da forno grafitizzato e polvere di carbone vetrosa. La polvere di carbone ha preferibilmente un diametro delle particelle di non più di 0,1 μm . La resina al fluoro da usare preferibilmente include altopolimeri idrofobi, come politetrafluoroetilene, preferibilmente in forma di dispersione.

La base di elettrodo a gas può essere preparata impastando polvere di carbone e una polvere di resina al

fluoro secondo un prescritto rapporto in un appropriato solvente, come nafta, preparando una pasta. La pasta viene sagomata in un foglio, mediante un rullo o una pressa, oppure spalmata su entrambi i lati di un foglio, fatto di fibra di carbonio o di un materiale metallico poroso, ed essiccata. Il foglio viene quindi calcinato ad una temperatura non superiore alla temperatura di decomposizione della resina al fluoro.

Sulla risultante base di elettrodo a gas è previsto uno strato di catalizzatore comprendente particelle fini di un metallo del gruppo del platino. Il tipo di sale di metallo del gruppo del platino viene scelto in base alle particelle di catalizzatore desiderate. Per esempio, si possono usare uno o più fra acido cloroplatinico, cloruro di rutenio e nitrato d' argento. Il sale(i) di metallo del gruppo del platino viene/vengono discolti in uno o più solventi organici capaci di formare un complesso organico con il sale metallico, come alcool allilico e alcool butilico, l' alcool allilico essendo preferito.

Una adeguata quantità della risultante soluzione di sale metallico viene applicata alla base di elettrodo a gas sul lato che deve essere a contatto con un elettrolita polimerico solido, o con un generico elettrolita, e calcinata. La soluzione può essere applicata una

volta o parecchie volte. La quantità totale applicata della soluzione di sale di metallo del gruppo del platino è preferibilmente da 1 a 100 g/m² in termini di metallo del gruppo del platino.

Secondo questo procedimento che usa un solvente organico capace di formare un complesso con un sale di metallo del gruppo del platino, la riduzione del sale metallico mediante calcinazione può essere eseguita ad una temperatura inferiore alla temperatura di decomposizione di una resina al fluoro, cioè non superiore a 380°C. Conseguentemente, l' incorporazione di impurezze che può insorgere durante la decomposizione di una resina al fluoro può essere impedita. Il limite inferiore della temperatura di calcinazione è 250°C. Se la calcinazione viene condotta a temperature inferiori a 250°C, il sale di metallo del gruppo del platino non verrà ridotto sufficientemente e non si otterrà la desiderata prestazione da parte dell' elettrodo.

Le particelle di catalizzatore prodotte nelle suddette condizioni di calcinazione hanno una dimensione particellare di non più di 10 nm. La dimensione delle particelle di catalizzatore può inoltre essere ridotta a 1-5 nm abbreviando il tempo di calcinazione.

Se la temperatura di calcinazione eccede i 380°C, le particelle di catalizzatore subiscono una agglomera-

zione in particelle grandi, che non esibiscono un comportamento catalitico sufficiente. Mentre la decomposizione della resina al fluoro non ha luogo nell'intervallo di temperatura da 250° a 380°C, il materiale carbonioso, come la polvere di carbone, può essere consumato per ossidazione sotto una pressione parziale di ossigeno in eccesso. Per evitare ciò, si raccomanda di usare un gas inerte, come azoto o argon, così da controllare la pressione parziale dell'ossigeno a 0,1 atm o inferiore.

Secondo il procedimento della presente invenzione, si può formare uno strato di catalizzatore uniforme e sottile su una base di elettrodo a gas, ad una temperatura inferiore alla temperatura di decomposizione di una resina al fluoro, senza usare il pericoloso idrogeno gassoso, fornendo con ciò un elettrodo a gas che si dimostra capace di alte prestazioni e che non contiene impurezze. In aggiunta, la quantità necessaria di sale di metallo del gruppo del platino può essere minimizzata.

La presente invenzione verrà ora illustrata in maggior dettaglio con riferimento ad esempi, ma la presente invenzione non dovrebbe essere interpretata come limitata ad essi.

ESEMPIO 1

Una pasta preparata da polvere di carbone ("Vulcan XC-72" prodotta dalla Cabot G.L. Inc.), da una sospensione acquosa di una resina tetrafluorocarburica ("30J" prodotta dalla Du Pont-Mitsui Fluorochemicals Co., Ltd.) e da una nafta solvente (prodotta dalla Wako Pure Chemical Industries Co., Ltd.) venne applicata su entrambi i lati di un foglio fatto di fibra di carbonio ("P-20" prodotto dalla Nippon Carbon Co., Ltd.) e calcinata in aria a 350°C preparando una base di elettrodo a gas. Una soluzione di 4,2 g di acido cloroplatinico in 10 ml di alcool allilico venne applicata ad un lato della base elettrodica con un pennello fino a un peso di rivestimento di 1,5 g/m² di platino, essiccata a 70°C e calcinata in corrente di argon a 350°C per 5 minuti. Gli stadi di rivestimento e calcinazione vennero ripetuti tre volte ottenendo un elettrodo a gas. Le particelle di platino sull' elettrodo a gas avevano una dimensione particellare media di 4 nm sotto un microscopio elettronico a trasmissione (d' ora in avanti abbreviato in TEM).

L' elettrodo venne portato a contatto con una membrana scambiatrice di ioni ("Nafion 177" prodotta dalla E.I. Du Pont de Nemours & Co., Inc.) che era stata rivestita, su un suo lato, con liquido Nafion (prodotto dalla

Aldrich Co.), con il lato catalizzatore dell' elettrodo ed il lato rivestito della membrana scambiatrice di ioni contrapposti l' uno all' altro, ed essi vennero uniti per compressione a caldo a 130°C e a 30 kg/cm² per 5 minuti. Si assemblò una cella elettrolitica usando il risultante elettrodo a gas come polo negativo ed una piastra fatta di fibra di titanio sminuzzata a lunghezza controllata [chatter] (prodotta dalla Tokyo Rope Mfg. Co., Ltd.), su cui era stato elettrodeposato biossido di piombo, come polo positivo.

Si alimentò ossigeno gassoso al polo negativo, si alimentò acqua deionizzata al polo positivo e l' elettrolisi venne condotta a 30°C e con una densità di corrente di 100 A/dm². Il potenziale della cella elettrolitica era 2,2 V. Non si osservò sviluppo di idrogeno al polo negativo. Il rendimento della generazione di ozono al polo positivo era del 15%. Il fatto che il potenziale della cella sia 3,2 V o superiore quando si sviluppa idrogeno al polo negativo dimostra che l' elettrodo a gas della presente invenzione funziona in modo estremamente efficace.

ESEMPIO 2

Una base di elettrodo a gas venne preparata nello stesso modo dell' esempio 1, tranne che si usò "PWB-3" (prodotto dalla Zoltek Co.) come foglio di fibra di

carbonio. La stessa soluzione di acido cloroplatinico usata nell' esempio 1 venne applicata due volte con un pennello ad un lato della base elettrodica fino ad un peso di rivestimento di $4,0 \text{ g/m}^2$ di platino, essiccata a 70°C per 15 minuti e calcinata in corrente di argon a 350°C per 5 minuti ottenendo un elettrodo a gas. Si trovò che le particelle di platino sull' elettrodo a gas avevano una dimensione particellare media di 5 nm sotto un TEM.

L' elettrodo a gas venne unito ad una membrana scambiatrice di ioni nello stesso modo dell' esempio 1 e assemblato in una cella elettrolitica nello stesso modo dell' esempio 1. Quando l' elettrolisi venne eseguita usando la cella risultante nelle stesse condizioni dell' esempio 1, il potenziale della cella era 2,3 V; non si osservò sviluppo di idrogeno al polo negativo ed il rendimento della generazione di ozono al polo positivo era del 15%.

ESEMPIO 3

Due elettrodi a gas vennero preparati nello stesso modo dell' esempio 1. Una membrana scambiatrice di ioni "Nafion 117", rivestita su entrambi i suoi lati con un liquido Nafion, venne stretta a sandwich fra i due elettrodi, con il lato catalizzatore di ciascun elettrodo all' interno. Il laminato venne unito per com-

pressione a caldo, a 120°C e 20 kg/cm² per 5 minuti, e inserito in una cella elettrolitica. Si alimentò all' elettrodo, su un solo lato, idrogeno gassoso saturato con vapore a 80°C e si alimentò all' elettrodo, sull' altro lato, ossigeno saturato con vapore a 80°C, facendo funzionare la cella come pila a combustibile. Come risultato, si ottenne una resa elevata pari a 0,4 V con una densità di corrente di 100 A/dm² a 80°C.

ESEMPIO 4

Una pasta preparata da polvere di carbone "Vulcan XC-72", da una sospensione acquosa di una resina tetrafluorocarburica "30J" e da nafta solvente (prodotta dalla Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), venne spianata a foglio e calcinata in aria a 350°C per preparare una base di elettrodo a gas. Si applicò una soluzione di 2,2 g di cloruro di rutenio in 10 ml di alcool allilico ad un solo lato della base elettrodica con un pennello fino ad un peso di rivestimento di 2,5 g/m² di rutenio, si essiccò a 70°C per 15 minuti e si calcinò in corrente di argon a 350°C per 5 minuti. Gli stadi di rivestimento e di calcinazione vennero ripetuti tre volte ottenendo un elettrodo a gas.

Il lato catalizzatore dell' elettrodo venne portato a contatto con una membrana scambiatrice di ioni "Nafion 177" realizzando un polo negativo, che venne combinato

con un polo positivo costituito da una piastra di fibra di titanio chatter sulla quale era stato elettrodeposi-
tato biossido di piombo, assemblando una cella elettro-
litica.

Si alimentò acqua deionizzata al polo positivo e l' elettrolisi venne condotta a 30°C e con una densità di corrente di 100 A/dm². Il potenziale della cella elettrolitica era 3,3 V ed il rendimento della generazione di ozono al polo positivo era del 15%. Ciò dimostra pertanto che l' elettrodo a gas della presente invenzione funziona efficacemente anche come elettrodo per lo sviluppo di idrogeno.

ESEMPIO 5

Una base di elettrodo a gas venne preparata nello stesso modo dell' esempio 1. Si applicò alla base elettrodica la stessa soluzione di acido cloroplatinico usata nell' esempio 1 e si calcinò a 250°C per 10 minuti. Gli stadi di rivestimento e calcinazione vennero ripetuti tre volte per preparare un elettrodo a gas. Si assemblò una cella elettrolitica per ozono usando il risultante elettrodo a gas nello stesso modo dell' esempio 1. Si alimentarono ossigeno gassoso e acqua deionizzata al polo negativo e al polo positivo, rispettivamente, conducendo l' elettrolisi a 30°C con una densità di corrente di 100 A/dm². Il potenziale

della cella era 2,3 V. Non si osservò sviluppo di idrogeno dal polo negativo.

ESEMPIO 6

Si preparò una base di elettrodo a gas nello stesso modo dell' esempio 1. Si applicò alla base elettrodica la stessa soluzione di acido cloroplatinico del l' esempio 1 e la base rivestita venne stretta a sandwich fra una coppia di piastre di titanio spesse 0,2 mm. Il laminato venne calcinato in aria a 380°C per 5 minuti ottenendo un elettrodo a gas. Il risultante elettrodo a gas venne assemblato in una cella elettrolitica per ozono nello stesso modo dell' esempio 1. Si alimentarono ossigeno gassoso e acqua deionizzata al polo negativo e al polo positivo, rispettivamente, conducendo l' elettrolisi a 30°C con una densità di corrente di 100 A/dm². Il potenziale della cella era 2,1 V e non si osservò sviluppo di idrogeno al polo negativo.

ESEMPIO COMPARATIVO 1

Un elettrodo a gas venne preparato nello stesso modo dell' esempio 1, tranne che si variò la temperatura di calcinazione a 400°C. Si trovò che le particelle di platino sul risultante elettrodo a gas avevano una dimensione particellare media di 20 nm sotto un TEM. Si assemblò una cella elettrolitica usando l' elettrodo

a gas nello stesso modo dell' esempio 1 e si eseguì l' elettrolisi nelle stesse condizioni dell' esempio 1. Con una densità di corrente di 50 A/dm^2 , si notò sviluppo di idrogeno in una quantità corrispondente al 10% della corrente. Il potenziale della cella superava i 2,6 V.

ESEMPIO COMPARATIVO 2

Un elettrodo a gas venne preparato nello stesso modo dell' esempio 1, tranne che si sostituì l' alcool allilico con metanolo. L' elettrodo a gas risultante venne immerso in acqua deionizzata per un giorno e si analizzò l' acqua deionizzata. Come risultato, si rintracciarono grandi quantità di platino e cloro e non si formò un catalizzatore metallico al platino.

ESEMPIO COMPARATIVO 3

Un elettrodo a gas venne preparato nello stesso modo dell' esempio 1, tranne che la calcinazione venne condotta (tre volte) a 220°C per 20 minuti. Si assemblò una cella di elettrolisi per ozono usando l' elettrodo a gas risultante nello stesso modo dell' esempio 1 e l' elettrolisi venne eseguita alimentando ossigeno gassoso e acqua deionizzata al polo negativo e al polo positivo, rispettivamente. Nelle condizioni di 30°C e 50 A/dm^2 , il potenziale della cella era 2,8 V e si osservò sviluppo di idrogeno al polo negativo, corri-

spondente al 10% della corrente.

Il procedimento per produrre un elettrodo a gas secondo la presente invenzione è caratterizzato dal fatto che si forma il catalizzatore formando una base di elettrodo a gas in foglio calcinando una miscela di polvere di carbone e di una polvere di resina al fluoro, rivestendo un solo lato della base in foglio con una soluzione organica preparata da un sale di metallo del gruppo del platino e da un solvente organico capace di formare un complesso organico con il sale di metallo del gruppo del platino, e calcinando lo strato di rivestimento ad una temperatura compresa nell' intervallo da 250° a 380°C in una atmosfera inerte per ridurre il sale metallico a particelle di platino.

Secondo il procedimento, la calcinazione, cioè la riduzione, di un sale di metallo del gruppo del platino viene eseguita ad una temperatura da 250°C fino alla temperatura di decomposizione di una resina al fluoro (380°C). Entro questo intervallo della temperatura di calcinazione, la riduzione del sale di metallo del gruppo del platino può essere efficientemente realizzata impedendo l' incorporazione delle impurezze dovute alla decomposizione della resina al fluoro. Nello stesso tempo, si può evitare l' agglomerazione delle particelle di catalizzatore prodotte, che tende

ad aver luogo in una calcinazione a temperatura elevata, fornendo con ciò uno strato di catalizzatore comprendente particelle fini con una grande area superficiale ed avente uno spessore uniforme e minimizzato. In aggiunta, lo strato di catalizzatore è previsto su un solo lato di una base elettrodica, cioè il lato che partecipa alla reazione elettrodica, così che si può minimizzare la quantità richiesta del sale di metallo del gruppo del platino.

Inoltre, poichè non si usa il pericoloso idrogeno gassoso per la riduzione del sale di metallo del gruppo del platino, il procedimento della presente invenzione è molto sicuro.

Un elettrolita polimerico solido, cioè una membrana scambiatrice di ioni, può essere unito con il lato dello strato di catalizzatore dell' elettrodo a gas della presente invenzione. In questa forma di realizzazione, lo strato di catalizzatore è protetto dall' elettrolita polimerico solido e tenuto lontano da una fase liquida, così che esso ha una durata prolungata.

Secondo un' altra forma di realizzazione della presente invenzione, una base di elettrodo a gas può essere preparata rivestendo un substrato fatto di fibra di carbonio o di un materiale metallico poroso con polvere

di carbone e con una polvere di resina al fluoro. In questo caso, si ottiene una base elettrodica rinforzata.

Sebbene l' invenzione sia stata descritta in dettaglio e con riferimento a suoi specifici esempi, sarà chiaro ad un esperto del ramo che vi si possono apportare diverse variazioni e modifiche senza scostarsi dal suo spirito e dal suo ambito.

R I V E N D I C A Z I O N I

1. Procedimento per produrre un elettrodo a gas comprendente la calcinazione di una miscela di polvere di carbone e di una polvere di resina al fluoro, formando un foglio come base di elettrodo a gas, il rivestimento di un solo lato della base in foglio con una soluzione organica preparata sciogliendo un sale di metallo del gruppo del platino in un solvente organico capace di formare un complesso organico con detto sale metallico, l'essiccamento dello strato di rivestimento e la calcinazione dello strato di rivestimento ad una temperatura da 250° a 380°C in una atmosfera inerte per ridurre detto sale di metallo del gruppo del platino e formando con ciò uno strato di catalizzatore su detta base in foglio.
2. Procedimento come rivendicato in rivendicazione 1, in cui detto solvente organico è alcool allilico o alcool butilico.
3. Procedimento come rivendicato in rivendicazione 1, in cui il procedimento comprende ulteriormente l'unione di una membrana scambiatrice di ioni a detto strato di catalizzatore ottenendo un elettrodo a gas del tipo a elettrolita polimerico solido.
4. Procedimento come rivendicato in rivendicazione 1,



in cui si applica una miscela di polvere di carbone e di una resina al fluoro su un substrato in foglio e si calcina formando un foglio come base elettrodica.

pp. PERMELEC ELECTRODE LTD.

Il Mandatario



Alberto PELLEGRÌ

No. Iscr. Albo 114

(Società Italiana Brevetti S.p.A.)

VA/000272/IN




(Luisa De Zorzi)