



FSE FONDO SOCIALE EUROPEO
SICILIA 2020
PROGRAMMA OPERATIVO



fse
Fondo Sociale Europeo



BANDO IPCF-BDF-11-2017-ME-SPIN-OFF

**PROGETTO: “STBIC” (SCIENZA E TECNOLOGIA PER IL RECUPERO E LA
FRUIZIONE DI BENI DI INTERESSE CULTURALE),**

Posizione 4 Codice CULT. 4

“Studio e caratterizzazione di materiali utilizzati in reperti di interesse storico ed artistico mediante tecniche spettroscopiche avanzate quali NMR ed approcci chimico-computazionali”

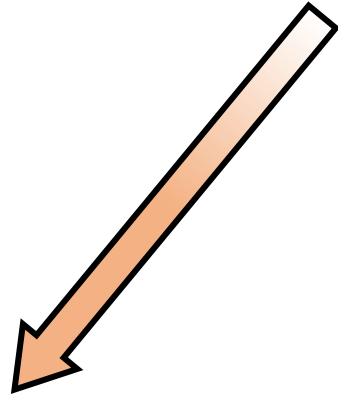
Istituto di afferenza: **Istituto per i Processi Chimico-Fisici del CNR, Sede di Messina**

Responsabile scientifico: **Dott.ssa Rosina Celeste Ponterio**

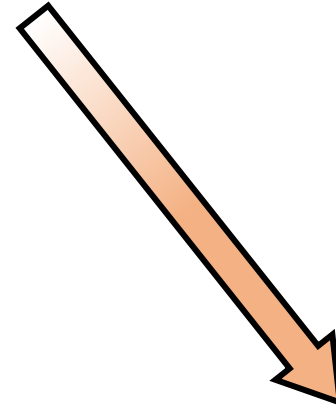
Tutor: **Dr. Franz Saija**

Borsista: **Fausta Giacobello**

Attività di ricerca

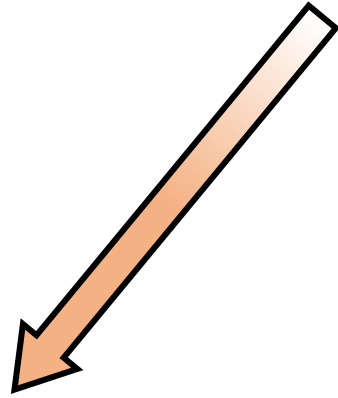


**Spettroscopia Raman ed approcci
chimico-computazionali come
tecniche di caratterizzazione in
studi di speciazione**

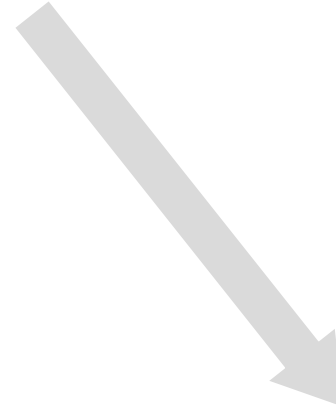


**Spettroscopia Raman e
IR applicate ai beni
culturali**

Attività di ricerca



**Spettroscopia Raman ed approcci
chimico-computazionali come
tecniche di caratterizzazione in
studi di speciazione**



**Spettroscopia Raman e
IR applicate ai beni
culturali**

Spettroscopia Raman ed approcci chimico-computazionali come tecniche di caratterizzazione in studi di speciazione



Istituto per i processi
Chimico Fisici - IPCF
- CNR Messina



Dipartimento di Scienze Chimiche,
Biologiche, Farmaceutiche ed
Ambientali – Università di Messina

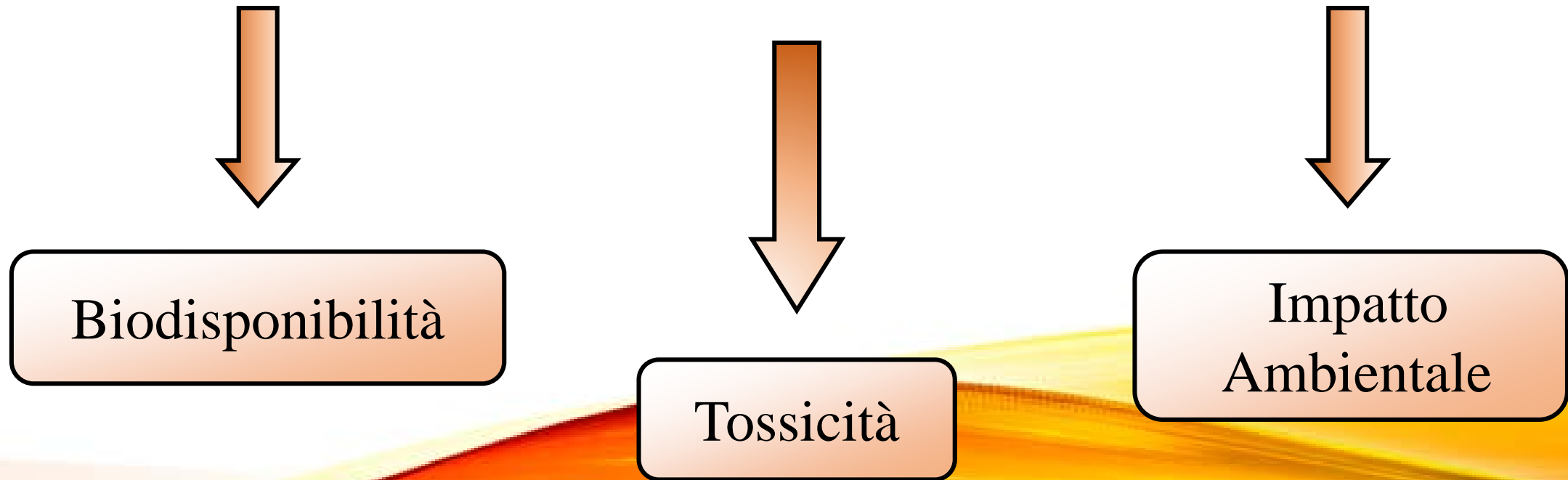
- Dr. Franz Saija
- Dr. Rosina Celeste Ponterio
- Dr. Sebastiano Trusso
- Dr. Viviana Mollica Nardo
- Dr. Giuseppe Cassone

Gruppo di Ricerca di Chimica Analitica:

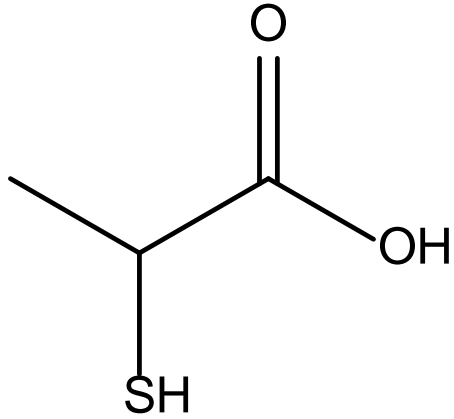
- Prof. Claudia Foti
- Prof. Ottavia Giuffrè
- Donatella Chillè, PhD student

Spettroscopia Raman ed approcci chimico-computazionali come tecniche di caratterizzazione in studi di speciazione

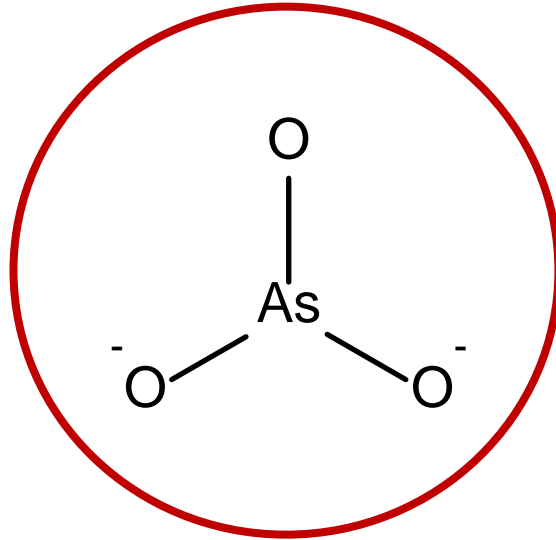
La speciazione è definita come quel processo mediante il quale è possibile identificare e determinare le differenti forme chimiche e fisiche di un elemento presente in un campione



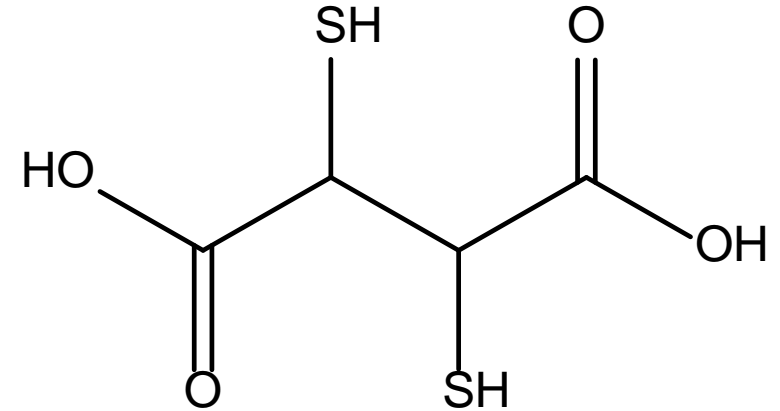
Spettroscopia Raman ed approcci chimico-computazionali come tecniche di caratterizzazione in studi di speciazione



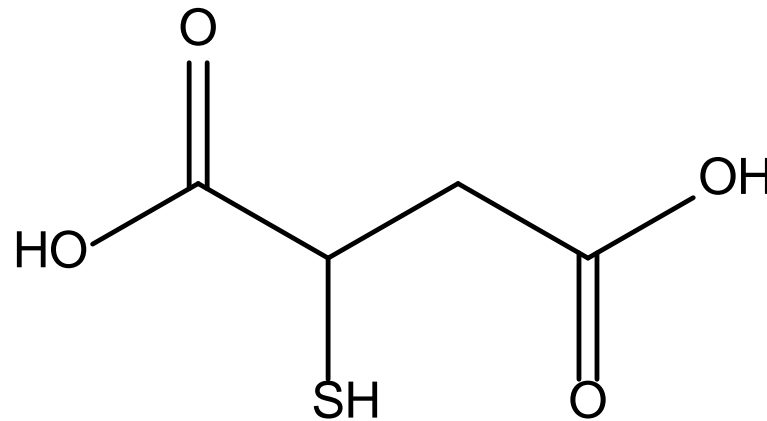
Acido Tiolattico (*TLA*)



Arsenito



Acido *Meso*-2,3-
Dimercaptosuccinico (*DMSA*)



Acido Tiomalico (*TMA*)

Spettroscopia Raman ed approcci chimico-computazionali come tecniche di caratterizzazione in studi di speciazione

Tecniche Analitiche

Potenziometria



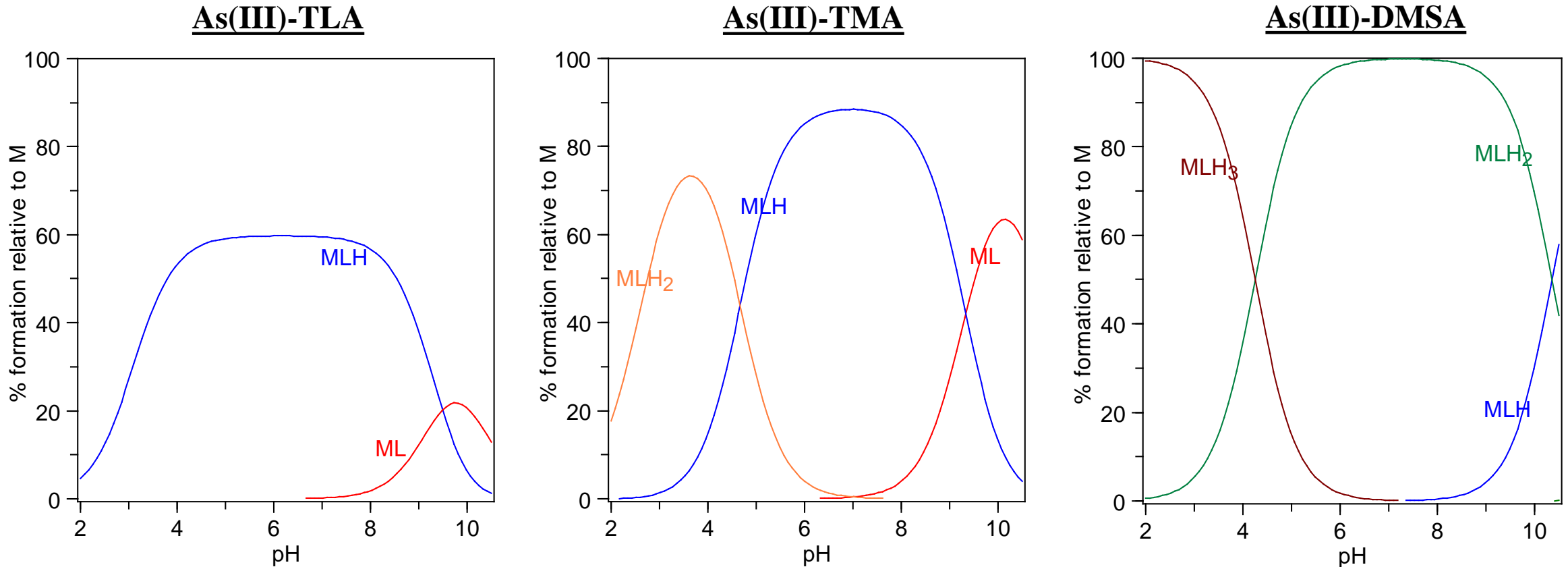
Calorimetria



Spettrofotometria UV - Vis



Spettroscopia Raman ed approcci chimico-computazionali come tecniche di caratterizzazione in studi di speciazione



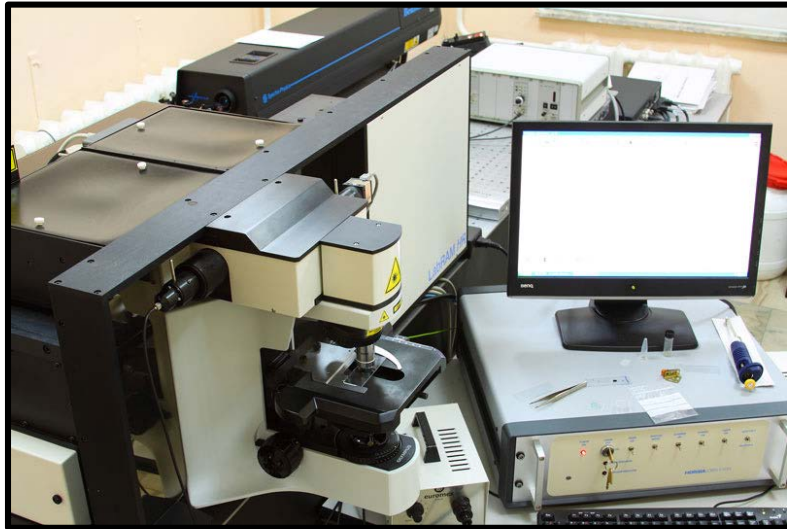
Diagrammi di distribuzione delle specie As(III)-TLA, -TMA e -DMSA in funzione del pH.
Condizioni sperimentali: $C_M = 1 \text{ mM}$, $C_L = 10 \text{ M}$, $I = 0.15 \text{ mol L}^{-1}$ in NaCl, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ [1]

Spettroscopia Raman ed approcci chimico-computazionali come tecniche di caratterizzazione in studi di speciazione

Condizioni sperimentali:

As(III)-TLA 150mM 300mM

As(III)-TMA 150mM 300 mM



Spettrometro micro – Raman Jobin Yvon HR 800 micro-Raman accoppiato ad un laser di eccitazione He - Ne con lunghezza d'onda pari a 632.8 nm He-Ne e un rivelatore CCD.



Spettrometro portatile Bruker – BRAVO avente due laser di eccitazione in un intervallo spettrale compreso tra 700 e 1100 nm per abattere i fenomeni di fluorescenza.

Spettroscopia Raman ed approcci chimico-computazionali come tecniche di caratterizzazione in studi di speciazione

As(III) - TLA

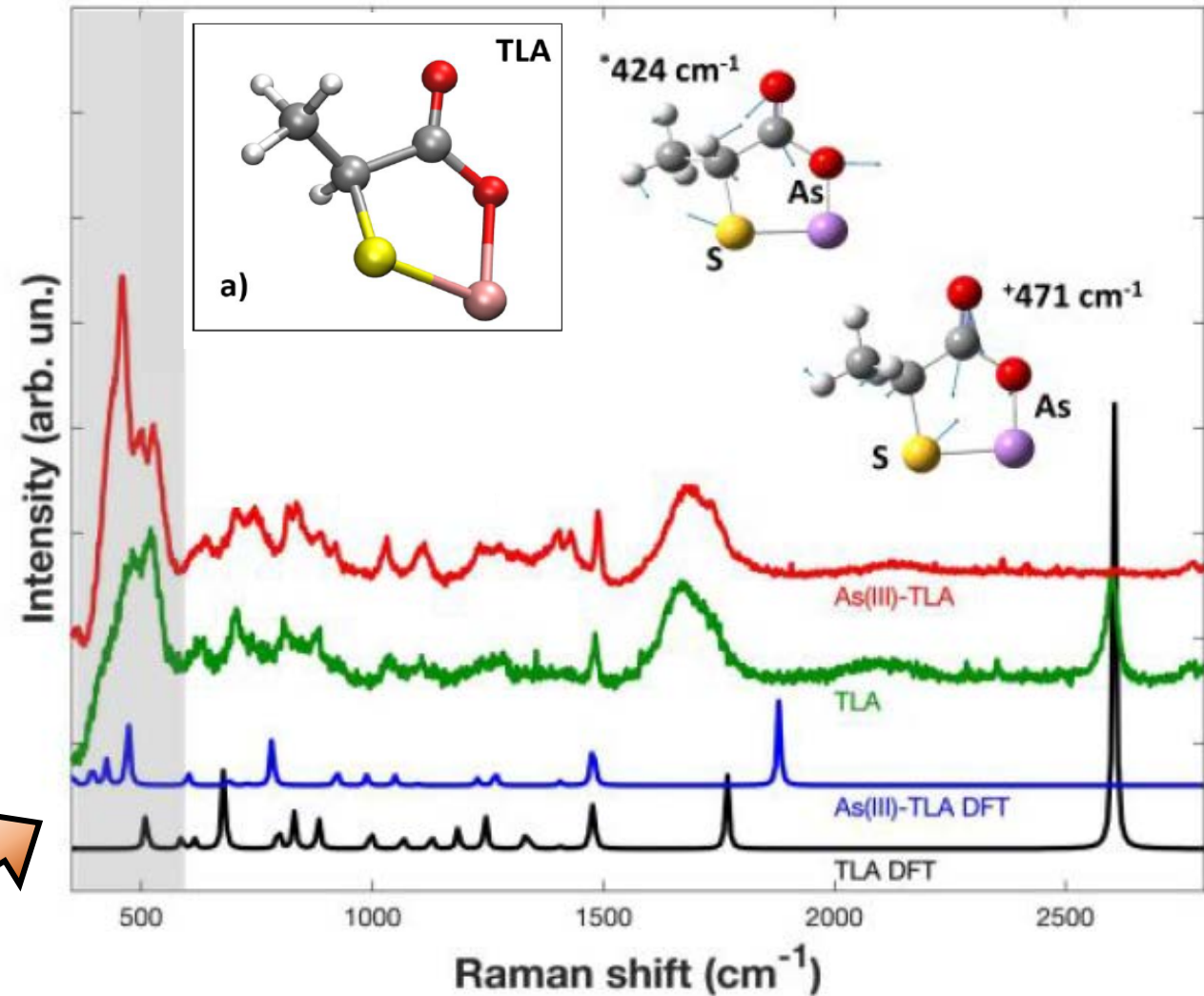
Sono stati eseguite delle misure di spettroscopia Raman con lo scopo di confermare la formazione delle specie complesse e ottenere maggiori informazioni riguardo il modo di chelazione dei leganti rispetto al metallo. Questi studi consentono di capire quale gruppo funzionale del legante gioca un ruolo chiave nella complessazione.

Nello spettro ottenuto da soluzioni contenenti As(III) e TLA si può notare la scomparsa del segnale relativo allo stretching de legame S-H chiaramente visibile nello spettro ottenuto dalla sola soluzione del legante. Inoltre è evidente una variazione delle bande nella regione spettrale tra 300 e 600 cm^{-1} , dove un nuovo segnale a 460 cm^{-1} , con una spalla a 430 cm^{-1} circa diventa evidente [1].

Calcoli DFT

Basis set TLA: B3LYP, 6-31G+

Basis set As(III)-TLA: B3LYP, LANL2DZ, 6-31G+



Spettroscopia Raman ed approcci chimico-computazionali come tecniche di caratterizzazione in studi di speciazione

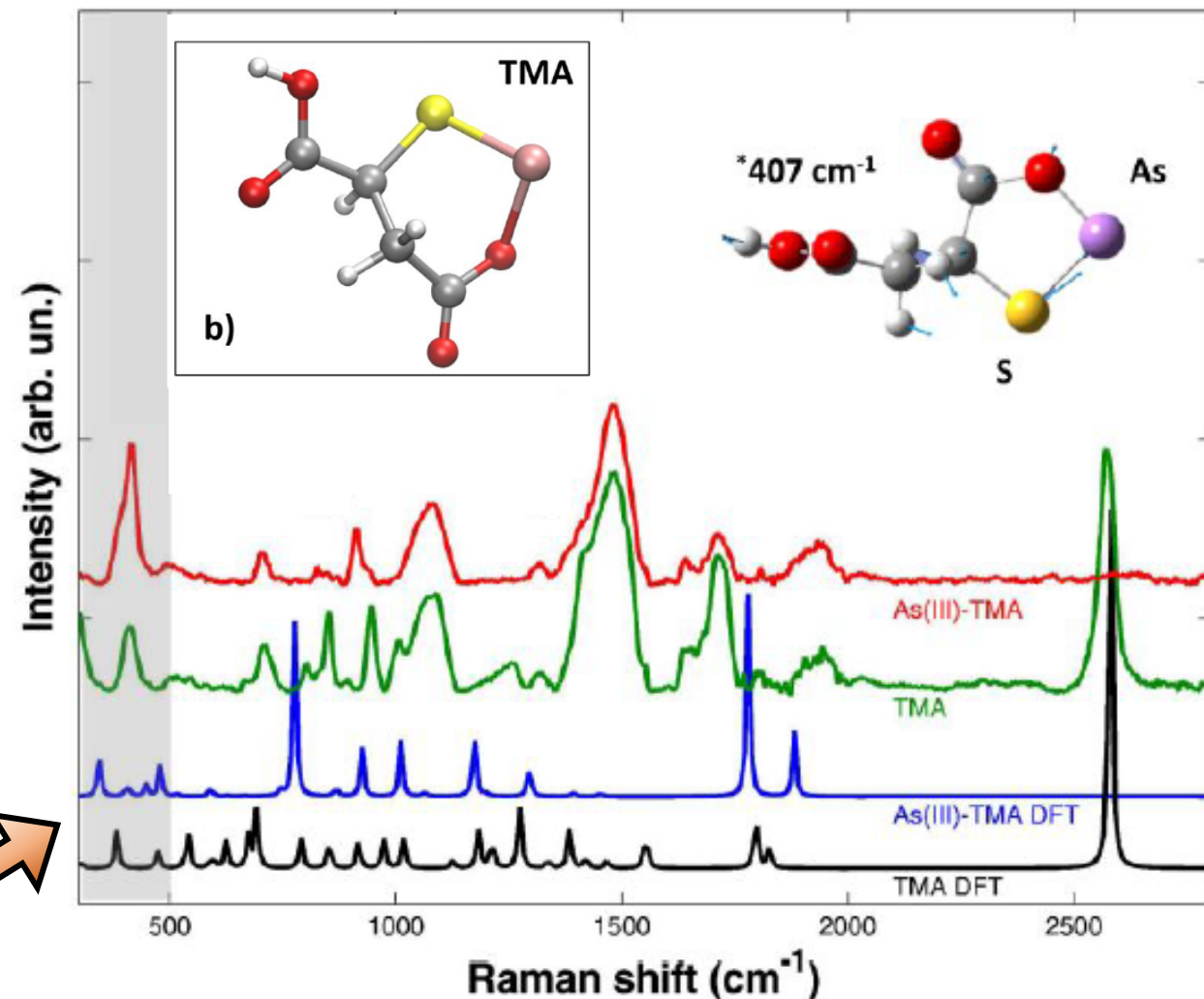
As(III) - TMA

Lo spettro simulato mediante calcoli DFT per il Sistema As(III)-TMA mostra nella regione tra 300 e 600 cm^{-1} quattro picchi caratteristici, rispettivamente a 345, 407, 446 e 478 cm^{-1} . Tutti questi segnali si riferiscono alle vibrazioni dei gruppi C=O e C-H, tranne quello relativo alla banda a 407 cm^{-1} , attribuibile invece alle vibrazioni del gruppo S-As-O [1].

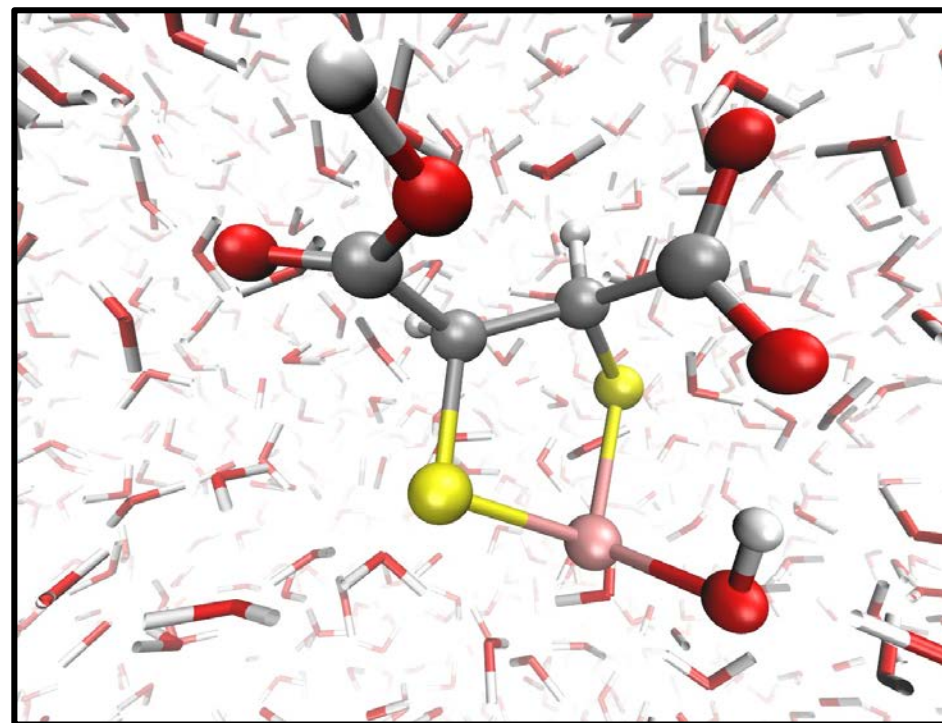
Calcoli DFT

Basis set TLA: B3LYP, 6-31G+

Basis set As(III)-TLA: B3LYP, LANL2DZ, 6-31G+

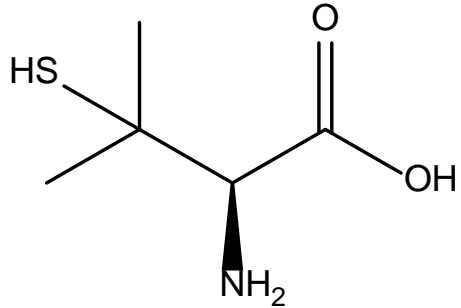


Spettroscopia Raman ed approcci chimico-computazionali come tecniche di caratterizzazione in studi di speciazione

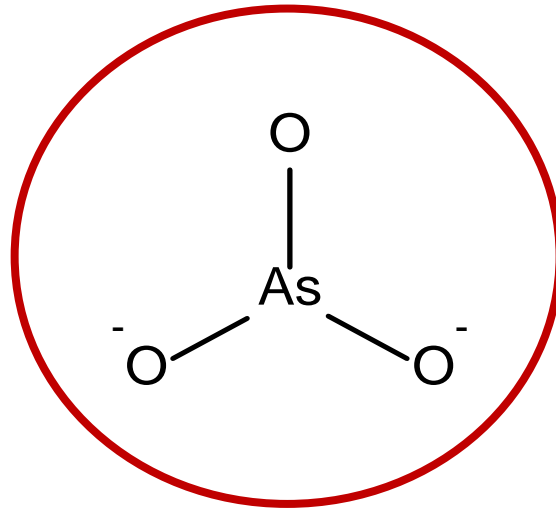


Modo di complessazione osservato per il sistema As(III)-DMSA mediante simulazioni di dinamica molecolare *ab initio* [1].

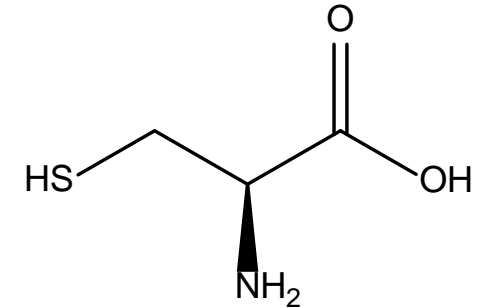
Spettroscopia Raman ed approcci chimico-computazionali come tecniche di caratterizzazione in studi di speciazione



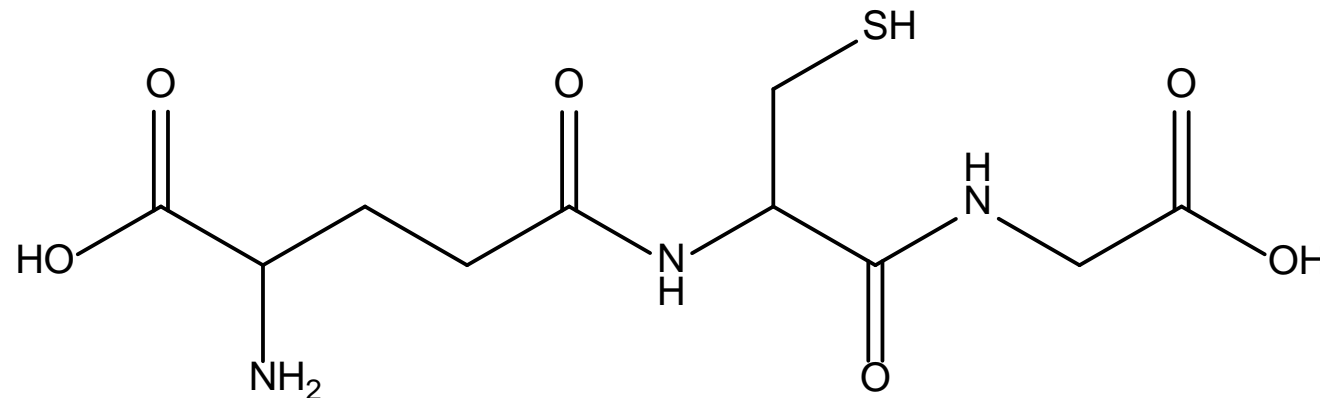
Penicillamina



Arsenito

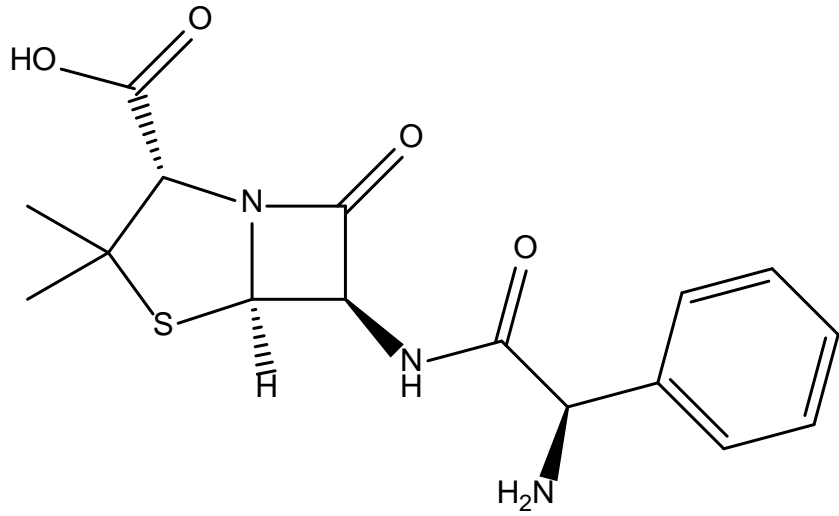


Cisteina

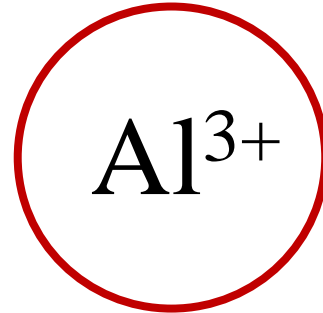


Glutathione

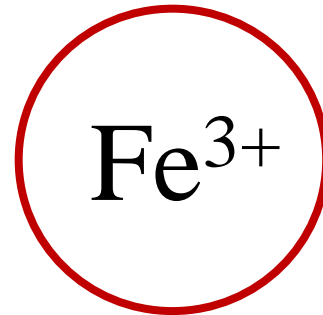
Spettroscopia Raman ed approcci chimico-computazionali come tecniche di caratterizzazione in studi di speciazione



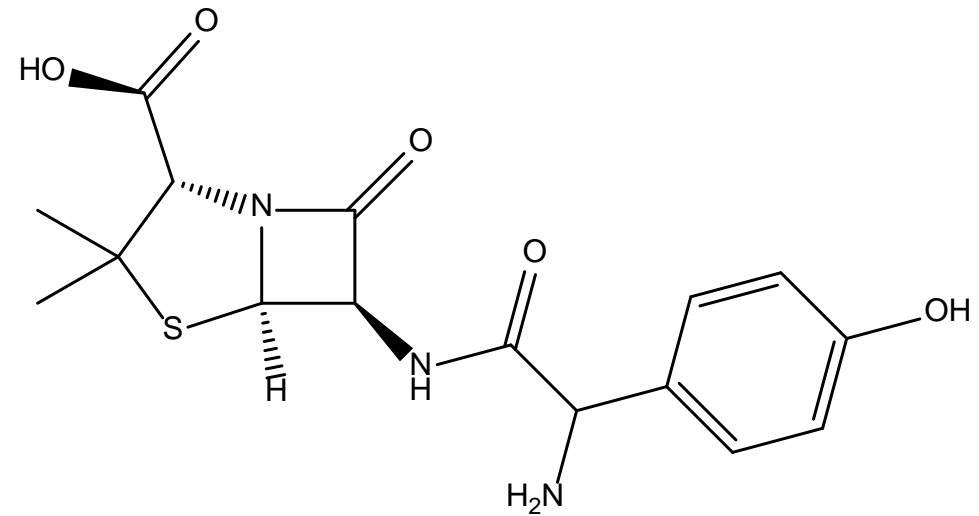
Ampicillina



Alluminio

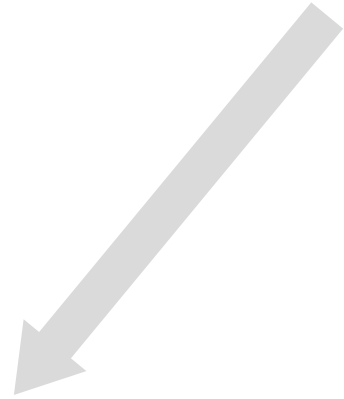


Ferro

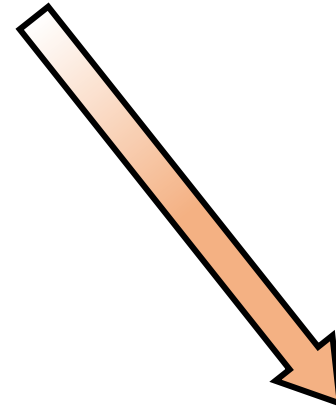


Amoxicillina

Attività di ricerca



Spettroscopia Raman ed approcci
chimico-computazionali come
tecniche di caratterizzazione in
studi di speciazione



**Spettroscopia Raman e
IR applicate ai beni
culturali**

Spettroscopia Raman e IR applicate ai beni culturali

MUSEO REGIONALE DI MESSINA: Campagna diagnostica 2018

- La spettroscopia Raman permette di identificare le specie molecolari presenti nello strato pittorico in forma di legante o di pigmento;
- L'identificazione dei segnali accumulati si ottiene per confronto con quelli presenti in database di materiali di riferimento.

Polittico di San Gregorio Antonello da Messina



Spettroscopia Raman e IR applicate ai beni culturali

**MUSEO REGIONALE DI MESSINA:
Campagna diagnostica 2018**

- **Analisi Termale**
- **Spettroscopia Raman e XRF**
- **Riflettografia IR**
- **Fluorescenza UV**

**Polittico di San Gregorio
Antonello da Messina**



Spettroscopia Raman e IR applicate ai beni culturali



San Gregorio
125 x 63.5 cm



**Madonna e bambino
in trono**
129 x 77 cm



San Benedetto
126 x 62 cm

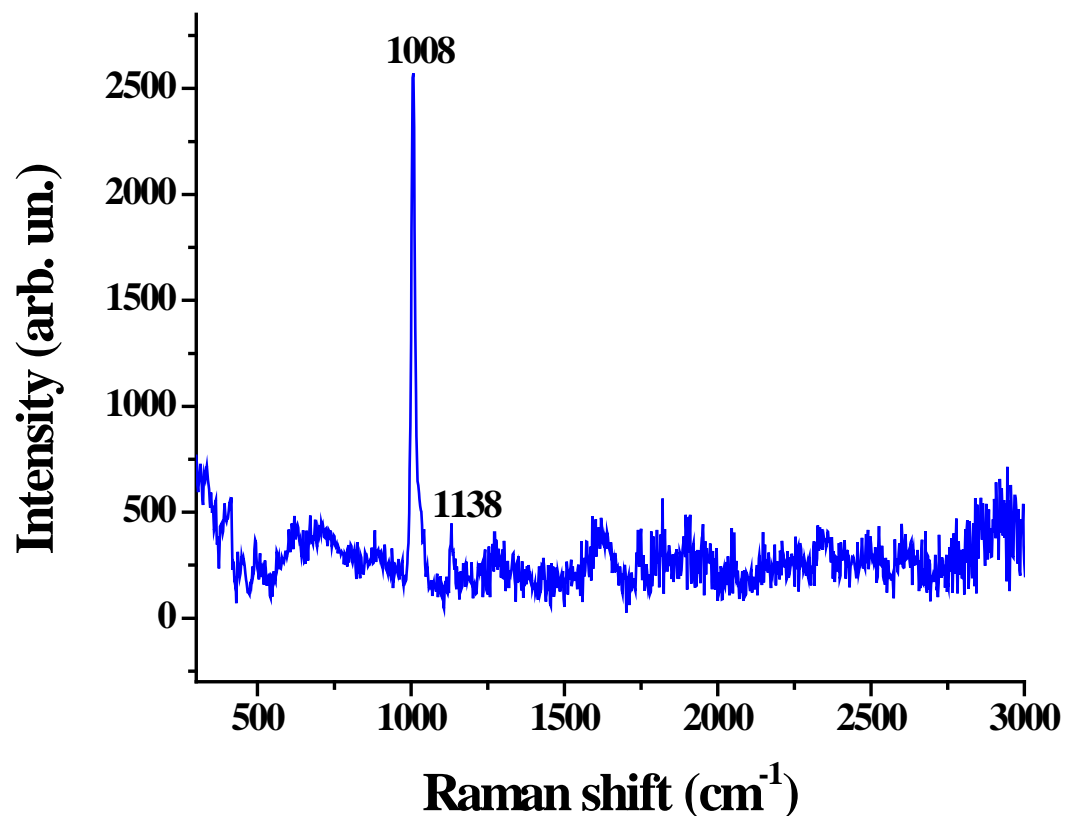


Vergine Annunciata
65 x 54.7 cm

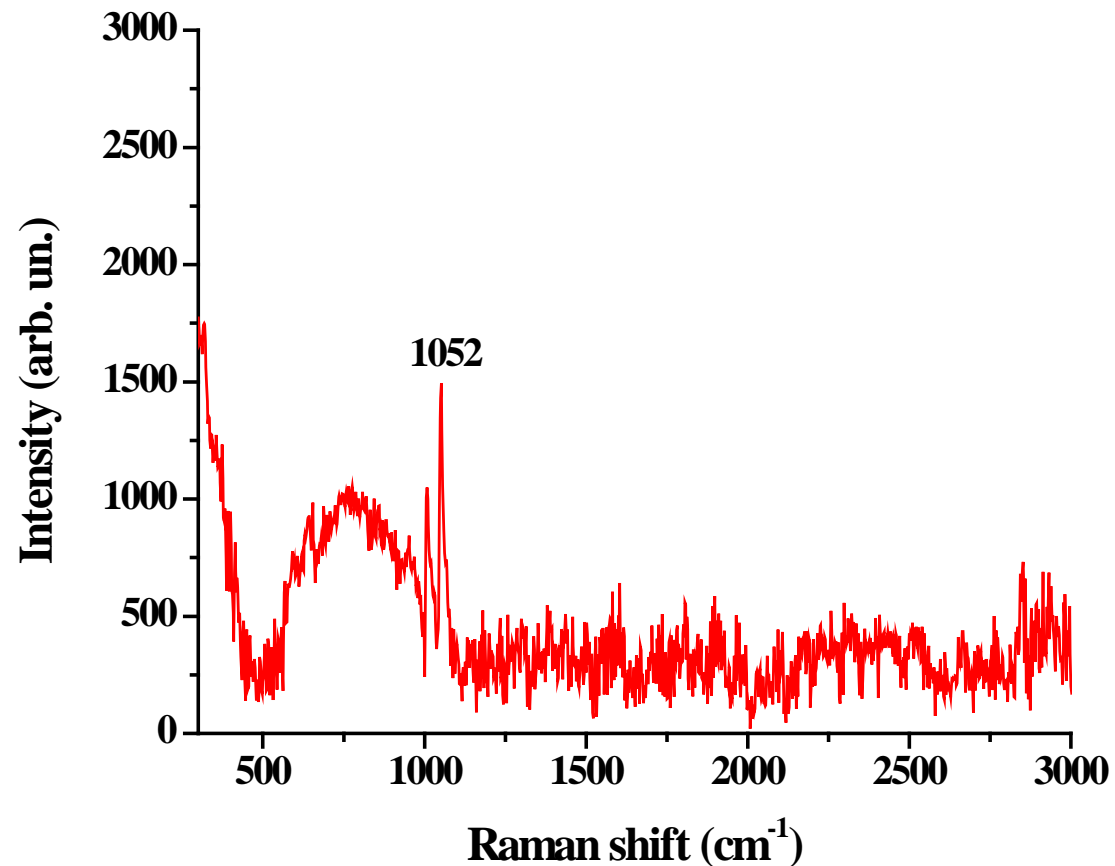


Angelo annunciante
65 x 62 cm

Spettroscopia Raman e IR applicate ai beni culturali



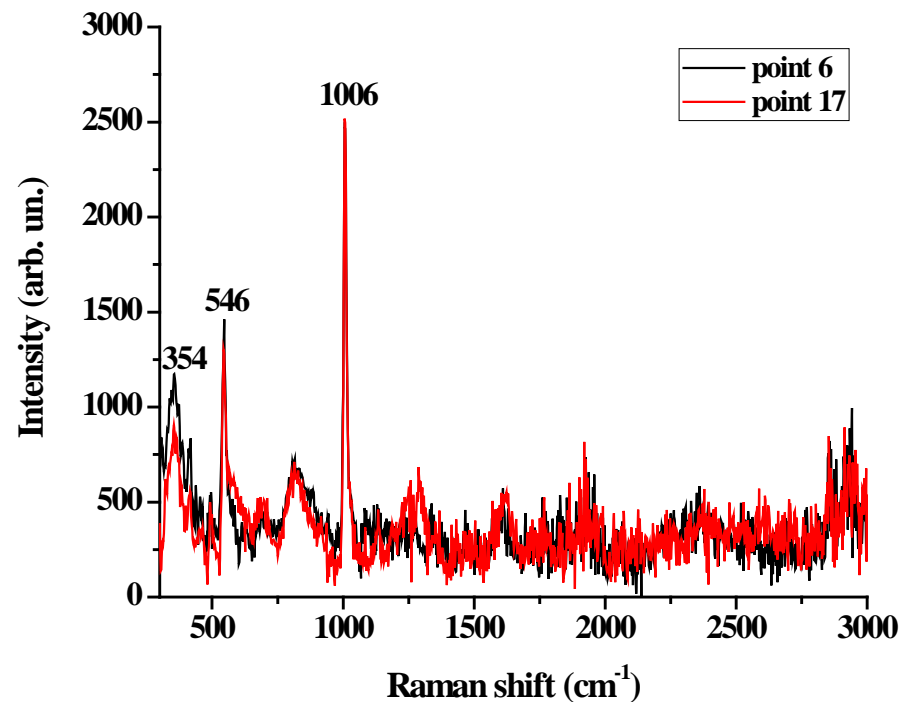
Madonna col bambino in trono
1008, 1138 cm⁻¹ gesso (punto 5)



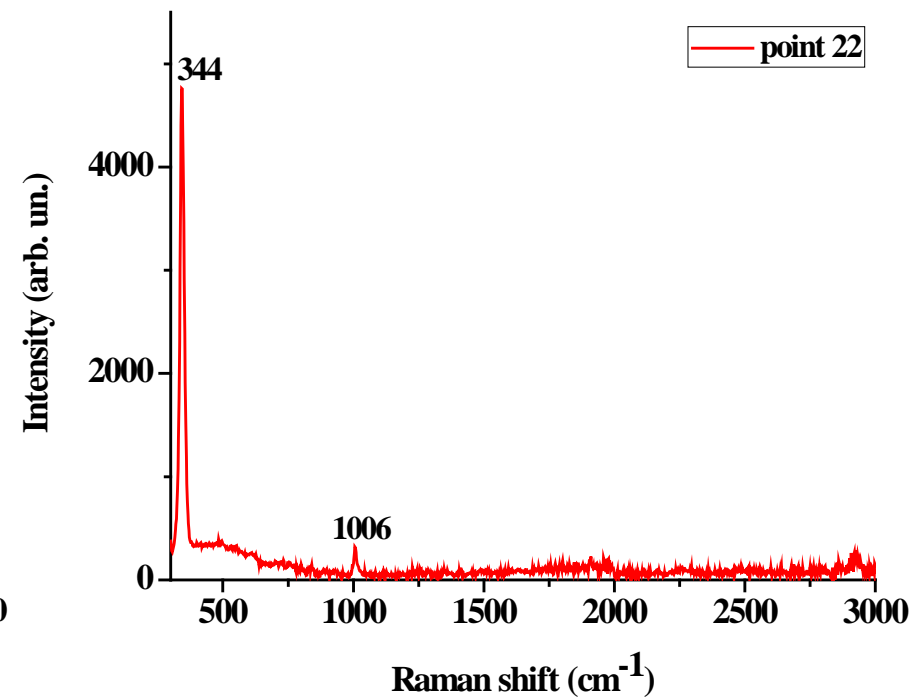
San Gregorio
1052 cm⁻¹ biacca (punto 10)

Spettroscopia Raman e IR applicate ai beni culturali

San Gregorio



**354, 546 cm^{-1} azzurite
1006 cm^{-1} gesso**

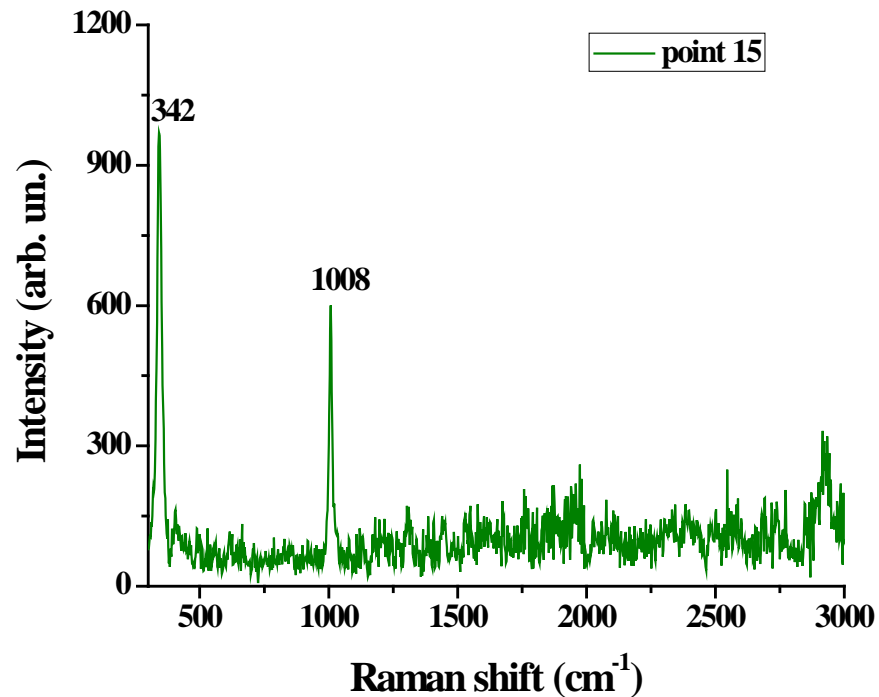


**344 cm^{-1} cinabro
1006 cm^{-1} gesso**

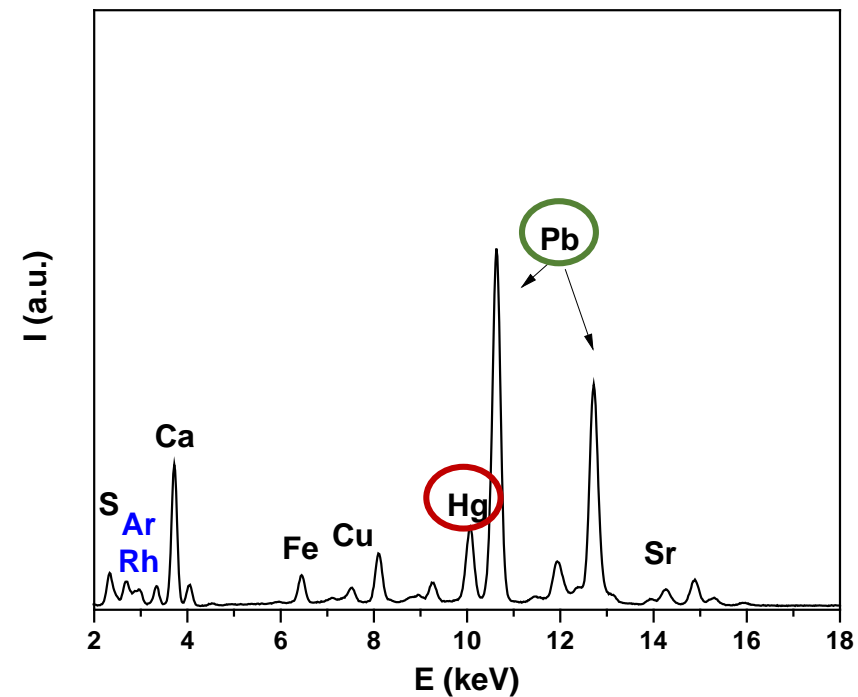
Spettroscopia Raman e IR applicate ai beni culturali



Madonna col bambino in trono



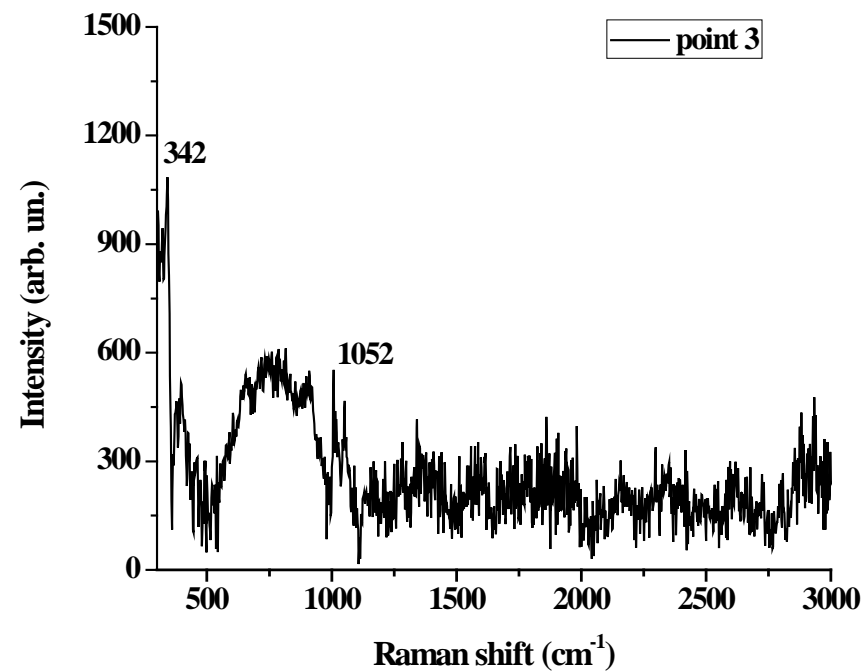
342 cm^{-1} cinabro
1008 cm^{-1} gesso



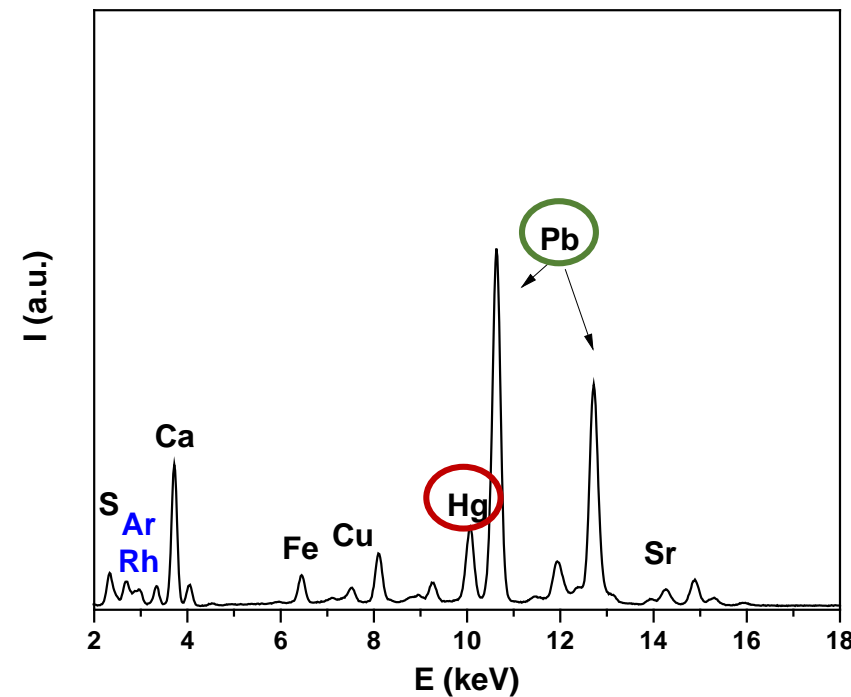
Cinabro
Biacca

Spettroscopia Raman e IR applicate ai beni culturali

Madonna col bambino in trono



342 cm⁻¹ cinabro
1052 cm⁻¹ biacca

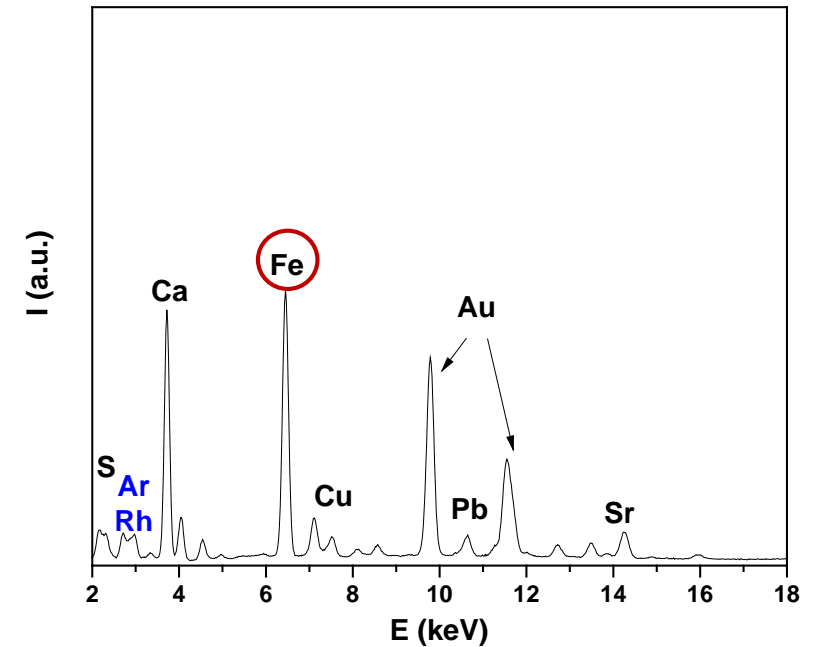
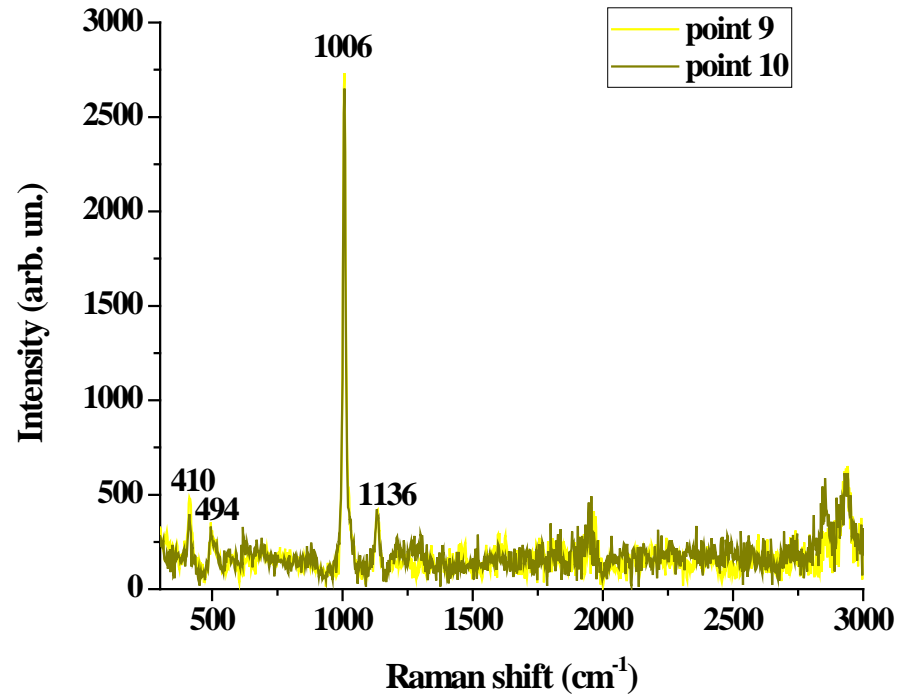


Cinabro
Biacca

Spettroscopia Raman e IR applicate ai beni culturali



Madonna col bambino in trono

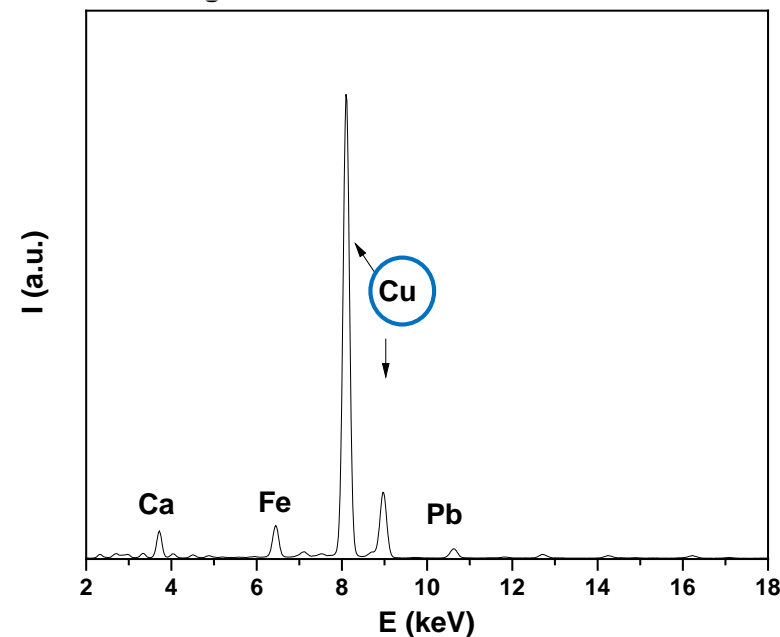
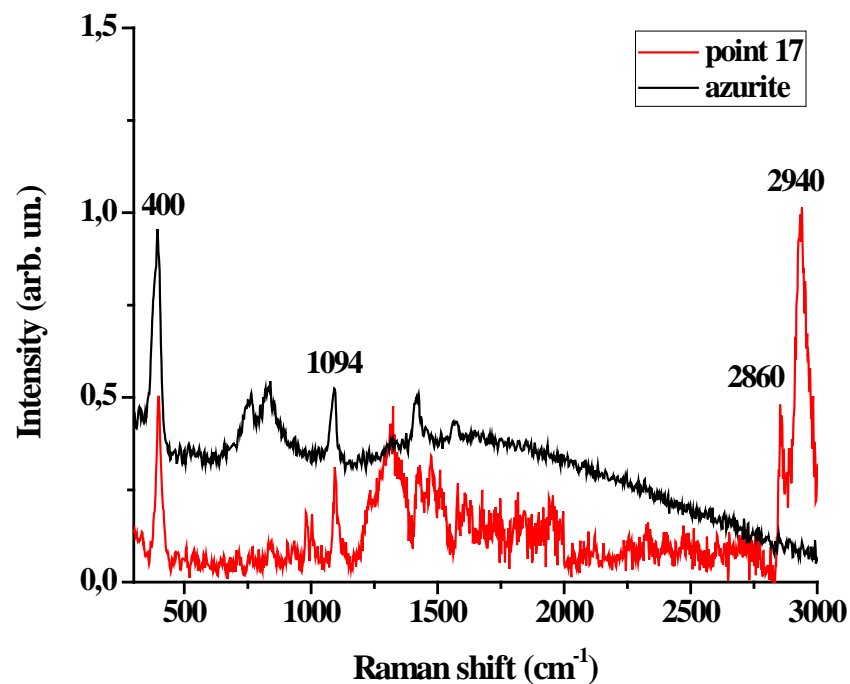


410, 494 cm⁻¹ ematite
1006 cm⁻¹ gesso

Ematite

Spettroscopia Raman e IR applicate ai beni culturali

Madonna col bambino in trono

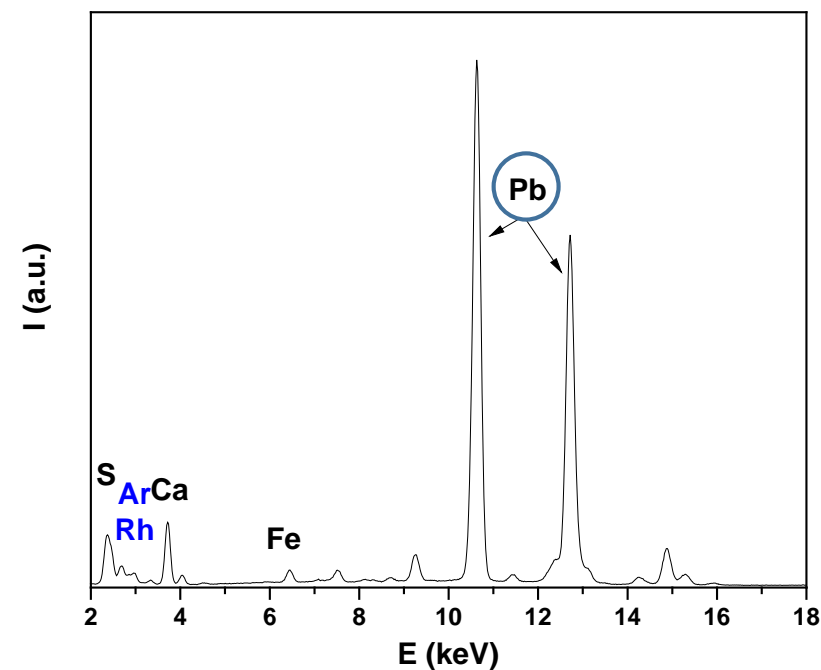
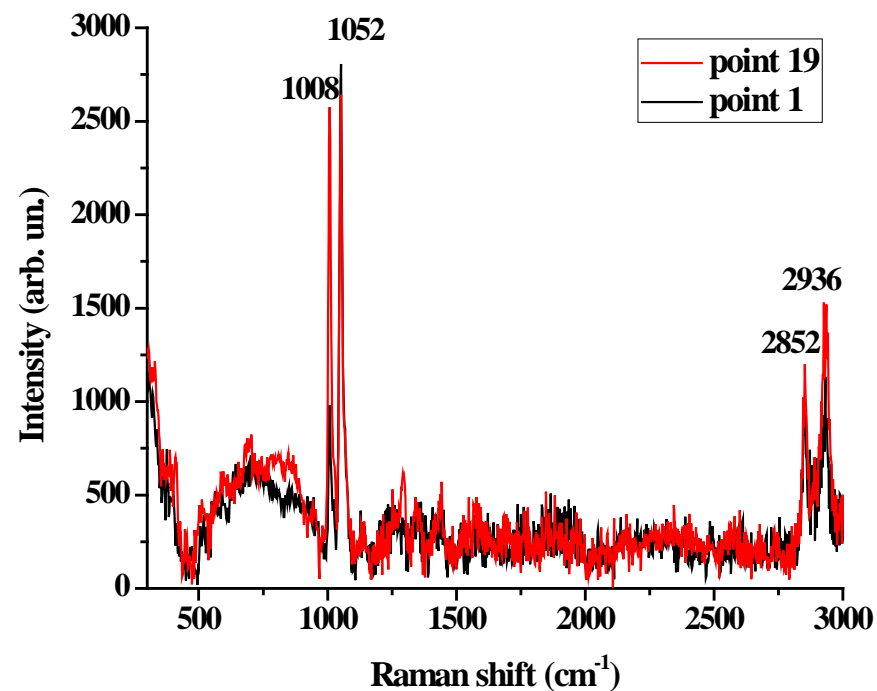


**400, 1094 cm⁻¹ azurite
2860, 2940 cm⁻¹
Tempera all'uovo**

Azzurite

Spettroscopia Raman e IR applicate ai beni culturali

San Benedetto

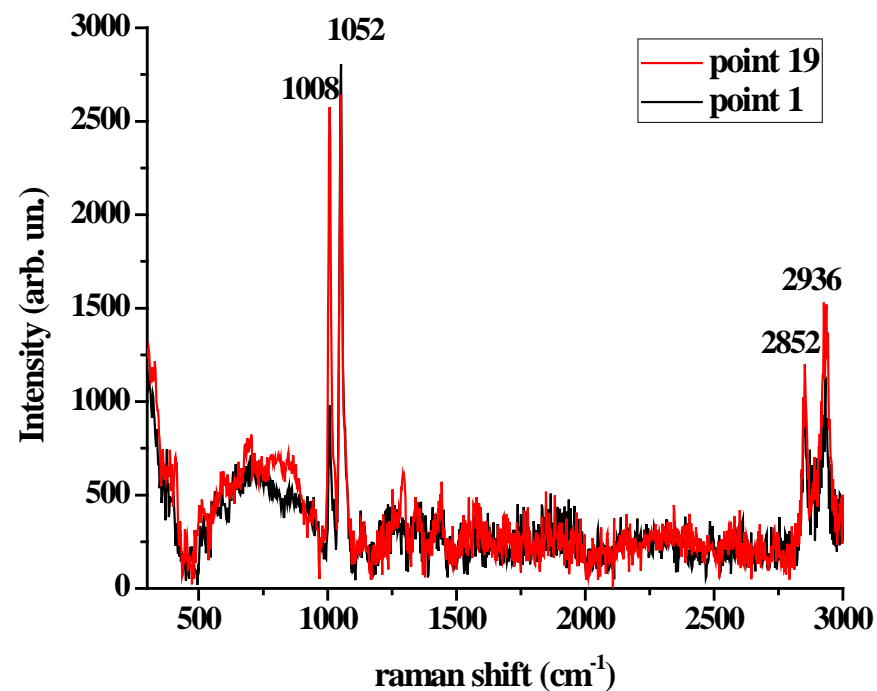


1052 cm^{-1} Biacca
1008 cm^{-1} Gesso
2852, 2936 cm^{-1} Tempera
all'uovo

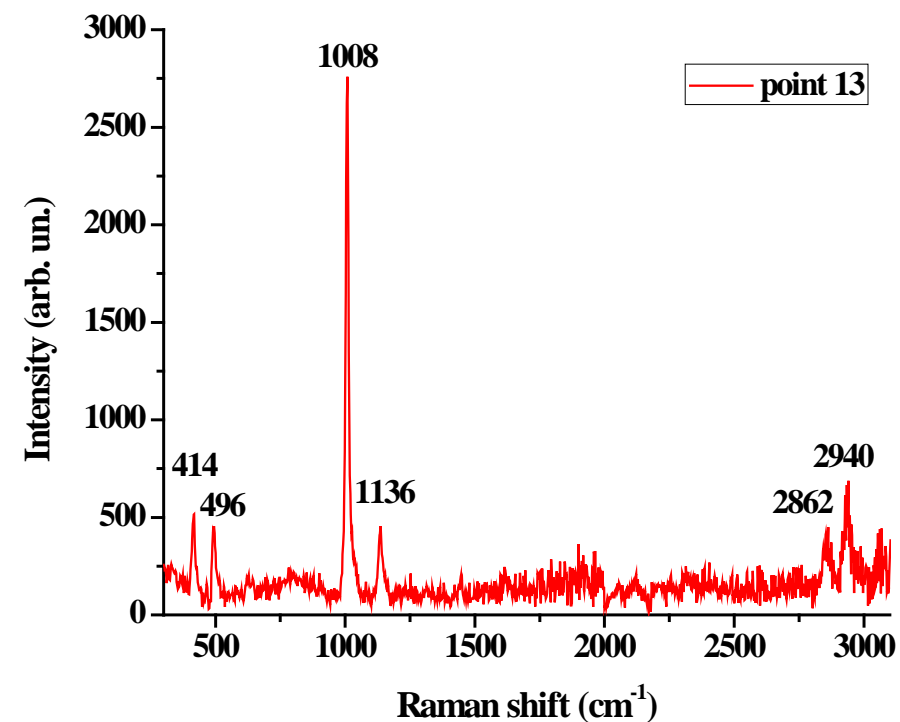
Biacca

Spettroscopia Raman e IR applicate ai beni culturali

San Benedetto



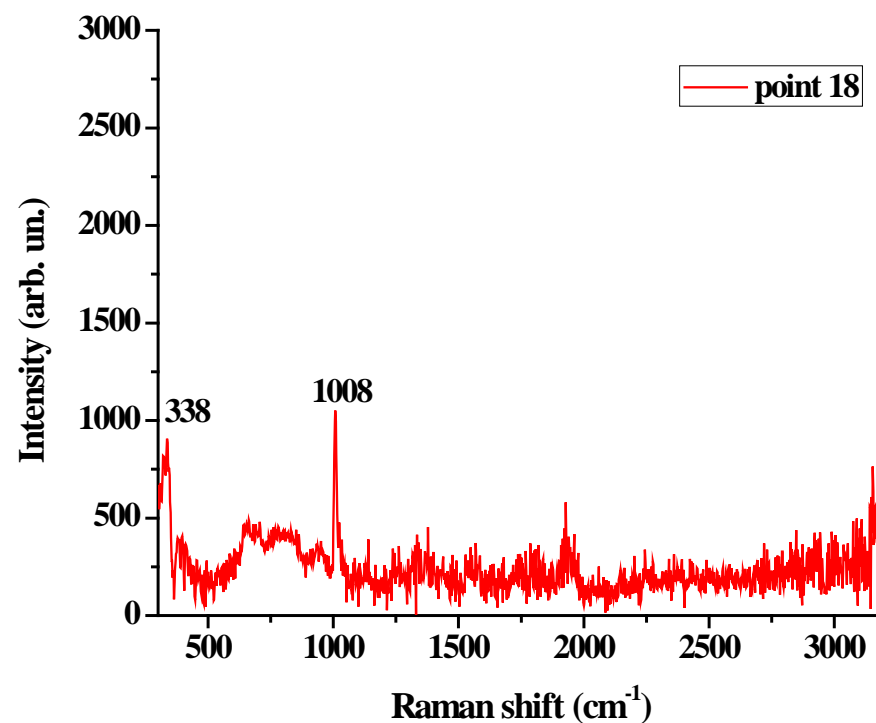
1052 cm⁻¹ Biacca
1008 cm⁻¹ gesso
2852, 2936 cm⁻¹ Tempera
all'uovo



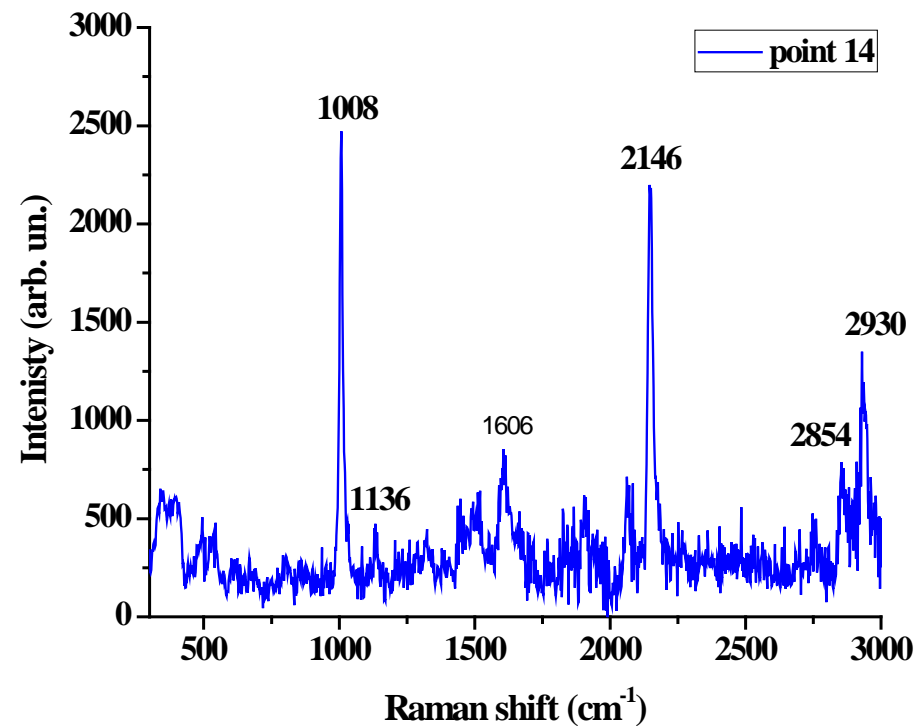
414, 496 cm⁻¹ Ematite
1008 cm⁻¹ Gesso
2852, 2936 cm⁻¹ Tempera
all'uovo

Spettroscopia Raman e IR applicate ai beni culturali

San Benedetto



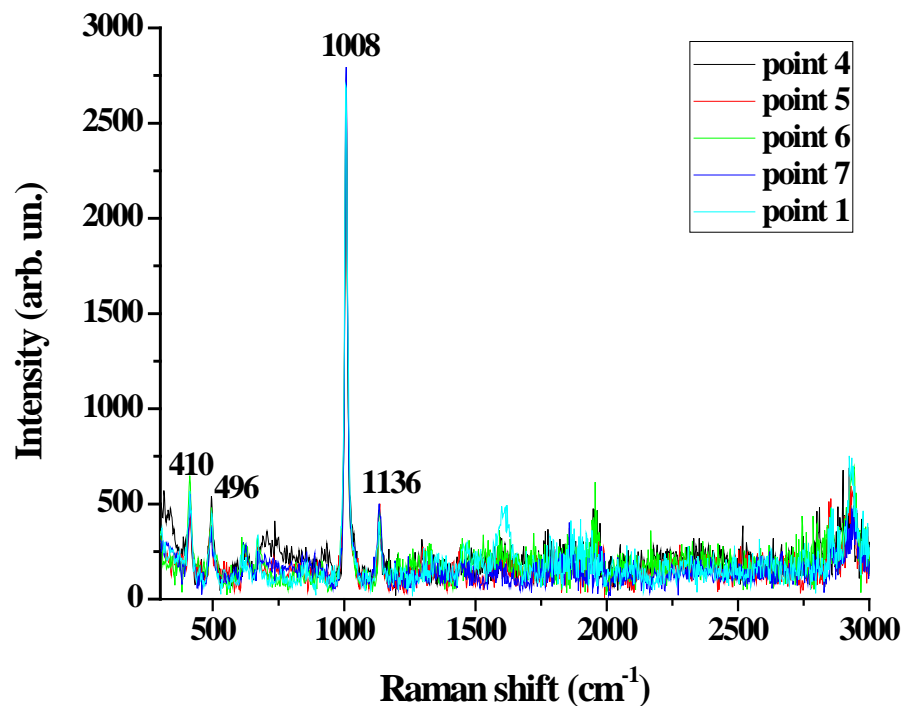
**338 cm⁻¹ cinabro
1008 cm⁻¹ gesso**



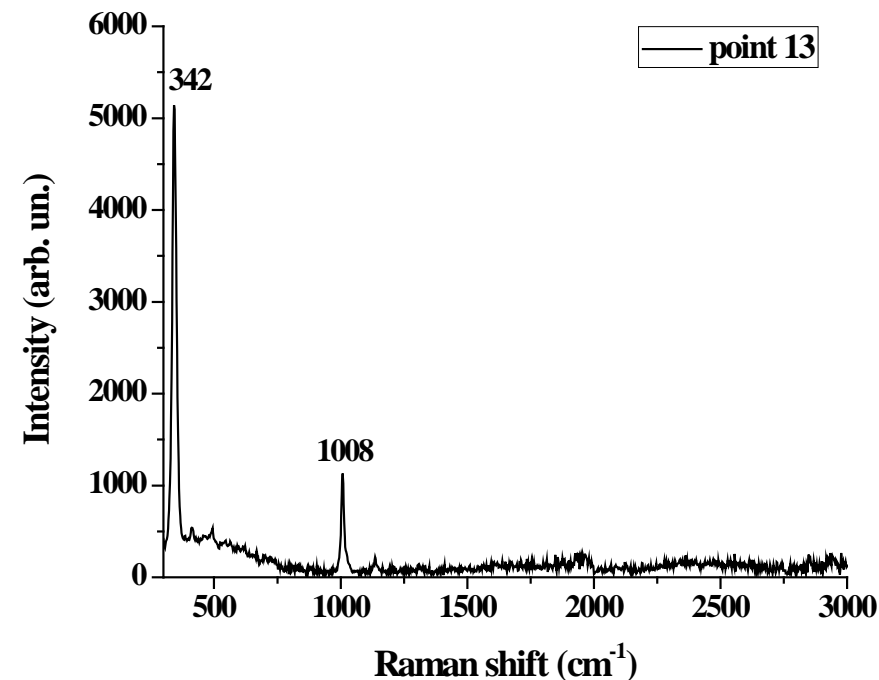
**2146 cm⁻¹ Blu di Prussia
1008, 1136 cm⁻¹ Gesso
2854, 2930 Tempera
all'uovo**

Spettroscopia Raman e IR applicate ai beni culturali

Vergine Annunciata



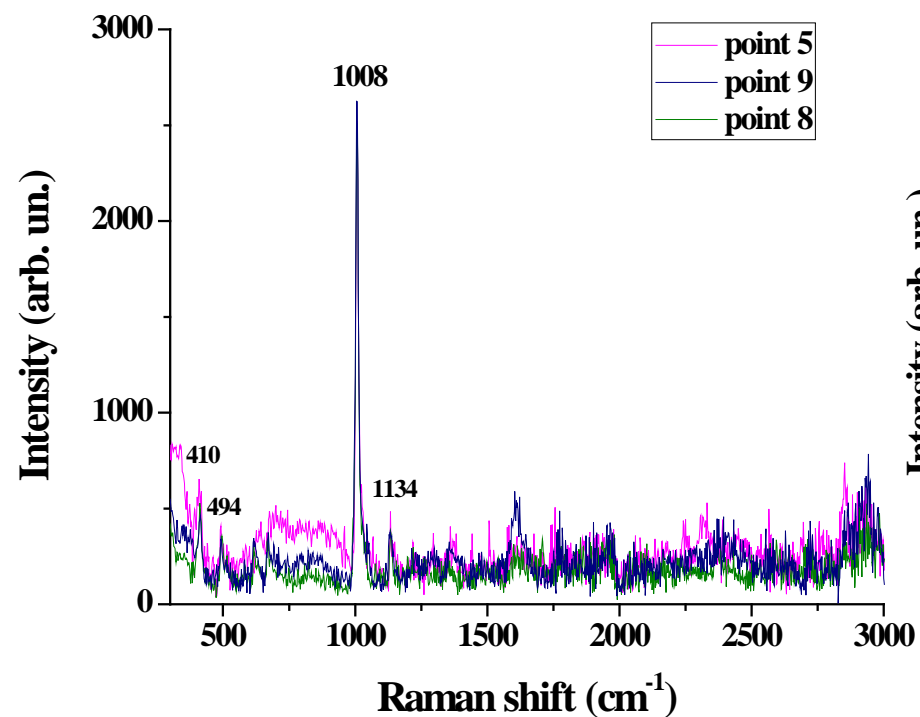
**410, 496 cm⁻¹ Ematite
1008 cm⁻¹ Gesso**



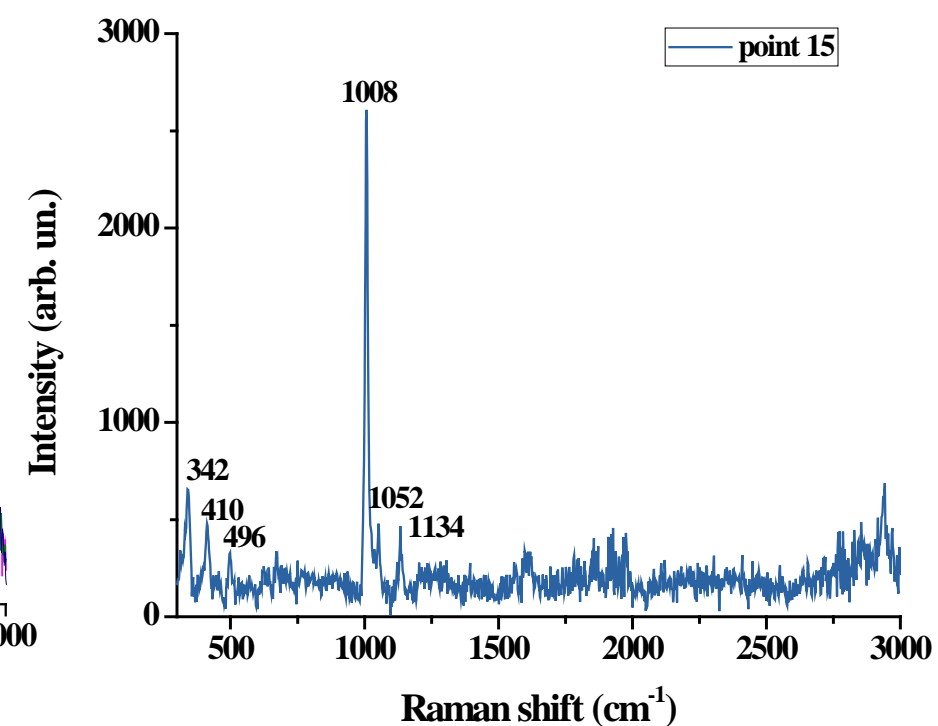
**342 cm⁻¹ Cinabro
1008 cm⁻¹ Gesso**

Spettroscopia Raman e IR applicate ai beni culturali

Angelo Annunciante



410, 494 cm^{-1} Ematite
1008 cm^{-1} Gesso



342 cm^{-1} Cinabro
1008 cm^{-1} Gesso

Spettroscopia IR applicate ai beni culturali

Frammenti di Rocchicella

L'area archeologica sorge in località Rocchicella, su un contrafforte basaltico a ridosso della vallata del fiume Margi, nei pressi di Palagonia (CT).

L'area era famosa nell'antichità in quanto sede del santuario dei fratelli Palici, figli di Zeus e della ninfa Talea.

Gli scavi effettuati a partire dal 1995 dalla Soprintendenza BB.CC. AA. di Catania, hanno permesso di indagare sulla sommità di Rocchicella i resti di una città databile al IV sec. a.C. e hanno individuato davanti la grotta che si apre ai piedi dell'altura strutture architettoniche, in gran parte attribuibili al santuario.

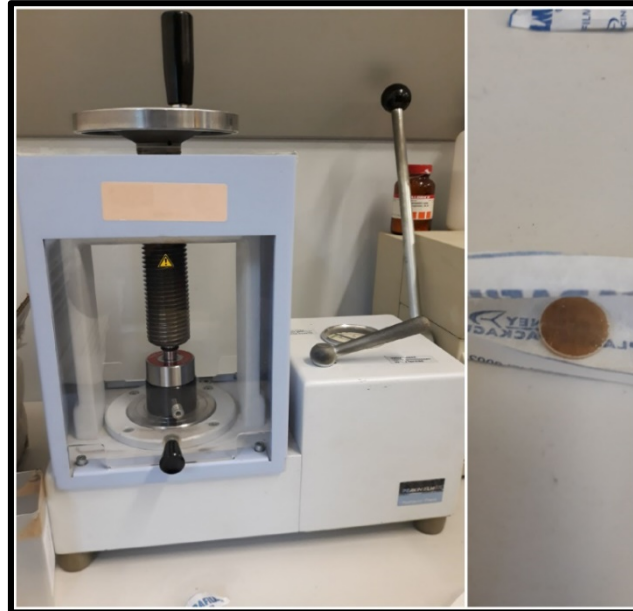
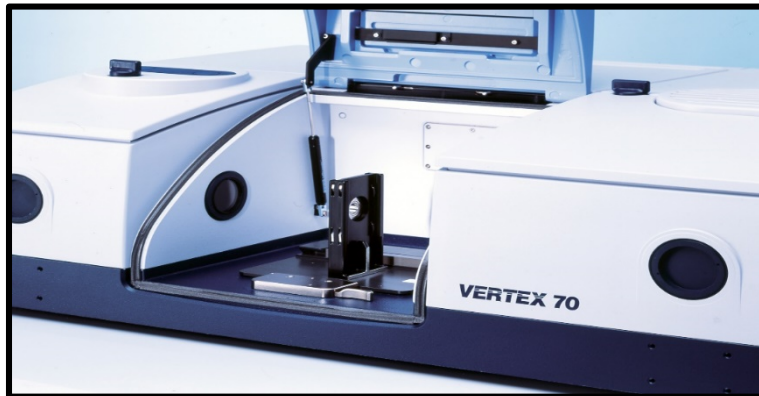


Spettroscopia IR applicate ai beni culturali

Frammenti di Rocchicella

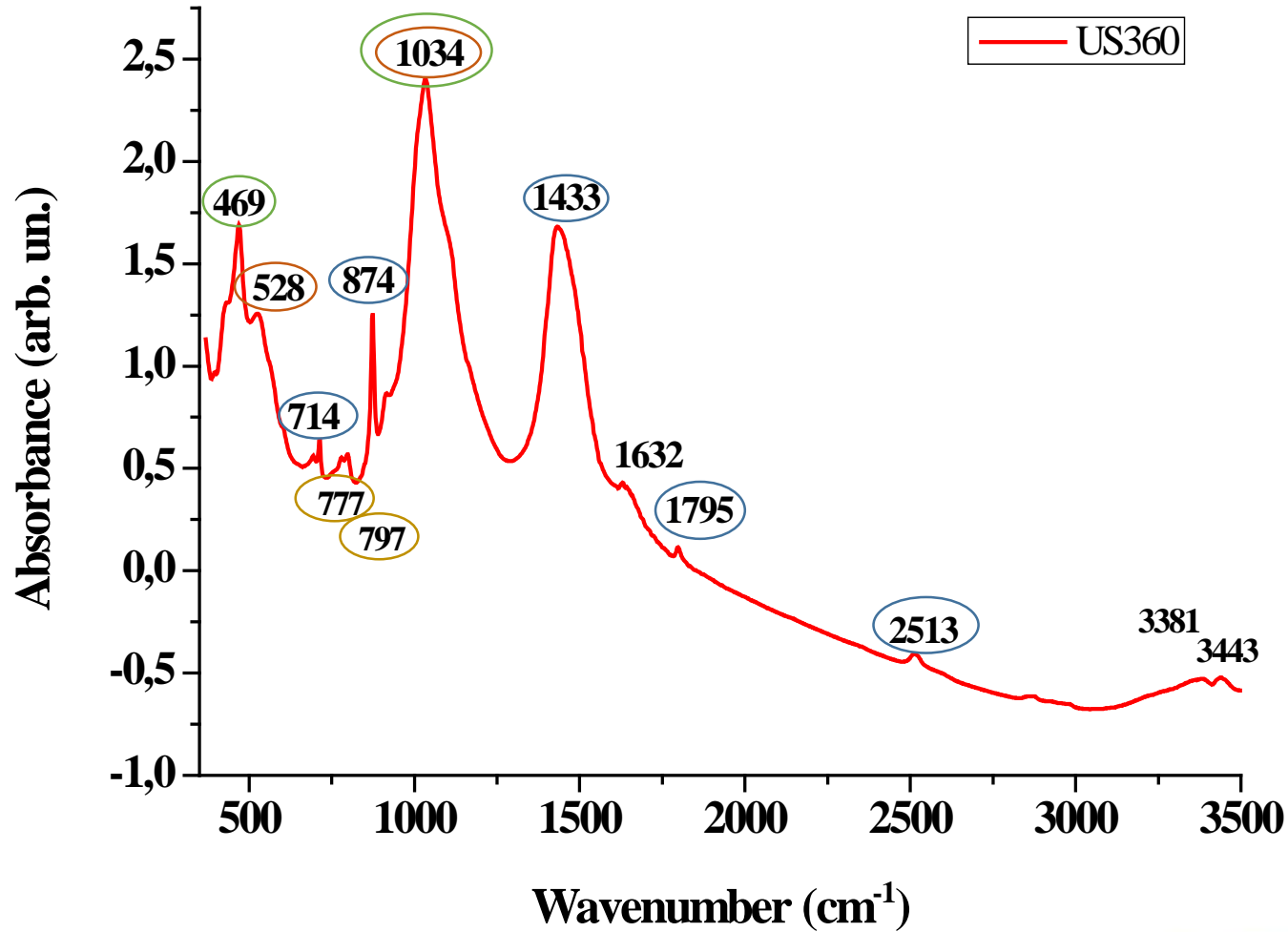
Preparazione dei campioni

- Pasticche di KBr: 200 mg standard
- Campione: 4 mg + KBr 196 mg



Spettroscopia IR applicate ai beni culturali

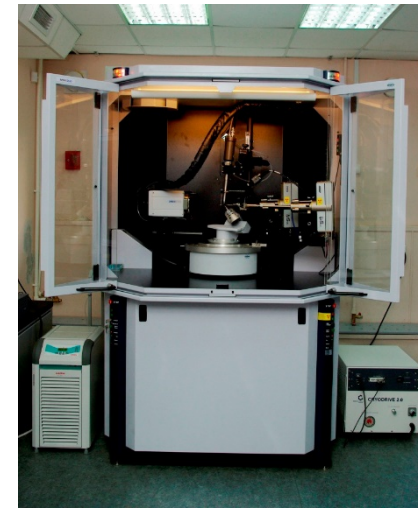
Frammenti di Rocchicella



- Calcite
- Feldspati
- Quarzo
- Kaolinite

Studi Futuri

- **Analisi XRD sui frammenti di Rocchicella**
- **Spettroscopia NMR per studiare materiali utilizzati nel campo dei beni culturali**



Partecipazione a congressi, seminari ed eventi

1. Conferenza di dipartimento DSCTM, Assisi, 24-26 Settembre 2018

- DFT calculations and Raman spectroscopy of As(III) complexation with thiol ligands
- **Premio per la migliore comunicazione poster nella sessione di Modelling Computazionale alla Conferenza di Dipartimento DSCTM 2018**

2. Scuola di spettroscopia Raman e IR. L'applicazione nei beni culturali. VII Edizione – Venaria Reale (TO), 12 – 16 Novembre 2018

3. Arte e(‘) scienza 2018

- Museo Regionale di Messina, 02/12/2018
- Museo Archeologico di Reggio Calabria, 07/12/2018

**Grazie per
l'attenzione**

