

MARGHERITA ROBERTA COLAIANNI-GABRIELE GIANCANE

CARATTERIZZAZIONE SPETTROSCOPICA COMPARATA
DI CAMPIONI DI PAPIRO RISALENTI AL VII-IX SECOLO D.C.
E DI STRISCE RICAVATE
DA UNA PIANTA MODERNA DI PAPIRO

Abstract

Noninvasive spectroscopic techniques were used in order to characterize papyrus fragments discovered in Egypt, dated to the VII-IX century AD and now preserved at the National library of Vienna. Both the cellulose support and the materials present on the surface of the specimens were studied and identified without affecting the precious artifacts. Fourier transform infrared was employed to characterize the papyrus specimens. The analytical results obtained from the spectroscopic analysis was extremely useful for delineating compositional characteristics both distinctive linked to degradation processes and the different methods of carrying out artifacts and restoration operations incurred in the course of time.

Keywords

Papyrus, FTIR, cellulose degradation process

I. Introduzione.

Si propongono i risultati analitici ottenuti mediante caratterizzazione chimico fisica di alcuni frammenti di supporti scrittori papiracei, ascrivibili cronologicamente dal VII al IX secolo d.C., provenienti dall'Egitto e attualmente conservati presso la Biblioteca Nazionale di Vienna.

L'indagine diagnostica, supportata dalla documentazione storica e letteraria, ha così consentito di approfondire la conoscenza delle tecniche di manifattura impiegate nell'antico Egitto per la realizzazione della carta di papiro. Le analisi, condotte tramite spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier presso il laboratorio di Chimica Fisica del Dipartimento DiSTeBA e quello di BB.CC. dell'Università del Salento, Lecce, sono state eseguite su frammenti già distaccati per effetto di processi degradativi o in seguito ad interventi di restauro e non più recuperabili.

II. Metodologie di indagine.

L'indagine sperimentale è stata finalizzata al riconoscimento dei costituenti organici caratterizzanti le fibre papiracee, i prodotti di degrado, nonché l'identificazione di sostanze aggiuntive riconducibili alle modalità di fabbricazione,

di scrittura, di conservazione e ad eventuali interventi di restauro subiti. Non in ultimo ci si è proposti di stabilire se, e in che misura, le tecniche di manifattura dei fogli papiracei possano aver influito sui differenti stati di conservazione e sul grado di colore.

Preliminare all'indagine di laboratorio, la ricognizione visiva dei reperti ha permesso di ottenere una serie di indicazioni riguardanti la sola superficie utile per indirizzare le successive analisi a zone delimitate e rappresentative. Al fine di preservare l'integrità dei campioni si è scelto di impiegare metodologie non invasive e non distruttive, quale la spettroscopia IR in trasformata di Fourier in modalità ATR (Attenuated Total Reflection)¹. Per quanto concerne le modalità di analisi spettrali, il range di acquisizione è stato fissato nella regione del MIR, il medio infrarosso, tra i 4000 cm⁻¹ e i 500 cm⁻¹, con i seguenti parametri strumentali: risoluzione 1 cm⁻¹ e 32 scansioni.

Oltre alle indagini condotte sui papiri antichi, sono state compiute delle prove in laboratorio su campioni moderni al fine di simulare effetti degradativi a discapito delle componenti polisaccaridiche contenute o eventuali pretrattamenti eseguiti in fase di realizzazione dei supporti scrittori. Alcune strisce ricavate dal fusto di una moderna pianta di papiro sono state prima sottoposte a trattamenti alcalini e successivamente indagate mediante spettroscopia IR.

Dall'interpretazione dei picchi di assorbimento costituenti ciascuno spettro, si sono delineate caratteristiche composizionali comuni a tutti i campioni, quali ad esempio i gruppi funzionali del polimero della cellulosa, sia distintive, ossia legate ai processi di degrado e alle diverse modalità di realizzazione dei manufatti.

III. I frammenti papiracei oggetto d'indagine.

I reperti di interesse archivistico oggetto delle indagini diagnostiche, resi disponibili nell'ambito di una serie di interventi di studio e di restauro, sono ascrivibili cronologicamente ad un periodo di tempo compreso tra il VII e il IX secolo d.C. L'ambito temporale sembrerebbe validato dalle caratteristiche estetiche del materiale cartaceo, in quanto la maggior parte dei campioni presenta uno spessore compreso tra 0,3 mm e 1,5 mm circa. Tale caratteristica è legata alle varie tecniche di manifattura che portavano all'ottenimento di papiri

¹ N.J. HARRICK-F.K. DU PRÉ, *Effective thickness of bulk materials and of thin films for internal reflection spectroscopy*, «Applied Optics» 5/11 (1966), pp. 1739-1743; F.M. MIRABELLA, *Strength of interaction and penetration of infrared radiation for polymer films in internal reflection spectroscopy*, «Journal of Polymer Science: Polymer Physics» 21 (1983), pp. 2403-2417.

di diversa qualità, rispetto a quelli realizzati in epoca faraonica costituiti da carta molto sottile e bianca².

I frammenti, recanti denominazione papiri Vienna seguita da una sigla numerica (P.V.2411, P.V.2412, P.V.8386, P.V.9081) e i due campioni denominati brown ink (F.101) e red ink (F.102), derivano da manufatti papiracei, alcuni recanti testi in lingua araba, attualmente conservati presso la Biblioteca Nazionale di Vienna.

La Papyrussammlung della Biblioteca Nazionale Austriaca è considerata una delle più grandi e ricche al mondo, ad oggi è costituita da circa 180.000 unità documentarie e ha avuto origine dalla collezione dell'arciduca Ranieri, che nel 1881-1882 iniziò l'acquisizione di testi scritti su papiro, pergamena, carta e ostraka provenienti dall'Egitto. Nel 1889 l'arciduca donò la sua collezione all'imperatore Francesco Giuseppe che la incluse nella Biblioteca della Corte Reale e Imperiale.

La fondazione della collezione è stata possibile grazie al lavoro di Josef Karabaček, bibliotecario della Biblioteca Imperiale di Vienna, che fu uno dei primi studiosi a riconoscere l'importanza dei papiri ritrovati negli anni 1877-1880 nell'oasi del Fayyum (a sud-est del Cairo) e al suo collaboratore, l'antiquario austriaco Theodor Graf, i quali riuscirono ad acquistare migliaia di frammenti di papiro provenienti soprattutto dai siti di Krokodilopolis (oggi Medinet Al-Fayum), Herakleopolis Magna (oggi Ihnasya el-Medina) e Soknopaiou Nesos, (oggi Dime es-Seba)³.

IV. Discussione dei dati analitici.

L'indagine spettroscopica eseguita sul frammento papiraceo P.V.2412 ha consentito di evidenziare, ai diversi numeri d'onda, i segnali riguardanti i modi vibrazionali dei gruppi funzionali costituenti le molecole di cellulosa e lignina, le componenti organiche delle fibre di papiro. La sola porzione sottoposta ad analisi presentava fibre levigate poste in direzione parallela tra loro con colorazione scura (Fig. 1).

² Per informazioni complete e dettagliate sulle tecniche di fabbricazione della carta di papiro si veda M. CAPASSO, *Introduzione alla papirologia. Dalla pianta di papiro all'informatica papirologica*, Bologna 2005, pp. 71-83; C. BASILE, *Le cause che hanno determinato i diversi stati di conservazione dei papiri ercolanesi*, «Papyrologica Lupiensia» 3 (1994), pp. 16-19.

³ Per una breve storia dei rinvenimenti e informazioni approfondite sulle modalità di acquisizione dei reperti, cf. CAPASSO, *Introduzione alla Papirologia* cit., pp. 145-153; P. DAVOLI, *Papiri, archeologia e storia moderna*, «Atene e Roma» N.S. seconda, II 1-2 (2008), pp. 100-124.

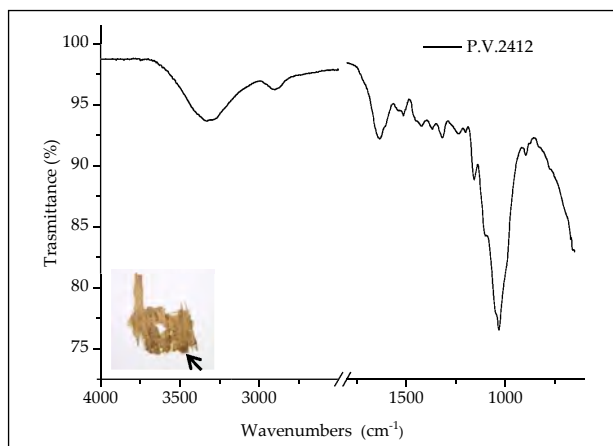


Fig. 1. Spettro FT-IR della porzione di fibra analizzata, campione P.V.2412.

Per quanto concerne l'interpretazione dello spettro, nella regione compresa tra i 3700 cm^{-1} e i 3000 cm^{-1} è possibile distinguere il caratteristico segnale slargato ed intenso tipico dei modi di stiramento dei gruppi ossidrilici.

Ingrandendo la regione spettrale compresa tra i 3600 cm^{-1} e i 3000 cm^{-1} è possibile discriminare i diversi contributi riguardanti il medesimo gruppo (Fig. 2).

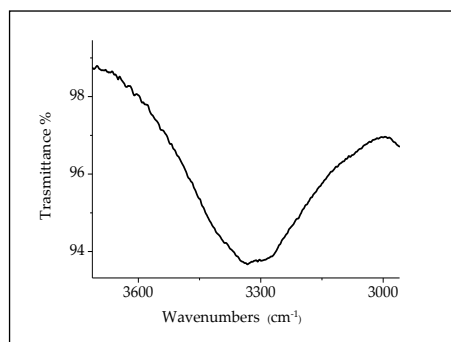


Fig. 2. Spettro FT-IR campione P.V.2412, ingrandimento regione spettrale $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$.

In particolare a 3400 cm^{-1} si ritrova il modo di *stretching* dei gruppi ossidrilici liberi, ossia relativi all'acqua adsorbita dal campione; mentre a 3300 cm^{-1} e a 3290 cm^{-1} si hanno i segnali relativi sempre ai gruppi -OH diversamente legati nelle macromolecole dei costituenti principali, quali lignina e cellulosa mostrati in Fig. 3.

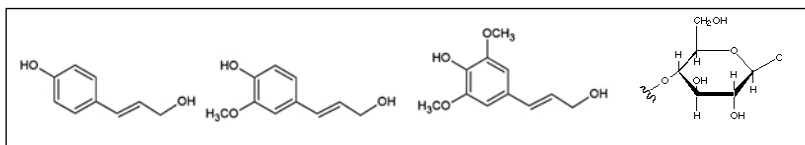


Fig. 3. Gruppi ossidrilici (-OH) nei monomeri della lignina e della cellulosa.

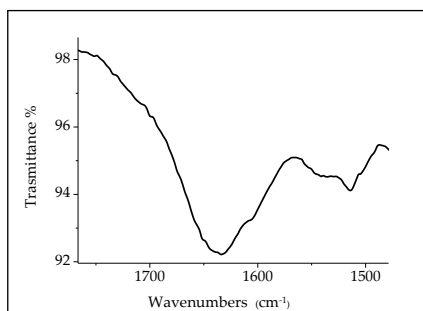


Fig. 4. Spettro FT-IR campione P.V.2412, ingrandimento regione spettrale 1700-1500 cm⁻¹.

A conferma di quanto evidenziato, nella regione dei *bending* del gruppo -OH ci si aspettano diversi contributi, infatti, come mostrato in Fig. 4, la banda di assorbimento appare asimmetrica come conseguenza di un doppio contributo a tale segnale. Ciò conferma quanto precedentemente proposto, ossia che accanto al segnale del gruppo -OH legato ci sia anche il contributo dell'acqua presente all'interno del campione.

Procedendo con l'interpretazione, nello spettro (Fig. 1) il debole segnale a 2905 cm⁻¹ è associato agli stiramenti simmetrici e asimmetrici dei legami C-H dei gruppi alchilici -CH₂. Agli stessi sono riconducibili i segnali a 1420 cm⁻¹, 1368 cm⁻¹ e a 1320 cm⁻¹ dovuti ai moti di *bending*.

Alla lignina sono attribuibili, sia il segnale a 1604 cm⁻¹ che appare come spalla del segnale incentrato a 1635 cm⁻¹ e dovuto ai modi vibrazionali del doppio legame C=C sia il segnale distinto a 1515 cm⁻¹ riferito alle vibrazioni dei gruppi aromatici, i cosiddetti *ring modes*⁴.

A 1160 cm⁻¹ vi è il segnale legato allo stiramento asimmetrico dell'ossigeno a ponte presenti nelle macromolecole di lignina e cellulosa. Alla cellulosa sono

⁴ Cf. G. GIACHI-B. PIZZO-I. SANTONI, *Caratterizzazione chimica del degrado di campioni di legno archeologico imbibito: Confronto fra diverse metodologie di analisi*, «Gradus» 3.2 (2008), pp. 94-95.

dovuti i picchi di assorbimento per i modi di stiramento asimmetrico del legame C-O-C a 1100 cm^{-1} e per lo stiramento del legame dei gruppi C-O a 1032 cm^{-1} con spalla a 1050 cm^{-1} ⁵.

I risultati ottenuti consentono di escludere la presenza di sostanze aggiuntive, la colorazione scura del manufatto potrebbe essere legata alle condizioni di conservazione non favorevoli. I segnali appena discussi saranno riscontrati, pur presentando forme ed intensità differenti, per la maggior parte dei campioni presentati nella trattazione.

Le successive analisi IR hanno interessato due frammenti filiformi di esigue dimensioni appartenenti al campione denominato papiro Vienna 8386.

Il primo appariva sfibrato e con bordi a tratti netti e a tratti sfrangiati, Fig. 5. Si è analizzata la sola porzione di fibre poste in direzione parallela tra loro che si presentava più larga e di colorazione scura.



Fig. 5. Frammento I campione P.V.8386.

Dal confronto, proposto in Fig. 6, è possibile notare che i segnali ai diversi numeri d'onda pervenuti dall'analisi del campione P.V.8386 risultano anomali rispetto a quelli appena discussi per campione P.V.2412.

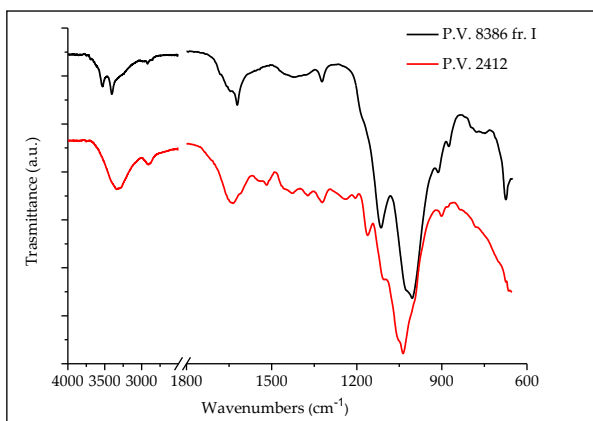


Fig. 6. Spettri FT-IR dei campioni P.V.8386 frammento I e P.V.2412.

⁵ Cf. L. APOLONIA-A. BERTONE, *Studio di legni valdostani con spettroscopia FTIR*, in *Le giornate del ChiBec. Il legno nella storia e nell'arte*, Pisa 2002, pp. 22-24.

Escludendo unicamente i segnali relativi ai modi vibrazionali di *stretching* e di *bending* dei gruppi funzionali ossidrilici, alchilici ed esteri costituenti le macromolecole di cellulosa e lignina, è evidente la presenza di sostanze additive che contribuiscono all'allargamento di alcune bande di assorbimento.

Tra le fonti storiche, Plinio nel *Naturalis Historia*, rende note le diverse qualità che si consideravano nella carta di papiro quali sottigliezza, consistenza, bianchezza e levigatezza. Per preservare e migliorare la bianchezza dei fogli, le fabbriche antiche pretrattavano le strisce di papiro o mediante imbibizione in particolari soluzioni salino-solfuree o esponendole a vapori di anidride solforosa. A queste operazioni quasi sempre seguivano quelle di rifinitura superficiale che consistevano in trattamenti di spalmatura di liquidi sia aromatici che inodori, contenenti gomme, gommoresine, ai quali venivano aggiunti, spesso, dei pigmenti utili per imbiancare il foglio e preservarne il colore chiaro. Tra i pigmenti utilizzati vi erano il carbonato di calcio e il solfato di calcio e in relazione sia alla percentuale che alla natura, spesso inorganica, la superficie del foglio poteva apparire semilucida o opaca⁶.

Basandosi su quanto appreso tramite la documentazione storica e letteraria, si è ricercata l'effettiva presenza di tali sostanze al fine di indentificarle, ponendo a confronto lo spettro del campione e quello ottenuto analizzando un'aliquota standard di gesso (Fig. 7).

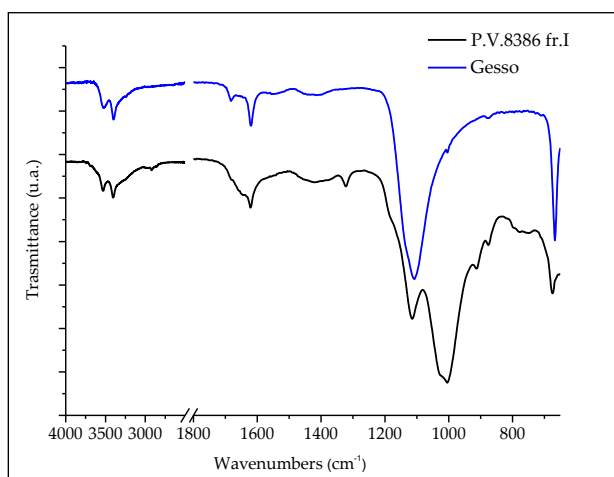


Fig. 7. Spettri FT-IR campione P.V.8683 frammento I e gesso.

⁶ Informazioni relative ai trattamenti di rifinitura dei fogli di papiro in BASILE, *Le cause cit.*, pp. 16-17.

I contributi riscontrati e riconducibili alla presenza di gesso sono a 3534 cm^{-1} e a 3404 cm^{-1} riferiti ai modi di stiramento simmetrici e asimmetrici e a 1620 cm^{-1} quelli di *bending* dei gruppi ossidrilici dell'acqua d'idratazione del solfato biidratato e la spalla a 1115 cm^{-1} del segnale incentrato a 1003 cm^{-1} dovuto invece allo *stretching* asimmetrico del legame S-O dello ione solfato (SO_4^{2-})⁷.

Le informazioni fornite dall'indagine spettroscopica riguardo la presenza di sostanze aggiuntive probabilmente adoperate nelle fasi di produzione del supporto papiraceo sono state preziose, in quanto l'osservazione macroscopica della superficie del campione non ha consentito di evidenziarne la presenza.

Il secondo frammento analizzato, mostrato in Fig. 8, aveva dimensioni minori rispetto al precedente ed anche in questo caso l'analisi spettroscopica ha evidenziato delle eccezioni relative alle sostanze presenti e ai segnali ottenuti.

Nella regione a numeri d'onda maggiori dei 1500 cm^{-1} vi è la banda incentrata a 3330 cm^{-1} dovuta alle vibrazioni di stiramento dei legami O-H dei gruppi ossidrilici, legati ai sistemi aromatici coniugati della componente polisaccaridica e della lignina. Agli stessi è riconducibile il contributo al segnale incentrato a 1634 cm^{-1} relativo però ai modi di piegamento.

A 2920 cm^{-1} e a 2850 cm^{-1} si individuano i segnali poco intensi dei modi di *stretching* simmetrici e asimmetrici dei legami C-H dei gruppi metilenici $-\text{CH}_2$ aromatici, ai quali sono dovuti i contributi dei modi di *bending* nella banda incentrata a 1427 cm^{-1} con spalla a 1320 cm^{-1} .

I segnali riferiti alle vibrazioni del legame C—C della lignina si ritrovano invece poco distinti e associati al segnale incentrato a 1634 cm^{-1} . Alle vibrazioni di stiramento dei legami a ponte C-O-C presenti nella lignina e nella cellulosa e dei legami C-O della cellulosa è dovuto il segnale molto intenso tra i 1200 cm^{-1} e i 900 cm^{-1} , incentrato a 1005 cm^{-1} , con spalla a 1025 cm^{-1} ⁸.

⁷ Per l'interpretazione dei segnali spettroscopici cf. M.R. DERRICK-D. STULIK-J.M. LANDRY, *Infrared Spectroscopy in Conservation Science. Scientific tools for conservation*, Los Angeles 1999, pp. 117-119.

⁸ Cf. R.H. MARCHESSAULT, *Application of infra-red spectroscopy to cellulose and wood polysaccharides*, «Pure and Applied Chemistry» 5 (1962), pp. 107-130.

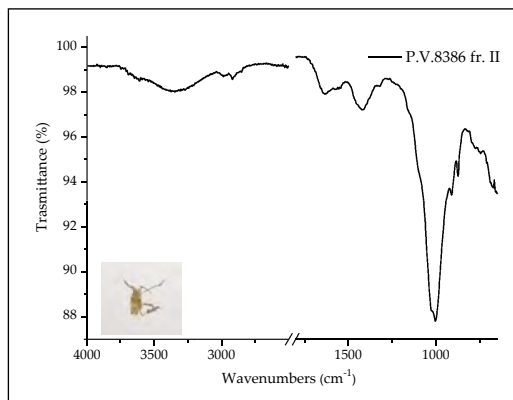


Fig. 8. Spettro FT-IR frammento II campione P.V.8386.

La causa che avrebbe comportato l'allargamento di banda tra 1498 cm^{-1} sino ai 1360 cm^{-1} potrebbe essere ricondotta alla presenza di carbonati, infatti, in questo intervallo a bassi numeri d'onda si riscontrano i modi di stiramento dello ione carbonato (CO_3^{2-}). La conferma è data dai segnali compresi tra i 950 cm^{-1} e gli 850 cm^{-1} concernenti le vibrazioni di piegamento del legame O-C-O sempre dello ione carbonato come mostrato dal confronto, proposto in Fig. 9, tra lo spettro del campione antico e quello ottenuto analizzando uno standard di riferimento, con ingrandimento nel range spettrale compreso tra i 1800 cm^{-1} e gli 800 cm^{-1} ⁹.

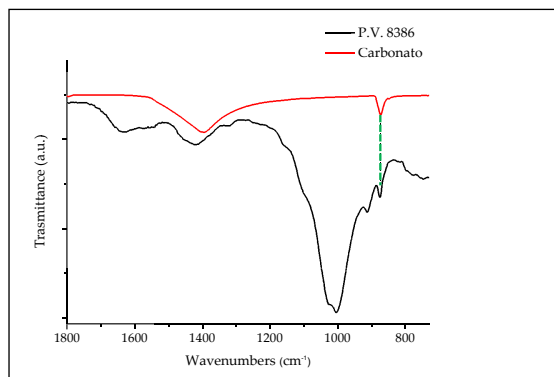


Fig. 9. Spettri FT-IR campione P.V.8384 fr. II e carbonato, ingrandimento regione spettrale $1800\text{-}800\text{ cm}^{-1}$.

⁹ Cf. DERRICK-STULIK-LANDRY, *Infrared Spectroscopy in Conservation Science* cit., pp. 113-117.

La presenza di additivi “inorganici” potrebbe essere legata alla modalità di fabbricazione e di conservazione della carta di papiro. Le fonti storiche riportano che dopo aver ottenuto le strisce dal fusto, per evitare che si inscurissero per alterazione degli enzimi contenuti, venivano preliminarmente immerse per un certo periodo di tempo, in soluzioni saline e salino-solfuree, a cui poteva essere aggiunto, oltre che aceto di vino, di datteri o di uva, il *natron*, ovvero il composto naturale di carbonato e bicarbonato di sodio. Queste modalità consentivano di immunizzare il parenchima, conservando il colore bianco delle strisce, rendendole soffici, favorendo la loro coesione e dunque la flessibilità del foglio¹⁰. Non è possibile escludere che tali sostanze possano essere entrate in contatto con i reperti in seguito alle condizioni di conservazione sfavorevoli, infatti, la maggior parte dei papiri sono stati rinvenuti spesso sotterrati all'interno di grotte, tombe, discariche e a contatto con altri materiali.

Un frammento papiraceo P.V.2411 di esigue dimensioni si presentava parzialmente incollato su cartoncino (Fig. 10). La sola porzione poco coesa di fibre, poste tra loro in direzione parallela e non aderenti al supporto, è stata sottoposta ad analisi spettroscopica.

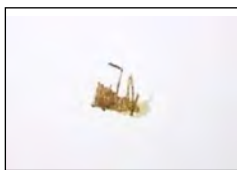


Fig. 10. Frammento del campione P.V.2411.

I segnali riscontrati a diversi numeri d'onda nello spettro, mostrato in Fig. 11, rappresentano l'assorbimento da parte delle sostanze costituenti le fibre papiracee, ma con alcune eccezioni. La banda di assorbimento a 3330 cm^{-1} è attribuibile ai modi di *stretching* dei gruppi ossidrilici. Ai medesimi gruppi è dovuto il contributo a 1630 cm^{-1} , relativo ai modi di *bending*.

Il segnale incentrato a 2915 cm^{-1} si associa agli stiramenti simmetrici e asimmetrici dei legami C-H dei gruppi metilenici $-\text{CH}_2$ aromatici. Ai modi di *bending* degli stessi sono riconducibili i segnali a 1420 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} e il più intenso a 1315 cm^{-1} .

A 1515 cm^{-1} si rileva la presenza dei picchi legati alle vibrazioni di stiramento simmetrico dei gruppi aromatici $\text{C}=\text{C}$ della lignina. A quest'ultima e alla cellulosa è riferito il segnale a 1160 cm^{-1} dovuto allo stiramento asimme-

¹⁰ Cf. CAPASSO, *Introduzione alla Papirologia* cit., pp. 71-83.

trico dei legami che coinvolgono l'ossigeno a ponte. Inoltre la presenza della cellulosa è evidente dai picchi di assorbimento rilevati e concernenti rispettivamente, lo *stretching* asimmetrico del gruppo estere C-O-C a 1100 cm^{-1} e dello stiramento dei legami C-O a 1054 cm^{-1} modo vibrazionale per un alcol secondario e a 1034 cm^{-1} vibrazione del medesimo gruppo ma per un alcol primario¹¹. La presenza di questi ultimi segnali non bilanciati nello spettro del campione potrebbe essere ascrivibile a differenti cause, poiché non riconducibili unicamente ai costituenti del supporto. Infatti, come evidente dal confronto con lo spettro ottenuto analizzando del materiale standard di riferimento (Fig. 11), i modi vibrazionali del legame C-O nelle molecole di lignina e di cellulosa generano una banda incentrata a 1030 cm^{-1} .

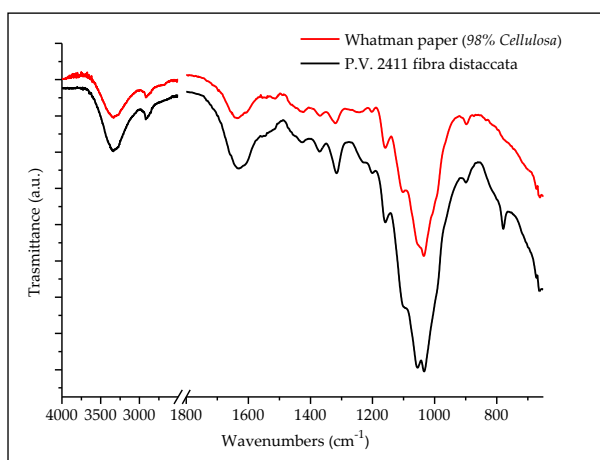


Fig. 11. Spettri FT-IR ottenuti sul riferimento (carta con 98% di cellulosa) e su campione P.V.2411.

La motivazione che chiarirebbe la presenza di questi segnali è da ricercare nella natura chimica dei prodotti normalmente impiegati negli interventi di restauro. Come riportato in bibliografia¹² è noto l'uso di adesivi a base cellulosa nelle operazioni di consolidamento. In particolare, quelli comunemente utiliz-

¹¹ Per l'interpretazione dei segnali spettroscopici cf. R.M. SILVESTRIN-F.X. WEBSTER, *Identificazione spettroscopica dei composti organici*, trad. it. di G. CASIRAGHI-L. PINNA, Milano 1999, rist. 2004, pp. 72-143.

¹² Cf. P.T. NICHOLSON-I. SHAW, *Ancient Egyptian materials and technology*, Cambridge 2000, rist. 2006, pp. 247-253.

zati appartengono al gruppo degli eteri della cellulosa come ad esempio l'idrossi-propil-cellulosa, noto come klucel. Dalla formula di struttura (Fig. 12), è possibile notare la presenza di diversi gruppi sostituenti -R legati agli anelli aromatici, dove R è o un atomo di idrogeno -H o un gruppo alifatico del tipo $-((\text{CH}_2)_2 \text{CH}_3)\text{-HC-OH}$, con funzionalità alcolica primaria o secondaria. I modi vibrazionali di stiramento dei legami C-O di questi gruppi alcolici spiegherebbero la comparsa del segnale nello spettro IR del frammento papiraceo.

Nonostante questi gruppi atomici siano simili a quelli dei composti già contenuti nelle fibre papiracee, l'analisi spettroscopica ha consentito di evidenziarne la presenza.

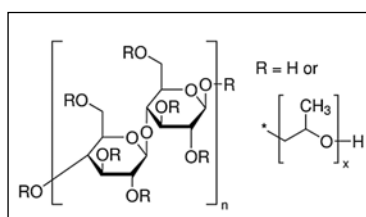


Fig. 12. Formula di struttura del klucel.

Inoltre se si considera lo spettro relativo allo standard di cellulosa, Fig. 11, è possibile notare che il segnale relativo ai modi *stretching* del gruppo ossidrilico a 3300 cm^{-1} è molto più intenso rispetto al segnale relativo ai modi di *bending* del medesimo gruppo a 1640 cm^{-1} . Ciò non si riscontra nello spettro ottenuto per il campione antico.

La causa che potrebbe aver contribuito all'incremento d'intensità del segnale incentrato a 1630 cm^{-1} , dovuto alla sovrapposizione del segnale di *bending* dei gruppi ossidrilici -OH e del legame C=C-O-C, rispetto al segnale di *stretching* dei gruppi ossidrilici nella regione a 3330 cm^{-1} è legata ad un degrado chimico di tipo alcalino a spese delle componenti organiche costituenti le fibre cellulose del supporto papiraceo.

Per verificare tale ipotesi è stata eseguita una prova in laboratorio che è consistita nel sottoporre delle fibre di papiro moderno ad un trattamento alcalino. Il campione ottenuto prelevando una sottile striscia dal caule della pianta di papiro è stato poi immerso, per circa trenta minuti, in una soluzione acquosa alla quale è stato aggiunto idrossido di potassio (KOH). Successivamente è stato analizzato mediante spettroscopia FT-IR, con lo scopo di riscontrare eventuali analogie con i segnali già evidenziati nello spettro del papiro antico.

Dal confronto tra gli spettri relativi sia al campione antico che a quello moderno pretrattato in ambiente basico (Fig. 13), è possibile notare in entrambi la presenza del segnale a circa $1630\text{-}1615 \text{ cm}^{-1}$ e del segnale a 1034 cm^{-1} , tali

analogie risiedono nel processo di degrado a danno della cellulosa contenuta nelle fibre papiracee.

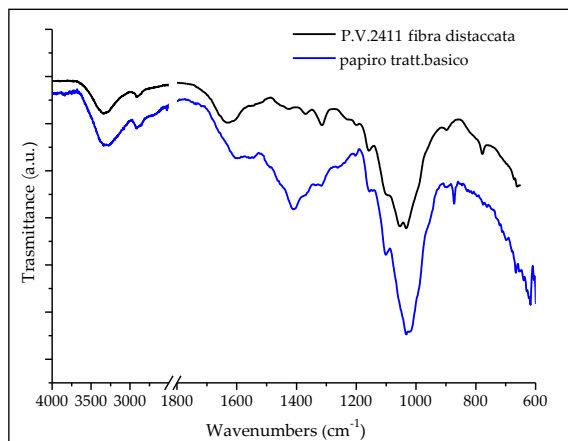


Fig. 13. Spettri FT-IR del campione moderno trattato con KOH e campione P.V.2411.

La reattività della cellulosa risiede nella sua struttura microfibrillare che prevede la presenza di segmenti a carattere ordinato e compatto chiamate zone cristalline, in esse le catene sono disposte parallelamente all'asse della microfibrilla. Le parti meno regolari sono dette zone amorphe, in queste le catene non sono orientate in modo preciso ma disordinato. Le due zone non sono fisicamente separate in quanto una stessa catena polimerica può partecipare alla formazione di segmenti diversi (Fig. 14) che presentano una differente suscettibilità all'azione degli agenti chimici, sono le zone amorphe poco compatte ad esser facilmente soggette a processi degradativi¹³.

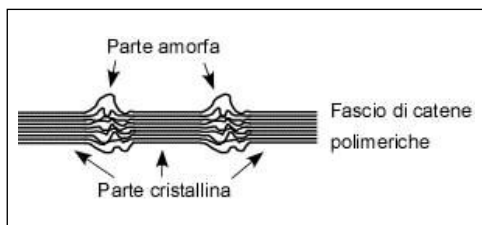


Fig. 14. Struttura microfibrillare della cellulosa con zone amorphe e cristalline.

¹³ Cf. M. BICCHIERI, *Chimica della cellulosa e metodi di studio della sua degradazione*, in M. PLOSSI-A. ZAPPALÀ, *Libri e documenti. Le scienze per la conservazione e il restauro*, Gorizia 2007, pp. 197-205.

I meccanismi di tipo degradativo che interessano le catene di cellulosa ne determinano una diminuzione del grado di polimerizzazione che ha come effetto un accorciamento della lunghezza media delle fibre di cellulosa. Il processo degradativo è principalmente di tipo idrolitico e ossidativo. L'idrolisi, che può avvenire sia in ambiente acido che basico, provoca la depolimerizzazione della catena per attacco al legame β -glucosidico, ovvero la rottura dei ponti ad ossigeno. L'ossidazione può avvenire con o senza scissione di tale legame, in funzione della posizione di attacco da parte dell'ossidante¹⁴. Tra i due l'evento maggiormente dannoso per i manufatti cartacei è l'idrolisi poiché porta alla rottura dei legami glucosidici delle catene e alla ricomposizione in catene più corte, gli oligomeri, e se completa porta all'ottenimento della sola unità monomerica, il glucosio, questo si traduce in minore resistenza e quindi in una maggiore fragilità del supporto cartaceo¹⁵.

In ambiente alcalino, la reazione di β -eliminazione (Fig. 15) maggiormente favorita dalla cellulosa ossidata, comporta l'attacco da parte dell'ossigeno su un carbonio dell'anello glucosidico con formazione di un gruppo carbonilico. La forte elettronegatività dell'ossigeno determina delle condizioni di risonanza all'interno dell'anello glucosidico con formazione del doppio legame C=C che comporta il distacco del gruppo uscente -OR¹⁶.

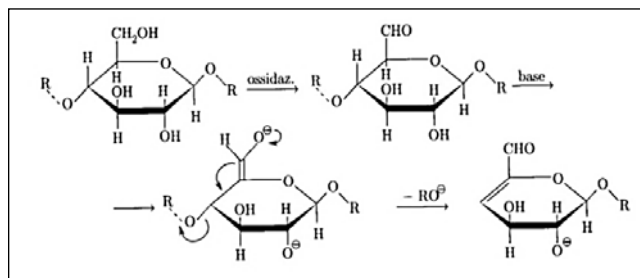


Fig. 15. Reazione alcalina di β -eliminazione su 6-aldeidocellulosa.

¹⁴ Cf. O. MANTOVANI, *Degradazione del materiale cartaceo*, in Centro di Fotoreproduzione Legatoria e Restauro degli archivi di Stato, Chimica e biologia applicate alla conservazione degli archivi, Roma 2002, pp. 297-318.

¹⁵ Cf. R. MARINI BETTOLO-L.M. MIGNECO-M. PLOSSI ZAPPALÀ, *I materiali cellulose e le loro materie prime*, in L. CAMPANELLA, *Chimica per l'arte*, Bologna 2007, pp. 412-428.

¹⁶ Cf. P.F. CALVINI, *Degradazione alcalina della cellulosa*, in *La chimica dei supporti cartacei*. Dispense del Corso di laurea in Scienze e tecnologie chimiche per la conservazione ed il restauro, Università Ca' Foscari di Venezia 2006/2007.

La nuova struttura chimica all'interno delle catene cellulose determina così la comparsa nello spettro (Fig. 13) di una banda tra circa 1620-1586 cm^{-1} , in quanto la presenza del doppio legame porta ad uno spostamento delle bande vibrazionali dell'etere (C=C-O-C) a 1620 cm^{-1} e alla sovrapposizione con il segnale derivante dalle frequenze di assorbimento del gruppo ossidrilico a circa 1600 cm^{-1} .

Dai risultati emersi è stata avanzata l'ipotesi che il campione antico di papiro possa aver subito tale processo degradativo in seguito alle condizioni di conservazione dovute probabilmente all'esposizione ad un ambiente alcalino. Non si può escludere anche un'altra ipotesi ovvero che i segnali siano collegati alle modalità di produzione. Infatti, fin dai tempi antichi si aveva premura di trattare i supporti scrittori con soluzioni basiche per ostacolare l'idrolisi acida operata da agenti acidi capaci di svolgere la loro attività catalitica già a basse temperature¹⁷.

Altri frammenti di papiro appartenenti al campione P.V.2411 erano incollati su di un cartoncino come mostrato nell'immagine (Fig. 16). Le caratteristiche morfologiche, se poste a confronto con quelle del frammento analizzato in precedenza, apparivano diverse poiché le fibre erano molto fini e con colorazione eterogenea per tutta la superficie più scura in prossimità dei bordi.



Fig. 16. Fibre incollate su cartoncino campione P.V.2411.

Sono state pertanto eseguite due distinte acquisizioni spettrali, la prima sulle fibre incollate con colorazione chiara e la seconda sulla porzione di cartoncino che recava in superficie del collante, le regioni interessate sono indicate con frecce di colore differenti, rosso e blu in Fig. 16.

¹⁷ P. CREMONESI, *Composizione, struttura e proprietà della cellulosa ed altri materiali presenti nella carta*, in G. BANIK-P. CREMONESI-A. DE CHAPELLE-L. MONTALBANO, *Nuove metodologie nel restauro del materiale cartaceo*, Padova 2003, p. 30.

Gli spettri ottenuti sono stati poi posti a confronto con quello della fibra distaccata citata precedentemente, per evidenziare se vi fossero analogie o differenze tra i segnali relativi ai costituenti delle fibre di papiro e individuare il contributo dovuto al collante, al fine di identificarlo (Fig. 17).

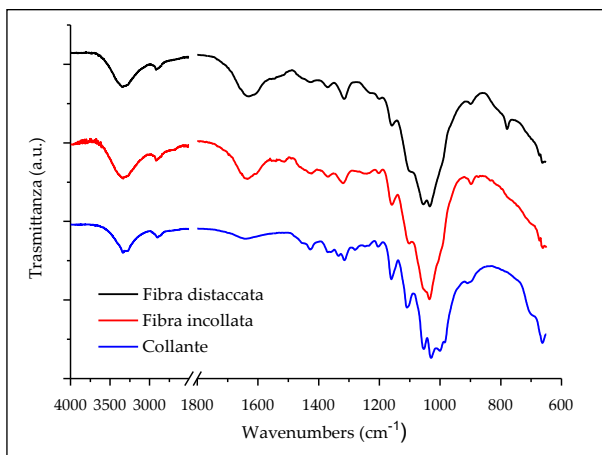


Fig. 17. Confronto tra gli spettri IR della fibra distaccata, incollata e del collante fr. P.V.2411.

Se si pone l'attenzione unicamente allo spettro riguardante il collante è possibile notare, nella regione dei *fingerprint*, due segnali molto evidenti a 985 cm^{-1} e a 998 cm^{-1} riconducibili all'amido che consentono di ipotizzare l'utilizzo di colla di farina. La conferma è data dai due segnali molto più intensi e stretti a numeri d'onda maggiori rispettivamente a 1150 cm^{-1} e a 1075 cm^{-1} . Si può inoltre evidenziare come questi segnali contribuiscano ai medesimi numeri d'onda in modo rilevante nello spettro relativo alle fibre incollate e in misura nettamente minore in quello della fibra distaccata.

Le motivazioni della necessità di incollare le fibre papiracee su cartoncino non sono note, probabilmente trattandosi di frammenti, l'operazione d'incollatura su di un supporto poteva facilitare o la ricomposizione del foglio nella sua interezza o la modalità di trasporto. Purtroppo non avendo a disposizione informazioni approfondite relative alla storia del reperto, alle sue modalità di uso, di eventuale riutilizzo e alle condizioni di conservazione, non è possibile dare validità ad una di queste ipotesi. Si può di certo notare una scelta mirata e accurata di una determinata tipologia di colla di origine vegetale, la cui composizione chimica è simile a quella del manufatto e del supporto.

Dal confronto proposto in Fig. 17, se si considerano unicamente gli spettri

relativi alle fibre di papiro quella incollata e quella distaccata, è possibile evidenziare un'analogia: le bande rispettivamente a 1636 cm^{-1} e a 1630 cm^{-1} dovute ai modi di *bending* dei gruppi ossidrilici -OH dei costituenti principali quali cellulosa e lignina, in entrambi i casi appaiono slargate ed hanno un'intensità maggiore rispetto alla banda incentrata ai 3300 cm^{-1} relativa ai modi di stiramento del medesimo gruppo. Tale analogia riscontrata consente di ipotizzare che anche le fibre cellulosiche incollate sul cartoncino abbiano subito lo stesso degrado o pretrattamento alcalino.

Una differenza è evidenziabile nella regione relativa ai modi di stiramento del legame C-O, nello spettro della fibra distaccata è possibile notare lo sdoppiamento del segnale rispettivamente a 1054 cm^{-1} e a 1034 cm^{-1} mentre nella fibra incollata il segnale a 1056 cm^{-1} appare come spalla al segnale incentrato a 1036 cm^{-1} . La presenza di questi segnali potrebbe indicare che anche le fibre incollate siano state sottoposte alle operazioni di consolidamento, con l'uso di adesivi a base cellulosica.

Il campione denominato P.V.9081, costituito da due frammenti, presentava caratteristiche superficiali differenti e ben distinguibili a livello macroscopico.

Il primo sottoposto ad analisi spettrale appariva con bordi sfrangiati e i lati recavano disposizione e colorazione diversa delle fibre. Un lato appariva chiaro e con fibre disposte in direzione parallela mentre l'altro con fibre perpendicolari aveva una sola porzione di fibre più scura. Al fine di individuare le eventuali cause alla base del diverso aspetto cromatico sono state effettuate due analisi sulle porzioni indicate in Fig. 18.

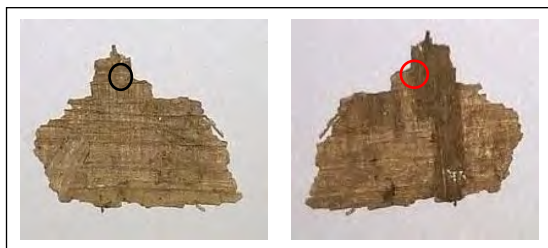


Fig. 18. Lato chiaro e lato con porzione di fibre scure del frammento I campione P.V.9081.

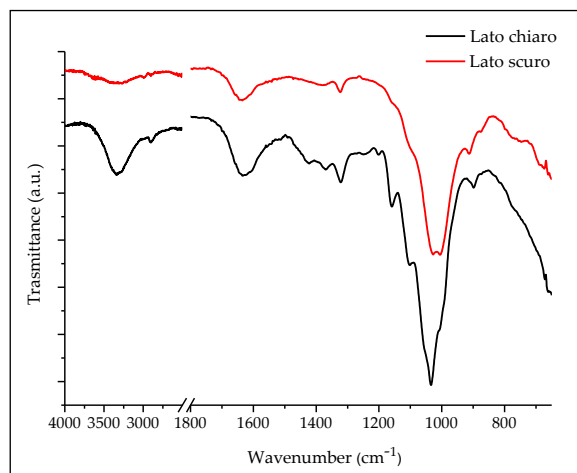


Fig. 19. Spettri FT-IR ottenuti sui lati chiaro e scuro del frammento I campione P.V.9081.

Dal confronto tra gli spettri (Fig. 19) è possibile evidenziare alcune analogie in particolare la banda e il segnale riconducibili ai modi di stiramento e di piegamento dei gruppi ossidrilici -OH, sia liberi che diversamente legati nelle molecole della componente polisaccaridica, la cellulosa e nella lignina, sono incentrati ai medesimi numeri d'onda, a circa 3330 cm^{-1} e a 1634 cm^{-1} pur essendo più intense per il lato con colorazione chiara.

I segnali a 2900 cm^{-1} relativi ai modi di *stretching* simmetrici e asimmetrici dei legami C-H dei gruppi alchilici -CH₂ appaiono poco risolti in entrambi gli spettri, quelli di *bending* dei medesimi gruppi a 1422 cm^{-1} , 1371 cm^{-1} e 1322 cm^{-1} sono distinti nello spettro del lato recante fibre con colorazione chiara, assenti tranne quello a 1322 cm^{-1} nello spettro del lato scuro. Il segnale legato ai modi di vibrazione del doppio legame C=C della lignina a 1515 cm^{-1} è presente solo nello spettro del lato con fibre chiare ma anch'esso scarsamente risolto.

Le differenze tra gli spettri relativi ai due lati con diversa colorazione del medesimo frammento sono rilevabili principalmente nella regione a numeri d'onda compresi tra i 1200 cm^{-1} e i 1000 cm^{-1} come mostrato in Fig. 20. Il segnale a 1160 cm^{-1} riconducibile ai modi di stiramento asimmetrico dell'ossigeno a ponte nelle molecole di lignina e cellulosa e quello a 1100 cm^{-1} riferito ai modi di stiramento asimmetrico del gruppo estere C-O-C della cellulosa, sono ben visibili nello spettro ottenuto sul lato chiaro ed appaiono come spalle al segnale incentrato a 1034 cm^{-1} , mancano invece nello spettro del lato scuro.

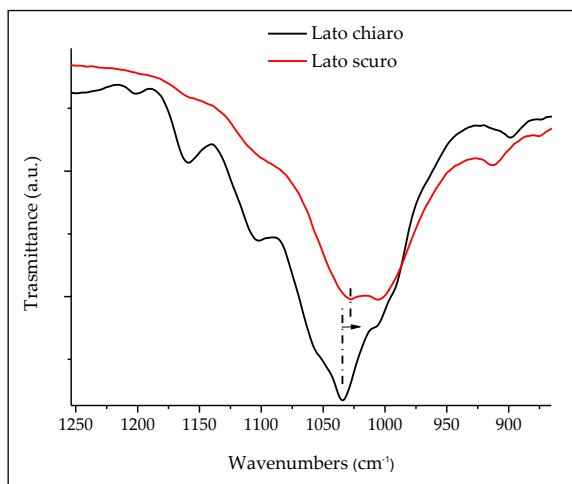


Fig. 20. Spettri FT-IR lati chiaro e scuro fr.I camp.P.V.9081, ingrandimento regione spettrale 1250-850 cm⁻¹.

Altra differenza consta nei segnali legati alle vibrazioni di stiramento dei legami C-O, nello spettro del lato chiaro si ritrova un segnale incentrato a 1034 cm⁻¹ con spalla a 1005 cm⁻¹ invece nello spettro relativo al lato scuro lo stesso segnale shifta a 1028 cm⁻¹ e il segnale che prima appariva come spalla, a 1005 cm⁻¹, appare differenziato.

La presenza del segnale a 1034 cm⁻¹ relativo alle vibrazioni di stiramento dei gruppi C-O per un alcol primario¹⁸ potrebbe essere dovuto al klucel, adesivo utilizzato nelle operazioni di consolidamento del supporto papiraceo.

Il secondo frammento, di dimensioni esigue rispetto al precedente, recava due strisce di colore nero. L'analisi spettroscopica è stata eseguita, come indicato in Fig. 21, sulla striscia che appariva visivamente di colore più intenso.



Fig. 21. Frammento II campione P.V.9081.

¹⁸ SILVESTRIN-WEBSTER, *Identificazione spettroscopica dei composti organici* cit., pp. 72-143.

Nonostante l'evidente presenza di tratti di colore nero sulla superficie del manufatto scrittoio, probabilmente di scrittura, i segnali ottenuti alle diverse frequenze sono riferibili alle sole componenti organiche delle fibre di papiro (Fig. 22).

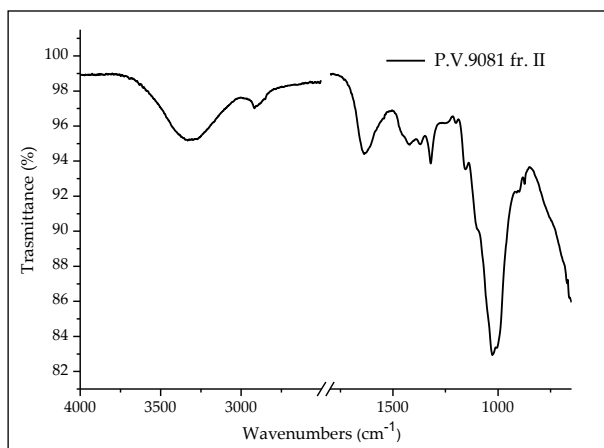


Fig. 22. Spettro FT-IR frammento II campione P.V.9081.

Nella banda compresa tra i 3714 cm^{-1} e i 3015 cm^{-1} è possibile distinguere i segnali relativi dovuti alle vibrazioni di stiramento dei gruppi ossidrilici. Ingrandendo la regione dello spettro compreso tra i 3600 cm^{-1} e i 3000 cm^{-1} si possono discriminare i diversi contributi riguardanti il medesimo gruppo (Fig. 23). A 3400 cm^{-1} si ritrovano il modo di stiramento dei gruppi -OH liberi dell'acqua adsorbita dal campione, a 3328 cm^{-1} e a 3282 cm^{-1} si hanno i contributi dei medesimi gruppi diversamente legati entro le macromolecole di cellulosa e lignina.

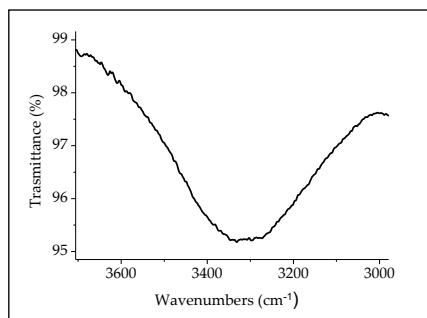


Fig. 23. Spettro FTIR campione P.V.9081, ingrandimento della regione spettrale $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$.

A conferma di quanto evidenziato, nella regione dei *bending* ci si aspettano diversi contributi, infatti, come mostrato in Fig. 24 a 1646 cm^{-1} e a 1636 cm^{-1} si ritrovano quelli relativi ai modi di piegamento.

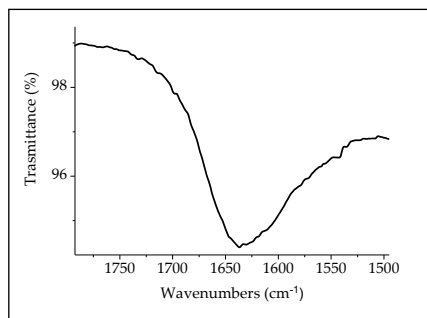


Fig. 24. Spettro FTIR campione P.V.9081, ingrandimento della regione spettrale $1700\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$.

Nello spettro IR (Fig. 22) il debole segnale a 2915 cm^{-1} è associato agli stiramenti simmetrici e asimmetrici dei legami C-H dei gruppi metilenici $-\text{CH}_2$ aromatici. Agli stessi sono riconducibili i segnali a 1425 cm^{-1} , 1374 cm^{-1} e a 1320 cm^{-1} dovuti ai modi vibrazionali di piegamento.

A 1160 cm^{-1} vi è il segnale legato allo stiramento asimmetrico dell'ossigeno a ponte presenti nelle macromolecole di lignina e cellulosa. Alla cellulosa sono dovuti i picchi di assorbimento per i modi di stiramento asimmetrico del legame C-O-C del gruppo estere a 1100 cm^{-1} e per lo *stretching* del legame dei gruppi C-O a 1028 cm^{-1} con spalla a 1007 cm^{-1} .

Il campione papiraceo brown ink (F.101) si presentava come un unico frammento di dimensioni estremamente ridotte (Fig. 25), pertanto non è stato possibile evidenziare, almeno macroscopicamente, differenze cromatiche su entrambi i lati e tantomeno la presenza di segni di scrittura.

Dallo spettro ottenuto, è possibile discriminare oltre che i segnali relativi alle componenti organiche costitutive il papiro anche altri riconducibili alla presenza di sostanze aggiuntive di diversa natura.

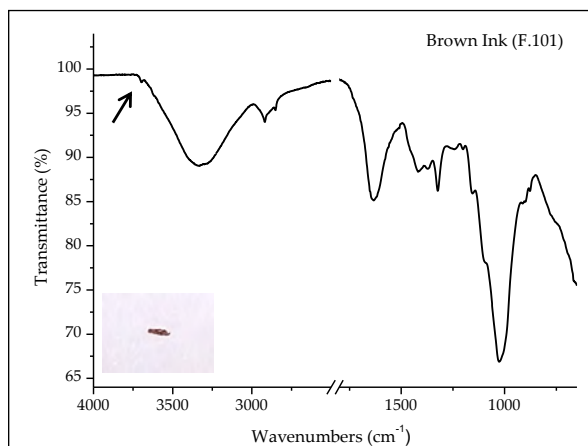


Fig. 25. Spettro FT-IR campione brown ink (F.101).

La banda estesa tra i 3750 cm^{-1} e i 3000 cm^{-1} e incentrata a circa 3340 cm^{-1} è riconducibile agli stiramenti dei gruppi ossidrilici -OH sia dell'acqua assorbita dalla superficie del campione sia dei gruppi diversamente legati nelle componenti polisaccaridiche. Mentre il segnale stretto ma poco intenso a 3698 cm^{-1} (come indicato dalla freccia) e il contributo poco distinto a 3620 cm^{-1} alla banda sono legati ai modi vibrazionali degli ossidrili ma è distintiva della struttura dei silicati idratati (Si-OH) come la caolinite. Sempre al gruppo ossidrilico diversamente è dovuto il segnale intenso a 1640 cm^{-1} legato ai modi di *bending*.

A 2951 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} e nella banda compresa tra i 1479 cm^{-1} 1284 cm^{-1} con segnale più intenso a 1324 cm^{-1} si ritrovano i segnali di stiramento simmetrico e asimmetrico e di piegamento del legame C-H dei gruppi metilici -CH₃ e metilenici -CH₂ diversamente legati entro le macromolecole di lignina e di cellulosa.

Alla lignina sono attribuibili sia il segnale a 1515 cm^{-1} dovuto alle vibrazioni di stiramento simmetrico dei gruppi aromatici C=C come contributo al segnale incentrato a 1640 cm^{-1} , sia i contributi rispettivamente a 1152 cm^{-1} e a 1097 cm^{-1} riconducibili agli stiramenti asimmetrici dei legami che coinvolgono l'ossigeno a ponte, presente anche nelle molecole di cellulosa. Inoltre a quest'ultima è legato il contributo al segnale più intenso incentrato a 1024 cm^{-1} relativo ai moti di stiramento dei legami C-O.

La conferma dell'effettiva presenza della caolinite è data dal contributo al segnale intenso che si estende da 1184 cm^{-1} sino agli 850 cm^{-1} , legato agli stiramenti asimmetrici del legame Si-O-Si presenti tra i 1100 cm^{-1} e i 1000 cm^{-1} e dagli *stretching* del legame Si-O tra i 910 cm^{-1} e i 830 cm^{-1} .

L'ipotesi che si tratti effettivamente di caolinite è stata avanzata confrontando i segnali riscontrati nello spettro del campione del papiro antico con quelli analoghi presenti nello spettro riportato in bibliografia¹⁹ ottenuto analizzando del materiale standard di riferimento.

La caolinite è un minerale con formula generale $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ e appartiene alla classe dei silicati idrati di alluminio la cui struttura reticolare, mostrata in Fig. 26, prevede due strati sovrapposti tra loro, uno costituito da tetraedri ai cui vertici sono situati atomi di ossigeno e il centro è occupato da atomi di silicio, l'altro è formato da ottaedri con atomi di ossigeno o ossidrilici ai vertici e atomi di alluminio al centro²⁰.

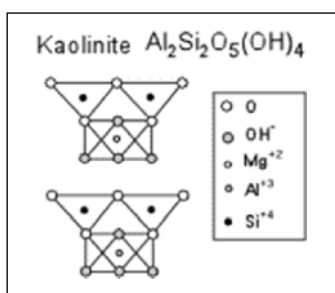


Fig. 26. Struttura reticolare della caolinite.

La sua presenza nel campione è ascrivibile alle antiche tecniche di manifattura della carta di papiro, come citato da Basile sulla base di ricerche sperimentali. Per evitare che nel tempo la superficie del foglio assumesse una colorazione scura, la si sottoponeva a trattamenti di spalmatura che consistevano nel depositare dei liquidi sia inodori che fortemente aromatici contenenti gomme o resine, ai quali venivano aggiunti pigmenti che avevano lo scopo di imbiancare il foglio, preservandone quindi il colore chiaro. Tra i pigmenti identificati dallo studioso mediante analisi vi erano le argille tra le quali il caolino²¹.

È anche probabile che la caolinite possa anche essere stata utilizzata come “pigment extender” e quindi esser stata aggiunta all'inchiostro per migliorarne la resistenza e la permanenza sulla carta, ipotesi che andrebbe convalidata eseguendo ulteriori indagini su diverse parti del manufatto scritto, interessando sia le zone recanti scritte sia quelle in cui queste mancano.

¹⁹ Cf. DERRICK-STULIK-LANDRY, *Infrared Spectroscopy in Conservation Science* cit., pp. 195.

²⁰ Cf. H.H. MURRAY, *Applied clay mineralogy, Occurrences, Processing and application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and common clays*, Amsterdam 2007, p. 7-9.

²¹ BASILE, *Le cause* cit., pp. 16-17.

Purtroppo le indagini effettuate hanno interessato un solo frammento estremamente piccolo del reperto, inoltre la carenza di informazioni ritrovate in letteratura non consente di confermare tale ipotesi. Attualmente invece l'uso del caolino come estensore di inchiostri nell'ambito dell'industria cartaria è bene testimoniata come riportato in bibliografia²².

Un'altra ipotesi che si può avanzare, sulla base della maggiore intensità di alcuni segnali riscontrati dovuti alle compenti polisaccaridiche, è che vi sia un legante organico per l'inchiostro, probabilmente gomma arabica. È una secrezione ottenuta incidendo il tronco degli alberi di Acacia, genere diffuso nelle zone tropicali e subtropicali, originaria del Senegal. Storicamente è stata una delle gomme, accanto a quella adragante ed altre ottenute dagli alberi da frutto, maggiormente utilizzata in campo storico artistico, di cui anche Plinio ne riporta notizie riguardo alla provenienza e all'uso come medium per pitture e inchiostri. Dal punto di vista chimico la gomma arabica è un polisaccaride complesso, la cui composizione glicosidica è caratterizzata dalla presenza di unità monomeriche di arabinosio, galattosio, ramnosio e dell'acido glucuronico²³ mostrate in Fig. 27.

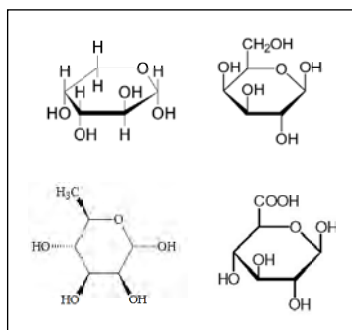


Fig. 27. Formula di struttura arabinosio, galattosio, ramnosio e dell'acido glucuronico.

Conoscendo i gruppi funzionali dei differenti monomeri è possibile presumere che la gomma arabica sia stata utilizzata come medium per disperdere i granuli dei pigmenti nell'inchiostro. La conferma è data dal confronto, proposto in Fig. 28, tra lo spettro del campione antico e quello ottenuto analizzando un aliquota di materiale standard di gomma arabica.

²² MURRAY, *Applied clay mineralogy* cit., pp. 90.

²³ Cf. A. CASOLI-M.P. COLOMBINI-M. MATTEINI, *La chimica dei materiali pittorici*, in CAM-PANELLA, *Chimica per l'arte* cit., pp. 81-82.

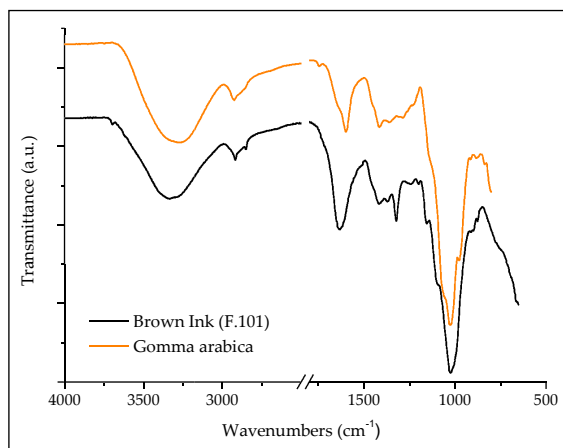


Fig. 28. Spettri FT-IR del papiro antico (brown ink) e standard di gomma arabica.

Dal confronto è possibile discriminare i contributi dovuti alla presenza del legante, a vari segnali in determinati intervalli di numeri d'onda, in particolare nella regione tra i 3600 cm^{-1} e i 3200 cm^{-1} e a 1650 cm^{-1} i moti di *stretching* e di *bending* dei gruppi ossidrilici, tra i 3000 cm^{-1} e i 2800 cm^{-1} i segnali relativi agli stiramenti simmetrici e asimmetrici dei legami C-H dei gruppi alchilici $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$ e a 1480 cm^{-1} 1300 cm^{-1} i segnali relativi ai modi di *bending* dei medesimi gruppi. Tra i 1300 cm^{-1} e i 900 cm^{-1} si riscontra la banda legata ai modi vibrazionali asimmetrici e simmetrici dei gruppi C-O-C a ponte e degli stiramenti dei legami C-O²⁴.

Il campione papiroaceo red ink (F.102) si presentava di dimensioni ridotte, come il precedente, aspetto che però non ha impedito di apprezzarne la colorazione rossa su di un lato e la presenza di fibre frastagliate e sfrangiate su un bordo, come mostrato in Fig. 29.

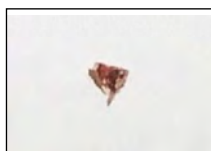


Fig. 29. Frammento papiroaceo red ink (F.102).

²⁴ Cf. DERRICK-STULIK-LANDRY, *Infrared Spectroscopy in Conservation Science* cit., p. 179.

Per evidenziare i segnali riconducibili all'inchiostro utilizzato e al fine di identificarlo si propone il confronto tra gli spettri, mostrato in Fig. 30, ottenuti eseguendo analisi spettroscopiche su entrambi i lati, il fronte recante tracce di inchiostro rosso e il retro.

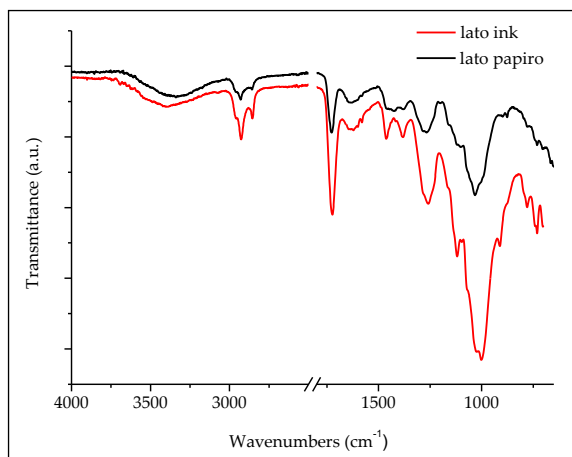


Fig. 30. Spettro FT-IR campione red ink (F.102).

Dal confronto è possibile evidenziare, oltre ai segnali “di base” legati alla componente polisaccaridica delle fibre papiracee, la netta sovrapposizione di una serie di segnali riferiti alle diverse sostanze presenti. Si può inoltre notare come la maggior parte dei segnali ricade ai medesimi numeri d’onda in entrambi gli spettri, ma in quello ottenuto sul retro del campione sono meno intensi rispetto a quelli ottenuti sul fronte, il che denota la migrazione delle sostanze utilizzate da un lato all’altro.

In particolare, nella regione compresa tra i 3700 cm^{-1} e 3030 cm^{-1} si ritrova la banda slargata e poco intensa relativa ai modi di stiramento dei gruppi ossidrilici -OH sostituenti delle molecole di lignina e cellulosa e dell’acqua legata alla superficie del campione, ai medesimi gruppi è dovuto il segnale a 1624 cm^{-1} relativo ai moti di *bending*. A 2926 cm^{-1} e a 2855 cm^{-1} vi sono i modi di *stretching* asimmetrici e simmetrici di legami C-H dei gruppi alchilici $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$, mentre i modi di *bending* si ritrovano più intensi per il lato fronte a 1460 cm^{-1} e a 1380 cm^{-1} .

A 1720 cm^{-1} si ha un segnale molto intenso dovuto ai modi di *stretching* del legame carbonilico C=O, così come anche l’intenso segnale a 1260 cm^{-1} dato dalle vibrazioni di stiramenti del legame C-O consentono di ipotizzare la presenza di un medium, una resina di origine vegetale. La presenza di que-

st'ultima, oltre che aver contribuito ai segnali compresi nella regione dei gruppi funzionali, presenta assorbimenti caratteristici anche nella regione compresa tra i 1300 cm^{-1} e oltre i 900 cm^{-1} dove si riscontrano quelli legati ai modi di stiramento dei legami a ponte della lignina e della cellulosa e dei legami C-O presenti sia nelle molecole polisaccaridiche che in quelle costituenti la resina naturale²⁵.

Sulla base delle informazioni ricavate in letteratura relative sia alle zone geografiche di origine e di provenienza di alcuni prodotti, che all'uso che ne è stato fatto nell'arco temporale a cui appartengono i campioni sia ai dati relativi alle analisi spettroscopiche effettuate su materiale standard è stato possibile ipotizzare che le resine utilizzate possano essere state o la sandracca o l'olibano, noto comunemente come incenso, entrambi miscele complesse di sostanze organiche composte principalmente da diterpenoidi e triterpenoidi²⁶.

La sandracca è un essudato di piccole conifere della famiglia delle Cupressaceae originarie del Nord Africa, il cui spettro (Fig. 31) presenta un segnale a 1720 cm^{-1} relativo ai modi di stiramento del legame C=O, analogo a quello ottenuto per il campione. Mentre l'incenso, più conosciuto e studiato tra le resine vegetali e noto già agli antichi egizi, è una gommaresina aromatica ricavata da piccoli alberi della famiglia Burseraceae, diffusi in Africa Orientale e nella penisola arabica, mostra un segnale analogo a quello del campione a circa 1260 cm^{-1} concernenti gli *stretching* dei legami C-O entro il gruppi carbossilico²⁷.

²⁵ Cf. DERRICK-STULIK-LANDRY, *Infrared Spectroscopy in Conservation Science* cit., pp. 103-107.

²⁶ Classe di composti organici costituiti da almeno quattro unità isopreniche.

²⁷ S. BRUNI-V. GUGLIELMI, *Identification of archaeological triterpenic resins by the non-separative techniques FTIR and ¹³C NMR: The case of Pistacia resin (mastic) in comparison with frankincense*, «Spectrochimica acta part a: Molecular and biomolecular Spectroscopy» 121 (2013), pp. 613-622.

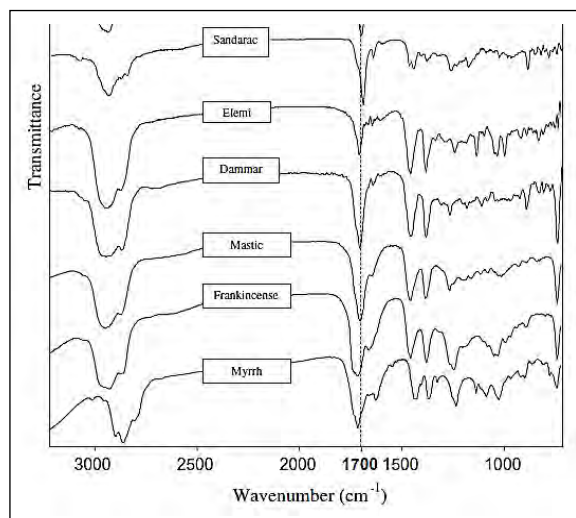


Fig. 31. Assorbimenti caratteristici per le resine naturali.
 2960–2850 cm^{-1} ν_{as} e ν_{s} CH_3 e CH_2 , 1730–1695 cm^{-1} ν C=O in COOR e/o COOH
 1460–1450 cm^{-1} δ CH_2 e δ_{as} CH_3 , 1385–1377 cm^{-1} δ_{s} CH_3 ,
 1275–1240 cm^{-1} ν C-O, 1180–1170 cm^{-1} ν RO-C=O
 Immagine tratta da S. Bruni-V. Guglielmi.

Non è stato possibile ricondurre nessun segnale al pigmento utilizzato perché uno dei limiti della spettroscopia IR, quando si analizzano materiali composti quali i manufatti scrittori, è di ottenere spettri in cui le bande di assorbimento sono tanto vaste da mascherare i segnali di altri gruppi funzionali e da ciò deriva una scarsa risoluzione spettrale. Inoltre le informazioni fornite come già dimostrato nel caso dei leganti non consentono di discriminare in modo univoco i composti ma di poter identificare solo la classe di appartenenza.

V. Note conclusive.

Le indagini sperimentali effettuate sui frammenti papiracei, supportate dall'indagine storica, hanno fornito informazioni utili per approfondire la conoscenza dei materiali utilizzati nell'antico Egitto nei processi di fabbricazione dei manufatti scrittori.

Le analisi spettroscopiche hanno permesso di discriminare la presenza di sostanze aggiuntive non visibili a occhio nudo, riconducibili alle modalità di

manifattura, di scrittura, alle condizioni di conservazione dei reperti e agli interventi di restauro subiti. Inoltre è stato possibile evidenziare fenomeni degradativi a discapito delle componenti organiche costituenti i supporti scrittori.

I risultati hanno evidenziato la presenza di additivi “inorganici” quali carbonati, gesso e caolinite. Tali sostanze, grazie alla documentazione storica, sono state ricondotte sia alle fasi di pretrattamento delle strisce, che prevedevano l’uso di soluzioni contenenti composti alcalini (carbonati), al fine di evitare l’insorgere dei naturali processi di ingiallimento del materiale cartaceo sia ai trattamenti di rifinitura, che consistevano nel porre sulla superficie dei fogli una miscela di liquidi, gomme e pigmenti (gesso e caolinite) con lo scopo di imbiancarli, preservandone il colore chiaro. Non si può però escludere che queste sostanze si siano depositate sulla superficie dei reperti nel corso del tempo a causa delle cattive condizioni di conservazione. Infatti, non sono isolati i casi in cui i reperti erano rinvenuti sotterrati e dunque a diretto contatto con il suolo. Come ad esempio nel caso dei frammenti del papiro Vienna 8386 in cui si è riscontrata la presenza sia di gesso che di carbonati indentificati sulla base dei segnali relativi allo ione solfato e allo ione carbonato.

Per il campione brown ink (F. 101) che presentava tratti di scrittura testimoniata dall’osservazione macroscopica, la presenza di caolinite è ascrivibile o alle fasi di manifattura del foglio o al suo utilizzo come “*pigment extender*”, che veniva aggiunto all’inchiostro per migliorarne la resistenza e la permanenza sulla carta. Quest’ultima ipotesi andrebbe convalidata eseguendo ulteriori indagini su parti diverse dei manufatti scrittori, interessando sia le zone recanti scritte che quelle in cui queste mancano.

Le analisi spettroscopiche hanno inoltre evidenziato la presenza di resine vegetali usate come leganti per gli inchiostri. Nel caso del campione brown ink (F.101) si è identificata la gomma arabica mentre nel caso del campione red ink (F.102), sono stati riscontrati i segnali relativi ai diterpenoidi e triterpenoidi, che hanno consentito di ipotizzare la presenza o di sandracca o di incenso.

Nonostante per alcuni campioni (papiro Vienna 9081 e red ink (F.102)) sia ben nota la presenza sulla superficie di tratti neri e rossi di scrittura, non è stato possibile ricondurre nessun segnale al pigmento utilizzato in quanto gli spettri ottenuti presentavano bande di assorbimento vaste tanto da mascherare i segnali di altri gruppi funzionali. Limite che si pone quando si analizzano materiali compositi come i manufatti scrittori. Inoltre, considerando la provenienza dei campioni e la loro importanza, non è stato possibile estrarre l’inchiostro mediante tecniche microinvasive.

Per quanto concerne il degrado alcalino delle fibre cellulosiche, riscontrato per il papiro Vienna 2411, sussiste l’ipotesi che sia stato causato o dalle con-

dizioni conservative non idonee, quali l'esposizione ad un ambiente alcalino o dall'utilizzo di agenti sbiancanti a pH basico nel processo di trattamento delle strisce papiracee previsto per la realizzazione del foglio. Ipotesi validate dalle prove di laboratorio.

Le analisi hanno inoltre discriminato la presenza di materiali utilizzati nelle operazioni di restauro eseguite nel corso del tempo. In particolare per i campioni papiracei P.V.2411 e P.V.9081, è stata accertata la presenza di adesivi, appartenente al gruppo degli eteri della cellulosa. Nonostante i gruppi atomici siano simili a quelli dei composti già contenuti nelle fibre papiracee, quali lignina e cellulosa, l'indagine spettroscopica ha consentito di evidenziarne la presenza.

Infine per le porzioni di fibre papiracee aderenti ai supporti in cartoncino, le analisi eseguite, sulla parte recante il collante, hanno consentito di identificarlo. Per il campione P.V.2411 i segnali presenti sono riconducibili all'amido e dunque alla colla di farina. Pur non avendo informazioni approfondite sulla storia dei reperti relative al loro uso ed eventuale riutilizzo è possibile evidenziare una scelta accurata del collante, la cui composizione chimica è simile a quella del manufatto.

Università del Salento, Lecce
gabriele.giancane@unisalento.it

Lecce
robertacolaianni@libero.it