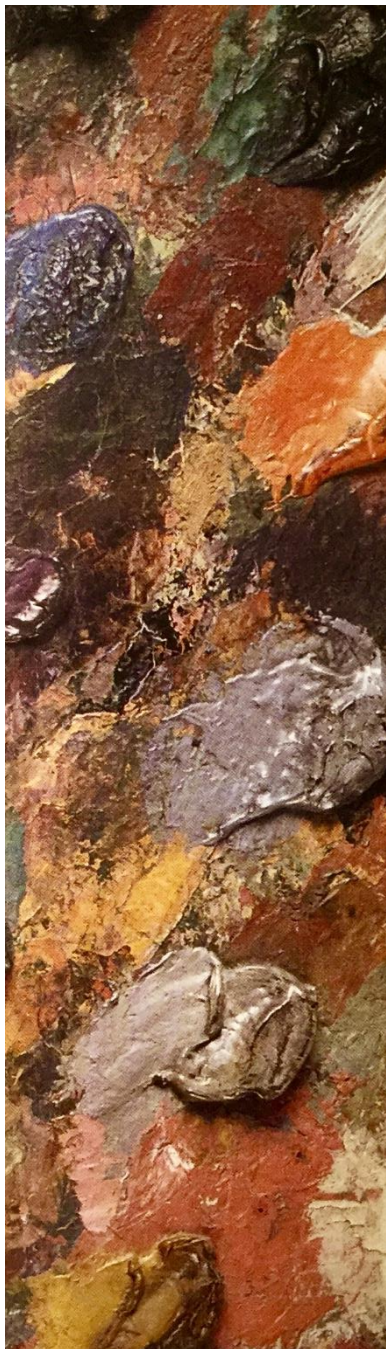


HELENA PÉREZ



ANÀLISI QUÍMICA DEL PATRIMONI CULTURAL

CURS 2017-18 i 2018-19

TUTORA: SRA. MARIA LÓPEZ

TUTORS DE PRACTIQUES: DR. JOSE F. GARCIA, DR. HECTOR BAGAN

2n de Batxillerat Científic – Escola Garbí Pere Vergés – 29/09/2018



Índex

❖ Introducció	pàg. 3
○ Hipòtesi	pàg. 3
❖ Estudi científic del patrimoni d'obres	pàg. 4
○ Importància del Patrimoni Cultural	pàg. 4
○ Identificació d'obres	pàg. 5
○ Preservació d'obres	pàg. 5
❖ Tècniques d'anàlisi d'obres del patrimoni cultural	pàg. 6
○ Anàlisis globals	pàg. 6
○ Anàlisis puntuals	pàg. 8
❖ Anàlisi químic d'una pintura: els retaules de Pere Mates	pàg. 9
○ Pere Mates	pàg. 10
○ Pigments del segle XVI	pàg. 11
○ Procés experimental de la identificació d'obres de Pere Mates	pàg. 18
○ Conclusions de la identificació d'obres de Pere Mates	pàg. 19
❖ Estudi experimental d'un instrument de música: flauta de vidre de Claude Laurent	pàg. 21
○ Claude Laurent	pàg. 23
○ Estudis recents	pàg. 24
○ Fluorescència de Raigs X (XRF)	pàg. 26
❖ Procés experimental	pàg. 29
○ Anàlisi dels resultats	pàg. 34
○ Conclusions del cas de la flauta de vidre	pàg. 42
❖ Conclusions finals	pàg. 42
❖ Fonts d'informació	pàg. 44

Introducció

En aquest treball pretenc investigar els diferents mètodes d'anàlisi química d'obres de patrimoni cultural, entendre la importància de la preservació d'aquestes obres del patrimoni i aprendre quins són els procediments científics que es fan servir per les anàlisis del patrimoni cultural així com quines són les dificultats i els riscos a tenir en compte.

Com a objectiu principal m'he proposat acceptar o refusar la següent hipòtesi proposada:

Hipòtesi

Es pot confirmar o descartar l'autenticitat d'una obra del patrimoni cultural mitjançant anàlisis científics dels materials constitutius.

Per poder dur a terme aquest treball de recerca he participat en una anàlisi química per a la investigació dels materials constitutius d'una obra del patrimoni cultural. Vaig poder participar en el programa FORCES que impulsa la Universitat de Barcelona, que relaciona estudiants de batxillerat amb professors de la UB per tal de col·laborar en els treballs de recerca. Els doctors Jose Francisco Garcia i Héctor Bagán del departament de química analítica de la UB i la Sra. Maria López de l'escola Garbí han estat els meus tutors en aquest treball.

Els doctors Jose Garcia i Héctor Bagán em van presentar dos exemples d'anàlisi química en obres del patrimoni cultural que s'estaven duent a terme a la universitat. El primer cas investigat es tractava d'uns retaules del s. XVI del pintor català Pere Mates que es trobaven al Museu d'Art de Girona, i el segon d'una flauta de vidre fabricada pel rellotger parisenc Claude Laurent, al 1823.

No em va ser possible assistir a les anàlisis dels retaules de Pere Mates ja que es van fer abans de que jo comencés el treball. Però sí que vaig estar present en la caracterització de materials de la flauta de vidre i vaig analitzar els resultats.

Estudi científic del Patrimoni d'Obres

El patrimoni cultural són tots aquells indrets, coneixements i expressions de la creativitat humana que defineixen la història i la cultura d'un grup de persones. Les obres d'art, en qualsevol forma també ho són i per això cal conservar aquestes col·leccions en museus, biblioteques i arxius. Molt sovint el problema es troba en que aquestes obres tenen molts anys d'antiguitat i han patit un procés de degradació i ja no estan en el mateix estat que quan van ser confeccionades.(1)(2)

Malgrat que de vegades les obres no estan ben conservades actualment la tecnologia ens ha permès desenvolupar eines per determinar dades sobre aquestes obres d'art de les que no en tenim informació . Existeixen diferents mètodes d'anàlisi científics, que ens permeten esbrinar informació de la composició de l'obra, com ha estat confeccionada, analitzar l'estructura... A partir d'aquestes dades inicials es poden deduir altres qüestions sobre l'obra, com l'autor, la data de la seva creació, si és autèntica...(3)(4)(5)

Importància del Patrimoni Cultural

Com he esmentat abans les obres d'art poden formar part del patrimoni cultural. A la vegada aquest és el que protegeix tot allò que es considera un tret característic de les cultures. Les obres d'art poden aportar informació històrica, ajudar a entendre com era la vida segles enrere i per què avui dia una cultura és com és i no d'una altra manera. La feina del patrimoni cultural és preservar aquestes obres per a que les properes generacions també les puguin gaudir. Però aquesta tasca no sol ser senzilla i es necessiten eines específiques i molts recursos per a la identificació d'obres mitjançant l'anàlisi. Aquest és necessari per al reconeixement d'obres ja que primer cal assegurar-se de que es tracta de l'original i no d'una rèplica o falsificació posterior.(1)(3)(5)

Identificació d'obres

Les obres d'art poden tenir qualsevol forma i estar fetes de qualsevol material. Són expressions artístiques lliures i per tant no s'assemblen entre elles, caldrà, doncs un tipus d'anàlisi diferent en cada cas per a la seva caracterització. Depenent de si és una obra pictòrica o una escultura caldrà utilitzar un mètode o un altre.

En les obres pictòriques s'analitza en primer lloc la tècnica i el tipus de pintura emprada, per a això cal una anàlisi dels pigments. Però a més a més es poden usar aparells de raigs X o IR per a poder observar les capes subjacents o detectar la presència de vernissos i altres materials transparents. Aquestes dades aporten informació del procediment que es va utilitzar per a la realització de l'obra. També hi ha una part molt important d'interpretació artística que intervé en el procés d'identificació d'obres, però aquest ja no pertany a l'àmbit de la ciència, tot i que és complementari. El conjunt de totes les anàlisis determinen l'antiguitat, el lloc on va ser pintat, l'autor, la tècnica, i pot aportar informació biogràfica, històrica i cultural.

En el cas de les escultures o altres objectes de caràcter artístic els processos són semblants però els materials a analitzar no són pigments i les tècniques de realització són molt diferents.

Per tal de realitzar les identificacions i caracteritzacions de les obres existeixen una sèrie de mètodes i aparells d'anàlisi que comentaré més endavant. El problema en la majoria de casos és que l'extracció de mostres ha de ser molt reduïda perquè s'ha de preservar l'obra de patrimoni cultural. Hi ha mètodes no destructius que no necessiten una presa de mostra i no fan malbé l'obra, però és molt complicat determinar els materials constituents.(3)(34)

Preservació d'obres

Moltes vegades les anàlisis no són per a determinar l'autor o la data, sinó per millorar la seva preservació. Per això cal realitzar un estudi de la degradació de materials i per tant primer s'han d'identificar els materials constitutius, mitjançant els diferents mètodes. Un cop ja se sap de què està constituïda l'obra

es por restaurar o simplement adaptar les seves condicions d'humitat llum i temperatura per tal d'optimitzar la seva preservació.(5)

Tècniques d'anàlisi d'obres de patrimoni cultural

Per tal d'acceptar o refusar la hipòtesi cal investigar sobre quin tipus de mètodes existeixen, per a què es fan servir i quines són els seus avantatges i inconvenients.

Anàlisis globals:

Són els que analitzen tota l'obra en conjunt. El més important a l'hora d'analitzar una obra de patrimoni cultural és la seva conservació. Per tant els primers estudis són els que es realitzen mitjançant l'observació a simple vista o per fotografia, però hi ha una sèrie de tècniques no destructives que poden aportar una informació més detallada. Aquestes tècniques es duen a terme fent incidir radiació invisible per l'ull humà sobre les obres pictòriques. Això ens permet identificar trets característics de l'obra que no es veuen a simple vista com l'estructura general, la quantitat de pintura, vernís i altres materials o les capes inferiors a la pictòrica. Aquestes anàlisis es fan en tota l'obra en general de manera que no cal extreure'n una mostra i per tant no són destructius (o ho són poc, en el cas que la radiació pugui perjudicar l'obra). (3)(4)(6)(7)

La radiació que es projecta pot interaccionar de diferents maneres amb els materials de les obres.

Reflexió: la radiació rebota en el material i es desvia en un angle simètric.

Refracció: la radiació pateix una desviació en travessar el material i es desvia.

Absorció: la radiació és parcial o totalment absorbida en funció del tipus de material. (3)(4)(6)(7)

Aquest diferent comportament de la radiació amb la matèria, juntament amb els diferents tipus de radiacions utilitzades permeten el funcionament de diferents tècniques d'anàlisi. Les més utilitzades són:

Reflectometria d'infraroig:

La radiació infraroja no és visible per l'ull humà ja que té una longitud d'ona més llarga que la de la llum visible. El seu nom significa "per sota del vermell" ja que aquest color és el que té una major longitud d'ona encara sent visible.

Aquesta tècnica ens permet conèixer les capes subjacents de l'obra, les d'imprimació i de preparació. Això es deu a que l'infraroig pertany a un interval de freqüències en què el negre absorbeix, el blanc reflecteix. Molts vernissos, aglutinants i alguns pigments són transparents si se'ls irradia amb infraroig, de manera que fa invisibles les capes superficials, que són les úniques que es veuen a simple vista i mostra les capes inferiors.(6)(7)(8)

Raigs Ultraviolats

La radiació ultraviolada o raigs UV són un tipus de radiació invisible per l'ull humà ja que té una longitud d'ona menor a la de la llum visible. El seu nom significa més enllà del violeta, ja que aquest és el color amb una longitud d'ona més petita visible, i el següent seria l'ultraviolat.

El funcionament d'aquesta tècnica es basa en la producció de raigs UV amb una làmpada de Wood. Aquesta funciona amb vapor de mercuri a alta pressió amb un filtre d'òxid de níquel que elimina els raigs de llum visibles, a excepció d'alguns blaus o violetes. Com a conseqüència de la incidència d'aquesta radiació s'obté l'emissió de fluorescència. Gràcies als diferents graus de fluorescència emesa pels materials podem identificar modificacions i intervencions. A més els vernissos antics tenen una fluorescència més intensa que permet determinar la homogeneïtat de la capa protectora. També proporciona informació per a la diferenciació dels pigments blancs.(4)(6)(9)

Radiografia: raigs X:

Els raigs X són radiacions que tenen una longitud d'ona menor a la de la llum visible i a la de la llum ultraviolada, i per això és indetectable pels nostres ulls. La radiografia és una de les tècniques més usades en l'anàlisi d'obres pictòriques ja que proporciona informació de l'estructura interna d'aquesta. Els tons més

blanquinosos de la radiografia indiquen una major opacitat, és a dir una capa pictòrica més gruixuda.

El funcionament d'aquesta tècnica consisteix en travessar la mostra amb raig X generats a partir de col·lisions amb electrons. Aquests electrons són accelerats per l'ànode en el càtode sobreescalfat i es fan passar per un tub d'un metall d'elevat pes atòmic i alt punt de fusió. El 99% de l'energia que incideix sobre l'ànode (situat en front del càtode i a l'altre banda de la mostra) es perd en forma de calor i el 1% restant pertany a l'emissió de raig X. La placa radiogràfica situada a l'altra banda de la mostra enregistra la radiació que l'ha traspassat.(4)(6)(10)

Anàlisis puntuals:

Aquest tipus d'anàlisi és destructiu perquè requereix l'extracció d'una o més mostres per a la seva realització. La primera tècnica i la més senzilla sempre és la visualització de la mostra en un microscopi òptic. El problema d'aquest tipus d'anàlisi és que calen una sèrie de permisos per a l'obtenció de mostres de patrimonis culturals i la mida d'aquestes no sol superar el mil·límetre, pel que els resultats manquen de precisió perquè especifiquen únicament els compostos d'una zona molt concreta i reduïda de l'obra.(4)(7)(11)

Microscòpia electrònica SEM-EDX i TEM-EDX

La visió de la mostra per microscopi electrònic ens proporciona més resolució que amb el microscopi òptic. Com tots els microscopis electrònics, es bombardeja la mostra amb electrons accelerats (raigs X en el cas del SEM-EDX). La microscòpia ens proporciona informació química com la identificació de l'estratigrafia, els materials, substàncies i elements, alteracions d'aquests, l'aparició de fissures, quartejats o la presència de microorganismes. A més a més aquests aparells també disposen de fluorescència que funciona bombardejant electrons, per mitjà de la dualitat ona-partícula. Donen un espectre molt acurat de les molècules que formen la mostra.(4)(11)(12)

Microscòpia FTIR per transmissió

Es projecta un raig d'infraroig sobre una mostra molt reduïda i aquesta absorbeix part de la radiació. A l'altra banda se situa el detector, que capta la llum infraroja que ha travessat la mostra. Es fa un esquema de la radiació emesa per la mostra (la que ha travessat) que representa els diferents pesos moleculars dels materials d'aquesta. Aquesta tècnica ajuda a proporcionar informació sobre la quantitat d'un material en concret ja que cadascun emet una radiació diferent. El vidre ha de ser especial perquè no absorbeixi també els raigs infrarojos.(4)(12)

Anàlisi químic d'una pintura: els retaules de Pere Mates

Durant la meua estada a la UB se'm va presentar un cas d'anàlisi químic d'una obra de Pere Mates realitzada durant el curs 2014-15. La investigació la va portar una alumna del Departament de Química Analítica, Patricia Gimenez, com a treball de final de màster i aquest va ser supervisat i guiat pel professor J.F Garcia, qui me'n va parlar.

Aquest cas investigava la originalitat d'unes obres del segle XVI de Pere Mates. Es tractaven de tres obres pictòriques d'aquest pintor gironí exposades al Museu d'Art de Girona des del 2010, un bateig i una predicació del cicle de la vida de sant Joan Baptiste (figura 1). Més tard el museu va comprar la tercera obra del lot, una visitació. Les tres van ser pintades al 1536. A l'octubre de 2014 es van trobar en una subhasta de Madrid dos retaules molt semblants a les dues primeres obres de Pere Mates del museu, eren quasi idèntics. El tercer retaule també tenia un bessó, al MNAC. La UB va prestar els seus laboratoris per investigar l'autenticitat de les obres. (13)(14)



Figura 1. Les tres obres de Pere Mates del Museu de Girona. Imatge cedida per la UB.

Les anàlisis químiques que es van realitzar van ser principalment espectroscòpia d'infraroig, tot i que també es van utilitzar SEM-EDX, TEM-EDX, ATR, FTIR, MIR... entre d'altres. (4)(7)

El professor José Garcia va creure que el cas estava molt relacionat amb el meu treball de recerca ja que gran part d'aquesta investigació va consistir en analitzar químicament els materials constitutius (en aquest cas pigments) per a acceptar o rebutjar l'autenticitat de les obres.

Pere Mates

Pere Mates va ser un pintor renaixentista català del segle XVI. S'aproxima que va néixer sobre el 1490/95 ja que el seu reconeixement va ser des del 1512 fins al 1558, any en què va morir. Va pertànyer a una nissaga d'artistes originària de Sant Feliu de Guíxols. Va viure pels voltants de Girona, a la mateixa ciutat, a Besalú i a la Garrotxa.

En quant a la seva producció d'obres, va tenir una activitat molt més gran que la dels altres pintors de la zona.

Hi ha molt poca documentació de la seva vida i la que hi ha és gràcies a que l'autor havia firmat algunes de les seves taules amb les lletres "MTAS". El problema és que posteriorment es va descobrir que els aprenents de l'autor

també firmaven les obres d'aquesta manera, el que dificulta molt l'autenticació dels retaules del mestre pintor.

Hi ha evidències que constaten que Pere Mates va rebre influències de Jaume Huguet, un pintor d'estil gòtic català un segle anterior a la seva època (1415-1492). D'entre les seves obres destaquen les seves contribucions al retaule de sant Miquel a l'església de Santa Maria del Pi, a Barcelona i a l'altar de Sant Marc de la Catedral de Barcelona.

D'altra banda també s'inspira en pintors italians com Filippo Brunelleschi i Leon Batista Alberti, d'on extreu el mètode perspectiu que utilitza a les seves obres, organitzades geomètricament i amb dissenys proporcionats. Aquests dos artistes italians destaquen dins del renaixement del Quattrocento, ambdós eren arquitectes i es basaven en les matemàtiques per al seu art, mitjançant la perspectiva lineal.

Un dels trets característics més importants de Mates són les seves composicions geomètriques. Els fons utilitzats no són còpies d'edificis sinó que són estructures inventades o basades en reals però simplificades. El grau de simplificació, però no arriba a ser tan esquemàtic com el d'alguns pintors coetanis. Aquest tret és molt distintiu ja que els dissenys solien ser semblants i repetitius entre ells. La simplificació dels fons en conjunt amb les posicions generalment frontals de les figures que apareixen a les seves obres, limita l'expressivitat i el moviment d'aquestes.

La majoria de les seves obres es troben actualment al museu d'art de Girona i són competència de la Generalitat de Catalunya. Aquest va ser fundat al 1976 amb una firma inicial entre el Bisbat i la Diputació de Girona. Les obres es troben endreçades per ordre cronològic.(3)(11)(12)(15)

Pigments del segle XVI

Per a l'estudi identificació d'obres de Pere Mates es van utilitzar mètodes d'anàlisi químic ja esmentats que identifiquen els elements constitutius de les obres. Però per a que aquestes dades poguessin aportar informació útil per a la

investigació es va haver de fer una recerca prèvia dels materials constitutius dels retaules, en aquest cas les pintures i pigments. Es va buscar com es fabricaven els pigments, d'on s'extreien els materials, quins elements químics els componen i l'ús artístic que se'ls donava.

Les anàlisis científiques aporten moltes dades, però aquestes s'han de saber interpretar i per aconseguir-ho s'ha de contextualitzar i fer recerca històrica, sobretot en el cas d'obres antigues.

Com que no vaig tenir l'oportunitat de poder col·laborar en aquesta investigació he fet una mica de recerca dels pigments del segle XVI més utilitzats a Catalunya, per tal de poder interpretar millor els resultats de l'estudi d'identificació d'obres de Pere Mates.

Durant el segle XVI a Catalunya la millora de la vida augmenta i per tant també la demanda de materials colorants. S'incrementa el comerç de pigments a nivell europeu i importat des d'altres continents com Amèrica o Àsia. A Catalunya utilitzaven principalment pigments de procedència pròxima com Venècia o Amberes. Els principals pigments d'aquest període varen ser: (3)(4)(7)(11)(16)(17)

Blanc de plom/Albayalde/Cerusa

Aquest pigment era elaborat amb làmines de plom, oxidades amb vapors de vinagre i deixades assecar al sol o amb l'acció de gas carbònic. Com tots els derivats del plom és tòxic i per tant es comprava fabricat, importat des d'Itàlia.

La reacció d'on s'obté el blanc de plom és a partir de plom amb àcid acètic i diòxid de carboni. El plom era extret directament de les làmines, el vinagre és bàsicament àcid acètic, i el CO₂ s'obtenia quan es deixava assecar o amb el gas carbònic. El producte que s'obté en aquesta reacció és el carbonat bàsic de plom. Una pols blanca, molt densa i pesada que s'utilitzava com a pigment blanc. La seva fórmula química és $(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$. Aquest compost és tòxic, nociu per a la salut. Els pintors solien manipular-lo per a fabricar les seves pintures. La malaltia causada per la ingestió i/o inhalació és comunament anomenada com a

saturnisme i els símptomes són còlics, mals de cap, sordesa, i si hi ha una exposició molt elevada, la mort.

Fou el més utilitzat en el segle XVI de la gamma de blancs. Era utilitzat des de l'Edat Antiga, les primeres utilitzacions daten del 300 a. C, aproximadament. Malgrat els riscos d'intoxicació el blanc de plom o blanc cerusa va ser utilitzat fins a varis segles més tard ja que s'aconseguia una textura de fàcil aplicació i un color molt opac. Era el blanc més càlid i tenia una consistència molt densa. Sovint tendia a engroguir, depenent de les condicions d'humitat o llum, però es podia aclarir amb certs vernissos. Una de les propietats més apreciades era la seva facilitat per assecar-se ja que absorbeix molt l'oli. (7)(17)(18)(19)(20)

Verdegris:

La seva fabricació es feia a partir de planxes de coure oxidades amb vinagre escalfat. La capa corroïda pel vinagre tenia la tonalitat desitjada i en rascar-la s'aconseguia el pigment. Aquest procés d'obtenció es coneix des de l'Edat Antiga.

La reacció d'on s'extreu aquest compost es fa a partir de la corrosió del coure, provocada per l'acció d'àcid acètic (vinagre) o clorur sòdic o amònic. Aquest pigment té com a peculiaritat que es pot aconseguir la mateixa tonalitat partint de diferents compostos com ara varis hidroxiacetats de coure(II) hidratats, hidroxiclorurs de coure(II) i acetat de coure(II) hidratat, carbonat bàsic de coure (II)... tot i que el compost principal d'aquest pigment sol ser l'acetat de coure (II), acompanyat d'òxids i hidròxids de coure. La seva fórmula és $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, és un compost tòxic, provoca cremades a la pell i lesions oculars, és especialment nociu si s'ingereix.

És un pigment verd blavós força translúcid. La seva manca d'opacitat era sovint utilitzada per ombrejar o per aconseguir efectes de transparència, fent canviar les tonalitats de les capes subjacents. Una de les seves característiques principals és la seva solubilitat, fet que ha permès la seva utilització en tintes per fer plànols

i mapes. Els principals inconvenients d'aquest pigments són la seva toxicitat i la seva tendència a ennegrir amb la humitat. (7)(17)(21)(22)(23)

Malaquita: En general la fabricació d'aquest pigment consisteix en moldre el mineral i netejar les impureses. Tot i que des de l'època dels Romans, s'han trobat proves de que utilitzaven la pols de malaquita com a substrat, barrejant-la amb substàncies suport solubles en aigua. En aquest cas es tractaria d'un pigment d'adsorció denominat laca de color.

Prové d'un mineral carbonat bàsic de coure (cristall de malaquita, figura 2). El pigment carbonat natural bàsic de coure amb alt contingut en aigua $2\text{CuCO}_3\text{Cu(OH)}_2$.

Figura2. Mineral de malaquita, d'on s'extreu el pigment. Fotografia feta per mi mateixa extreta d'una exposició del Vasa Museum, Estocolm.*



De color verd, molt brillant i cristal·lí, que s'exfolia fàcilment. S'utilitza per obtenir colors brillants en frescos, olis i temples. En els temples i frescos s'utilitzava amb aglutinant. A l'oli era únicament aplicat a l'última capa pictòrica

* El "Vasa Museum" és un museu situat a Estocolm dedicat a un vaixell construït entre el 1621 i el 1625. Va ser un nabiu de guerra encomanat pel rei de Suècia, de la casa Vasa (d'aquí el nom del vaixell). Aquest es va enfonsar el dia de la inauguració en el mateix port d'Estocolm. Al segle XIX el van descobrir i al s. XX el van reflotar. El nabiu anava originalment tot pintat al fresc. Mitjançant unes anàlisis de la fusta es va poder determinar els pigments utilitzats que resultaven ser els mateixos que s'empraven a Catalunya en la mateixa època.

ja que aquets pigment té tendència a travessar les pel·lícules d'oli. Un dels principals problemes d'aquest pigment és el seu ennegriment en contacte amb el sofre. Aquest fet es deu a que amb aquest contacte es produeix una reacció que transmuta el carbonat de coure (verd) en sulfur de coure (d'un color molt fosc) (7)(17)(24)(25)(26)

Vermelló

S'obtenia de manera natural triturant cinabri, tot i que al segle XVI es va descobrir la manera d'obtenir-lo de manera artificial espurnejant mercuri sobre sofre fos. A Espanya hi ha varis jaciments d'aquest mineral (figura 3) com Almadén o Lena..., de manera que hi havia força fabricació de Vermelló, sobretot a la mina d'Almadén, Ciudad Real.

El cinabri és un mineral de color vermell ataronjat. La seva composició química és sulfur de mercuri (HgS). La reacció entre el sofre i el mercuri dona pas a un enllaç iònic i s'aconsegueix el mateix compost que el mineral natural.

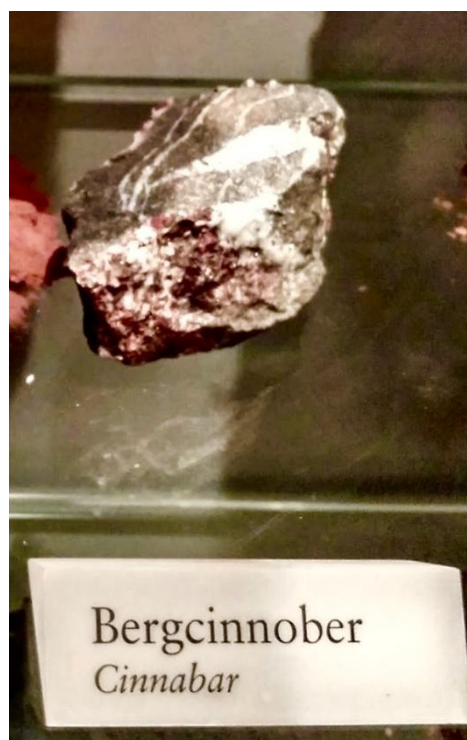


Figura 3. Mineral de cinabri, "Cinnabar" en anglès. Fotografia feta per mi mateixa extreta d'una exposició del Vasa Museum, Estocolm.

Era el més utilitzat en la gamma de vermells degut a la seva densitat i opacitat. Com tots els compostos que contenen mercuri, és tòxic. Existeixen varis tipus de vermelló, començant per si és artificial o natural. A més a més es creu que aquest pigment prové de la Xina, on es coneixia la seva fabricació artificial des de molt abans que al món occidental. La principal diferencia entre els pigments vermelló és que els orientals tenen un to més porpra i els occidentals són més ataronjats.(7)(12)(16)(17)(27)

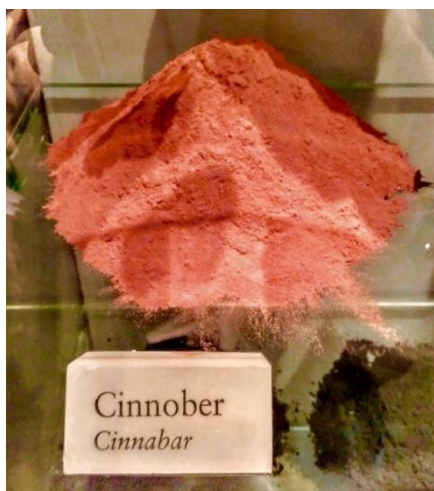


Figura 4. Pigment de cinabri, denominat vermelló. Fotografia feta per mi mateixa extreta d'una exposició del Vasa Museum, Estocolm.

Minio:

Procedent de la calcinació del plom blanc i de baix cost, té un color vermell ataronjat molt brillant. També es pot extreure del mineral de mini, un òxid molt estrany que antigament es trobava pels voltants del riu Miño i d'aquí aparegué el seu nom. Tetraòxid de plom, $(Pb_2)_2Pb_4O_4$. Quan es calcinava l'albayalde s'obtenia un òxid de plom de color vermell

Els artistes l'utilitzaven per assecar altres colors, com a base. És un pigment de poca estabilitat i la seva utilització comportava el risc destruir la capa pictòrica si es trobava en un clima sec.(2)(19)(28)

Atzurita: l'atzurita és bicarbonat de coure, semblant a la malaquita però de color blau Prussià i més dur i estrany. També és comunament anomenat "blau fi" o "cendra de blau". Va ser descobert i utilitzat per primera vegada pels egipcis. S'obtenia simplement esmicolant el mineral i eliminant les impureses amb aigua i vinagre.(7)(17)(29)/(11,16,19,)



Figura 5. Mineral d'atzurita, d'on s'extreu aquest pigment. Fotografia feta per mi mateixa extreta d'una exposició del Vasa Museum, Estocolm.

Sulfur d'arsènic: tenia un color groc molt viu i es podia enfosquir, amb una tonalitat més ataronjada. Va ser un pigment molt utilitzat durant l'Edat Mitjana, sobretot en suport de fusta, com retaules o frescos. Malgrat això és un pigment molt verinós. (7)(11)(16)(17)

Lapislàtzuli: s'extreu d'una roca composta per lazurita (silicat càlcic: Na, Al, Si, O, S), wol·lastonita, calcita i pirita. El que aporta el color blau fosc i intens característic és la lazurita. (12)(17)

Hematites: químicament conegut com a òxid de ferro III. El nom d'hematites prové del grec, que significa sang, degut al color del pigment. Es troba en forma de mineral, generalment associat a roques ígnies. Era un pigment força transparent i d'alt cost, de manera que s'utilitzava per complementar i ombrejar el vermelló, aconseguint tonalitats violàcies. La raó principal per la que s'usava com a pigment, a banda del color, és perquè té una alta resistència a l'acció dels productes àcids i bàsics. Tot i així era un pigment molt costós i les grans utilitzacions d'aquest eren un símbol de riquesa. (7)(17)(29)

Òxids de ferro: a banda de l'Hematites, que és l'òxid de ferro més utilitzat, existeixen d'altres que també es fan servir com a pigment. Com per exemple la goethita o òxid de ferro hidratat, que té una tonalitat groguenca. El mangra també prové de l'òxid de ferro, es coneix com a ocre vermell i terra vermella, es podia obtenir de manera natural, d'extracció de mines o artificialment, calcinant

el ocre groc. (7)(17)(29)(30)



Figura 6. Hematites en estat natural i pigment vermell d'òxid de ferro extret de l'hematites. Mineral d'atzurita, d'on s'extreu aquest pigment. Fotografia feta per mi mateixa extreta d'una exposició del Vasa Museum, Estocolm.

Procés experimental de la identificació d'obres de Pere Mates

Per a la identificació de les obres pictòriques les anàlisis solen ser destructives, és a dir que cal prendre'n mostres. En aquest cas va ser necessari per a la observació de l'estratografia de les diferents capes de les obres en microscopis òptics i electrònics.

En la figura 7 es pot apreciar la mida real de les mostres preses per les anàlisis, que no superen el mil·límetre.



Figura 7. Extracció d'una mostra amb bisturí en una de les obres estudiades. Imatge cedida pel departament de química analítica de la UB.

Conclusions de la identificació d'obres de Pere Mates

Com es comenta a les conclusions del treball de final de màster de l'alumna Patricia Gimenez, l'anàlisi d'obres de patrimoni cultural sovint és complicat ja que les dades d'aquestes no aporten suficient informació i la majoria de vegades hi ha molt poca documentació de l'obra ja que poden ser molt antigues, com és el cas de les obres de Pere Mates. A més a més la presa de mostres es complica en casos d'obres pictòriques ja que es poden barrejar les diferents capes i fins i

tot els diversos pigments. D'altra banda el nivell de precisió no és del tot acurat i cal contrastar els resultats amb altres mètodes d'anàlisi per aconseguir una informació més verídica. També cal tenir en compte que la nomenclatura dels pigments variava segons l'època i la zona i que les concentracions el mètode de fabricació i el nom no eren sempre iguals, el que també pot portar confusions a l'hora d'interpretar els resultats.

En aquesta investigació es va utilitzar informació de la base de dades IRUG (Infrared & Raman Users Group) per a contrastar els resultats. Aquesta base de dades conté informació pública d'espectres relacionats amb l'anàlisi d'obres d'art del patrimoni cultural.

Les conclusions del Treball de Final de Màster de l'alumna Patrícia Giménez es centraven en les diferències trobades gràcies a les anàlisis entre els dos retaules: la Predicació de Sant Pere, retaule de Montagut, i la Predicació, retaule de Sant Joan Baptista. Es van comparar els estils artístics, on es va determinar que una de les obres estava ben estructurada i proporcionada i l'altra presentava traçats subjacents irregulars. Amb les anàlisis globals es van trobar diferències en la tècnica d'aplicació, la primera obra estava feta amb un traç heterogeni i poc marcat mentre que la segona mostrava una homogeneïtat pròpia d'una tècnica líquida.

Amb les anàlisis puntuals es van determinar una sèrie d'elements que es van atribuir als diferents pigments i d'altres compostos de la pintura.



Figura 8. Estratigrafia d'una mostra del retaule de Montagut al microscopi òptic per reflexió. Imatge del TFM de Patricia Giménez.

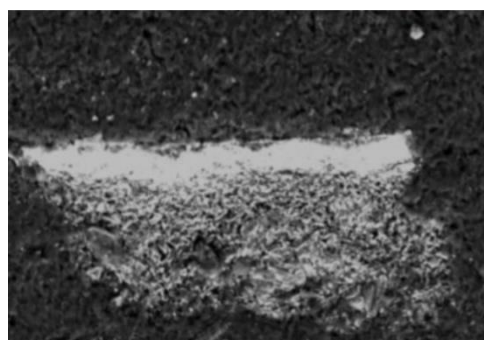


Figura 9. Estratigrafia d'una mostra del retaule de Montagut de SEM-EDX (300x). Imatge del TFM de Patricia Giménez.

Estrato	FTIR	SEM	Descripció
Capa pictòrica	Aceite (1750 cm ⁻¹ , 1619 cm ⁻¹) Plomo (670 cm ⁻¹ , 666 cm ⁻¹)	Pb, Si	Blanco de plomo
Capa de imprimació	Plomo (670 cm ⁻¹ , 666 cm ⁻¹) Aceite (1750 cm ⁻¹ , 1619 cm ⁻¹)	Pb, Ca, Si, Al	Albayalde con aceite de linaza
Capa de preparació	Sulfato de calcio (1010 cm ⁻¹ , 1619 cm ⁻¹ , 1683 cm ⁻¹ , 3400 cm ⁻¹ , 3508 cm ⁻¹) Proteínas (1653 cm ⁻¹ , 1547 cm ⁻¹)	S, Ca, Si, Al	Yeso con cola animal

Taula 1. Resultats de les anàlisis puntuals de la mostra de les imatges 8 i 9 del retaule de Montagut, fetes amb FTIR i SEM, fetes per Patricia Giménez a la UB.

Les imatges 8 i 9 pertanyen a l'estratografia de les mostres dels retaules per a les anàlisis puntuals amb el microscopi òptic per reflexió i amb el SEM-EDX fetes per l'alumna de la facultat de Química de la UB Patricia Giménez. La taula 1 mostra els resultats d'aquestes anàlisis. A la capa pictòrica es va trobar plom i oli pertanyents al pigment de blanc de plom; a la capa d'imprimació es van detectar plom, calci, silici i alumini, es va determinar que aquests elements pertanyien al pigment d'albayalde i a l'oli. La capa de preparació contenia guix i cola d'origen animal.

Es van prendre varies mostres com aquesta de varis punts dels dos retaules.

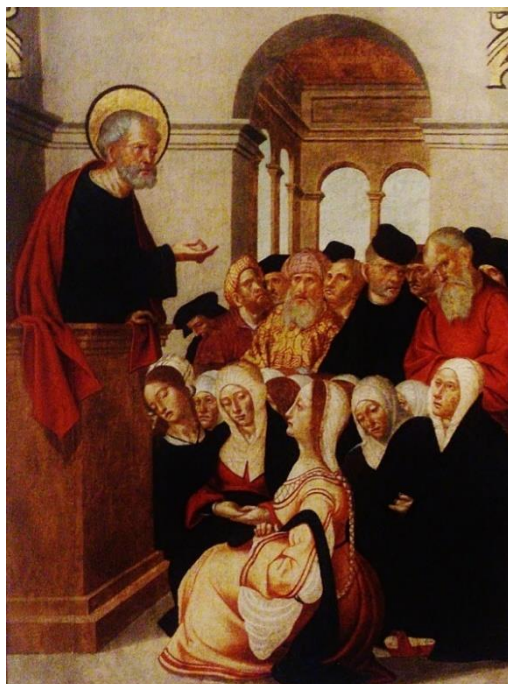


Figura 10. Retaule de Montagut, de Pere Mates.



Figura 11. Retaule de Sant Joan Baptista

Les imatges 10 i 11 mostren les dues obres que van ser analitzades. Amb les anàlisis puntuals es van determinar certs compostos pertanyents a les obres. Al retaule de Montagut es va detectar sulfur de seleniür de cadmi, pa d'or, vermelló, blanc de plom, negre d'ossos i albayalde. D'altra banda al retaule de Sant Joan Baptista es van trobar compostos com lletó (protegit amb goma laca), sulfur i seleniür de cadmi, blanc de zinc i de titani, i sulfat de bari. Els pigments utilitzats al retaule de Montagut concorden amb els que s'utilitzaven al s. XVI, però alguns dels compostos que apareixen al segon retaule no s'empraven en aquella època. Per exemple, a la època de Pere Mates era molt comú el blanc de plom, que era molt tòxic. Deguda a aquesta toxicitat es van inventar noves maneres de fabricar pintura blanca, com amb titani i zinc. El contingut d'aquests dos elements en la pintura blanca indica que és posterior al segle XVI. Per tant es va concloure que el retaule de Montagut era original de Pere Mates.

Tot i així les anàlisis químiques no van ser les úniques dades determinants de les conclusions de la investigació. Es va fer un treball previ de contextualització de l'obra, estudi biogràfic de l'autor, documentació de la tècnica artística així com els materials emprats, especialment dels pigments. Les conclusions es van extreure analitzant també l'estructura pictòrica i comparant-la amb les d'altres obres d'artistes en els que Pere Mates s'inspirava. (3)(4)(7)(11)(12)(13)(14)

Estudi experimental d'un instrument de música: flauta de vidre de Claude Laurent

Des del departament de química analítica de la Universitat de Barcelona s'ha analitzat els materials constitutius d'una flauta de vidre fabricada el 1823 pel rellotger parisenc Claude Laurent (figura 13). L'estudi es va dur a terme pel Dr. Jose Francisco Garcia i el Sr. Héctor Bagán, del mateix departament, a petició de la propietària de l'instrument, la Sra. Montserrat Gascón, professora de l'Escola Superior de Música de Catalunya. La seva flauta no és només un element de col·leccionista; la utilitza per a tocar-la en els seus

concerts. En assabentar-me de l'estudi vaig demanar poder col·laborar per tal de dur a terme la part pràctica del meu TR.

L'objectiu principal de l'anàlisi de la flauta era determinar si era original, incloent totes les peces. Tot i així hi havia objectius secundaris com la determinació dels elements principals del vidre per a la comparació amb altres estudis recents amb flautes del mateix fabricant. També la caracterització de materials constituents de les parts metàl·liques, punt d'especial interès per a la universitat, ja que és una altra perspectiva per a la comparació de materials amb altres flautes de vidre. (31)



Figura 13. Flauta original de Claude Laurent, fabricada el 1823. Propietat de la Sra. Montserrat Gascón. Fotografiada a la facultat de Química de la Universitat de Barcelona.

La flauta va ser fabricada pel rellotger parisenc i flautista amateur Claude Laurent. Les seves flautes de vidre van captivar músics i aristòcrates, per la seva constitució de cristall i plata. Però el fabricant no es conformava amb una estètica agradable, sinó que tenia molt en compte els aspectes funcionals. Va incorporar un nou sistema de subjecció de les claus que encara ara es fa servir en instruments de vent i es va ajudar dels materials emprats per aconseguir un so més net i pur. Importants personatges com Napoleó Bonaparte o el tsar de Rússia Alexandre I van posseir alguna de les seves flautes.

La idea de Claude Laurent era fabricar una flauta que no es desafinés. Els instruments de vent fusta són coneguts per patir variacions físiques a causa de la humitat de l'ambient i dels canvis de temperatura produïts pel mateix músic. Aquestes variacions fan vibrar la flauta de manera diferent i per tant varia el so i l'afinació. El rellotger va determinar que el millor material per a una flauta seria el cristall, ja que segons ell, és invariable físicament i a més s'aconsegueix un so més cristal·lí i definit. L'estètica i la

originalitat de l'instrument també eren aspectes claus en les seves fabricacions. Com que era rellotger tenia coneixements de mecanismes i de materials. Això sumat a que coneixia l'instrument, va permetre que perfeccionés els detalls per fer més fàcil la seva utilització. (32)(33)(34)(35)

La flauta en qüestió està composta de quatre parts: el cap, el cos superior o cos 1, el cos inferior o cos 2 i el peu, com es pot observar a la figura 14. Aquestes parts són desmuntables gràcies a les parts metàl·liques.



Figura 14. Flauta de vidre original desmuntada en tres parts, les dues primeres unides (peu i cos 2), al mig el cos 1, i la part inferior el cap. Fotografia feta al departament de química analítica de la UB.

Claude Laurent

Va néixer el 1774 a Saint Maurice-lès Langre, en una família de dedicació pagesa. A principis del s. XIX va començar la seva carrera com a rellotger a París, on va aprendre tots els secrets de la fabricació i manipulació del vidre i mecanismes metàl·lics de precisió. Al 1806 va aconseguir la patent per a les seves flautes de vidre, que de seguida es van fer famoses i van augmentar la seva demanda. Amb aquestes va guanyar la medalla de plata de la exposició industrial de París del

mateix any. Distingits músics d'arreu d'Europa, així com membres de la Royal Academy i el Conservatori de París van reconèixer les propietats tan estètiques com musicals destacables de la flauta.

Les flautes eren requerides per músics amateurs, professionals, col·leccionistes i fins i tot grans personatges importants.

A poc a poc va anar ampliant el seu negoci fins al punt d'arribar a tenir cinc treballadors i dos locals a les galeries del Palais Royale de París. El seu millor aprenent va ser Joseph Dominique Breton, que després de la mort de Laurent va ser el seu únic successor i va continuar fabricant algunes flautes de cristall, tot i que no amb tant d'entusiasme com el seu antecessor. (31)(32)(33)(34)(36)

Estudis recents

Els únics estudis científics que s'han realitzat a flautes del rellotger parisenc Claude Laurent han estat a la Biblioteca del Congrés dels Estats Units. Aquesta institució posseeix la major col·lecció de flautes del món. La col·lecció de més de 1700 flautes i altres instruments de vent va pertànyer al físic i flautista amateur Sr. Dayton C. Miller, que la va cedir a la Library of Congress el 1941, quan va morir. Dintre d'aquesta col·lecció 18 corresponen a les 140 (aproximadament) flautes de vidre de Claude Laurent que es coneixen al món. (40,41,42)

El setembre de 2015 es va publicar un estudi de degradació de les flautes de vidre de la col·lecció de la Biblioteca del Congrés anomenat "A Study of Glass Composition and Crizzling in Two Claude Laurent Glass Flutes from the Library of Congress. L'estudi va ser realitzat pels investigadors Andrew Buechele, Lynn Brostoff, Isabelle Muller, Carol Lynn Ward-Bamford i Xiaogang Xie de The Catholic University of America, Vitreous State Laboratory, Washington, DC, USA i del Library of Congress, Washington, DC, USA.

L'estudi revela que, al contrari del que es pensava, no totes les flautes estan fetes de vidre plomat, sinó que la majoria (a excepció de dues) estan fetes de vidre de potassi. La investigació es va dur a terme perquè algunes de les flautes estaven patint el que s'anomena comunament com a "malaltia del vidre", unes

esquerdes microscòpiques en la superfície que a simple vista dona la sensació d'opacitat. Els investigadors creuen que es deu a la humitat ambiental i de l'alè del flautista, que hidrata i filtra ions alcalins de l'estructura de vidre. El fet que el vidre de la flauta tingui un alt contingut en potassi pot afectar negativament a aquest procés de degradació ja que l'hidròxid de potassi és molt bàsic i actua com a substància alcalina. Per a l'estudi es van fer proves de fluorescència de raigs X (XRF), Direct Coupled Plasma (DCP) i SEM-EDS a dues de les flautes de Laurent que presentaven el deteriorament del vidre. A la flauta 1 se li van fer anàlisis de DCP, XRF i SEM, mentre que a l'exemplar 2 només va ser analitzada amb el SEM. Durant la investigació van trobar uns trossos de vidre trencat d'una de les flautes, el que va permetre analitzar també la part interior de la flauta.

(37)

Flautes	Anàlisi (%)	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂	Altres*
Flauta 1	DCP	0.36	3.38	15.54	0.77	79.04	0.92
	XRF	0.66	3.48	16.49	0.68	77.88	0.80
	SEM	0.34	3.69	17.18	0.63	78.03	0.13
Flauta 2	SEM	0.00	3.49	21.02	0.68	74.45	0.36

Taula 2. Taula de resultats de les anàlisis de l'estudi de la VSL i la CUA de les dues flautes de Laurent. Els valors mostren el percentatge de cada substància detectada per cada mètode d'anàlisi. Extreta i traduïda de l'article 40.

**Altres inclou: Cl, SO₃, B₂O₃, BaO, Fe₂O₃, Li₂O, MgO, MnO, NiO, P₂O₅, Rb₂O, TiO₂, ZnO, ZrO₂, en un rang de 0.002 fins a 0.17%.*

La taula 2 revela que la major part del vidre és de Silici i Potassi, amb considerables traces de Calci. Els percentatges són aproximats ja que en cada mètode analític són diferents.

XRF (Fluorescència de Raigs X)

Per a l'estudi del vidre i les parts metàl·liques de la flauta es va utilitzar el mètode de fluorescència de raigs X ja que proporciona informació sobre els elements constitutius d'un material.

La fluorescència de raigs X és un mètode d'anàlisi no destructiu ja que no és necessària l'extracció d'una mostra. Aquesta tècnica d'anàlisi és pot fer de manera puntual, disparant un feix de llum en un punt concret (1mm aprox) o de manera global, amb el que s'anomena un mapa. Per als mapes es traça un recorregut de la mostra que es vol analitzar i un motor fa moure el capçal que dispara els raigs X per tots els punts programats de manera que s'analitza una superfície. L'anàlisi global és més indicat per a obres pictòriques ja que els pigments utilitzats són diferents a cada punt de l'obra. En el cas de les escultures o d'altres objectes sòlids s'utilitzen més les anàlisis puntuals ja que una mateixa peça sol tenir una composició homogènia, tot i que sempre es fan algunes rèpliques per assegurar els resultats.

La informació que aporta aquest aparell és els elements que conté el material de l'obra. Per a determinar-ho es basa en el potencial de ionització de cada element. El potencial de ionització és l'energia necessària per arrencar un electró de l'àtom. Aquest necessita una quantitat d'energia específica per desprendre's, si en rep més o menys l'electró es manté al nivell on és. Cada element té una configuració electrònica diferent i per tant necessita una quantitat d'energia diferent.

El que fa l'aparell de XRF és irradiar la mostra amb raigs X. Els raigs X, com qualsevol llum té la dualitat ona-partícula. Es comporta com a ona electromagnètica (ona) i com a fotó (partícula) a la vegada. En aquest cas ens interessa el seu comportament com a fotó ja que és energia. El feix de raigs X no és prou potent per a destruir ni canviar l'aspecte físic de la mostra, però sí que pot arrancar algun electró dels àtoms que la componen. Els electrons de l'orbital superior al que s'ha després intenten ocupar aquest buit que ha deixat. Al canviar d'orbital es desprèn una energia que és la que l'aparell detecta i que és diferent

a cada àtom ja que les distàncies entre els orbitals són específiques a cada tipus d'àtom.

Aquest mètode només serveix per analitzar compostos inorgànics ja que el carboni, l'element fonamental en tots els compostos orgànics, té un pes molecular tan baix que l'aparell no el pot detectar ja que no té prou intensitat i no emet prou senyal.

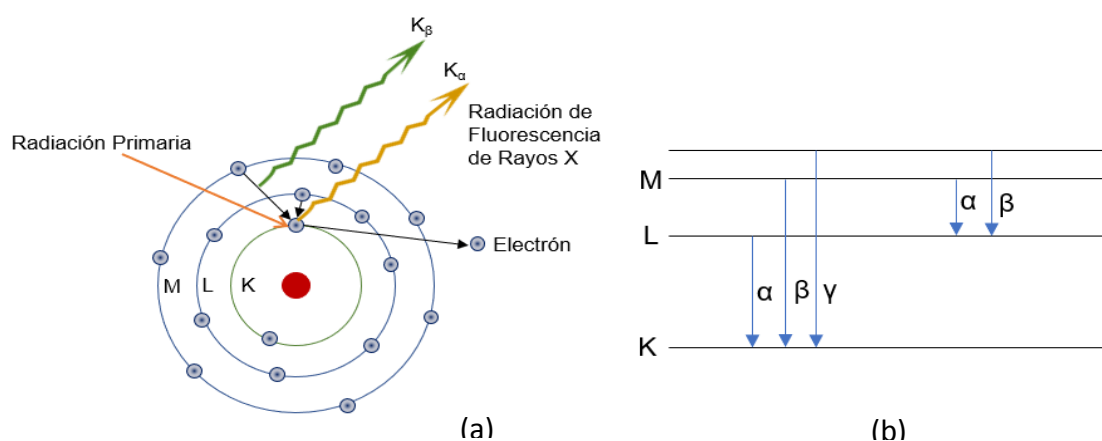


Figura 15. Esquema de la Radiació d'XRF i dels moviments dels electrons per les capes de l'àtom. Realitzat a la UB per un estudiant de fi de màster.

En l'esquema (a) estan representats els orbitals d'un àtom amb les lletres K, L i M. La línia taronja representa la radiació primària (dels raigs X) que arranca un electró. Un altre electró d'un o dos nivells superiors baixa per ocupar l'espai buit i desprèn una energia de fluorescència, que en l'esquema s'identifica amb les ones verdes o grogues.

L'esquema (b) fa referència als diferents tipus de radiació de fluorescència depenent de l'orbital d'on s'ha desprès l'electró i de l'orbital d'on prové l'electró que l'ha substituït. El nom de la radiació ve determinat per la lletra de l'orbital on ha incidit la radiació primària, que pot ser K, L o M. Dintre de cada tipus de fluorescència hi ha un subtipus que depèn de quants salts hagi fet el segon electró per a ocupar el lloc del primer.

El programa de l'aparell de fluorescència identifica les diferents radiacions i les classifica segons al tipus d'àtom al que pertanyen i per tant aquest tipus d'anàlisi permet donar a conèixer quins elements constituents conté l'obra analitzada. Tot i això quan observem un gràfic de XRF hi pot haver diferents pics del mateix element, que són simplement els K, L o M, alfa, beta o gamma.

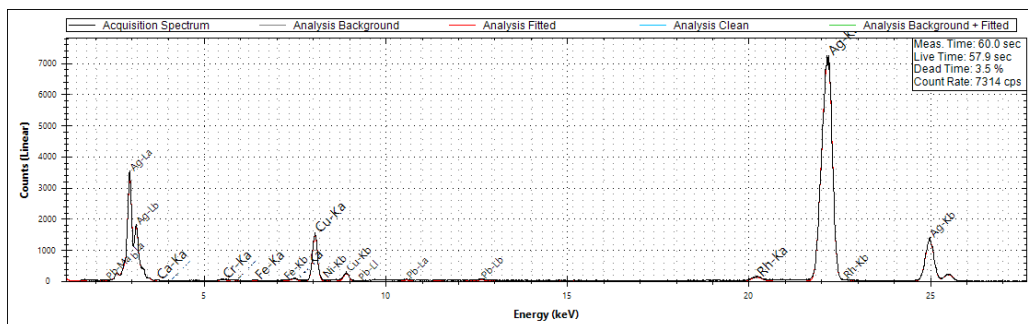


Figura 16. Imatge del gràfic d'XRF, anàlisi de la clau d'argent de la flauta de vidre, fet al departament de química analítica de la Universitat de Barcelona.

Aquest gràfic (figura 16) pertany a un de les anàlisis que es van realitzar amb l'XRF a una de les parts metàl·liques de la flauta. En aquest es pot observar com a l'eix de les x es mesura l'energia de la radiació de fluorescència que emet l'electró (en KeV) i en l'eix vertical la intensitat de cada pic. Les diferents radiacions de fluorescència són diferents entre elles en intensitat i energia. A la gràfica hi apareixen diversos pics del mateix element, que són les fluorescències K, L, M, alfa, beta i gamma.

El programa no sempre funciona amb precisió, degut a petites interferències o malinterpretacions dels pics. Per aquest motiu després de les anàlisis hi ha una feina molt important d'interpretació de dades, no només per entendre la informació que ens aporten sinó també per corregir aquests petits errors.

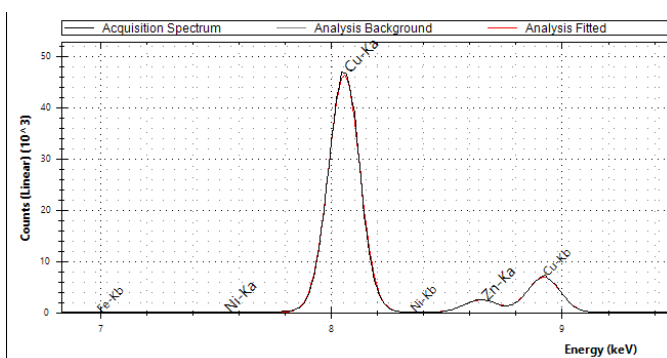


Figura 17. Imatge del gràfic d'XRF, anàlisi de la rosca metàl·lica de la flauta de vidre fet al departament de química analítica de la Universitat de Barcelona.

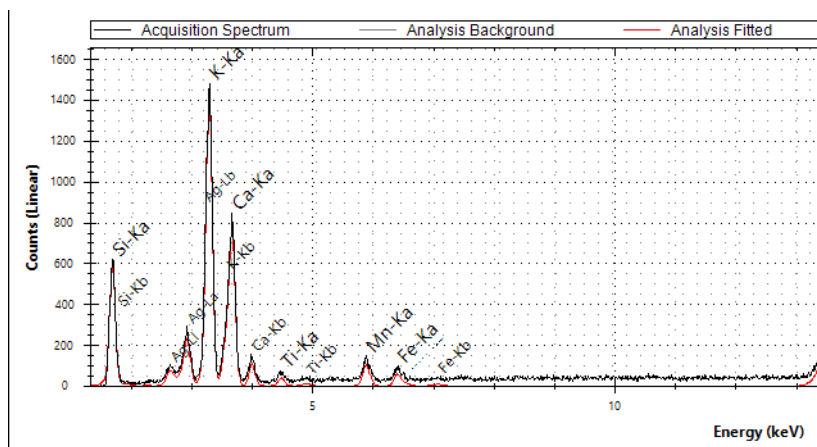


Figura 18. Imatge del gràfic d'XRF, anàlisi del vidre del cap de la flauta de Claude Laurent fet al departament de química analítica de la Universitat de Barcelona.

Per a la correcció s'utilitza l'opció d'anàlisi avançada, que consisteix en marcar els elements que l'investigador considera probable de trobar en l'objecte analitzat. La línia vermella és una idealització d'on estaria exactament el pic de l'element seleccionat, sense les petites interferències que afecten al resultat.

A la figura 17 la intensitat és molt alta, pel que hi ha una precisió millor i un error inferior, la línia negra té menys irregularitats. La línia vermella, la teòrica encaixa quasi perfectament amb la negra, que és la que indica la radiació detectada.

A la figura 18 la intensitat és més baixa i per això hi ha més interferències. Els pics negres no encaixen exactament amb els vermells i hi ha molts elements en quantitats molt petites.

Procés experimental

Per tal d'acceptar o rebutjar la meua hipòtesi vaig tenir la oportunitat de col·laborar amb els professors de la UB, el Dr. José Garcia i Héctor Bagán. Per al meu treball jo necessitava analitzar amb alguna de les tècniques d'anàlisi científic els materials constituents d'alguna obra del patrimoni cultural. En contactar amb la universitat em van proposar de presenciar l'anàlisi per fluorescència de raigs X d'una flauta de vidre del 1823. El meu objectiu era determinar si és possible o no acceptar l'autenticitat d'una obra del patrimoni cultural mitjançant un estudi científic dels materials constituents

L'experiment consistia en analitzar la flauta amb l'aparell esmentat. Però per a això van caldre molts passos previs i moltes rèpliques per a assegurar un resultat fiable sense perjudicar l'estat físic de l'obra del patrimoni cultural.

En primer lloc es van fer varies proves amb unes llàgrimes de vidre antigues. Es van observar a la lupa i també es van fer els primers dispars amb XRF per assegurar que no es danyava el material i que la tècnica d'anàlisi donava resultats profitosos.

Observació amb la lupa d'augment

Es va observar la flauta a la lupa d'augment figura 19. Aquesta anava connectada a una pantalla i cada vegada que trobàvem quelcom d'interès ho fotografiàvem. Aquest procediment es duu a terme sempre per a poder analitzar amb més precisió. Es busquen punts d'interès que a simple vista no es veuen tan bé per a poder tenir una visió més ampla amb l'XRF.



Figura 19. Lupa d'augment en el moment d'observar el cap de la flauta. Al fons es pot veure la pantalla a la qual anava connectada.



Figura 20. Imatge feta amb la lupa d'augment. Segell que data la flauta amb l'any de fabricació (1823).



Figura 21. Marca de l'orfebre segellada a la plata. Fotografia feta des de la lupa d'augment.



Figura 22. Marca de qualitat de la plata. Fotografia feta des de la lupa d'augment.

Durant l'observació de la flauta la Sra. Montserrat Gascón també hi era present. Ha dedicat molt de temps al seu treball de recerca sobre les flautes de Laurent, per això en sabia tots els detalls.

A les parts metàl·liques fetes de plata hi havia dos segells: una són les inicials de l'orfebre que treballava per al rellotger (figura 21). L'altra, està simbolitzada amb un cap de conill, és la marca de garantia de plata de qualitat utilitzada a París entre el 1819 i el 1838 (figura 22). En aquest cas sabem la data de fabricació de la flauta però en altres casos ajuda a situar l'obra en el temps. Segons la Sra. Gascón al final de la seva vida Laurent tenia molts encàrrecs de flautes de vidre i donada la seva complexitat tenia varis ajudants que confeccionaven altres part de la flauta com per exemple les peces metàl·liques .

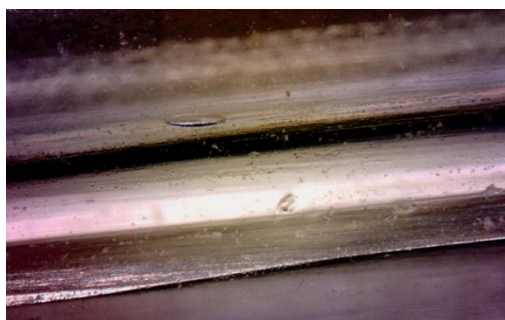


Figura 23. Bombolla allargada del vidre del cap 1 de la flauta. Fotografia feta amb la lupa d'augment.

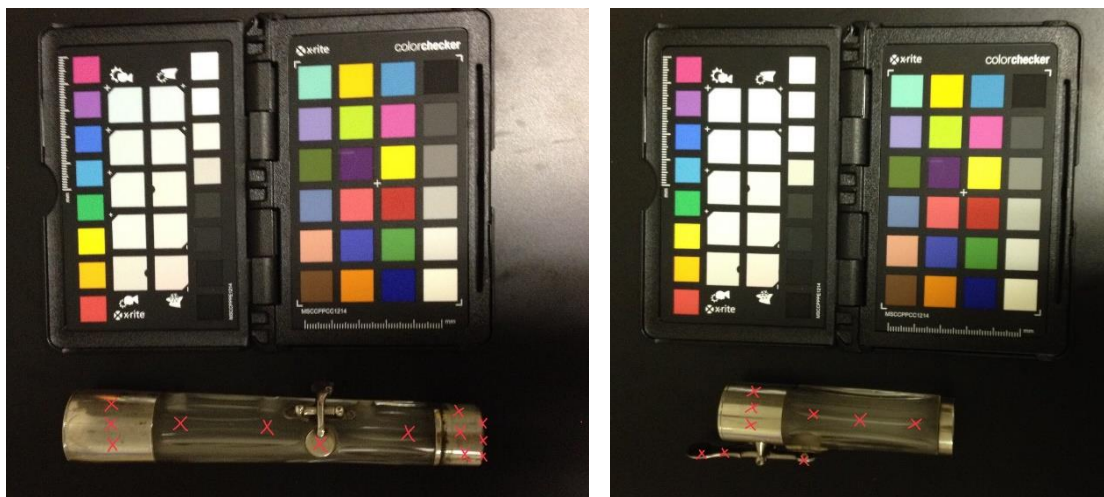
Una altra mostra de que la flauta ha estat fabricada manualment són les bombolles que es formen al vidre, com ens va explicar la propietària de la flauta. Si està confeccionada artesanalment les bombolles són allargades ja

que durant el procés de fabricació de la flauta, després de bufar el vidre, aquest s'estira per a aconseguir la forma allargada que té l'instrument.

En comprovar aquestes petites bombolles amb la lupa (figura 23) es va poder afirmar que les bombolles tenien una forma estirada i que per tan podia significar que la flauta és autèntica.

A continuació es van decidir els punts de més interès als que disparar amb l'XRF (figures 24, 25, 26, 27) ja que en aquest cas fèiem anàlisis puntuals. Es va acordar fer triplicats de tots els punts per a assegurar els resultats. És important fer rèpliques dels dispars ja que aquests tenen un diàmetre d'un cm aproximadament i si es volen analitzar els elements constitutius es necessita disparar en diferents punts per comprovar que el material és homogeni o en algun cas veure que no ho és. Es van analitzar els vidres de totes les peces, totes les conjuncions metàl·liques i algunes claus de l'instrument. Més endavant quan es van trobar elements que no esperàvem es van afegir alguns altres punts de zones més concretes. Interessava principalment comprovar si realment les peces metàl·liques eren de plata com s'esmentava en la patent. D'altra banda també es volia investigar els elements que formaven el vidre per comparar-los amb els estudis previs de la Biblioteca del Congrés, als EU i mirar si coincidien.





Figures 24, 25, 26, 27. Aquest són els punts que van ser analitzats amb l'aparell de XRF. Les fotografies de totes les parts de la flauta desmuntada es fan al costat d'un regle per saber la seva mida real i amb aquesta paleta de colors estàndard per a poder corregir el color en cas de que la llum no sigui l'adequada.

La seguretat era molt important ja que l'aparell de raigs X emet ones radioactives i, encara que la radiació no és perjudicial perquè és de baixa intensitat i el feix és molt localitzat, calen sempre unes mesures de seguretat. Abans de començar sempre s'havia de comprovar la radiació còsmica amb un dosímetre. Aquesta és més baixa en zones subterrànies i per això l'aparell es trobava en el soterrani de l'edifici. L'anàlisi sempre es duia a terme amb una paret de separació entre la màquina i els investigadors.

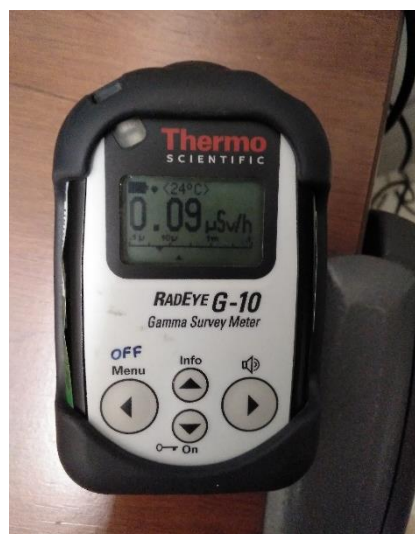


Figura 28. Fotografia del dosímetre de radiació còsmica al soterrani de la facultat. Aquesta es mesura amb Sieverts/h ($1\text{Sv}=1\text{ Joule/Kg}$). A tan poca altura la radiació és tan baixa que es mesura en microSv. (38)/(46)

Per la fluorescència es va decidir fer dispars de 60s, amb un voltatge de 50 kV i un corrent de 80uA, ja que d'aquesta manera no es danya l'obra però s'obtenen resultats fiables.

Cada vegada que es feia un dispar s'havia de fer una fotografia que mostrés quina part de la flauta s'estava analitzant i una des del mateix aparell d'XRF on es veia la zona ampliada. Junt amb aquestes dues fotografies es guardava el gràfic que feia el programa i es desava amb el nom de la part de la flauta i el número de rèplica de les tres que es feien per a cada part. Aquesta part va ser una mica llarga, perquè a part de tots els disparos que s'havien de fer, s'havia de aconseguir enfocar bé el làser per a que el feix de radiació no es desviés i s'havia de comprovar que els resultats fossin coherents ja que de vegades l'aparell no captava bé el senyal.



Figures 29 i 30. Aparell de XRF. A la primera fotografia a vista completa, amb el trípode. A la segona només el cap per on es dispara el feix de llum.

Anàlisi dels resultats

Durant l'anàlisi ja es podien veure alguns resultats ja que el programa elabora un gràfic, però aquests resultats són aproximats ja que hi poden haver interferències i errors. Per a que el programa funcioni millor s'han d'introduir els elements que l'investigador creu que poden aparèixer en aquell material. Si el gràfic real i l'aproximació del programa en funció dels elements seleccionats no concorda és un indicador de què hi ha un altre element que no s'esperava. En aquests casos s'ha de canviar la taula d'elements

preseleccionats per aparèixer al gràfic. Aquest nous elements s'intueixen amb l'ajuda d'una taula que indica la intensitat i l'energia que emet cada element, alfa, beta o gamma. Aquesta és la part més important de l'anàlisi de resultats en el cas de l'XRF: decidir si els elements encaixen correctament o no, tenint e compte si té sentit que cert material estigui compost de cert element.

Cos 1 clau Si b1

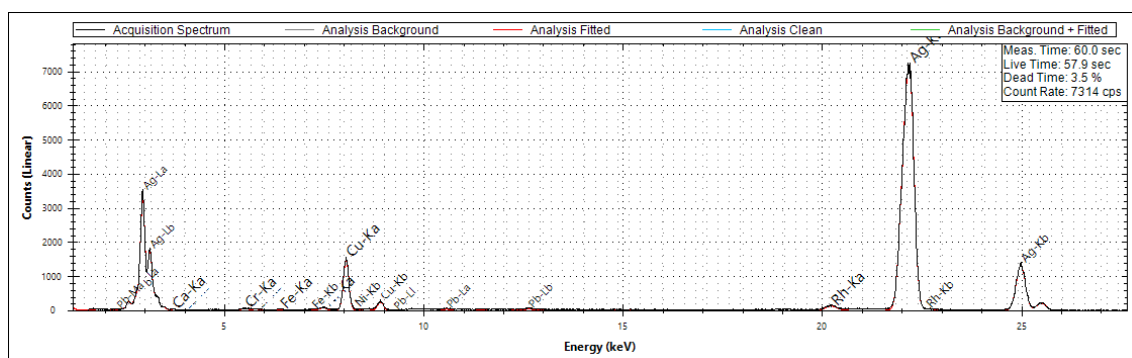


Figura 31. Gràfica corregida de l'anàlisi de fluorescència de raigs X de la clau de si bemoll del cos 1 de la flauta.

Figura 32. Fotografia feta amb l'aparell de fluorescència de raigs X del lloc exacte de la clau on es va disparar el feix

Ag	58,74%
Cu	33,51%
Ni	3,90%
Fe	3,35%
Pb	0,50%

Taula 3. Taula de percentatge aproximat dels elements constituents de l'aliatge de metall del que està fet la clau. taula extreta del mateix programa d'XRF.

En el cas de l'anàlisi de la clau es va confirmar que el metall era de plata, majoritàriament. L'aliatge de plata i coure és molt comú ja que la plata en estat pur és molt tova i es deforma. El coure és un altre metall força resistent que en ajuntar-se amb la plata no fa que aquest variï el seu aspecte natural. Per això l'orfebre va decidir utilitzar aquests metalls. La peça conté traces d'altres elements en molt baix percentatge, com indica la taula 3. Això és degut a que el mètode d'aïllament dels metalls és complicat, sobretot si es fa artesanalment.

Cos1 vidre 1

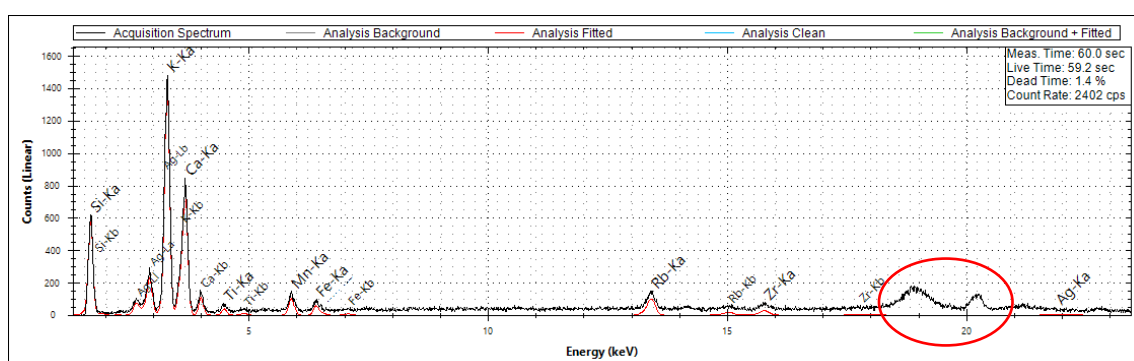


Figura 33. Gràfica corregida de l'anàlisi de fluorescència de raigs X del vidre del cos 1 de la flauta.



*A l'espectre es pot apreciar com quan la intensitat és molt baixa apareixen uns pics (encerclat en vermell) que el propi sistema no identifica que provenen del tub de l'aparell per on es dispara el feix de llum.

Figura 34. Fotografia feta amb l'aparell de fluorescència de raigs X del lloc exacte del vidre on es va disparar el feix.

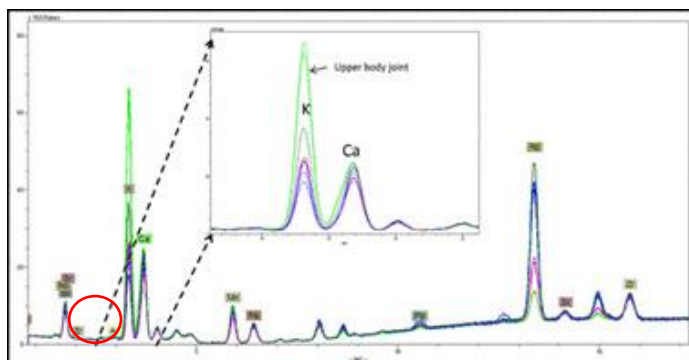


Figura 35. Espectre d'XRF del vidre d'una de les flautes de Laurent de la Biblioteca del Congrés. Imatge publicada a l'article "Technical Study of Claude Laurent's Glass Flute" de la Dayton C. Miller Collection.

Cada una de les línies de colors representa l'espectre en un punt de la flauta.

En el cas del vidre el programa no va fer correctament la taula de percentatges dels elements constitutius. El silici és l'element principal en la majoria de vidres però té una intensitat molt baixa i a l'aparell li costa detectar-lo, per això la gràfica 33 no és representativa del percentatge real així com tampoc la taula de valors. Tot i així els resultats mostren que els elements constitutius del vidre són Si, Ag, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb i Zr. Els que hi ha més quantitat són el Silici i el Potassi. Durant la correcció ens vam sorprendre de que a la gràfica 33 hi aparegués la Plata. Al principi es pensava que seria alguna traça que s'havia desplaçat d'alguna part metàl·lica però en tots els gràfics del vidre hi apareixia i no podia correspondre a cap altre element. (36)(39)

El vidre va ser la única part de les flautes de la Biblioteca del Congrés que es va analitzar al VSL i al CUA, de manera que és la única comparació que es pot fer de l'estudi de composició (figura 35). Tot i així la comparació és complicada ja que a l'estudi de la UB no es va poder fer taula de percentatges i la gràfica 33 no és prou representativa. El que podem observar de manera aproximada comparant els dos espectres és que en ambdós casos els elements constitutius principals són el silici, el potassi i el calci, en proporcions semblants. Els elements secundaris que apareixen també són els mateixos en els dos estudis: rubidi, manganès, ferro, zirconi i titani. La única diferència clara és la presència de plata en el vidre la flauta de la Sra. Gascón, que no apareix en els resultats de les anàlisis de les flautes de la Biblioteca del Congrés (en vermell s'encercla la zona on hauria d'estar el pic de la plata, que hi és a l'altre espectre). Una altra distinció notable és la diferència d'espectres entre les diferents parts de vidre analitzat als EU, les proporcions

de potassi varien fins a la meitat en un punt o altre de la mateixa flauta. En el cas de Barcelona els gràfics eren més semblants entre ells

Cos rosca 1

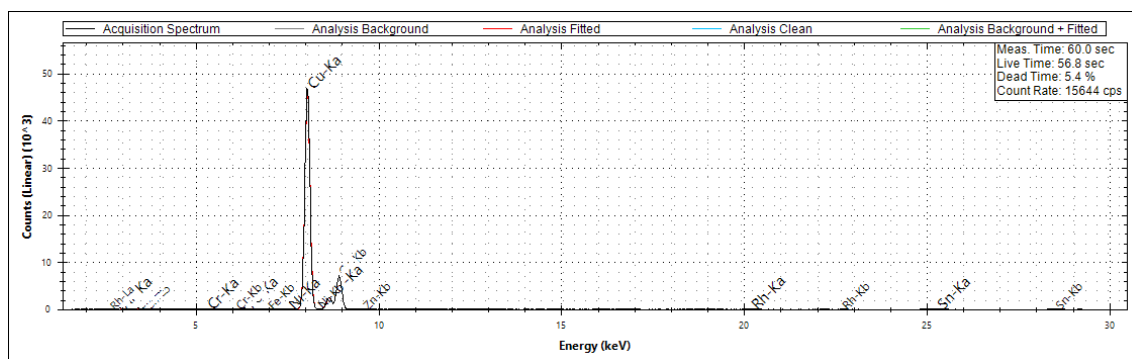


Figura 36. Aquesta gràfica mostra l'anàlisi de fluorescència de raigs X de la rosca metàl·lica del cos 1 de la flauta.

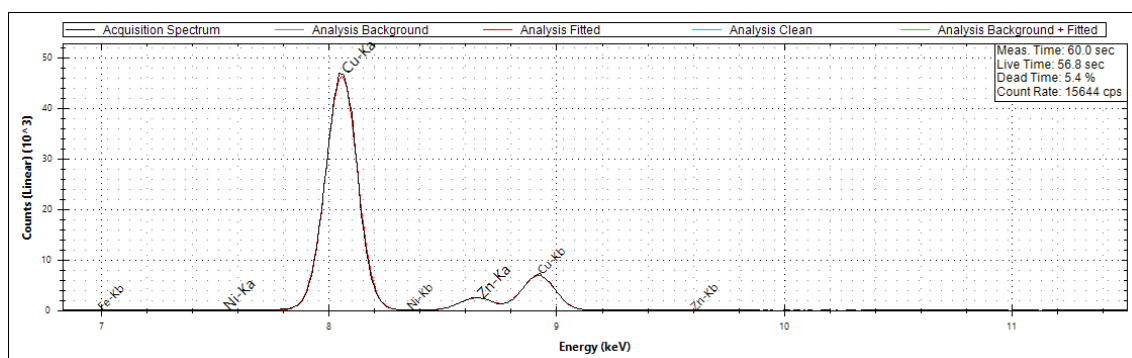
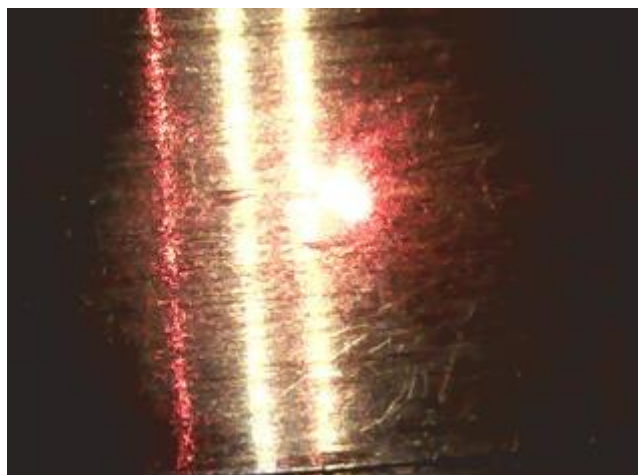


Figura 37. Imatge ampliada del pic del coure de l'anàlisi de fluorescència de raigs X de la rosca metàl·lica del cos 1 de la flauta.



*En aquesta gràfica la intensitat del coure és molt alta i per tant els pics del tub de l'aparell queden negligits

Figura 38. Fotografia feta amb l'aparell de fluorescència de raigs X del lloc exacte de la rosca metàl·lica del cos 1 de la flauta on es va disparar el feix.

Cu	95,49%
Zn	3,01%
Sn	0,50%
Ni	0,50%
Fe	0,50%

Taula 4. Percentatges dels elements detectats a la rosca del cos 1 amb l'aparell de XRF.

Aquesta part metàl·lica (figura 38), a diferència de les analitzades prèviament no contenia cap traça de plata i era feta de coure en un estat pràcticament pur. Al principi es va proposar la teoria de que la peça hagués estat reemplaçada posteriorment però comparant altres rosques d'altres parts de la flauta que també eren de coure es va arribar a la conclusió de que el més probable és que l'orfebre hagi preferit fer les peces de la flauta que havien de ser més resistents d'un material menys mal·leable que la plata. Aquesta hipòtesi va ser la més acceptada ja que totes les peces que havien d'oferir més resistència tenien un alt contingut en coure. A més a més no donava la impressió que les peces amb coure fossin més econòmiques ja que el coure en estat pur també era un material car. El gran mèrit del fabricant de flautes Claude Laurent va ser degut a que va aconseguir perfeccionar els mecanismes de conjuntura i de les claus entre el vidre i el metall ja que aquests dos materials tenen propietats molt diferents i és molt difícil fer-los encaixar amb tanta precisió. Per aquest motiu l'orfebre va ser molt acurat en els materials que va utilitzar, com en aquest cas que va fer servir coure pur.

Flauta Cap Anella Principal 1



Figura 39. Gràfica corregida de l'anàlisi de fluorescència de raigs X de l'anella principal del cap de la flauta.

Fotografia feta amb l'aparell de fluorescència de raigs X del lloc exacte de l'anella principal del cap de la flauta on es va disparar el feix.

Ag	55,54%
Cu	37,66%
Ni	4,41%
Fe	1,89%
Pb	0,50%

Taula 5. Percentatges dels elements detectats a l'anella principal del cap amb l'aparell de XRF.

Aquest aliatge de plata en majoria és molt semblant al de la clau de si bemoll analitzat prèviament. Totes les parts metàl·liques de la flauta que no havien de fer una funció de suport tenien aquest percentatge aproximat de plata i coure en majoria, amb traces de níquel i ferro i algunes quantitats quasi negligibles de plom. El que reafirma la hipòtesi de que només les peces estructurals tenen més alt contingut en coure i més baix o no contenen plata.

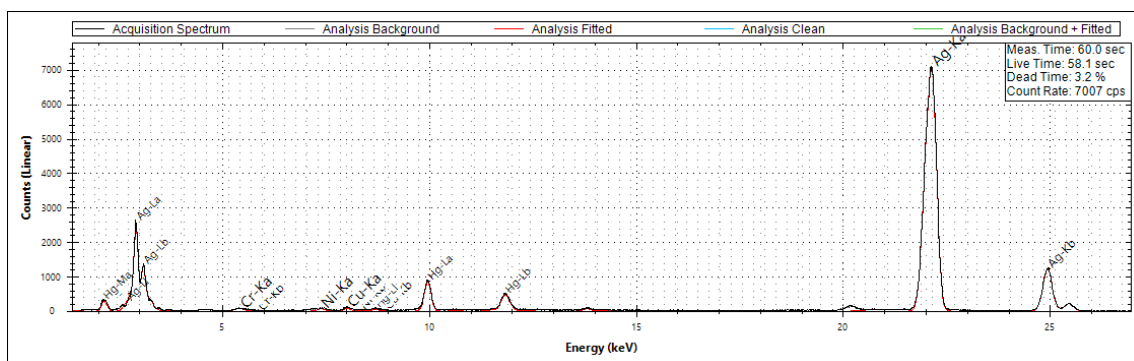
Cos1 Espiga Principal 1

Figura 40. Gràfica que mostra l'espectre de fluorescència de raigs X de l'espiga principal del cos 1 de la flauta.

Figura 41. Fotografia feta amb l'aparell de fluorescència de raigs X en el moment de disparar un punt

concret de l'espiga principal del cos 1 de la flauta.

L'anàlisi d'aquesta peça en concret va ser la que va dur més confusió ja que a part de l'aliatge normal de plata i coure, amb algunes traces de crom i níquel habitual, es van trobar també petites restes de mercuri, com es veu a la figura 40. Els percentatges d'aquest espectre no eren representatius ja que el Hg té una intensitat molt alta i l'aparell el detecta amb molta facilitat, pel que a la gràfica 40 el pic tampoc representa la proporció real de la quantitat de mercuri. En veure la presència d'aquest element inesperat es va decidir fer més anàlisis puntuals en la mateixa espiga per comprovar si realment havia sortit bé. Es van fer cinc disparats en total, dels quals tres van donar positiu en contingut de mercuri. Això va fer pensar que potser la peça era de coure ja que també hauria de ser resistent i que per fora l'haguessin pintat amb una amalgama que es feia amb plata i mercuri. El professor J.F. García ens explica que aquest tipus d'amalgama es preparava amb petites quantitats de plata dissolta en mercuri. Es pintava una superfície, el mercuri es volatilitzava i quedava una fina capa de plata que recobria el metall de sota. Aquesta teoria no es va poder comprovar ja que no hi va haver manera d'analitzar

l'interior amb l'XRF perquè aquest només detecta la superfície, però això explicaria perquè en alguns punts encara queden petites traces de mercuri sense volatilitzar.

Conclusions del cas de la flauta de vidre

Les conclusions de les anàlisis de materials de la flauta de Claude Laurent van ser que la flauta era original. No hi ha cap indicatiu de que cap de les peces pugui ser posterior ja que la seva composició varia molt poc entre les peces de funció semblant. Tots els gràfics de les diferents parts de vidre que es van analitzar eren pràcticament idèntics, totes contenien silici i potassi com a elements principals i Ag, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb i Zr com a elements secundaris. Les parts de metall amb funció decorativa com per exemple les claus, i la part exterior d'algunes anelles estaven fetes d'un aliatge de plata i coure, amb percentatges molt semblants entre totes les peces. D'altra banda les juntes metàl·liques que havien de ser més resistents eren de coure gairebé pur. A més a més totes les anomalies que van poder sorgir durant l'anàlisi de resultats van ser justificades amb recerca de la fabricació de les flautes per l'artesà en aquella època, com per exemple la troballa de mercuri, que pertanyia a una amalgama de plata per a la decoració de metalls.

Conclusions finals

Al llarg d'aquest treball he pogut complir tots els meus objectius, tant interns com externs. He après a realitzar un treball de recerca de manera acurada, citant tota la bibliografia, buscant informació exclusivament a fonts fiables...

També he pogut participar en una investigació d'una obra del patrimoni cultural real, col·laborant amb professors i estudiants de la Universitat de Barcelona. Durant aquesta estada a la universitat he comprès el treball real que suposen les investigacions en el àmbit científic, les anàlisis es poden allargar molt degut a la quantitat de replicats que cal fer per a que les dades siguin fiables i a totes les mesures de seguretat que cal prendre a l'hora d'usar aparells analítics. Constantment sorgeixen problemes tècnics

amb els aparells, dades errònies, dades que costen d'interpretar, entre d'altres complicacions. El procés del mètode científic és pot allargar molt a causa dels replicats necessaris a cada experiment. A més a més no totes les dades són útils de manera que només una part de tots les anàlisis serviran per a les conclusions.

Un altre aspecte que m'he adonat amb la pràctica ha estat la dificultat de la interpretació dels resultats. Els gràfics de les anàlisi no són sempre representatius i de vegades tenen interferències que no corresponen al resultat real. Per això hi ha molta feina a l'hora de comparar els replicats i extreure'n conclusions.

En qüestió de la meua hipòtesi plantejada, queda acceptada. Les anàlisis científiques poden determinar l'autenticitat de d'una obra del patrimoni cultural. Però no es pot determinar l'originalitat d'una obra exclusivament amb les dades que aquests aporten. Es necessita sempre informació complementària i coneixement del tema per a poder interpretar correctament els resultats de les anàlisis. Per exemple en el cas dels retaules de Pere Mates es va analitzar també la composició dels elements pictòrics i la seva distribució, així com la pinzellada o les bombolles del vernís que caracteritzen el temps que ha tardat l'obra en eixugar-se. En el cas de la flauta també hi va haver un procés de documentació força important, especialment sobre la curiosa forma de treballar del rellotger que va confeccionar la flauta, tot i que aquest treball va ser estudiat profundament per la propietària de la obra Montserrat Gascón, qui va dedicar uns quants anys d'investigació.

Per tant, basant-me en l'experiència dels dos casos d'anàlisi químic en obres del patrimoni cultural puc afirmar que la meua hipòtesi és certa a mitges ja que es pot confirmar o descartar l'autenticitat d'una obra del patrimoni cultural mitjançant anàlisis científiques dels materials constitutius però cal complementar-los amb altres anàlisis, contextualització de l'obra com documentació de l'artista, història de la zona on es va realitzar, etc.

Fonts d'informació

- 1- Lloc web Generalitat de Catalunya: <http://patrimoni.gencat.cat/es>
- 2- Tesoros del Patrimonio Cultural de España:
<http://tesoros.mecd.es/tesoros/materias/1014989.html>
- 3- Patricia Giménez. *Caracterización material en el Patrimonio Cultural* (2014) UB, Museu d'Art de Girona.
- 4- Patricia Giménez Barrera, dirigit per José Francisco García. *Els ulls de la ciència en el Patrimoni Cultural; aproximació a les tècniques de caracterització* (2014-2015) UB, departament de química analítica.
- 5- Museu d'art de Girona: <http://museuart.com>
- 6- Douglas A. Skoog i Donald M. West. *Química Analítica, quarta edició* (1988) Editorial Mc Graw Hill.
- 7- Jose F. García, Eva Marín, Clarimma Sessa, Àngels Miquel, Àlex Tarancón, Héctor Bagan. *Caracterització material d'Obres del Patrimoni Cultural* (2016) UB, Departament de Química Analítica - (article divulgatiu per al parc científic de Barcelona)
- 8- Bol. Soc. Quim. *Aplicación de la espectroscopia media de infrarojo en química analítica de procesos*. (2008) México
- 9- Fernanda Espinosa, Viviana Rivas. *Fluorescencia visble inducida por radiación UV. Sus usos en conservación y diagnóstico de colecciones. Una revisión crítica*. (2011) Laboratorio de Análisis CNCR.

- 10- Curs sobre difracció de raigs X, elaborat per l'Institut de Química-Física "Rocasolano", Departament de Cristalografia, CSIC (Madrid). <http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/>
- 11- Patricia Giménez, José F. García, Eva Marín, Ana Linares. *Técnicas de caracterización de materiales en el Patrimonio Cultural: Análisis en la Obra de Pere Mates* (2015) UB, departament de Química Analítica.
- 12- E. Marín, J. F. Garcia. *The sixteenth century panel Virgin with the Child and Angel, confluences of material characteritzation and iconography* (2017) Journal of Cultural Heritage
- 13- Article Tv3. *Uns retaules del segle XVI de Pere mates exposats podrien ser falsificats* (2016). TV3 Girona <http://www.ccma.cat/324/uns-retaules-del-segle-xvide-pere-mates-exposats-a-girona-podrien-ser-falsificats/noticia/2753731/#>
- 14- Núvol. *Les taules renaixentistes de Pere Mates*, a estudi (2015) Núvol, Barcelona <https://www.nuvol.com/noticies/les-taules-renaixentistes-de-pere-mates-a-estudi/>
- 15- Joaquim Riera Garriga. *La geometria espacial de Pere Mates* (1994). <https://dugidoc.udg.edu/bitstream/handle/10256/6581/54136.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- 16- Pigments històrics i d'on s'extreuen:
<https://estudiandoloartistico.wordpress.com/2014/12/29/componentes-de-la-pintura-pigmentos-y-aglutinantes/>
- 17- François Delamare, Bernard Guineau. *Los colores, historia de los pigmentos y colorantes* (2000) Editorial Claves

18- *Materiales y técnicas pictóricas (III): el blanco de plomo* (2014) Investigart:

<https://investigart.wordpress.com/2014/10/27/el-blanco-de-plomo/>

19- Vtrac, patrocinat per la Fundació espanyola de la ciència y la tecnología:

https://vctrac.es/index.php?title=carbonato_básico_de_plomo

20- Cicarelli Laboratorios. *Ficha de datos de Seguridad 968: plomo carbonato básico*

(2016) <http://studylib.es/doc/6772992/plomo-carbonato-basico-pro>

21- Sancho Cubino, Natalia. *Verdegrís, pigmento histórico de cobre: estudio de su composición y color a partir de reproducciones de antiguas recetas* (2016) *Universidad Computense de Madrid* <http://eprints.ucm.es/39199/>

22- Empresa Merck. Propietats físiques i químiques acetat de coure (II):

http://www.merckmillipore.com/ES/es/product/CopperII-acetate-monohydrate,MDA_CHEM-102710?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.es%2F

23- Rosa Elena Arroyo-Carmona, Sylvain Bernès, Enrique González-Vergara, Miguel

Ángel Méndez-Rojas, Aarón Pérez-Benítez. *Educ. quím vol.23 supl.1* (2012) Mèxic

http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0187-893X2012000500005

24- Oilfield Glossary. Glauconita:

[http://www.glossary.oilfield.slb.com/es"/ Terms/g/glauconite.aspx](http://www.glossary.oilfield.slb.com/es)

25- Tesauro de arte y arquitectura (2018):

http://www.aatespanol.cl/taa/tesauro/default.asp?a=338&Element_ID=33759

26- Max Doerner. *Los materiales de pintura y su empleo en el arte, sexta edición.*

(2005) editorial Reverté. Barcelona.

27- Guia interactiva de Minerales y Rocas, Universidad Politécnica de Madrid:

[http://www2.montes.upm.es/Dptos/dsrn/Edafologia/aplicaciones/GIMR/archive.php?](http://www2.montes.upm.es/Dptos/dsrn/Edafologia/aplicaciones/GIMR/archive.php?q=078cc63534b)

[q=078cc63534b](http://www2.montes.upm.es/Dptos/dsrn/Edafologia/aplicaciones/GIMR/archive.php?q=078cc63534b)

28- Minerales y Rocas, Minio: <https://www.mineralesyrocas.com/minio/>

29- <http://www2.uned.es/cristamine/fichas/cinabrio/cinabrio.htm>

30- J. G. Castaño, C. Arroyave. *La funcionalidad de los óxidos de Hierro.* (1997) Grupo de Corrosión y protección, Universidad de Antioquía, Colombia.

<http://revistademetalurgia.revistas.csic.es/index.php/revistademetalurgia/article/download/794/805>

31- ESMUC (2018) <http://www.esmuc.cat/spa/Titulo-superior-de-musica/Professorat/Gascon-Montserrat>

32- Katie Bahr. *Magical Flutes. Uncovering the secrets of a National Treasure.* (2014)

The Catholic University of America Magazine.

<http://cuamagazine.cua.edu/res/docs/2014-Fall/26Feature-3.pdf>.

33- [https://www.loc.gov/collections/dayton-c-miller-collection/articles-and-](https://www.loc.gov/collections/dayton-c-miller-collection/articles-and-essays/laurent-glass-flutes/technical-study/)

[essays/laurent-glass-flutes/technical-study/](https://www.loc.gov/collections/dayton-c-miller-collection/articles-and-essays/laurent-glass-flutes/technical-study/) *Technical Study of Claude Laurent's Glass*

Flutes. Dayton (2018) C. Miller Collection

34- Montserrat Gascón. *Las flautas de cristal* (2011) ESMUC.

35- Montserrat Gascón. *Les flautes de vidre al museu de la música de barcelona (1839 i 1844)* (2017) Revista Catalana de Musicologia, núm. 9

<http://revistes.iec.cat/index.php/RCMus>

36- Erin Allen. *Anatomy of the Flute* (2014) Library of Congress

<https://blogs.loc.gov/loc/2014/09/anatomy-of-the-flute/>

37- Isabelle Muller, Andrew Buechele, Lynn Brostoff, Carol Ward_Bramford, Xiaogang Xie. *Study of Glass Composition and Crizzling in Two Claude Laurent Glass Flutes from the Library of Congress*. (2015) Proceedings of Microscopy & Microanalysis, volum 21. The Catholic University of America, Vitreous State Laboratory, Washington, DC, USA. Library of Congress, Washington, DC, USA.

<https://www.cambridge.org/core/journals/microscopy-and-microanalysis/article/div-classtitlea-study-of-glass-composition-and-crizzling-in-two-claude-laurent-glass-flutes-from-the-library-of-congressdiv/9073008068F1CF3A40BB4BFAFDB1D536>

38- Terra, ecologia pràctica: <http://www.terra.org/categorias/articulos/comprender-las-unidades-de-medida-de-la-radiacion>

39- Isabelle Muller, Andrew Buechele, Lynn Brostoff, Stephanie Zaleski, Carol Ward_Bramford, Nikolaus Deems, Elizabeth Montagnino, Ian Pegg, Fenella France, Murray Loew. *Identification of Factors Relevant to Preservation of Claude Laurent's Glass. Flutes:Model Studies vs. Actual Observations* (2015) Library of Congress, Washington, DC, USA.