



del 07/12/18

prot. n. 2591

**ATTO DI ACCETTAZIONE DI INCARICO E DICHIARAZIONE DI ASSENZA DI CAUSE DI
INCOMPATIBILITÀ PER LA NOMINA A COMMISSARIO DI GARA EX ART. 77 D.LGS. N. 50/2016**

Il sottoscritto Marco Trifuoggi, nominato dalla Stazione Sperimentale per l'Industria delle Pelli e delle materie concianti (SSIP) membro della commissione giudicatrice di cui all'art. 77 del D.Lgs. 50/2016, con determina del Direttore generale prot. 2513 del 03.12.2018, in relazione alla procedura negoziata, ai sensi dell'art. 36 comma 2 lett. b) del D. Lgs n. 50/2016, finalizzata alla fornitura e posa in opera di arredi tecnici per i Laboratori SSIP della nuova sede di Pozzuoli, mediante applicazione del criterio dell'offerta economicamente più vantaggiosa determinato sulla base del miglior rapporto qualità/prezzo, recante CIG 76548695BB, con la presente:

- **Dichiara espressamente di accettare la nomina di cui sopra;**
- **Ai sensi degli articoli 46 e 47 del D.P.R. 28 dicembre 2000, n. 445, dichiara altresì, in conformità a quanto previsto dall'art. 77, commi 4, 5 e 6¹ e dall'art. 42² del D.Lgs. n. 50/2016:**

- 1) di non aver svolto alcuna altra funzione o incarico tecnico o amministrativo relativamente al contratto da affidare con la procedura in oggetto;
- 2) di non aver rivestito cariche di pubblico amministratore nel biennio precedente l'avvio della presente procedura di affidamento;
- 3) di non aver concorso, in qualità di membro di commissione giudicatrice, all'approvazione di atti dichiarati illegittimi, con dolo o colpa grave accertata in sede giurisdizionale con sentenza non sospesa;
- 4) di non essere a conoscenza, al momento dell'assunzione dell'incarico di membro della commissione della gara in oggetto, della sussistenza di alcuna situazione che ai sensi dell'art. 51 del codice di procedura civile comporti l'obbligo di astensione dalla partecipazione alla Commissione;

¹ **Art. 77 "Commissione giudicatrice" – commi 4, 5 e 6 del D.Lgs. 50/2016:**

4. I commissari non devono aver svolto né possono svolgere alcun'altra funzione o incarico tecnico o amministrativo relativamente al contratto del cui affidamento si tratta. La nomina del RUP a membro delle commissioni di gara è valutata con riferimento alla singola procedura.
5. Coloro che, nel biennio antecedente all'indizione della procedura di aggiudicazione, hanno ricoperto cariche di pubblico amministratore, non possono essere nominati commissari giudicatori relativamente ai contratti affidati dalle Amministrazioni presso le quali hanno esercitato le proprie funzioni d'istituto.
6. Si applicano ai commissari e ai segretari delle commissioni l'articolo 35-bis del decreto legislativo 30 marzo 2001, n. 165, l'articolo 51 del codice di procedura civile, nonché l'articolo 42 del presente codice. Sono altresì esclusi da successivi incarichi di commissario coloro che, in qualità di membri delle commissioni giudicatrici, abbiano concorso, con dolo o colpa grave accertati in sede giurisdizionale con sentenza non sospesa, all'approvazione di atti dichiarati illegittimi.

² **Art. 42 "Conflitto di interesse" del D. Lgs. 50/2016:**

1. Le stazioni appaltanti prevedono misure adeguate per contrastare le frodi e la corruzione nonché per individuare, prevenire e risolvere in modo efficace ogni ipotesi di conflitto di interesse nello svolgimento delle procedure di aggiudicazione degli appalti e delle concessioni, in modo da evitare qualsiasi distorsione della concorrenza e garantire la parità di trattamento di tutti gli operatori economici.
2. Si ha conflitto d'interesse quando il personale di una stazione appaltante o di un prestatore di servizi che, anche per conto della stazione appaltante, interviene nello svolgimento della procedura di aggiudicazione degli appalti e delle concessioni o può influenzarne, in qualsiasi modo, il risultato, ha, direttamente o indirettamente, un interesse finanziario, economico o altro interesse personale che può essere percepito come una minaccia alla sua imparzialità e indipendenza nel contesto della procedura di appalto o di concessione. In particolare, costituiscono situazione di conflitto di interesse quelle che determinano l'obbligo di astensione previste dall'articolo 7 del decreto del Presidente della Repubblica 16 aprile 2013, n. 62.
3. Il personale che versa nelle ipotesi di cui al comma 2 è tenuto a darne comunicazione alla stazione appaltante, ad astenersi dal partecipare alla procedura di aggiudicazione degli appalti e delle concessioni. Fatte salve le ipotesi di responsabilità amministrativa e penale, la mancata astensione nei casi di cui al primo periodo costituisce comunque fonte di responsabilità disciplinare a carico del dipendente pubblico.
4. Le disposizioni dei commi 1, 2 e 3 valgono anche per la fase di esecuzione dei contratti pubblici.
5. La stazione appaltante vigila affinché gli adempimenti di cui ai commi 3 e 4 siano rispettati.



- 5) di non essere stato condannato, neppure con sentenza non passata in giudicato, per i reati previsti nel capo I del titolo II del libro secondo del codice penale ai sensi dell'art. 35-bis, comma 1, lett. c) del D.Lgs. 165/2001;
- 6) di non essere, pertanto, nelle condizioni di incompatibilità di cui alla legge 190/2012 e al D.Lgs. 39/2013 ai fini della nomina a componente della commissione giudicatrice della gara sopra indicata;
- 7) di impegnarsi, qualora in un momento successivo all'assunzione dell'incarico, sopraggiunga una delle condizioni di incompatibilità di cui alle predette norme, ovvero una situazione (o la conoscenza della sussistenza di una situazione) di conflitto di interessi, anche potenziale, a darne notizia agli altri componenti della commissione e alla SSIP e ad astenersi dalla funzione.
- 8) di essere consapevole delle sanzioni penali previste dall'art. 76 del D.P.R. 445/2000 in caso di dichiarazioni mendaci;
- 9) di essere informato che, ai sensi del Decreto Legislativo 30 giugno 2003, n. 196 "Codice in materia di protezione dei dati personali" e del GDPR (Regolamento UE 2016/679), i dati personali raccolti sono acquisiti esclusivamente al fine della prevenzione di eventuali conflitti di interesse e saranno trattati, anche con strumenti informatici, esclusivamente nell'ambito del procedimento per il quale la presente dichiarazione viene resa;
- 10) di essere informato che la presente dichiarazione ed il proprio *curriculum vitae* saranno pubblicati sul sito web della SSIP, in ottemperanza a quanto prescritto dall'art. 29, comma 1 del D.Lgs. 50/2016.

2

Napoli, 06/12/2018

Firma

MARCO TRIFUOGGI

Curriculum didattico e scientifico.

CENNI BIOGRAFICI

Il dott. Marco Trifuoggi, nato [REDACTED], ha assunto servizio in qualità di ricercatore del raggruppamento C01A il 23.12.1994 presso la Facoltà di Scienze MM. FF. NN.; dall'aprile 1995 afferisce per le attività scientifiche al Dipartimento di Scienze Chimiche e, per quanto riguarda l'attività didattica, al CL in Chimica Industriale.

ATTIVITÀ DIDATTICA

Ha contribuito all'organizzazione e allo svolgimento delle esercitazioni pratiche e numeriche dei corsi di Laboratorio di Chimica Analitica, Chimica Analitica Strumentale e Laboratorio di Chimica Analitica Strumentale per il corso di Laurea in Chimica Industriale.

Dal novembre 1998 (a.a. 1998/99) al marzo 2001 (a.a. 1999/2000) è stato docente incaricato di "Laboratorio di Chimica Analitica Strumentale" per il C.L. in Chimica Industriale della Facoltà di Scienze MM.FF.NN. dell'Università "Federico II" di Napoli.

Dal novembre 1999 (a.a. 1999/2000) è stato docente incaricato di "Laboratorio di Analisi Biologiche di (Acqua e Aria) II" per il C.D. in Analisi Chimico Biologiche della Facoltà di Scienze MM.FF.NN. dell'Università "Federico II" di Napoli.

Dal novembre 2000 (a.a. 2000/20001) è stato docente incaricato di "Laboratorio di Chimica Analitica I" per il C.L. in Chimica e di "Laboratorio di Analisi Biologiche di (Suolo) II" per il C.D. in Analisi Chimico Biologiche della Facoltà di Scienze MM.FF.NN. dell'Università "Federico II" di Napoli.

In particolare, fin dalla prima attivazione ha tenuto i corsi di Laboratorio di Analisi Biologiche (Aria + Acqua) II e di Laboratorio di Analisi Biologiche (Suolo) II, nell'ambito del CD in Analisi Chimico Biologiche, per il quale ha curato anche la progettazione e le richieste di finanziamento, nonché l'allestimento delle strutture e dei protocolli di laboratorio relativi.

Dal maggio 1995 è membro permanente delle commissioni d'esame di Laboratorio di Chimica Analitica I e II, Esercitazioni di Analisi Chimica Applicata, Esercitazioni di Analisi Chimica Qualitativa, Esercitazioni di Analisi Chimica Quantitativa per il corso di laurea in Chimica e di Analisi Strumentale, Chimica Analitica e Laboratorio di Chimica Analitica, Chimica Analitica Strumentale e Laboratorio di Chimica Analitica Strumentale, Chimica dell'Ambiente, per il corso di laurea in Chimica Industriale.

Dal novembre 1999 è membro permanente delle commissioni d'esame di Laboratorio di Analisi Biologiche (Acqua e Aria) I e II, Laboratorio di Analisi Biologiche (Suolo) I e II, Chimica Biologica III e Metodologie Biochimiche, per il CD in Analisi Chimico Biologiche.

Nell'a.a. 2006-2007 ha ottenuto in affidamento i corsi di Chimica Analitica (C.dL. Magistrale in Biologia dei Sistemi Acquatici) e di Laboratorio Integrato di Chimica (Cd.L in Scienze Ambientali).

Nel corso degli anni ha ricevuto incarichi di insegnamento relativi a corsi di chimica analitica, chimica analitica strumentale, chimica analitica degli inquinanti et al., attivati presso i corsi di laurea triennali, quinquennali e magistrali in Chimica, Chimica Industriale, Biologia, Scienze Ambientali, Scienze e Tecnologie per la Natura e per l'Ambiente et al., dell'Università degli Studi di Napoli Federico II.

In particolare ha partecipato alla prima attivazione dei corsi di Laboratorio di Analisi Biologiche (aria, acqua, suolo) per il Corso di Laurea in Biologia Generale e Applicata e per i corsi di Chimica Analitica delle Sostanze Bioattive e Chimica Analitica Forense per il Corso di Laurea Magistrale in Scienze Chimiche. Elenco dettagliato degli incarichi ricoperti è riportato in allegato alla domanda (file pdf: Trifuoggi Marco_incarichi docenza_allegato10).

Inoltre l'attività didattica ha previsto assistenza agli studenti di Chimica, Chimica Industriale, Biologia, Scienze Ambientali e Scienze e Tecnologie per la Natura e per l'Ambiente nello svolgimento del lavoro di tesi; in particolare è stato correlatore e controrelatore di varie tesi di laurea sperimentale.

Ha partecipato come docente e coordinatore a vari corsi di aggiornamento professionale e di aggiornamento per studenti e docenti delle scuole superiori; in particolare è stato:

- coordinatore - insieme con i proff. G. Del Re e V. Petraccone dell'Università di Napoli "Federico II", ed E. Mariani e L. Cuccurullo della Seconda Università di Napoli - di quattro edizioni del "Seminario di Fondamenti e Storia della Scienza", per le quali ha curato la redazione degli atti;
- docente di chimica analitica strumentale nel corso di aggiornamento per biologi "Inquinamento Atmosferico" organizzato dall'Ordine dei Biologi della Campania;
- docente di "Materie prime nella ceramica antica" nel corso di formazione professionale "Studio, analisi e restauro dei manufatti ceramici" organizzato dall'I.P.I.A. della Porcellana e Ceramica "G. Caselli" di Napoli e finanziato dalla CEE;
- docente e coordinatore nei corsi di aggiornamento per chimici "Qualità e sicurezza", "Qualità delle procedure analitiche e sicurezza degli ambienti di lavoro", "Qualità e sicurezza nei settori Agro-Alimentare, Ambientale e Sanitario", organizzati dall'Ordine dei Chimici della Campania;
- docente di Chimica Analitica e Tutela delle Acque nei due corsi di formazione professionale per Tecnici Ambientali organizzati dal C.I.R.A.M. presso l'I.P.I.A. "G. D'Orso" di Lacedonia (AV) e finanziati dalla CEE negli anni a.a. 1996/97 e 1997/98.
- docente di Chimica Analitica e Laboratorio nel corso di formazione professionale per Tecnici dell'Ambiente organizzato dal C.I.R.A.M. presso l'I.P.I.A. "G. Giorgi" di Avellino e finanziato dalla CEE nell'a.a. 1998/99.
- docente e coordinatore nel I corso di aggiornamento professionale "La consulenza tecnica in materia civile e penale" organizzato nel periodo settembre-ottobre 2000 dal CUP di Caserta.



- docente e coordinatore del "I Corso teorico pratico di formazione sull'utilizzo di tecniche diffrattometriche per la determinazione quantitativa di amianti in materiali", organizzato dall'Associazione Italiana di Cristallografia e dall'Ordine dei Chimici della Campania, che si è tenuto nel dicembre 2000 presso il Dipartimento di Chimica.
- docente di Analisi Chimica degli Inquinanti Atmosferici nel Corso di perfezionamento in "Inquinamento Ambientale" organizzato dal C.I.R.A.M. presso l'Università degli Studi di Napoli Federico II nell'ottobre 2001.
- docente di *Chimica Analitica e Legislazione Ambientale* nel Master di Primo Livello in Bonifica dei Siti Contaminati della Facoltà di Scienze MMFFNN dell'Università degli Studi di Napoli Federico II.

Elenco dettagliato degli incarichi ricoperti è riportato nella domanda.

TESI DI LAUREA

Nell'ambito delle attività di ricerca dei gruppi a cui ha afferito (Prof. Paolo Corradini, Proff. Giovanni Maglio e Rosario Palumbo, Prof. Diego Ferri, Prof. Francesco Salvatore), e successivamente del laboratorio ACE-Analytical Chemistry for the Environment di cui è responsabile attualmente è stato relatore di tesi di laurea triennali, quinquennali e Magistrali in Chimica, Chimica Industriale, Biologia, Scienze Ambientali, Scienze e Tecnologie per la Natura e per l'Ambiente, et al. dell'Università degli Studi di Napoli Federico II, come da elenco dettagliato allegato alla domanda (file pdf: Trifuoggi Marco_elenco tesi_allegato01).

ATTIVITÀ SCIENTIFICA

PRESENTAZIONE DEI LAVORI

Il settore di ricerca investigato riguarda principalmente lo studio degli equilibri in soluzione acquosa e dei materiali, e in particolare si è sviluppato secondo le tre linee fondamentali:

- a) dell'approccio metodologico alla risoluzione di problemi di equilibrio relativi a metalli di transizione caratterizzati da stati di ossidazione poco stabili;
- b) dell'applicazione dei metodi di indagine degli equilibri sviluppati a tematiche di carattere biomedico, ambientale e dei BBCC, e dello sviluppo e caratterizzazione da un punto di vista elettrochimico di elettrodi modificati mediante tecniche voltammetriche, in particolare voltammetria ciclica;
- c) dello studio dell'Ambiente, e dei materiali dei Beni Culturali e industriali e dei fenomeni di processo e diffusione dell'inquinamento, con particolare riguardo alla presenza nell'ambiente degli inquinanti organici persistenti (POP) e degli elementi delle terre rare (REE).

Della prima linea di ricerca fa parte il lavoro 72, nel quale sono stati determinati i potenziali standard formali di riduzione delle semicoppie $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$ e $\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_4^{3-}$, a 25°C, con una



metodologia potenziometrica in soluzioni alcaline di elevata forza ionica variando, volumetricamente o coulombometricamente, i rapporti di concentrazione degli ossoanioni di manganese.

Il manganese è l'unico elemento del primo lungo periodo tra i metalli di transizione, di cui si conoscono tutti gli stati di ossidazione da 0 a +7. Le proprietà chimiche degli ossoanioni di Mn(VII), Mn(VI) e Mn(V) sono scarsamente note, ad eccezione di MnO_4^- . A causa della loro instabilità in tutte le soluzioni, ad eccezione di quelle fortemente alcaline, MnO_4^{2-} e MnO_4^{3-} sono rimasti a lungo trascurati. In questo studio la scelta oculata delle condizioni sperimentali ha permesso di ottenere il giusto equilibrio tra instabilità e tempi di misura: in tali condizioni gli ossoanioni di manganese +5 e +6 sono risultati stabili lungo un arco di tempo sufficiente per permettere le misure potenziometriche.

I risultati ottenuti, insieme con i dati riportati dalla letteratura precedente sono stati estrapolati a forza ionica zero utilizzando la Teoria dell'Interazione Specifica (SIT); i valori delle costanti formali così ottenuti sono stati confrontati su una scala comune, evidenziando alla fine analogie nella chimica di MnO_4^{2-} e CrO_4^{2-} , da un lato, e di MnO_4^{3-} e PO_4^{3-} , dall'altro.

Il gruppo di ricerca del prof. Ferri nel quale il dott. Trifuoggi ha svolto la sua attività nel periodo 1994-2000 ha intrapreso nel 1995 un progetto finalizzato allo studio di formazione di complessi ternari di ioni metallici, in particolare con i leganti ossidrile e fluoruro, onde ottenere - ove possibile - con le metodologie attualmente disponibili dati termodinamici e composizione dei complessi su menzionati, necessari in tutti i campi nei quali è richiesta una dettagliata speciazione, cioè la ripartizione di uno ione metallico fra i suoi diversi stadi di ossidazione e fra i diversi leganti. Spesso si tratta di investigare, in condizioni di notevole difficoltà sperimentale, sistemi che richiedono l'affinamento e lo sviluppo delle metodologie normalmente impiegate in questi studi. In tale ottica si collocano gli studi sull'idrolisi polinucleare dello stagno (II), portati a termine (77) nel corso del 1996, e dei complessi tra V^{3+} e F^- (70, 71), e il cui completamento ha richiesto il superamento di innumerevoli difficoltà sia sperimentali che di valutazione dei dati; in particolare, poi, in quest'ultimo lavoro le conoscenze e l'esperienza acquisita, anche in seguito alle notevoli difficoltà sperimentali incontrate, aprono la strada a tutta una serie di studi di idrolisi, nonché di studio dei complessi del fluoruro e dei complessi misti del fluoruro e dell'ossidrile con vari metalli; alcuni di questi lavori, in particolare sull'idrolisi e su alcuni complessi dei lantanidi sono proseguiti (67, 70, 71) e tuttora in corso presso il suddetto laboratorio, anche al fine di elaborare la base di dati termodinamici raccolta con questa metodologia con l'ausilio della Teoria dell'Interazione Specifica (S.I.T.), allo scopo di estrapolare a sistemi naturali risultati ottenuti in mezzi ionici diversi.

Del terzo filone di ricerca, più applicativo, fa parte uno studio, *in vitro*, sulla realizzazione di un metodo elettrochimico per la dissoluzione *in situ* di calcoli renali. I risultati incoraggianti (79), ottenuti in collaborazione con il dott. Ernesto Fina della Divisione di Urologia dell'Ospedale Cardarelli di Napoli, sono un primo passo verso la messa a punto di una via non cruenta, alternativa alle attuali metodologie.

L'interesse per gli aspetti metodologici, da un lato, ed applicativi, dall'altro, viene principalmente indirizzato alla realizzazione di nuovi elettrodi sensibili a ioni la cui concentrazione d'equilibrio non è attualmente misurabile per via potenziometrica. Tale interesse verso nuove metodologie si è concretizzato nello sviluppo di un elettrodo ad ossalato per lo studio di soluzioni complesse di metalli e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (66, 67). Il suo comportamento è rigorosamente *nernstiano*, rapido



nella risposta e sorprendentemente riproducibile. Il suo sviluppo è certamente utile in campo medico ed ambientale: tale elettrodo consente, per es., infatti, il monitoraggio dell'ossalato presente nelle urine di pazienti affetti da patologie del sistema urinario.

Questi studi, svolti in collaborazione con laboratori italiani ed esteri, sono stati condotti utilizzando diverse tecniche all'avanguardia sia sperimentali sia teoriche. In particolare l'impiego di tecniche potenziometriche, coulombometriche, spettrofotometriche, applicate anche in modo originale, ha permesso di ottenere informazioni sulla formazione di complessi in soluzione tra metalli e leganti di varia natura.

Precedentemente, ed in particolare dal 1990 al 1993, il dott. Trifuoggi ha lavorato presso i laboratori del prof. P. Corradini, dell'Università di Napoli "Federico II", occupandosi di problemi legati alla sintesi e caratterizzazione di catalizzatori per polimeri; in particolare, ha messo a punto tecniche di analisi in atmosfera inerte necessarie per la caratterizzazione di sistemi catalitici estremamente reattivi verso l'aria e l'umidità. Ha inoltre effettuato studi sulle relazioni tra struttura e attività catalitica nella polimerizzazione nonché tra proprietà e struttura dei polimeri ottenuti con tali catalizzatori appositamente sintetizzati, applicando diverse tecniche all'avanguardia sia sperimentali sia teoriche: di questo settore di ricerca fanno parte i lavori da **80** a **87**, durante lo svolgimento dei quali, nel mettere a punto le tecniche di preparazione ed analisi della forma beta del tricloruro di titanio il dott. Trifuoggi ha appreso tecniche analitiche classiche e strumentali, che saranno poi funzionali al lavoro successivo.

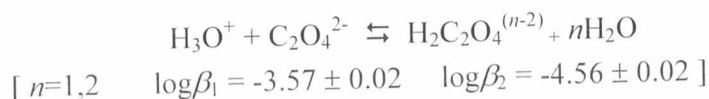
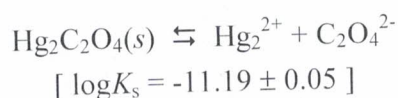
Durante l'anno 1994 ha lavorato nel laboratorio dei proff. R. Palumbo e G. Maglio, dell'Università di Napoli "Federico II"; sotto la direzione di quest'ultimo, nell'ambito di una borsa CNR dedicata alla sintesi di nuovi polimeri per matrici composite avanzate, è stato sviluppato un metodo di sintesi di nuovi poliossidiazoli aromatici caratterizzati da elevata resistenza meccanica e alle alte temperature, i cui risultati sono riportati nel lavoro **76**.

Anche in questo caso le tecniche apprese (spettroscopia NMR, calorimetria, diffrazione dei raggi X) si sono rivelate funzionali allo studio di complessi in soluzione ai fini dell'applicazione comparata della potenziometria con altre tecniche strumentali di analisi strutturale.

I lavori **80**, **81**, **82** e **83**, **A6** e **B1**, poi, riguardano lo studio dei copolimeri tra monossido di carbonio e derivati dello stirene; in particolare in uno di essi l'applicazione del metodo di Rietveld ha consentito di migliorare l'accuratezza delle informazioni ottenute sulla struttura di questi polimeri nello stato cristallino; l'esperienza acquisita nell'utilizzo delle tecniche di minimizzazione applicate nello studio di modelli conformazionali e strutturali di polimeri verrà sfruttata in seguito nello studio di modelli applicativi per il calcolo della speciazione dei metalli con l'ausilio di programmi di minimi quadrati (per es. Letagrop-Etitr, per la gestione di dati potenziometrici).

In particolare, nel lavoro **67** viene proposto un elettrodo del secondo tipo, per la determinazione potenziometrica dello ione ossalato, basato sulla coppia elettrochimica $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s})$. Il comportamento nerstiano dell'elettrodo anche in questo caso è dimostrato sia analizzando soluzioni contenenti ossalato a titolo noto, sia determinando le costanti di equilibrio delle reazioni seguenti in 1M NaClO_4 a 25°C,





L'elettrodo sviluppato è stato anche utilizzato per studiare potenziometricamente la formazione di complessi tra uranile e ossalato; in tal modo tale lavoro si pone a cavallo tra le diverse linee di ricerca investigate.

Nel lavoro *A14*, poi, viene descritto un metodo potenziometrico – coulombometrico per la determinazione quantitativa del vanadio fino ad una concentrazione limite di 10^{-5}M , con un'accuratezza superiore a quella dei metodi convenzionali, ed utile per la determinazione della purezza di campioni, standard, etc.

Frutto dell'applicazione di tali conoscenze sono i lavori *67*, *68*, *77* e *78* nei quali viene discussa la stechiometria di complessi polinucleari di non facile interpretazione, che si originano in soluzione acquosa di metalli trivalenti, in particolare alluminio e gallio.

A partire dall'anno 2000 sono state avviate collaborazioni con diversi gruppi di ricerca nell'ambito non solo del Dipartimento di Chimica ma anche di altre strutture anche straniere, intese alla messa a punto di metodiche analitiche necessarie all'interpretazione di problemi di varia natura; di tali lavori, in avanzata fase di svolgimento, un esempio di applicazione, è rappresentato dal lavoro incentrato sul sistema ferro-fratassina, di recente pubblicazione.

In collaborazione con il Dipartimento di Ingegneria Idraulica dell'Università degli Studi di Napoli Federico II, è stato avviato uno studio elettrochimico delle problematiche inerenti alla corrosione delle condutture in rame e ai risvolti inerenti alle ricadute ambientali e sulla salute umana derivanti dalla cessione di metalli tossici alle acque potabili, con particolare attenzione al rame, di cui è costituita buona parte delle tubazioni recenti; in particolare è stata valutata l'influenza di numerose variabili, tra cui l'alcalinità, la presenza di altri ioni, la temperatura e il periodo cosiddetto di stagnazione per l'elaborazione di un modello matematico predittivo del comportamento delle superfici esposte al contatto con acque potabili; i risultati di tali studi sono raccolti ad esempio nei lavori *59* e *109*.

Le indagini di caratterizzazione dei materiali dei Beni Culturali hanno da sempre suscitato interesse soprattutto per quanto attiene alle ricerche volte a identificare la provenienza e la cronologia dei materiali. Per l'appunto, in collaborazione con l'Istituto Universitario Suor Orsola Benincasa e la Soprintendenza del Mare di Palermo sono stati avviati studi di provenienza su reperti archeologici di ossidiane a confronto con reperti geologici di provenienza nota; è stato elaborato un modello di descrizione delle proprietà sulla base di dati XRF e ICP-MS e, in particolare per vari frammenti provenienti da scavo, è già stata possibile effettuare l'attribuzione della provenienza geografica dalle isole di Pantelleria e di Lipari (*100*, *110* e *111*).

In collaborazione con la soprintendenza archeologica di Napoli e Caserta sono attivi da circa cinque anni studi di caratterizzazione di materiali lapidei; nell'ambito di tale lavoro sono stati caratterizzati completamente dal punto di vista chimico fisico e strutturale vari campioni di malte provenienti dal Rione Terra di Pozzuoli e da altre zone archeologiche della Campania; per il Rione

Terra, in particolare, è stato anche sviluppato un modello descrittivo per l'attribuzione della cronologia di pezzi da scavo di età incerta (14, 107, 108); una tra le varie tesi di laurea scaturite nell'ambito di tale progetto ha vinto il premio SCI come migliore tesi nell'ambito del X Congresso Nazionale di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali (Laurea in chimica: Carlotta Mancusi).

Grazie al *Programma di Scambi Internazionali tra l'Università Federico II ed Istituti di Ricerca Stranieri per la Mobilità di Breve Durata*, ha trascorso un periodo di studio presso il laboratorio del prof. Canters, dell'Università di Leiden (Olanda) allo scopo di perfezionare le sue conoscenze dell'elettrochimica delle metallo proteine *redox*-attive, e di studiare con differenti tecniche i potenziali *redox* di alcune di esse.

Nel laboratorio del prof. Canters sono state specialmente affinate le tecniche di indagine volte in particolare alla miniaturizzazione di elettrodi modificati, con lo scopo di ottenere valori dei potenziali *redox* sempre meno influenzati dalle condizioni chimico fisiche al contorno.

Una prima fase di studio ha riguardato la familiarizzazione con le varie tecniche elettrochimiche, in particolare mediante esperimenti di voltammetria ciclica; tali prove sono state effettuate dapprima su campioni di dimensioni macroscopiche, con elettrodi convenzionali in celle di dimensioni di alcuni millilitri; quindi, su celle appositamente preparate, dove la quantità di campione impiegato era dell'ordine di poche decine di microlitri, sono stati messi a punto vari tipi di microelettrodi: tali condizioni sono indispensabili sia per l'ottenimento di dati di sufficiente accuratezza e precisione su molecole di peso molecolare non basso, sia per minimizzare la quantità di campione impiegato, che in questi casi è di difficile e lunga preparazione, oltre che costosa. In particolare sono stati testati elettrodi di oro, di grafite pirolitica e di grafite vetrosa appositamente preparati *in situ* mediante tecniche di trattamento superficiale di derivazione metallurgica; sono stati inoltre anche studiati metodi di trattamento superficiale di elettrodi di oro: elettrodi con strati di tale metallo di elevatissima purezza e regolarità dimensionale sono stati "aggraffati" con composti tiolici al fine di formare dei monostrati molecolari (SAM, *self assembled monolayer*); mediante tale ultima tecnica è possibile immobilizzare su superfici metalliche enzimi o macromolecole i cui centri *redox* attivi sono altrimenti di difficile studio in quanto il segnale risulta "schermato" dal corpo della molecola.

L'applicazione di tale tecnica certamente consente di stabilire con semplicità ed efficacia le caratteristiche cinetiche della reazione di trasferimento di carica fra la molecola immobilizzata e la superficie dell'elettrodo e la maniera in cui esse mutano al variare della superficie e/o del metodo di immobilizzazione del microenzima.

In una seconda fase del periodo di studio è stata avviata la sperimentazione su nuove molecole; il gruppo di ricerca del prof. Vincenzo Pavone ha di recente sintetizzato alcune metalloproteine (METP) con un sito di coordinazione del tipo Cys_2His_2 in una singola catena e che presentano dei centri ferro-zolfo, nonché delle molecole (DF) che presentano dei centri diferrici.

Entrambe queste classi di molecole sono assai interessanti in quanto si presentano come molecole modello per lo studio di macromolecole di interesse biologico.

In particolare sono stati preparati i complessi della specie Fe(II) sia con METP sia con DF; una prima fase di *screening* è consistita nell'effettuazione di titolazioni *redox* dei complessi con sodio ditionito. Successivamente sono stati effettuati presso il laboratorio del prof. F. Hagen in Delft (Università consorziata con Leiden) degli esperimenti EPR che hanno mostrato bassa attività *redox* del complesso METP-Fe(II) e notevole attività *redox* del complesso DF1-Fe(II) (che mostra



una larga banda nello spettro EPR, e che parrebbe indicare la presenza di un centro *redox* attivo con valore del potenziale normale di riduzione situato intorno a $E_{SHE} = 280\text{mV}$).

Su tale base iniziale è stata avviata a Napoli la sperimentazione mediante tecniche di voltammetria ciclica e spettroelettrochimiche su microelettrodi dei complessi del ferro, i cui risultati sono in corso di affinamento. Sono inoltre in fase avanzata di studio anche le proprietà *redox* di analoghi complessi preparati con altri cationi metallici (cobalto, manganese, rame, zinco,) che legano i metalli con l'esatta stechiometria e la geometria di coordinazione attesa.

Tale lavoro è anche l'oggetto di un progetto di ricerca industriale approvato e finanziato dalla legge 297, sviluppato in collaborazione, oltre che con il gruppo di ricerca del prof. Vincenzo Pavone del Dipartimento di Chimica, anche con il prof. Ivo Rendina dell'Istituto per la Microelettronica e Microsistemi del CNR - Sezione di Napoli, con il CIRM - struttura gestionale del Centro di Competenza Regionale "Biotecnologie Industriali", con il consorzio BioTekNet di Napoli, e la Carlo Gavazzi Space S.p.A. - sede di Benevento.

Obiettivo del progetto è la costruzione di un nuovo sistema di diagnosi (in seguito indicato come MicroDiaSym = Micro-sistema di diagnosi basato su biosensori elettrochimici innovativi), basato su biosensori elettrochimici, in grado di rilevare analiti (quali ad esempio sequenze di DNA, anticorpi, recettori) di elevato interesse clinico, ambientale ed agro-alimentare.

Il dott. Trifuoggi ha intessuto rapporti di collaborazione scientifica con varie aziende; con alcune di esse tali rapporti di servizio analitico sono evoluti verso rapporti di ricerca: è il caso del contratto con Ferrarelle S.p.A. di Riardo (CE) per la "Individuazione e quantificazione delle specie metalliche disciolte; studio geochimico comparato del rapporto isotopico del carbonio ($\delta^{13}\text{C}$); e determinazione della radioattività naturale delle acque imbottigliate".

Nell'ambito di tale convenzione di ricerca uno degli obiettivi del lavoro è stato effettuare l'analisi isotopica del carbonio determinando il valore del rapporto $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDC}}$ del carbonio inorganico in acque minerali naturali; i campioni di acque prelevati in ambiente di atmosfera inerte, alcalinizzati con NaOH fino a pH ca. 12 sono trattati con SrCl_2 per isolare le varie forme di carbonio inorganico (CO_2 , HCO_3^- , etc.) in forma stabile (SrCO_3). Dai precipitati così ottenuti, la CO_2 usualmente viene volatilizzata mediante trattamento con HCl e il rapporto isotopico determinato mediante spettrometria di massa.

Lo studio geochimico comparato di tali rapporti può essere messo in relazione alla provenienza del carbonio inorganico disciolto e quindi permette di effettuare ipotesi sul fatto che le acque siano effervescenti naturali ovvero addizionate artificialmente di CO_2 .

Negli ultimi dieci anni la stretta sinergia tra le attività di ricerca e collaborazione scientifica con le aziende ha permesso di sviluppare e validare conoscenze e *expertise* di ricerca concretizzate nelle attività e strutture del laboratorio ACE-Analytical Chemistry for the Environment.

Il laboratorio e gruppo di ricerca ACE-Analytical Chemistry for the Environment del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università degli Studi di Napoli Federico II è attualmente Certificato presso l'Ente di certificazione ITALCERT S.r.l. secondo la norma UNI EN ISO 9001:2008 (ISO 9001:2008) per i seguenti processi: "Attività sperimentali di ricerca e consulenza applicate alle indagini chimiche e chimico-fisiche in matrici acquose". (file pdf: Trifuoggi Marco_Certificato ISO 9001_Dipartimento_Allegato06)

Il Laboratorio Chimico di Misure per l'ambiente - ACE-Analytical Chemistry for the Environment del Centro Servizi Metrologici Avanzati dell'Università degli Studi di Napoli Federico II è attualmente Certificato presso l'Ente di certificazione ITALCERT S.r.l. secondo la



norma UNI EN ISO 9001:2008 (ISO 9001:2008) per i seguenti processi: "Attività di prova applicata alle indagini chimiche e chimico-fisiche in matrici acquose" (file pdf: Trifuoggi Marco_Certificato ISO 9001_CeSMA_Allegato07).

Il Laboratorio Chimico di Misure per l'ambiente – ACE-Analytical Chemistry for the Environment del Centro Servizi Metrologici Avanzati dell'Università degli Studi di Napoli Federico II è attualmente Accreditato presso l'Ente Italiano di Accreditamento ACCREDIA secondo la norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005 con numero di accreditamento 1498 Sede B (file pdf: Trifuoggi Marco_Certificato ISO 17025 ed elenco prove_CeSMA_Allegato08).

Tali *experties*, oltre a garantire alle due strutture coinvolte (Dipartimento di Scienze Chimiche e Centro Servizio Metrologici Avanzati dell'Università degli Studi di Napoli Federico II) un elevato livello della Qualità dei servizi erogati nelle ambito della attività ufficiali di controllo della qualità delle acque, dei suoli, dell'aria e dell'ambiente, hanno permesso di intraprendere una serie di ricerche dedicate allo studio dell'Ambiente, dei Beni culturali, dei materiali e dei fenomeni di processo industriale e di inquinamento mediante le più aggiornate e validate tecniche analitiche strumentali (ICP-MS, GC-FID/ECD, GC-MS, HPLC-UV/FI, HPLC-MS, GC-MS, GC-MS/MS, CI et al.).

Del 2016 è il primo lavoro frutto di uno studio (Manini et al., JAFCh "Efficient binding of Heavy metals...") imperniato sui meccanismi di adsorbimento dei metalli pesanti da parte di materiali naturali, anche di scarto, ai fini delle possibili applicazioni in campo ambientale e alimentare (27, 125).

I lavori legati allo studio dei materiali (Di Serio, 2012, JMolCat, "Shiff bases...." e Micoli et al., 2013, "Vapour phase...") (49, 45) scaturiscono da una serie di proficue collaborazioni incentrate sulla sinergia con il gruppo di ricerca NICL diretto dal prof. Martino Di Serio e tese alla comprensione della struttura e delle reazioni coinvolte di composti dello zinco e del manganese attivi in catalisi.

Della terza e ultima linea di ricerca fanno parte, ad esempio gli ultimi lavori nati da collaborazioni nazionali (Prof. Marco Guida, Prof. Luciano Ferrara, Prof. Michele Arienzo, Univ. di Napoli, prof. Giovanni Pagano, prof. Franca Tommasi, Univ. di Bari et al.) e internazionali (Prof. Philippe Thomas, Prof. Sureya Meric et al.), i cui risultati sono pubblicati, ad esempio, su Marine Pollution Bulletin (2017) ("*Characterization and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) in the sediments of gulf of Pozzuoli (Campania, Italy)*") e "*Distribution and enrichment of trace metals in surface marine sediments in the Gulf of Pozzuoli and off the coast of the brownfield metallurgical site of Ilva of Bagnoli...*") relativi alla caratterizzazione di sedimenti del Golfo di Pozzuoli, con particolare attenzione alla componente organica (IPA) e alla presenza di metalli pesanti derivanti dalle pregresse attività industriali. In particolare, la speciazione dei vari idrocarburi policiclici aromatici effettuata ha permesso di effettuare ipotesi sulla provenienza (petrogenica, ovvero pirogenica) degli IPA nell'ambiente, poi applicate anche ad altre matrici e casi di studio (6, 9, 11, 12, 23, 37, 99).

Questi studi sono stati svolti in collaborazione con laboratori italiani ed esteri.

L'attività scientifica svolta è documentata da pubblicazioni su riviste a diffusione internazionale e da comunicazioni a congressi nazionali ed internazionali, come da elenco seguente.

~~Napoli 6 luglio 2018~~
Napoli 9 luglio 2018

Napoli, 6 dicembre 2018

Marco Trifuoggi

Autografo al trattamento del
in sede del Sips (P6/2003 e
D.Lgs 101/2018