

MARIO CAPASSO-VALERIA FILIERI-GABRIELE GIANCANE
NATASCIA PELLÉ-LUDOVICO VALLI

CARATTERIZZAZIONE SPETTROSCOPICA COMPARATA
DI CAMPIONI DI PAPIRO DI EPOCA ROMANA
E DI PAPIRI MODERNI

Abstract.

Spectroscopic analysis were carried out on a papyrus fragment discovered in Egypt, dated in the Roman age, probably II-III century AD.

Fourier transform infrared and X ray diffractometry were employed to characterize the papyrus samples.

The main results are the different absorptions of the front and rear surfaces of the sample and evidences of alkaline bleaching treatments. Analysis of infrared peaks around 876 cm^{-1} suggested a brief wetting time in the preparations of the papyrus sheet.

1. Premessa.

Una delle applicazioni dell'indagine ottica allo studio ed alla tutela dei Beni culturali è rappresentata dall'indagine riflettografica di papiri e pergamene. Utilizzato per la prima volta in Italia dall'Università di Milano in collaborazione con l'Istituto Nazionale di Ottica Applicata¹, tale metodo ha consentito, attraverso l'impiego dell'infrarosso, da un lato di decifrare la *scriptura inferior* di palinsesti papirocei e pergamenecei, dall'altro di leggere la scrittura nascosta da gesso o residui di materiali all'altro impossibili da rimuovere dalla superficie del manoscritto. Anche papiri dalla superficie molto scura sono stati resi più facilmente decifrabili grazie all'impiego di appositi apparecchi fotografici all'infrarosso². Il vantaggio che alla papirologia deriva dall'applicazione dell'analisi ottica allo studio di libri e documenti antichi è costituito dunque sia da un incremento "quantitativo" del materiale valorizzabile che include oggi molti papiri la cui decifrazione era impossibile fino a pochi decenni fa sia da un netto miglioramento dell'analisi dello stesso sul piano qualitativo, dal momento che dei papiri palinsesti è possibile leggere (quindi anche cercare di datare) tutti i testi delineati sul supporto scrittorio, trac-

¹ Vd. C. GALLAZZI, *Papiri e riflettografia*, in D. BLRIANI (ed.), *Oltre il visibile-indagini riflettografiche*, Milano 2001, pp. 179-202.

² Su questo tipo di applicazioni vd. A. BU LOW-JACOBSEN, *Infra-Red Imaging of Ostraca and Papyri*, «ZPE» 165 (2008), pp. 175-185.

ciando in non pochi casi anche le varie fasi della “vita” del supporto stesso. Un ulteriore beneficio, forse meno evidente ma tutt’altro che trascurabile nella papirologia del terzo millennio, è rappresentato dalla possibilità di conoscere le vicende del singolo manufatto papiraceo: le sostanze chimiche con le quali esso è venuto a contatto e, quindi, attraverso il confronto con le fonti antiche, gli eventuali trattamenti ai quali il papiro potrebbe essere stato sottoposto, trattamenti praticati in una delle fasi di fabbricazione del foglio e finalizzati a migliorarne l’aspetto estetico prima che ricevesse la scrittura, a proteggerlo dall’attacco di parassiti, ad aumentare l’elasticità³.

Il lavoro svolto sul papiro oggetto del nostro studio è stata appunto l’analisi della composizione dello stesso e delle sostanze chimiche in esso rilevabili.

2. Introduzione.

Nel presente lavoro sono riportati i risultati ottenuti dalle analisi di tipo spettroscopico di un frammento di papiro ritrovato in Egitto e risalente al periodo romano, verosimilmente al II-III secolo d.C.

Lo studio diagnostico sul papiro si è avvalso della spettrofotometria infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR) e della diffrattometria ai raggi X.

L’analisi diagnostica è stata condotta presso il laboratorio di Chimica Fisica del Dipartimento di Ingegneria dell’Innovazione dell’Università del Salento, Lecce.

3. Metodologie di indagine.

Il frammento di papiro è stato dapprima sottoposto ad analisi mediante spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier, in modalità ATR (Attenuated Total Reflection)⁴. Tutti gli spettri risultanti dall’analisi IR in trasmittanza sono stati ottenuti effettuando le misure nell’intervallo spettrale del medio infrarosso, compreso tra 4000 e 500 cm^{-1} . Accanto alle indagini condotte sul papiro antico

³ C’è soprattutto E. PUGLIA, *La cura del libro nel mondo antico. Guasti e restauri del rotolo di papiro*, Napoli 1997; ID., *Il libro offeso. Insetti carticoli e roditori nelle biblioteche antiche*, Napoli 1991.

⁴ N.J. HARRICK-F.K. DU PRE, *Effective Thickness of Bulk Materials and of Thin Films for Internal Reflection Spectroscopy*, «Applied Optics» 5/11 (1966), pp. 1739-1743; E.M. MIRABELLA, *Strength of interaction and penetration of infrared radiation for polymer films in internal reflection spectroscopy*, «Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition» 21 (1983), pp. 2403-2417.

sono state effettuate delle prove in laboratorio su campioni moderni, allo scopo di risalire agli antichi processi di realizzazione del frammento papiraceo antico. I campioni sono stati ricavati dal fusto di una moderna pianta di papiro, prelevando delle piccole strisce che sono state sottoposte a differenti tipologie di trattamento, in acqua e in soluzioni alcaline.

Il frammento papiraceo è stato inoltre sottoposto ad analisi di diffrazione a raggi X (XRD)⁵, per lo studio dei processi di deterioramento delle sostanze organiche che costituiscono le fibre di cellulosa, tramite la misura del grado di cristallinità della cellulosa stessa e dei probabili trattamenti chimici adottati nel processo di manifattura del materiale cartaceo, mediante la rivelazione di eventuali composti inorganici presenti all'interno delle fibre.

Il diffrattogramma risultante dall'analisi è stato confrontato con quello risultante dall'analisi XRD di un campione di fibre moderne, con l'obiettivo di valutare la differenza in percentuale del grado di cristallinità.

3. Risultati.

3.1. Analisi spettroscopiche.

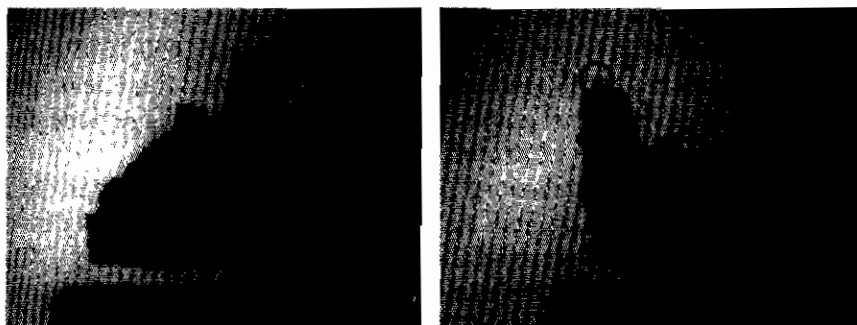


Fig.1. Fronte e retro del frammento di papiro caratterizzato.

Sono inoltre evidenziate con un cerchio le fibre papiracee orizzontali (4 e 3) e verticali (1 e 2).

Le analisi sono state effettuate su entrambe le facce del frammento di papiro (Fig. 1), in quanto lo studio è stato condotto sia sulle fibre poste in senso

⁵ B.D. CULLITY-S.R. STOCK, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd Edition, Prentice Hall 2001; S. GHOSH CHOWDHURY, *X-ray diffraction: principles and its application to structural analysis*, in *Materials characterization techniques: principles and applications* NML, Jamshedpur 1999, pp. 108-124.

orizzontale che su quelle poste in senso verticale, con lo scopo di valutare le eventuali differenze chimiche indotte dal costruttore nel processo di fabbricazione del papiro e l'utilizzo che è stato fatto del reperto cartaceo nei secoli.

In Fig. 2 sono rappresentati tutti gli spettri risultanti dall'analisi delle fibre papiracee del frammento antico. In particolare gli spettri denominati reg. 3 e 4 indicano che i punti sui quali sono state effettuate le analisi rappresentano le fibre disposte in senso orizzontale. Gli spettri denominati reg. 1 e 2 rappresentano invece le zone sulle quali sono state effettuate le analisi delle fibre disposte in senso verticale. Tutti gli spettri presentano delle similitudini nella presenza di determinati segnali di assorbimento nella regione tra 4000 e 800 cm^{-1} . Il picco a circa 3300 cm^{-1} identifica le vibrazioni di *stretching* caratteristici dei gruppi ossidrilici. Dall'immagine ingrandita degli spettri, visibile in Fig. 3, si evidenziano due segnali a circa 2920 e 2850 cm^{-1} , attribuiti alle vibrazioni di *stretching* dei gruppi alifatici (C-H)⁶. I segnali presentano un'intensità superiore solo negli spettri denominati reg. 1 e reg. 3 (Fig. 3), riguardanti le analisi effettuate sul lato retrostante delle fibre papiracee. La presenza più abbondante di gruppi alifatici su uno dei lati del papiro, visibile dall'intensità dei segnali dei gruppi CH_2 e CH_3 risultanti dalle analisi infrarosse, potrebbe indicare l'esistenza di sostanze oleose sulla superficie del frammento papiraceo.

Un altro elemento caratteristico che emerge dalle analisi FTIR è rappresentato da un segnale nella regione di assorbimento intorno a 1650-1615 cm^{-1} . Il segnale è presente in tutti gli spettri risultanti dall'analisi del frammento papiraceo, come si può vedere nel grafico di Fig. 4, che evidenzia la regione di assorbimento tra 1800 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} .

Procedendo all'interpretazione degli spettri, si evidenziano i picchi tra circa 1428 e 1316 cm^{-1} , attribuibili sia alla lignina che alla cellulosa, quest'ultima identificata anche dal picco ad alto assorbimento a circa 1030 cm^{-1} ⁷. Tutti gli spettri del papiro antico hanno un segnale a circa 876 cm^{-1} (come si può notare sempre dall'immagine in Fig. 2), assente negli spettri ottenuti dall'analisi dei campioni moderni.

⁶ L. APPOLONA-A. BERTONE, *Studio di legni valdostani con spettroscopia FTIR*, in *Le giornate del CnBeC. Il legno nella storia e nell'arte*, Pisa 2002, pp. 22-24.

⁷ M. CAPASSO, *Introduzione alla papirologia. Dalla pianta di papiro all'informatica papirologica*, Bologna 2005, pp. 65-74; M. AKERHOJ M-B. HINERSTOISSER-L. SAIMÓN, *Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FT-IR spectroscopy*, «Carbohydrate Research» 339/3 (2004), pp. 569-578.

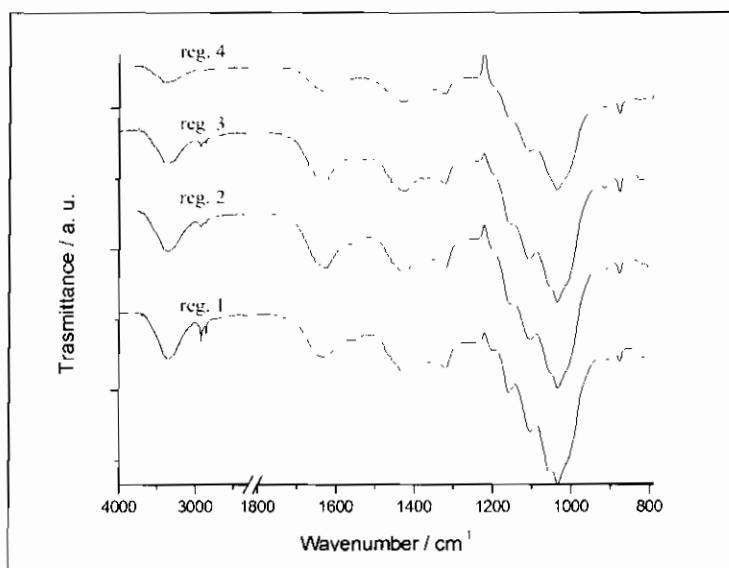


Fig. 2. Spettri FT-IR ottenuti dalle analisi delle quattro facce del frammento di papiro antico nei punti denominati reg. 1, 2, 3, 4.

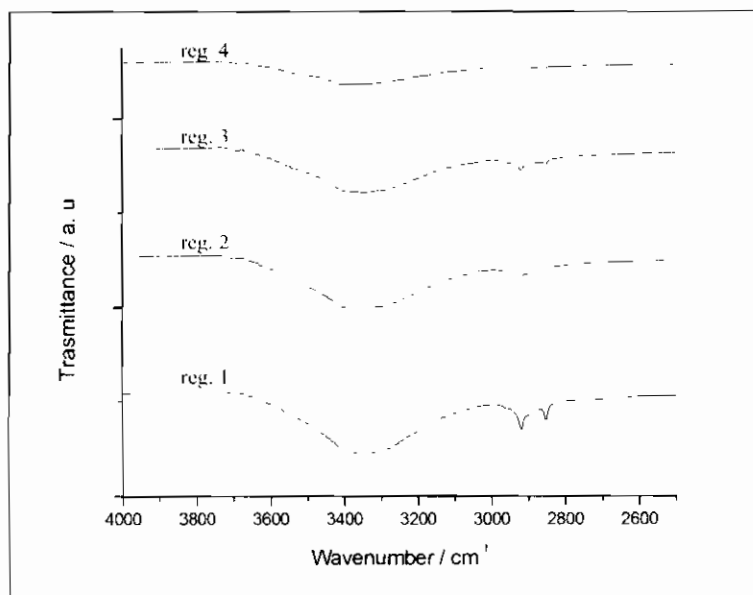


Fig. 3. Particolare degli spettri FTIR: si evidenzia la presenza dei gruppi alifatici nello spettro denominato reg. 1 e 3.

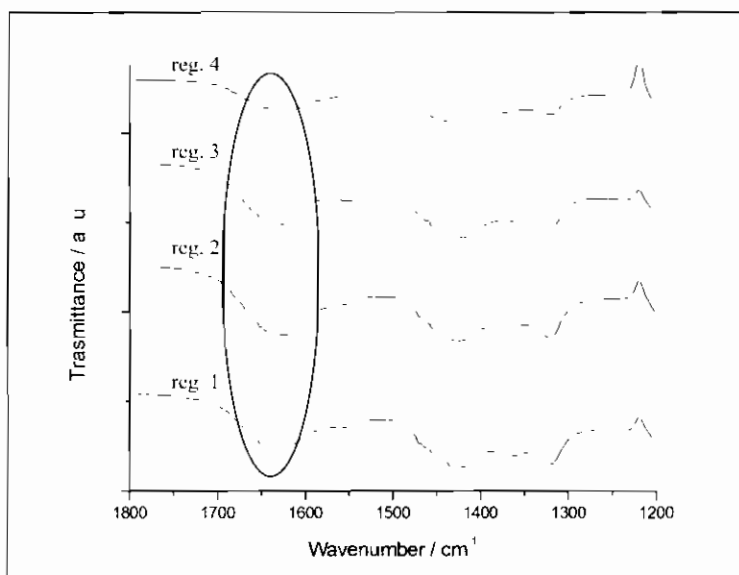


Fig. 4. Particolare degli spettri FTIR.

Le analisi spettroscopiche precedentemente esposte hanno portato all'individuazione di due regioni di assorbimento caratteristiche, determinate dai segnali tra $1650\text{-}1615\text{ cm}^{-1}$ e 876 cm^{-1} , presenti in tutti gli spettri IR risultanti dalle misure spettroscopiche eseguite sul frammento papiraceo. Tali segnali non emergono invece negli spettri dei campioni moderni.

In base ai dati acquisiti è stata avanzata l'ipotesi che la causa di tali segnali possa risiedere nell'interazione delle strisce papiracee trattate con particolari soluzioni nel corso dei processi che precedevano la fase di realizzazione del foglio di papiro. Nel tentativo di acquisire maggiore conoscenza sulla realizzazione di questi preziosi materiali cartacei sono state effettuate alcune prove in laboratorio su campioni di fibre moderne. Questi ultimi sono stati sottoposti a due diversi tipi di trattamento, all'interno di soluzioni acquose ed alcaline, al fine di valutare l'effetto del pH sul campione.

In particolare, in riferimento al problema precedentemente esposto, riguardante la comparsa, in tutti gli spettri risultanti dall'analisi del frammento antico, di un segnale nella regione tra $1650\text{-}1615\text{ cm}^{-1}$, è stato effettuato un trattamento basico, preparando una soluzione acquosa alla quale è stato aggiunto idrossido di potassio (KOH), con l'obiettivo di verificare un degrado di tipo alcalino a danno delle sostanze organiche di cui sono composte le fibre papiracee.

Il campione trattato alcalinamente è stato successivamente analizzato mediante spettrofotometria FTIR con lo scopo di riscontrare eventuali similitudini

con i segnali emergenti dagli spettri del papiro antico. In Fig. 5 è visibile il confronto con uno degli spettri del frammento antico, risultante dall'analisi delle fibre poste in senso orizzontale (reg. 4). Dal confronto emerge la presenza, in entrambi gli spettri, del segnale tra circa 1650-1615 cm^{-1} .

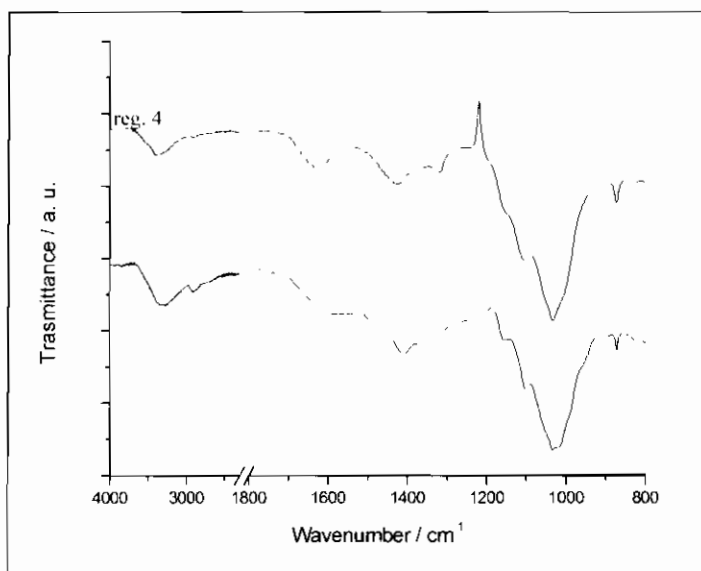


Fig. 5. Confronto tra lo spettro del campione trattato con KOH e lo spettro reg. 4 (fibre orizzontali) del frammento antico.

Il segnale invece non emerge in nessun campione moderno analizzato tale quale o trattato semplicemente in acqua. La spiegazione risiede nel processo di degrado a danno della cellulosa contenuta nelle fibre papiracee.

In ambiente alcalino si verifica la reazione denominata β -eliminazione, maggiormente favorita dalla cellulosa ossidata, il che 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 $\text{C}=\text{C}$ che comporta il distacco del gruppo uscente $-\text{OR}^{\delta}$.

La nuova struttura chimica all'interno delle catene cellulose determina la comparsa nello spettro FTIR di una banda tra circa $1620\text{-}1586\text{ cm}^{-1}$, in quanto la presenza del doppio legame porta ad uno spostamento delle bande vibrazionali dell'etere a 1620 cm^{-1} e alla sovrapposizione con il segnale derivante dalle frequenze di assorbimento dei gruppi ossidrilici a circa 1600 cm^{-1} ⁹.

In base ai risultati ottenuti è stata avanzata l'ipotesi che tale processo degradativo sul campione antico possa essere stato causato dalle condizioni di conservazione del reperto oppure da eventuali trattamenti basici a cui potrebbero essere state sottoposte le strisce papiracee durante il processo di fabbricazione, ad esempio mediante l'impiego di agenti sbiancanti (ad es. carbonati), utilizzati con lo scopo di assicurare la conservazione del colore chiaro del foglio.

Oltre al trattamento di tipo alcalino, in laboratorio sono stati effettuati diversi trattamenti in acqua, sempre su campioni costituiti da strisce prelevate dal caule di una moderna pianta di papiro, immersi in acqua per tempi differenti.

Due campioni di strisce sono stati lasciati in acqua per cinque minuti e per trenta minuti. Entrambi gli spettri FTIR (Fig. 6) risultanti dall'analisi dei due campioni evidenziano la comparsa dei segnali tipici dei gruppi funzionali delle sostanze organiche caratterizzanti le fibre di papiro (polisaccaridi e lignina). Inoltre negli spettri emerge un segnale caratteristico a 876 cm^{-1} associabile all'acqua assorbita da parte dei due campioni. Negli spettri risultanti dall'analisi di due strisce papiracee lasciate in acqua per tempi maggiori (Fig. 7), esattamente per due giorni e per due settimane, non compare invece il segnale a circa 876 cm^{-1} .

⁹ APPOLOONIA-BIRIONI, *Studio di legni valdostani cit.*

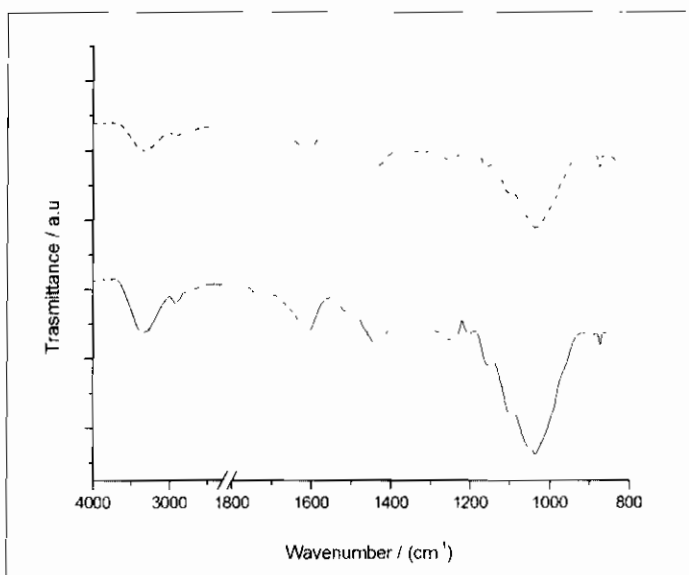


Fig. 6. Spettri FTIR dei campioni trattati per 30 minuti (linea tratteggiata) e 5 minuti in acqua (linea continua).

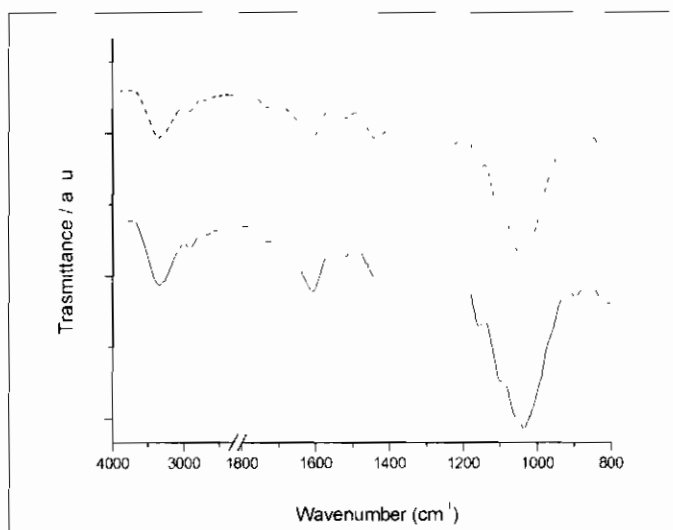


Fig. 7. Spettri FTIR dei campioni trattati per 2 giorni (linea tratteggiata) e per 2 settimane in acqua (linea continua).

In Fig. 8 sono invece rappresentati gli spettri ottenuti dall'analisi di due campioni di strisce papiracee che non hanno subito nessun trattamento in acqua.

Uno dei campioni è stato analizzato tal quale (campione moderno) e lo spettro risultante è stato confrontato con quello ottenuto dall'analisi del secondo campione (linea tratteggiata in fig.), il quale è stato precedentemente essiccato per una settimana a temperatura ambiente. Anche in questo caso negli spettri risultanti non compare il segnale a 876 cm^{-1} .

Dai risultati raggiunti emerge chiaramente che il segnale a 876 cm^{-1} non si manifesta per i campioni trattati in acqua per due giorni e per due settimane e per quelli non trattati, mentre è evidente negli spettri del frammento antico e nei campioni che hanno subito un trattamento in acqua per minor tempo.

Per capire l'effetto determinato dall'acqua sulla struttura della cellulosa sono state eseguite due prove differenti, utilizzando due campioni moderni costituiti da strisce di papiro, immersi in acqua per 24 ore. Successivamente i due campioni sono stati estratti ed essiccati seguendo due diversi procedimenti: uno dei campioni è stato essiccato ad una temperatura di 100°C per alcuni minuti, mentre l'altro a temperatura ambiente per circa un giorno. Solo lo spettro del campione essiccato ad alta temperatura presenta il caratteristico segnale a 876 cm^{-1} (Fig. 9).

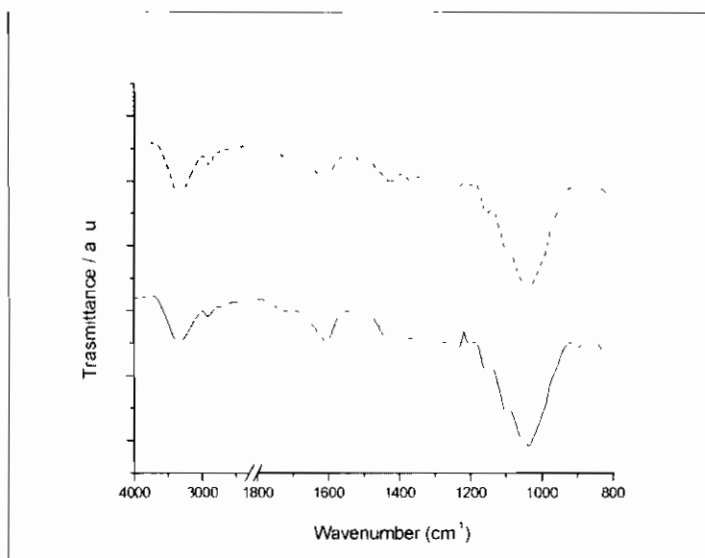


Fig. 8. Spettri FTIR del campione essiccato per una settimana (linea tratteggiata) e del campione moderno (linea continua).

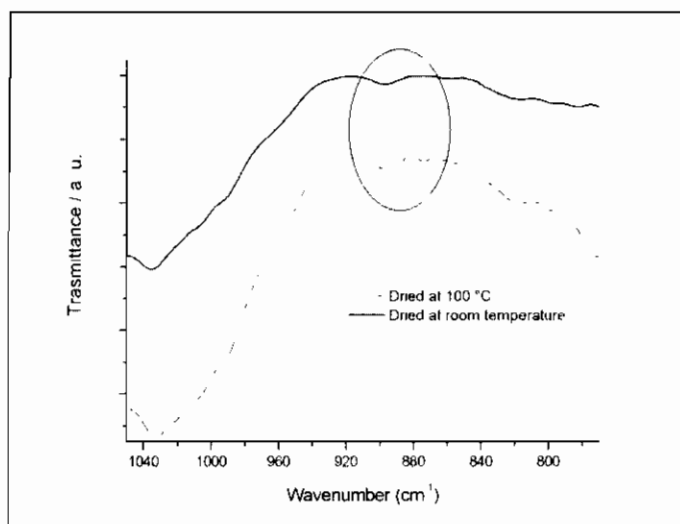


Fig. 9. Particolare degli spettri dei campioni essiccati.

Le cause potrebbero risiedere in una modificazione di tipo fisico che interessa la struttura delle catene di cellulosa, costituenti le fibre papiracee, sebbene siano necessarie altre prove per confermare tale ipotesi.

La cellulosa, infatti, in natura può presentarsi in due tipologie cristalline differenti, denominate I_{α} e I_{β} . La forma I_{α} è dominante negli organismi primitivi, la forma I_{β} nelle piante superiori¹⁰. Inoltre la cellulosa I_{α} , che tra le due rappresenta la forma metastabile, è caratterizzata da unità a simmetria triclina, mentre la forma I_{β} da unità con sistema monoclini.

Il veloce assorbimento e desorbimento dell'acqua all'interno delle fibre sottopone le macromolecole della cellulosa a stress e tensioni che determinano un cambiamento nella struttura cristallina, che dalla forma β passa alla forma α (metastabile)¹¹. La spiegazione potrebbe essere quindi riconducibile all'azione dell'acqua all'interno delle fibre cellulose: il veloce processo di evaporazione, determinato dalla temperatura elevata alla quale è stato essiccato il campione, ha impedito alla struttura cristallina della cellulosa di riordinarsi completamente, lasciandola in parte intrappolata nella forma metastabile, che si evidenzia con il peculiare segnale a 870 cm^{-1} ; il campione essiccato a tem-

¹⁰ A.C. O'SULLIVAN, *Cellulose: the structure slowly unravels*, «Cellulose» 4 (1997), pp. 173-207.

¹¹ Y. KAIKOKA-T. KONDO, *FT-IR microscopic analysis of changing cellulose crystalline structure during wood cell wall formation*, «Macromolecules» 31/3 (1998), pp. 760-764.

peratura ambiente, invece, ha subito una graduale evaporazione dell'acqua con conseguente riassetto delle catene di cellulosa.

I risultati delle indagini spettroscopiche conducono all'ipotesi che il processo di fabbricazione del papiro abbia comportato un breve pretrattamento (inferiore a 12 ore) delle strisce di papiro all'interno di soluzioni acquose, prima della realizzazione del foglio papiraceo.

3.2. Analisi diffrattometriche.

Il calcolo della cristallinità è stato effettuato mediante il metodo di Segal, che calcola $X_c = (I_{002} - I_{am}) / I_{002}$ dove I_{002} è la riflessione ad un angolo 2θ del valore assegnato alla cellulosa cristallina, che equivale a circa 22° , e I_{am} è il valore dell'intensità attribuito alla fase amorfa equivalente a circa 18° ¹². Le misure diffrattometriche sono state effettuate in un intervallo compreso tra 5° e 50° .

Le Figg. 10 e 11 riportano i diffrattogrammi risultanti dall'analisi di un campione moderno e del frammento di papiro antico.

Le rispettive intensità sono state prese considerando per il campione moderno il picco a circa $22,5^\circ$, che rappresenta la frazione cristallina della cellulosa, ed a circa $18,6^\circ$ per quella amorfa, mentre per il papiro antico il picco a circa $22,3^\circ$ e $18,6^\circ$. I risultati sono riportati in Tab. 1, dove si evidenzia una differenza nei valori del grado di cristallinità, che equivale al 67% per il campione moderno e al 79% per il reperto papiraceo.

L'aumento del grado di cristallinità della cellulosa osservato nel frammento antico è attribuibile al naturale processo di degrado delle fasi amorfiche della lignina e dell'emicellulosa. Il danneggiamento è indotto da svariati fattori causati dall'esposizione ad agenti esterni come l'umidità, la luce, la temperatura, l'inquinamento, i microorganismi. Le zone amorfiche sono più facilmente degradabili rispetto a quelle cristalline, e di conseguenza la loro rimozione determina un aumento della frazione di cellulosa cristallina¹³.

Per quanto riguarda la rivelazione di composti inorganici, è stata rilevata

¹² H.A. FONER-N. ADAN, *The characterization of papers by X-ray diffraction (XRD): measurement of cellulose crystallinity and determination of mineral composition*, «Journal of the Forensic Science Society» 23/4 (1983), pp. 313-321; S. PARK-J.O. BAKER-M.E. HIMMEL-P.A. PARILL A-D.K. JOHNSON, *Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance*, «Biotecnology for Biofuels» 3/1 (2010), pp. 3-10; E. FRANCESCHI-I. CASCINI-D. NOBI-P. CALVINI, *Caratterizzazione chimico-fisica di legni bagnati e confronto con legni archeologici*, «Gradus» 3/2 (2008), pp. 84-85.

¹³ H.Z. DING-Z.D. WANG, *On the degradation evolution equations of cellulose*, «Cellulose» 15/2 (2008), pp. 205-224.

la presenza di composti a base di calcio (Ca), silicio (Si) e in piccola percentuale di potassio (K). L'alta percentuale di calcio (Fig. 12) indica l'esistenza di carbonati, che potrebbero essere stati utilizzati come agenti sbiancanti nel pretrattamento delle strisce papiracee. Il silicio e il potassio rilevati in quantità inferiori indicano la presenza di minerali silicatici, provenienti probabilmente dal suolo nel quale è stato rinvenuto il frammento di papiro.

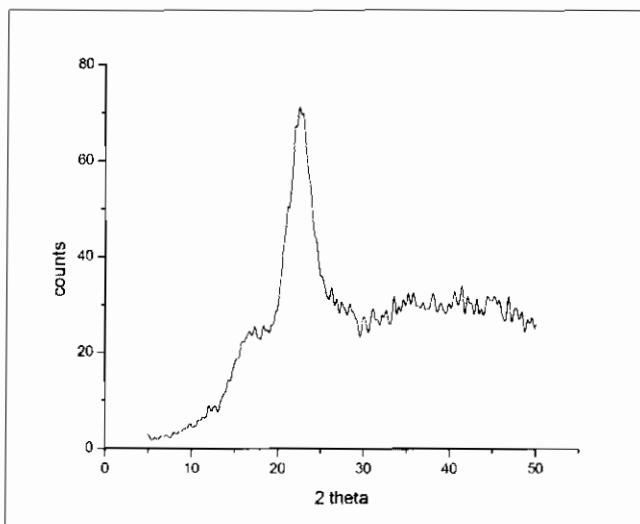


Fig. 10. Diffratogramma ai raggi X del campione moderno.

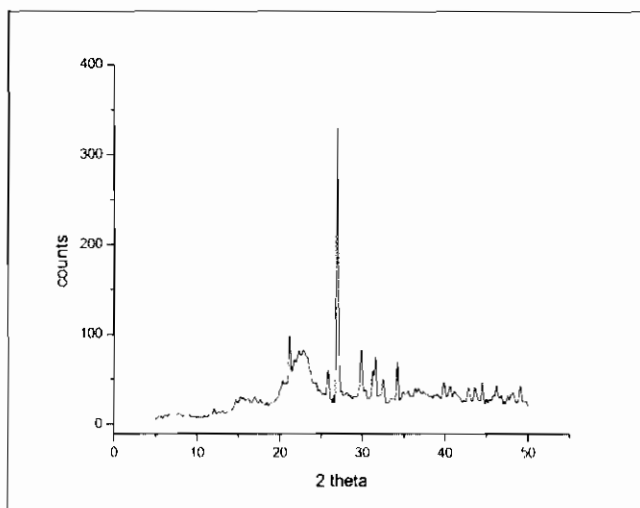


Fig. 11. Diffratogramma ai raggi X del papiro antico.

CAMPIONI	Xc
Campione moderno	67 %
Papiro antico	79 %

Tab. 1. Valori del grado di cristallinità.

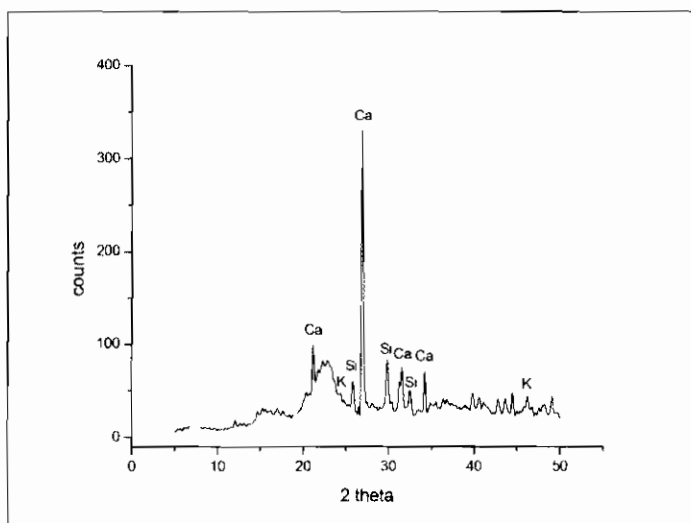


Fig. 12. Diffrattogramma ai raggi X del papiro antico.

Note conclusive.

Dalle analisi effettuate sul frammento di papiro sono emerse informazioni che possono essere utili per la conoscenza dei procedimenti di fabbricazione della carta di papiro in Egitto.

In base alle prove eseguite in laboratorio e riguardanti la conoscenza del tempo necessario al trattamento in acqua delle strisce papiracee prima del processo di formazione del foglio, è stata avanzata l'ipotesi che esse siano state lasciate in acqua per pochi minuti insieme all'aggiunta di composti alcalini (carbonati), utilizzati come agenti sbiancanti, al fine di evitare l'insorgere dei naturali processi di ingiallimento del materiale cartaceo.

La presenza di gruppi alifatici emersi dall'analisi spettroscopica potrebbe indicare che il papiro oggetto di studio sia stato sottoposto ad un intervento di rifinitura superficiale mediante la stesura di sostanze oleose, impiegate a scopo

protettivo, oppure potrebbe semplicemente essere indice della presenza di sostanze depositatesi nel tempo sulla superficie del foglio a causa dell'esposizione all'ambiente esterno (ad es. a contatto con le mani, il grasso, ecc).

Per quanto riguarda il degrado alcalino delle fibre di cellulosa, sussiste l'ipotesi che esso sia stato causato dall'utilizzo degli agenti sbiancanti a pH basico nel processo di pretrattamento delle strisce papiracee adottato per la realizzazione del foglio di papiro oppure dal contatto con il suolo, che è stato per secoli l'ambiente di conservazione del reperto. Anche la presenza di silicati rilevati mediante diffrattometria a raggi X è ascrivibile al contatto del frammento papiraceo con il terreno nel quale è stato rinvenuto.

Ringraziamenti.

Gli autori desiderano ringraziare il Sig. Donato Cannoletta del laboratorio di Spettroscopia XRD e Microscopia Elettronica per Scansione del dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione per l'esecuzione delle analisi diffrattometriche; e il Sig. Luigi Dimo del Laboratorio di Chimica Fisica del Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione per il supporto fornito durante le prove FT-IR.

*Centro di Studi Papirologici
dell'Università del Salento, Lecce*
mario.capasso@unisalento.it
natascia.pelle@unisalento.it

*Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione
dell'Università del Salento, Lecce*
ludovico.valli@unisalento.it
gabriele.giancane@unisalento.it
valeria.filieri@libero.it

