

## APPENDICE

Caratterizzazione chimico-analitica delle sostanze impiegate come adesivo per lastre in vetro e fissativo per la realizzazione di un *opus sectile* tramite gas cromatografia-spettrometria di massa (GC-MS) e spettroscopia infrarossa (FTIR)

## INTRODUZIONE

La conoscenza e la caratterizzazione chimica dei materiali costitutivi di manufatti artistici e di oggetti archeologici sono fonte di preziose informazioni sia per la ricostruzione delle tecniche esecutive dei manufatti sia per la definizione di adeguati programmi di restauro e conservazione.

L'analisi chimica di residui organici in reperti archeologici è resa particolarmente problematica dal fatto che le sostanze originali native sono complesse miscele di numerose specie organiche, spesso molto simili tra di loro. Inoltre, la loro composizione chimica può essere stata alterata per azione dell'uomo prima e/o durante l'uso, che poteva prevedere la miscelazione con altre sostanze, il riscaldamento o altri trattamenti. A queste trasformazioni si aggiungono poi quelle che avvengono in seguito al naturale decadimento della materia organica e che sono influenzate dalle condizioni ambientali del periodo di giacitura.

Lo studio chimico di residui organici associati a reperti archeologici si basa solitamente sull'identificazione di bio-marker molecolari, ovvero specifiche molecole che permettono di risalire al tipo di materiale e alla sua origine. Tra le tecniche utilizzate a questo scopo la gas cromatografia combinata con la spettrometria di massa (GC/MS) svolge un ruolo di primo piano [1]. Tuttavia, tecniche quali la spettroscopia infrarossa (FTIR) possono risultare di grande utilità nell'individuare la presenza e identificare l'origine del materiale inorganico accanto a quello di natura organica.

In questo lavoro si riportano i risultati più significativi di un'indagine chimica svolta sui materiali utilizzati come adesivi e fissativi, rinvenuti sul retro di alcune placche in vetro. Le indagini effettuate hanno avuto lo scopo di determinare la presenza di materiale organico e/o inorganico, di evincerne la composizione chimica e di stabilire la natura e l'identità dello stesso. È necessario infatti sottolineare che notizie specifiche riguardanti la natura degli adesivi e fissativi usati per tessere musive e placche in vetro risultano molto scarse sia nelle fonti storiche che nella letteratura tecnico-scientifica e in quella storico-umanistica. In letteratura si trovano solo due esempi relativi a indagini chimiche condotte su materiali aventi funzione di adesivi per lastre in vetro ("The Thomas panel" e "Kenchreai panels") [2, 3]. In entrambi i casi le analisi hanno messo

in evidenza la presenza di resina di pino, verosimilmente colofonia, mista a marmo sia in granuli che in polvere.

#### MATERIALI E METODI

I campioni analizzati sono sotto riportati insieme alla descrizione dei pannelli da cui sono stati prelevati:

1: retro di placca di rivestimento in vetro; 2: retro di placca di rivestimento in vetro; 3: retro di placca di rivestimento in vetro; 4: fissativo per tarsia per la realizzazione di un *opus sectile*.

I quattro campioni sono stati osservati al microscopio ottico permettendo di evidenziare la generale omogeneità e la natura organica dei campioni 2, 3 e 4. L'osservazione ha permesso di mettere in evidenza nel campione 1 la presenza di inclusioni di materiale di natura inorganica di colore bianco traslucido in mezzo alla matrice di natura organica (Figura 1).



Figura 1. Foto al microscopio ottico (6X) del campione 1.

I quattro campioni sono stati analizzati tramite gas cromatografia-spettrometria di massa (GC-MS) per determinare la natura delle sostanze organiche presenti, mentre solo il primo è stato anche sottoposto ad indagine tramite spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR) per chiarire la natura delle inclusioni di natura inorganica del campione 1.

La procedura analitica basata su gas cromatografia-spettrometria di massa (GC-MS) [4] prevede di saponificare il campione (1-2 mg) con idrossido di potassio (KOH) idroalcolico, di estrarre la frazione non saponificabile con *n*-esano (frazione neutra) e dopo acidificazione di estrarre la frazione acida con etere dietilico. Successivamente

aliquote di entrambe le frazioni vengono analizzate tramite gas cromatografica (GC-MS) dopo reazione di derivatizzazione con N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetammide.

Nella spettroscopia infrarossa il campione (5-10 mg) viene pestato finemente in un mortaio e miscelato con KBr al fine di realizzare delle micropastiglie da analizzare tramite FTIR.

## RISULTATI

Le analisi gas cromatografiche relative ai campioni 1, 2 e 3 hanno fornito risultati simili sia per quanto riguarda la frazione acida che la neutra. A titolo esemplificativo in Figura 2 sono riportati i cromatogrammi relativi alla frazione acida e neutra del campione 1.

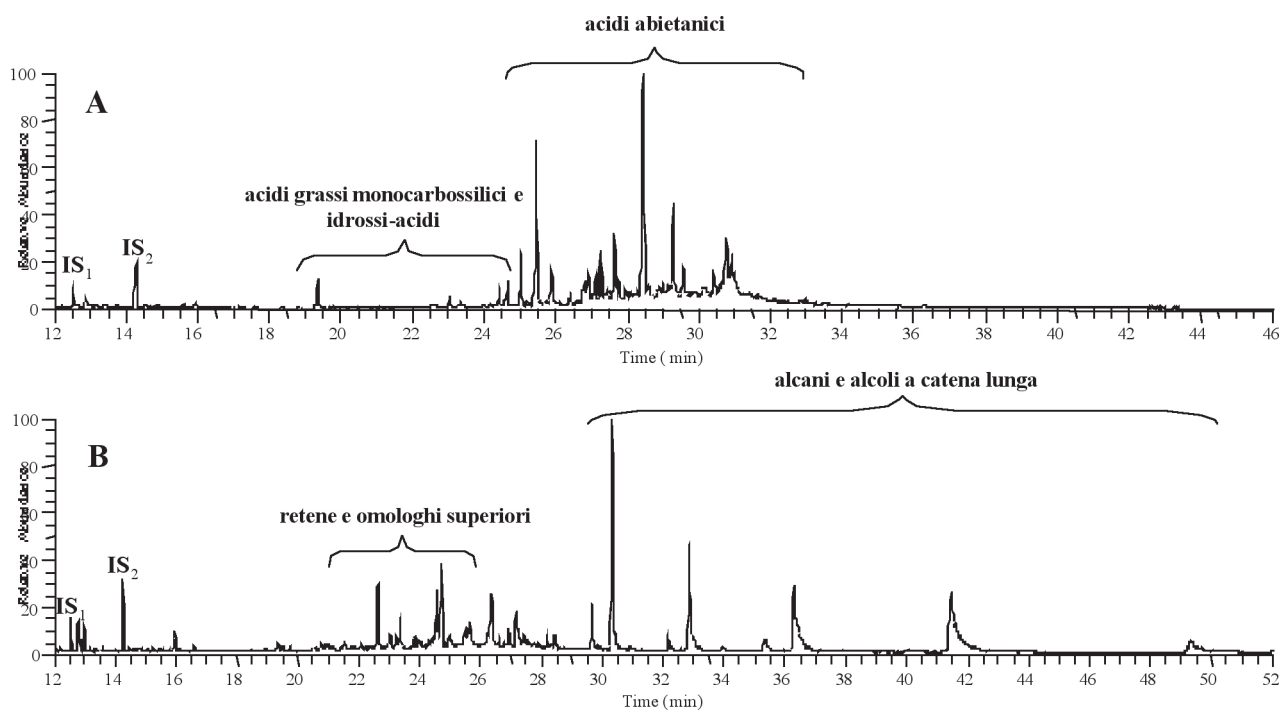


Figura 2. Cromatogramma relativo alla frazione A) acida e B) neutra del campione 1.

In particolare, le analisi relative alla frazione acida dei tre campioni hanno messo in evidenza la presenza di acidi grassi monocarbossilici a catena lineare (palmitico e stearico), dell'acido 15-idrossiesadecanoico e di acidi diterpenici, quali di-deidroabietico, deidroabietico e 7-oxo-deidroabietico. Questi ultimi possono essere messi in relazione all'impiego di una resina essudata da alberi della famiglia delle *Pinaceae* [5]. Nella frazione neutra sono state identificate molecole diterpenoidi

defunzionalizzate: retene, tetraidroretene e composti a struttura norabietatrienica. Questi composti sono i prodotti finali di una serie di reazioni che avvengono sottoponendo a trattamenti a caldo, come quelli impiegati per ottenere peci e catrami, resine derivanti da piante della famiglia delle *Pinaceae* [1, 5, 6]. Inoltre, la presenza dell'estere metilico dell'acido deidroabietico (deidroabietato di metile) suggerisce che il materiale è stato prodotto mediante pirolisi di un legno ricco di resina, piuttosto che ottenuto da un energico riscaldamento della resina stessa; infatti, durante il processo di pirolisi del legno si sviluppano elevate quantità di metanolo il quale può facilmente esterificare l'acido deidroabietico, portando alla formazione del deidroabietato di metile [1, 5, 6]. È stata anche messa in evidenza la presenza di alcoli e idrocarburi a catena lineare. Questi ultimi accanto alla presenza dell'acido 15-idrossiesadecanoico nella frazione acida indicano l'impiego di cera d'api [4, 7].

Il campione 1 presentava inclusioni di materiale inorganico di colore bianco traslucido che analizzato tramite FTIR è risultato essere calcite.

Le analisi GC-MS del campione 4 hanno permesso di rivelare la presenza di molecole a struttura tricyclica diterpenoide del tutto analoghe a quelle dei campioni 1, 2 e 3: nella frazione acida è stato possibile individuare degli acidi di-deidroabietico, deidroabietico, e 7-oxo-deidroabietico, mentre nella frazione neutra la presenza del 18-nor-abietatriene, 19-nor-abietatetraene, 19-nor-abietatriene, tetraidroretene, retene e deidroabietato di metile. L'insieme di queste molecole suggerisce la presenza di una pece ottenuta dal trattamento pirolitico della corteccia di alberi della famiglia delle *Pinaceae*.

## CONCLUSIONI

L'insieme dei risultati ottenuti dalle indagini analitiche effettuate tramite GC-MS e FTIR porta ad affermare che gli adesivi 1, 2 e 3 sono costituiti da una miscela di pece derivante da piante della famiglia delle *Pinaceae* e cera d'api, nella quale la pece è presente in quantitativi maggiori rispetto alla cera d'api, e che l'adesivo del campione 4 risulta costituito dalla sola pece di pino. L'aggiunta di cera d'api alla pece poteva verosimilmente essere utile per ottenere un materiale adesivo più facilmente modellabile e malleabile. Nel campione 1 sono state inoltre trovate delle inclusioni di materiale inorganico identificato come calcite. È probabile che tale materiale sia stato impiegato come riempitivo o per creare uno spessore maggiore.

## RINGRAZIAMENTI

*Si ringrazia la dott.ssa Antonella Manariti (Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Pisa) per l'assistenza nel corso delle analisi FTIR.*

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- 1 POLLARD A.M., HERON C. (1996) *Archaeological Chemistry*. RSC Paperbacks, Cambridge: 239.
- 2 BRILL R., WHITEHOUSE D. (1988) *The Thomas Panel*, *Journal of Glass Studies* 30: 34.
- 3 IBRAHIM L., SCRANTON R., BRILL R. (1976) *Kenchreai Eastern Port of Corinth, Part II. The Panels of Opus Sectile*, Princeton: 246-249.
- 4 COLOMBINI M. P., GIACHI G., MODUGNO F., PALLECCHI P., RIBECHINI E. (2003) *Characterisation of paints and waterproofing materials of the shipwrecks found in the archaeological site of the Etruscan and Roman harbour of Pisa (Italy)*. *Archaeometry* 45: 649.
- 5 COLOMBINI M.P., MODUGNO F., RIBECHINI E. (2005) *Direct exposure electron ionization mass spectrometry and gas chromatography/mass spectrometry techniques to study organic coatings on archaeological amphorae*. *Journal of Mass Spectrometry* 40: 675.
- 6 ROBINSON N., EVERSHERD R.P., HIGGS W.J., JERMAN K., EGLINTON G. (1987) *Proof of a pine wood origin for pitch from Tudor (Mary Rose) and Etruscan shipwrecks: application of analytical organic chemistry in archaeology*. *Analyst* 112: 637.
- 7 REGERT M., COLINART S., DEGRAND L., DECAVALLAS O. (2001) *Chemical alteration and use of beeswax through time: accelerated ageing tests and analysis of archaeological samples from various environmental contexts*. *Archaeometry* 43: 549.

ERIKA RIBECHINI\* - MARIA PERLA COLOMBINI\*

---

\* Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Pisa, via Risorgimento 35-56126 Pisa, Italia, <http://www.deci.unipi.it>.

