

La ciència de l'art, la conservació i la història

Discurs de presentació de Trinitat Pradell Cara
com a membre numerària de la Secció de Ciències
i Tecnologia, llegit el dia 13 de novembre de 2023



Institut
d'Estudis
Catalans

SECCIÓ
DE CIÈNCIES
I TECNOLOGIA

La ciència de l'art,
la conservació i la història

La ciència de l'art, la conservació i la història

Discurs de presentació de Trinitat Pradell Cara
com a membre numerària de la Secció de Ciències
i Tecnologia, llegit el dia 13 de novembre de 2023

Barcelona, 2023



Institut
d'Estudis
Catalans

SECCIÓ
DE CIÈNCIES
I TECNOLOGIA

Pradell, Trinitat, autor

La Ciència de l'art, la conservació i la història. — Primera edició

ISBN 9788499657226

I. Institut d'Estudis Catalans. Secció de Ciències i Tecnologia. II. Títol

1. Patrimoni cultural — Protecció — Innovacions tecnològiques 2. Ceràmica — Conservació i restauració — Innovacions tecnològiques 3. Esmalts — Conservació i restauració — Innovacions tecnològiques

351.852/.853:005.591.6

738.025.3/.4:005.591.6

738.4.025.3/.4:005.591.6

© Trinitat Pradell Cara

© 2023, Institut d'Estudis Catalans, per a aquesta edició

Carrer del Carme, 47. 08001 Barcelona

Primera edició: novembre de 2023

Text revisat lingüísticament per la Unitat d'Edició del Servei Editorial de l'IEC

Disseny de la coberta: Azcunce | Ventura

Imatge de la coberta: Llustre policrom vermell i daurat, califat abbàsida (Iraq, s. IX). Fotografia de l'autora

Compost per fotocomposició gama, s. l.

Imprès a Service Point FMI, SA

ISBN: 978-84-9965-722-6

Dipòsit Legal: B 17130-2023

DOI: 10.2436/10.2000.79.1



Aquesta obra és d'ús lliure, però està sotmesa a les condicions de la llicència pública de Creative Commons. Es pot reproduir, distribuir i comunicar l'obra sempre que se'n reconegui l'autoria i l'entitat que la publica i no se'n faci un ús comercial ni cap obra derivada. Es pot trobar una còpia completa dels termes d'aquesta llicència a l'adreça: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es/deed.ca>.

INTRODUCCIÓ. LA CIÈNCIA DE LA CONSERVACIÓ I L'ARQUEOMETRIA

La característica principal que diferencia l'home de les altres espècies és la seva creativitat. La creativitat és el resultat d'un procés cognitiu en el qual es genera un producte nou. En la prehistòria, els éssers humans inicialment varen manipular i modificar els materials per aconseguir eines que els permetessin obtenir objectes amb noves prestacions i propietats. Un procés creatiu que va donar lloc a les primeres manifestacions del que avui dia anomenem *art*.¹

El procés creatiu sempre ha estat lligat a la interacció de l'home amb els materials i porta associat un aprenentatge. Al llarg de la nostra història, els éssers humans hem après i hem desenvolupat nous procediments que han generat nous objectes. Sovint, els objectes són el resultat de la descoberta de nous materials (per exemple, el bronze o el vidre) o tècniques de producció (per exemple, la porcellana o els esmalts), o del coneixement científic i tecnològic, i reflecteixen el gust i els valors de la societat. Ocasionalment, el resultat del procés creatiu és una obra d'art. El concepte d'obra d'art, com tants d'altres, també ha canviat al llarg del temps: inicialment, s'associava a la producció d'un objecte de gran dificultat, bellesa i/o singularitat; actualment, es relaciona amb l'expressió plàstica d'una idea.

Tot el que sabem del nostre passat és a través dels objectes que s'han conservat. Abans que l'escriptura tenim els objectes. I fins i tot els textos són objectes, dissenyats expressament per a conservar i transmetre el coneixement. La cultura,

1. E. BUFILL (2020), *Per què som creatius?: Gens, cultura i ment humana*, Barcelona, Edicions de la Universitat de Barcelona, coll. «Catalisi. UBe Omniscellula», ISBN 978-84-9168-351-3.

per tant, inclou tant els objectes (patrimoni material) com el coneixement (patrimoni intangible) que permet la producció dels objectes.

Recollir, classificar i estudiar els objectes ha estat i és una manera de conèixer i alhora preservar la nostra cultura per a les generacions futures. Identificar, buscar i col·leccionar objectes bells, artístics, rars o simplement antics ha estat una constant al llarg de la història de la humanitat que ha donat lloc a importants col·leccions privades i públiques. Tanmateix, l'existència d'aquestes col·leccions planteja el gran problema de la seva conservació.

L'*arqueologia* estudia l'activitat humana a partir de la recuperació i l'anàlisi de la cultura material. S'excaven espais d'interès històric de manera sistemàtica, per tal d'obtenir la màxima informació possible del nostre passat. Malgrat que al principi només es feien excavacions en els llocs rellevants històricament, avui en dia, s'excava qualsevol àrea amb vestigis d'activitat humana. Cal emmagatzemar i conservar els materials obtinguts i, de vegades, també cal preservar i museïtzar els llocs excavats.

Disposem, doncs, d'una quantitat cada cop més important de material que cal estudiar i conservar. La *ciència de la conservació* utilitza el mètode científic per a analitzar objectes històrics. Té tres grans objectius: conèixer els materials i les tècniques usats en l'elaboració dels objectes, esbrinar-ne les causes del deteriorament i millorar les metodologies que cal emprar per a restaurar-los i conservar-los. Per tant, té caràcter interdisciplinari i involucra àmbits tan diversos com són la ciència de materials, ciències pures com la química, la física, la biologia i la geologia, i l'enginyeria, així com la història i l'antropologia.

D'altra part, la *ciència arqueològica* o *arqueometria* consisteix en l'aplicació de tècniques científiques en l'anàlisi de materials i jaciments arqueològics. Inclou moltes àrees d'expertesa —tècniques de teledetecció i topografia geofísica per a la identificació d'elements enterrats; tècniques analítiques per a objectes lítics, ceràmics, vidre, metalls, etc.; la paleobotànica, la palinologia i la zooarqueologia; mètodes de datació que proporcionen als arqueòlegs cronologies absolutes i relatives, i mètodes estadístics per al tractament de dades— i, òbviament, requereix la conservació dels materials arqueològics *in situ* o museïtzats.

La necessitat d'obtenir informació dels objectes i de millorar-ne la conservació va fer que la ciència i la tecnologia entressin als museus i a les facultats d'història, cosa que va afavorir que, posteriorment, sorgissin nous ensenyaments específicament destinats a restauradors, arqueòlegs, historiadors i museòlegs.

L'empremta de la ciència en la història podem afirmar que ja és un fet.

OBJECTIU DE LA RECERCA

Al llarg de la història, el desenvolupament de nous materials ha anat lligat, d'una banda, al descobriment de noves matèries primeres, en particular a les mi-

llores en la seva identificació, extracció i purificació, i, de l'altra, als avenços científics. Tant les millores en l'obtenció de les matèries primeres com els avenços científics han donat lloc, al llarg del temps, a noves tecnologies i a materials amb noves propietats. No obstant això, sovint es desconeix el detall dels processos específics seguits des del preprocessament de les matèries primeres fins a la síntesi dels productes, tot i que aquests processos són fonamentals, ja que determinen les propietats, la qualitat i l'estabilitat del producte final.² Cal tenir en compte que els materials i les tecnologies han anat canviant al llarg de la història³ i, per tant, sovint són diferents dels que fem servir actualment per a obtenir el mateix producte. Així doncs, un primer objectiu de la recerca és la identificació dels elements i substàncies emprats, així com la tecnologia utilitzada en l'obtenció dels materials/objectes. Aquesta informació és essencial, tant per a poder identificar les causes associades al seu deteriorament, com per a recuperar el coneixement científic i la tecnologia que hi ha darrere de l'objecte, el que anomenem *recuperar les tecnologies perdudes*. En aquest sentit, la informació obtinguda és rellevant per a l'arqueologia i la història, atès que permet identificar els centres productors, tant a través de les semblances dels materials com de les tècniques usades en la seva producció, i estudiar la transferència tecnològica entre regions, cultures i pobles.

Un segon objectiu de la recerca és, per tant, identificar els problemes d'estabilitat dels materials i proposar millores per a la seva conservació. Degut a la reactivitat dels materials entre ells o bé amb l'entorn, aquests estan sotmesos a canvis al llarg del temps (envelliment) que poden donar lloc a la seva alteració (canvi d'aparença), degradació (pèrdua parcial) i desaparició. De fet, l'entorn on ha estat l'objecte, bé sigui enterrat, submergit, a l'aire lliure o sotmès a variacions en les condicions ambientals, és un dels elements més importants que determina el seu estat de conservació. Sovint, l'objecte arriba a un nou equilibri amb el medi, de manera

2. M. BELTRÁN, N. SCHIBILLE, F. BROCK, B. GRATUZE, O. VALLCORBA i T. PRADELL (2020), «Modernist enamels: Composition, microstructure and stability», *J. Eur. Ceram. Soc.*, 40 (4), p. 1753-1766, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.038; N. ORIOLS, N. SALVADÓ, T. PRADELL, N. JIMÉNEZ, M. COTTE, V. GONZALEZ i S. BUTÍ (2022), «Carbonation of *fresco* mural paintings with a dolomitic mortar», *Cem. Concr. Res.*, 157 (4), DOI: 10.1016/j.cemconres.2022.106828.

3. E. SALINAS, J. MOLERA i T. PRADELL (2019), «Glaze production at an early Islamic workshop in al-Andalus», *Archaeol. Anthropol. Sci.*, 11 (5), p. 2201-2213, DOI: 10.1007/s12520-018-0666-y; E. SALINAS, J. de JUAN, J. M. PIÑERO, M. T. CASAL, N. SCHIBILLE i T. PRADELL (2022), «From glass to glaze in al-Andalus: Local invention and technological transfer», *Eur. J. Archaeol.*, 25 (1), DOI: 10.1017/eea.2021.23; T. PRADELL i J. MOLERA (2020), «Ceramic technology. How to characterise ceramic glazes», *Archaeol. Anthropol. Sci.*, 12 (8), DOI: 10.1007/s12520-020-01136-9; J. MOLERA, J. COLL, A. LABRADOR i T. PRADELL (2013), «Manganese brown decorations in 10th to 18th century Spanish tin glazed ceramics», *App. Clay. Sci.*, 82, p. 86-90, DOI: 10.1016/j.clay.2013.05.018; J. MOLERA, A. CLIMENT-FONT, M. G. GARCIA, T. PRADELL, O. VALLCORBA i A. ZUCCHIATTI (2021), «Experimental study of historical processing of cobalt arsenide ore for colouring glazes (15-16th century Europe)», *J. Archaeol. Sci.: Rep.*, 36, DOI: 10.1016/j.jasrep.2021.102797.

que si el volem extreure per a situar-lo en un entorn teòricament millor, caldrà establir-lo.⁴ Determinar l'evolució dels materials abans i després de fer-ne la museïtzació és essencial per a entendre els canvis en la seva aparença i, alhora, contribuir a la millora de les estratègies de restauració i conservació.

Finalment, l'estètica dels objectes sovint està relacionada amb el descobriment d'un nou material o bé d'una nova tecnologia. Per tant, al darrere de la moda, l'estètica i la bellesa d'un objecte moltes vegades hi ha un avenç científic. L'últim objectiu de la recerca és identificar la *ciència de l'art*; determinar aquells avenços científics que han donat lloc a nous materials amb noves propietats i, consegüentment, a una nova estètica.

Tecnologia, conservació i ciència de l'art són, doncs, els tres objectius que han guiat la nostra recerca, i ens han permès explorar la relació entre els objectes, els processos tecnològics emprats en la seva obtenció i el seu estat de conservació, per tal d'aconseguir informació històrica i millorar les estratègies de conservació. Per a poder investigar en aquest àmbit, és imprescindible disposar del coneixement històric i d'una selecció adequada de materials, juntament amb un domini de les tècniques analítiques i la formació necessària en la ciència dels materials que permetin una interpretació correcta dels resultats. Per tant, com ja hem comentat, un dels trets distintius de la recerca en aquest àmbit és el seu caràcter transversal i multidisciplinari. Per a produir recerca de qualitat, d'utilitat i d'impacte, cal la col·laboració de científics de diferents àrees amb historiadors, arqueòlegs, conservadors i restauradors.

La recerca, en principi, inclou l'estudi de tota mena de materials, però això és inassolible per una sola persona; per aquesta raó, ja des d'un bon començament, em va caler limitar-ne l'abast. En aquest sentit, inicialment vaig centrar la meua recerca en l'estudi de materials ceràmics i vitris, incloent-hi tota mena de materials en el procés d'obtenció dels quals es desenvolupa, almenys parcialment, una fase vítria. Això comprèn la ceràmica, la ceràmica vidriada, la porcellana, el vidre i l'es-malt, però també pigments, pintura i capes decoratives. Aquesta recerca ha estat possible gràcies a la col·laboració de moltes persones, però en particular, i des del començament, a l'ajut indispensable de la doctora Judit Molera Marimón, geòloga, ceramista i, actualment, professora de la Universitat de Vic. Posteriorment, vaig intentar contribuir a l'excel·lent recerca de la doctora Nati Salvadó Cabré, química,

4. A. RODRIGUES, S. FEARN, T. PALOMAR i M. VILARIGUES (2018), «Early stages of surface alteration of soda-rich-silicate glasses in the museum environment», *Corros. Sci.*, 143, p. 362-375, DOI: 10.1016/j.corsci.2018.08.012; D. GIMENO, M. GARCIA-VALLÈS, J. L. FERNÁNDEZ-TURIEL, F. BAZZOCCHI, M. AULINAS, M. PUGES, C. TAROZZI, M. P. RICCARDI, E. BASSO, C. FORTINA, M. MENDERA i B. MESSIGA (2008), «From Siena to Barcelona: Deciphering colour recipes of Na-rich Mediterranean stained glass windows at the XIII-XIV century transition», *J. Cult. Her.*, 9 (suplement), p. e10-e15, DOI: 10.1016/j.culher.2008.08.001.

especialista en pintura i professora de la Universitat Politècnica de Catalunya. Aquestes dues col·laboracions van ser la llavor d'un petit grup de persones que hem treballat amb el mateix objectiu: l'estudi del nostre patrimoni cultural.

Per què materials ceràmics i vitris? Aquest tipus de materials combinen dos aspectes que m'atreuen especialment: tecnologia i bellesa. Són probablement els materials que apareixen més abundantment en les excavacions arqueològiques i, per tant, es poden rastrejar des de l'època neolítica fins a l'actualitat. A més, al llarg del temps, han anat incorporant les descobertes en materials i tecnologies, que, en definitiva, es reflecteixen directament en l'estètica dels objectes. Cada moment històric, cada generació, cada regió, cada cultura té la seva estètica, la seva marca, que es deixa veure en els objectes.

METODOLOGIA

La metodologia emprada és la que en enginyeria anomenem *enginyeria inversa*, és a dir, estudiar l'objecte obtenint informació sobre els seus constituents i el seu funcionament, per a poder arribar a produir un objecte amb les mateixes característiques. Aquesta no és la metodologia habitual en ciència de materials, en què primer es produeix el material i, posteriorment, s'analitza i se n'estudien les propietats. Per contra, i tal com es fa en enginyeria inversa, aquí primer cal identificar els materials, la composició, l'estructura i la forma en què estan arranats, per tal de determinar les tècniques utilitzades en la seva producció. Només quan disposem d'aquesta informació podem passar a replicar el procés d'obtenció. En aquest cas, l'obtenció de rèpliques en condicions controlades ens permet verificar el procés de producció seguit i, a més, ens ajuda a entendre com aquest procés ha determinat les seves propietats, així com alguns dels problemes de conservació que pot presentar l'objecte. També sovint, els materials obtinguts mitjançant la rèplica se sotmeten a processos d'envelliment i de corrosió (naturals o forçats), per tal d'entendre els mecanismes que hi ha implicats, així com fins a quin punt les tècniques emprades poden afectar-ne la conservació.

El primer pas és, doncs, procedir a l'estudi dels objectes: primer, macroscòpicament i, posteriorment, analitzant-ne els materials microscòpicament. Cal remarcar que, en l'àmbit dels objectes del patrimoni cultural, existeixen limitacions importants que redueixen el nombre de tècniques analítiques que podem usar. En moltes ocasions són objectes museïtzats, objectes artístics o bé únics, i per aquest motiu no és possible extreure'n una mostra per a analitzar. I, en el cas que se'n pugui extreure alguna mostra, aquesta ha de ser de dimensions molt petites, per la qual cosa cal assegurar-se que és representativa.

Hi ha dues tipologies de tècniques analítiques: les anomenades *no invasives* i les *no destructives*. Les primeres són les que es poden aplicar directament sobre la

superfície de l'objecte sense extreure'n cap mostra; les segones impliquen l'extracció de mostra, però en l'anàlisi aquesta no es veu alterada. Cal indicar que també existeixen tècniques *destructives*, és a dir, aquelles en què la mostra es dissol o s'evapora en el procés de preparació o d'anàlisi, i, per tant, no es pot recuperar. Aquestes tècniques s'utilitzen en aquells casos en què podem disposar de material en abundància, com per exemple en restes arqueològiques amb una gran quantitat de fragments que en si mateixos no tenen interès museogràfic.

Quan parlem de tècniques analítiques, ens referim a la detecció del resultat de la interacció de la llum/radiació amb l'objecte. Hi ha diversos tipus de llum que interaccionen de manera desigual amb els materials i que, per consegüent, ens aporten informació diferent. Podem fer servir llum ultraviolada, visible, infraroja, raigs X, un feix d'electrons, i cada una d'aquestes opcions dona lloc a una tècnica analítica. Aquestes tècniques s'anomenen *espectroscòpies* —d'ultraviolat i visible i d'infraroig proper (UV-vis-NIR), d'infraroig (IR), d'absorció de raigs X (XAS), de fluorescència de raigs X (XRF) i Raman—, *microscòpies* —òptica (OM), electrònica de rastreig (SEM) o d'electrons de transmissió (TEM)— i *difracció de raigs X* (XRD). Les espectroscòpies ens aporten informació sobre la naturalesa (composició química o molecular), mentre que les microscòpies i la XRD ho fan sobre l'estructura de la matèria. Per tant, normalment, per a obtenir informació complementària, cal emprar més d'una tècnica analítica. Aquestes tècniques han avançat de manera espectacular en les darreres dècades, i cada cop tenen més resolució espacial i necessiten menys quantitat de material. A més, en aquests moments, moltes d'aquestes tècniques estan a l'abast dels laboratoris dels museus i centres de restauració.

Com hem dit, sovint no és possible extreure una mostra de l'objecte i aleshores cal utilitzar tècniques analítiques no invasives. Per contra, si és possible, normalment hi ha restriccions en el nombre i les dimensions de les mostres que es poden extreure, i per aquesta raó cal prioritzar l'ús de tècniques microanalítiques no destructives. Aquestes tècniques es caracteritzen per no modificar la naturalesa ni la composició de les mostres, de manera que aquestes poden ser analitzades emprant diverses tècniques analítiques successivament. Les mostres extretes es conserven per tal d'estudiar-les en un futur, bé perquè es disposa d'una tècnica analítica nova o més precisa, bé perquè volem determinar alguna dada específica que no es va establir en les anàlisis prèvies.

Tot i que seria desitjable fer servir sempre tècniques analítiques no invasives, aquestes tenen moltes limitacions, tant pel que fa a la qualitat de l'anàlisi com al detall del que volem analitzar. Per exemple, sovint, la superfície de la mostra apareix alterada o existeixen diverses capes superposades (estratigrafia) i, per tant, les anàlisis fetes directament a la superfície de l'objecte no ens aporten la informació desitjada. Malgrat tot, hi ha un conjunt de tècniques no invasives que ens perme-

ten una inspecció de l'objecte. Aquestes tècniques són utilitzades principalment en els museus i centres de conservació i restauració, i entre elles podem destacar les fotografies amb llum ultraviolada o infraroja o amb raigs X. Cada una dona informació complementària de l'estat de conservació, de la presència d'intervencions antigues i de l'estructura interior de l'objecte, respectivament. D'altra banda, en les darreres dècades s'han desenvolupat equips portàtils de tècniques analítiques que aporten informació sobre la composició i naturalesa dels materials, entre les quals cal esmentar les espectroscòpies UV-vis, Raman i XRF. Aquests equips portàtils poden desplaçar-se on es troba l'objecte i analitzar diverses àrees de la seva superfície. La informació obtinguda és molt valuosa, però també té moltes limitacions. Per exemple, pot ser que només aconseguim informació de la capa més superficial o, en funció de la penetració de la radiació emprada, dades mitjanes de tota l'estratigrafia. A més, donades les limitacions geomètriques i la presència d'aire o de finestres en els sistemes de detecció (és a dir, una làmina de material que separa l'exterior de l'interior del detector), hi ha elements que no es poden determinar i les dades que obtenim sovint són qualitatives. Així mateix, cal remarcar que, per tal d'aconseguir dades de qualitat, les tècniques analítiques sovint tenen requeriments que les superfícies dels objectes no satisfan, bé per les seves dimensions, per la seva forma o bé perquè la informació no es troba a la mateixa superfície. La millora en les tècniques permet obtenir cada cop més informació i millor, però difícilment es poden evitar les limitacions físiques (geometria de l'objecte, estratigrafies i barreja de materials).

Tot això implica que, sovint, per aconseguir la informació requerida, cal extreure una mostra de la regió d'interès i preparar-la, és a dir, modificar-la per a poder analitzar-la. La preparació de la mostra depèn de la tècnica analítica que hàgim d'emprar. Per exemple, per a observar la mostra mitjançant microscòpia òptica o electrònica de rastreig, cal que la superfície de la mostra estigui polida. En altres casos, la mostra ha de ser prou prima perquè la radiació la travessi, i això pot ser molt limitant. Per exemple, l'espectroscòpia d'infraroig necessita mostres d'unes micres de gruix (un micròmetre — μm — és una mil·lèsima part d'un mil·límetre, i la mida habitual d'un àtom és unes deu mil vegades més petit). Moltes vegades, com hem indicat, ens cal estudiar les diverses capes des de la superfície cap a l'interior de l'objecte (estratigrafia). En aquests casos, s'ha de realitzar un tall perpendicular a les capes (l'anomenem *secció transversal*) per a tenir accés a la seqüència de capes. Així doncs, rarament podem analitzar la mostra sense fer-ne una preparació prèvia. Donat que les mostres presenten normalment estructura (estratigrafia), cal que les tècniques analítiques que fem a l'hora d'estudiar-les tinguin una resolució espacial suficient per a distingir-ne les diferents parts. Per això, hem de disposar de tècniques microanalítiques, és a dir, amb resolució micromètrica.

Per tant, la metodologia d'estudi està basada en quatre pilars principals:

- exploració de l'objecte amb tècniques analítiques no invasives, que ens permetin obtenir la informació necessària per a la correcta extracció de mostres;
- desenvolupament de mètodes de selecció, manipulació i preparació de mostres per a fer-ne l'anàlisi;
- anàlisi mitjançant tècniques microanalítiques complementàries no destructives;
- obtenció de rèpliques dels materials⁵ i dels processos d'envelliment⁶ i corrosió al laboratori.

Molts dels materials objecte d'estudi són heterogenis i/o estan formats per una superposició de capes submil·limètriques. Per exemple, les capes decoratives de vitralls i d'esmalts ceràmics normalment tenen gruixos d'entre quinze i trescents micròmetres, mentre que les capes de pintura solen ser més primes, per sota dels deu micròmetres. A més, normalment observem la presència d'una capa micromètrica o fins i tot submicromètrica, que és el resultat de l'alteració ambiental. Per tal d'examinar la microestructura (en el cas de capes decoratives nanomètriques; un nanòmetre és mil vegades més petit que un micròmetre) i analitzar els diferents compostos presents, cal obtenir seccions transversals polides (des de la superfície fins a l'interior) i primes (entre 2 i 200 µm de gruix), depenent de la tècnica analítica. La preparació de la mostra no és una tasca fàcil; alguns materials són fràgils, les interfícies entre capes poden provocar una descohesió i l'heterogeneïtat (composició, duresa, mida de partícules, etc.) dels compostos dificulta l'obtenció de seccions transversals primes.

El nostre grup de recerca va ser pioner en el desenvolupament de tècniques específiques per a la preparació de mostres d'alta complexitat, de les quals es disposa d'una quantitat molt limitada.⁷ Elaborar rèpliques dels materials i sotmetre'ls a processos d'alteració en condicions controlades ha estat també essencial tant per a la determinació de la tecnologia de producció i el seu impacte en les propietats del material com per a la correcta interpretació dels processos d'envelliment i corrosió.

5. N. ORIOLS, N. SALVADÓ, T. PRADELL, N. JIMÉNEZ, M. COTTE, V. GONZALEZ i S. BUTÍ (2022), «Carbonation of *fresco* mural paintings with a dolomitic mortar», *Cem. Concr. Res.*, 157 (4), DOI: 10.1016/j.cemconres.2022.106828.

6. V. BELTRAN, N. SALVADÓ, S. BUTÍ, G. CINQUE i T. PRADELL (2017), «Markers, reactions, and interactions during the aging of *Pinus* resin assessed by Raman xpectroscopy», *J. Nat. Prod.*, 80, DOI: 10.1021/acs.jnatprod.6b00692.

7. V. BELTRAN, N. SALVADÓ, S. BUTÍ, G. CINQUE, K. WEHBE i T. PRADELL (2015), «Optimal sample preparation for the analysis of micrometric heterogeneous samples», *Anal. Chem.*, 87 (13), p. 6500-6504, DOI: 10.1021/acs.analchem.5b01997.

Normalment, fem tècniques complementàries microscòpiques i microanalítiques, que proporcionen informació sobre la composició i distribució dels compostos. Utilitzem microscòpies OM i SEM amb un detector d'espectroscòpia de raigs X per dispersió d'energia (SEM-EDX) per a l'observació i anàlisi dels elements majoritaris, l'espectrometria de masses per plasma acoblat inductivament amb ablació amb làser (LA-ICP-MS) per als elements minoritaris i traces, la difracció de raigs X (XRD) i IR per a la determinació dels compostos inorgànics i orgànics i l'espectroscòpia UV-vis-NIR per a establir el color i els colorants. Ara bé, com hem comentat, cal resolució micromètrica per a concretar la distribució de compostos i productes de reacció en el material; per això el nostre grup va ser pioner a utilitzar la llum de sincrotró:⁸ el primer experiment fou l'any 2000, al laboratori de Daresbury, a Anglaterra, on vàrem analitzar mitjançant micro-XRD les capes pictòriques verdes dels retaules de Jaume Huguet, un dels pintors gòtics catalans més importants (1412-1492). A partir d'aquí, això ens ha permès usar tècniques com la micro-XRD i micro-IR per a la identificació de compostos, a més de micro-XRF i XAS per a la distribució dels elements químics i el seu estat d'oxidació.

Per tal d'il·lustrar els diferents aspectes de la investigació quan abordem l'anàlisi del patrimoni material, exposarem un parell d'estudis concrets d'entre els que hem treballat al llarg de la nostra trajectòria. Els hem escollit perquè reflecteixen els diversos objectius principals de la recerca: la conservació, la recuperació de les tecnologies perdudes i la ciència que hi ha darrere l'obra d'art.

El primer cas és l'estudi de la ceràmica decorada amb *reflex metàl·lic*. Com el seu nom indica, aquest tipus de decoracions pintades sobre ceràmica vidriada es caracteritzen per reflectir la llum com si es tractés d'una làmina de metall, i mostren l'aparença d'una làmina d'or, de plata o de coure. Malgrat semblar-ho, no són làmines de metall, sinó que estan constituïdes per partícules metàl·liques de plata i/o coure de mida nanomètrica (nanopartícules). Les peculiars propietats òptiques de les nanopartícules metàl·liques donen lloc a decoracions d'una bellesa extraordinària. La producció d'aquestes capes decoratives implica una complexitat tecnològica i un control dels paràmetres de producció que sorprenen, tenint en compte els coneixements científics del moment històric en què es fabriquen per primer cop. La decoració de reflex metàl·lic s'inicia al segle VIII de la nostra era al califat abbàssida (750-1258). Cal remarcar, però, que aquesta època justament correspon a un moment d'esplendor de la cultura islàmica, en què, a més a més, es

8. T. PRADELL, J. MOLERA, N. SALVADÓ i A. LABRADOR (2010), «Synchrotron radiation micro-XRD in the study of glaze technology», *Appl. Phys. A.*, 99 (2), p. 407-417, DOI: 10.1007/s00339-010-5639-7; T. PRADELL, G. MOLINA, J. MOLERA, J. PLA i A. LABRADOR (2013), «The use of micro-XRD for the study of glaze color decorations», *Appl. Phys. A.*, 111 (1), p. 121-127, DOI: 10.1007/s00339-012-7445-x.

produeix un gran avenç en totes les disciplines científiques: àlgebra, química, astronomia, medicina, òptica i, en particular, en l'àmbit de la ciència de materials. Aquesta tecnologia sorgida a la regió que correspondria a l'actual Iraq s'expandeix, primer, a Egipte, Síria, l'Iran i al-Àndalus i, posteriorment, fora dels territoris islàmics, a la Corona catalanoaragonesa i a Itàlia, i desemboca en la ceràmica de reflex metàl·lic produïda al regne de València (Manises), al segle XIV, i a Catalunya (Reus), al segle XV. Parlarem de la ciència que hi ha darrere de les decoracions de reflex metàl·lic, dels mecanismes fisicoquímics que integren el procés de producció i de la relació entre color i llum, i, en general, de l'aparença de les decoracions amb les propietats òptiques de les nanopartícules metàl·liques de plata i/o coure. Explicarem com és la tecnologia de producció i com canvia al llarg del temps, i ho relacionarem amb les diferents produccions històriques i la seva expansió.

El segon cas és l'estudi dels problemes de conservació dels esmalts en el vitrall modernista. Catalunya disposa d'un ric patrimoni en vitrall, des de l'època medieval fins a l'actualitat, en gran part conservat encara *in situ*. A causa de la fragilitat del vidre, al llarg de la història els vitralls han estat restaurats i els vidres sovint s'han substituït quan es trencaven. La preocupació per la identificació, recuperació i conservació d'aquest patrimoni va donar lloc al Corpus Vitrearum Medii Aevi (CVMA), un projecte internacional fundat l'any 1949 que actualment compta amb comitès en divuit països. Catalunya té el seu comitè, gestionat des de la Secció Històrico-Arqueològica de l'Institut d'Estudis Catalans. L'estudi que presentem correspon al vitrall modernista, en particular als esmalts aplicats sobre vitrall, i consisteix a identificar els materials emprats, així com la seva estabilitat, i a relacionar-los amb els problemes de conservació.

RECUPERACIÓ DE LES TECNOLOGIES PERDUDES: CIÈNCIA, TECNOLOGIA I HISTÒRIA DE LA CERÀMICA ANOMENADA DE REFLEX METÀL·LIC

El *reflex metàl·lic* o *lustre* és una decoració d'aspecte metàl·lic i iridescent aplicada sobre vidre o ceràmica vidriada, descoberta en el món islàmic al voltant del segle VIII. És una de les primeres tecnologies que van fer ús de les peculiars propietats òptiques de les nanoestructures i, en particular, de les nanopartícules metàl·liques. Les propietats òptiques (color, llum i iridescències) es regulen gràcies a un procés científicament avançat per l'època, emprat avui en dia en la nanotecnologia moderna. Des d'aleshores, s'han desenvolupat altres mètodes per a obtenir vidriats amb aspecte metàl·lic i iridescent. D'entre ells, però, el del reflex metàl·lic és encara, sens dubte, el que implica el màxim avenç tecnològic. Tanmateix, aquesta decoració no sempre té aparença metàl·lica; de fet, gairebé mai no la té quan s'utilitza per a decorar vidre. Veritablement, el que distingeix el reflex metàl·lic o lustre

d'altres vidres o vidriats amb nanopartícules metàl·liques és el mètode de producció, més que no pas l'aparença metàl·lica. Per aquesta raó, farem servir la paraula *llustre* per a indicar la tecnologia de producció i evitarem el terme *reflex metàl·lic*, que reservarem només per a les decoracions aplicades sobre ceràmica vidriada.

La figura 1 mostra una secció transversal polida d'una ceràmica vidriada amb decoració vermella de reflex metàl·lic, produïda a l'Iraq al segle IX. En aquest cas, podem veure que es tracta d'una capa de gruix micromètric situada a la part més superficial del vidriat i constituïda per nanopartícules metàl·liques (de 2 a 50 nm) de coure envoltades de vidriat. Tot i que avui sabem que el color i la lluisor metàl·-

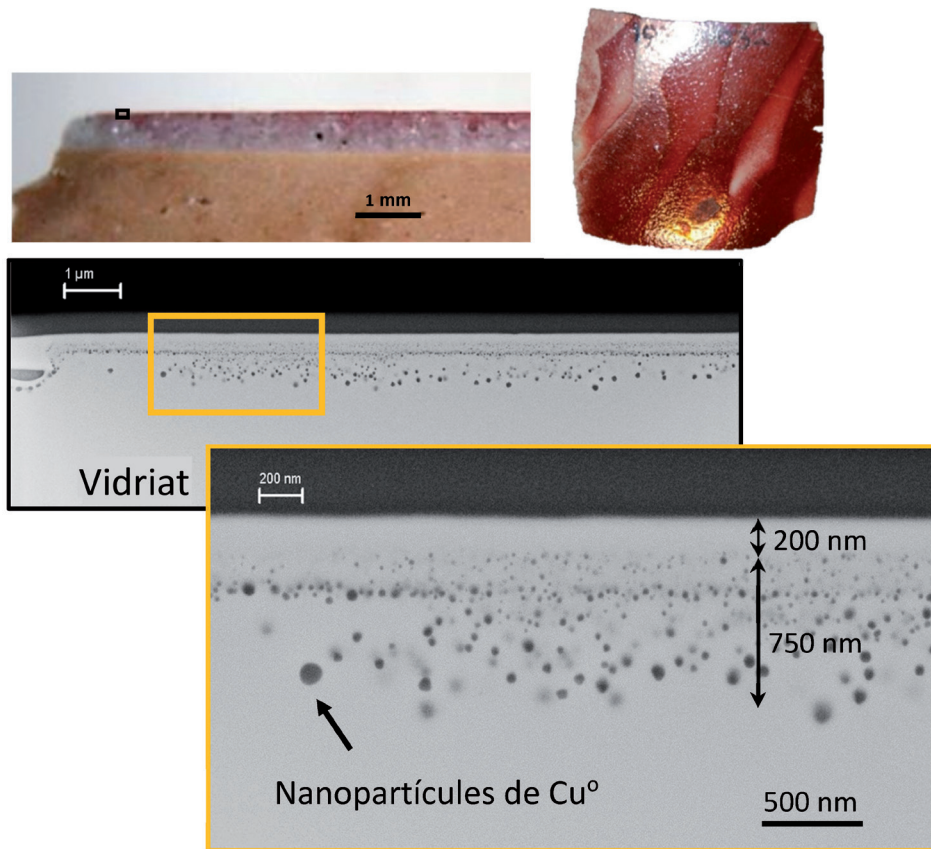


FIGURA 1. Llustre vermell de coure amb reflex metàl·lic (Iraq, s. IX). De dalt a baix, imatges obtingudes mitjançant microscòpia electrònica de rastreig (SEM) de la secció transversal polida de la capa de decoració.

FONT: Elaboració pròpia.

lica són una conseqüència de la mida nanomètrica de les partícules i de la seva concentració, respectivament, no és inversemblant pensar que els artesans medievals creguessin que es tractava d'un procés d'alquímia pel qual la plata i el coure es transformaven en or. De fet, com comentarem, al voltant d'aquesta tecnologia i, en particular, de molts dels ingredients emprats en la producció d'aquestes decoracions, es desenvolupa un ideari sobre el procés alquímic que havia de permetre la transmutació del plom en or.

Les decoracions obtingudes mitjançant la tècnica del llustre, tal com es pot veure en la figura 2, mostren una gran varietat de colors (verd, groc, vermell, marró i blanc) i, de vegades, una aparença metàl·lica (daurat, coure i argentat) i iridescent (blau i porpra). La diversitat de color i lluïssor està relacionada amb els canvis en els materials utilitzats en la seva producció, al llarg de més de mil anys d'història. Per tant, primer, comentarem una mica la història indicant les produccions de reflex metàl·lic més importants i, després, estudiarem la tecnologia de producció (la química) i les peculiars propietats òptiques (la física).

Una mica d'història

Les primeres decoracions pintades amb la tècnica del llustre estan datades entre el 772 i el 779 i es van fabricar a Egipte o a Síria sobre objectes de vidre.⁹ Posteriorment, es continuà produint vidre pintat amb la tècnica del llustre, tant al califat islàmic fatimita (Egipte, s. X-XII) com a Bizanci (s. X-XIII).¹⁰ A partir del segle XIII, la tecnologia es va transferir a Europa, on es va emprar per a tenyir de groc el vidre que s'utilitzava per a fer els vitralls, l'anomenat *groc de plata*. Com hem comentat, les decoracions pintades amb la tècnica del llustre sobre vidre rarament presenten lluïssor metàl·lica, tot i estar ben conservades.

Existeixen tres períodes¹¹ ben definits en la producció de vidre pintat amb la tècnica del llustre. El més antic està datat al segle VIII i les decoracions són policromes de color marró i ambre sobre vidre transparent. Posteriorment, als segles IX i X, són de color groc-taronja intens sobre vidre blau de cobalt i de color

9. R. H. BRILL (1970), «Chemical studies of Islamic luster glass», a R. BERGER (ed.), *Scientific methods in medieval archaeology*, Berkeley, University of California, coll. «UCLA Centre for Medieval and Renaissance Studies. Contributions», núm. IV, p. 351-377; S. CARBONI (2002), *Glass from Islamic lands: The al-Sabah Collection*, Nova York, Thames and Hudson.

10. L. PILOSI i D. WHITEHOUSE (2013), «Early Islamic and Byzantine silver stain», a C. ENDWISTLE i L. JAMES (ed.), *New light on old glass: Recent research on byzantine mosaics and glass*, The British Museum, coll. «Research Publication», núm. 179, cap. 29, p. 329-337.

11. C. J. LAMM (1941), *Oriental glass of medieval date found in Sweden and the early history of lustre-painting*, Estocolm, Wahlström & Widstrand, coll. «Vitterhets, Historie och Antikvitets Akademi»; S. CARBONI (2002), «The early period», a *Glass from Islamic lands: The al-Sabah Collection*, Nova York, Thames and Hudson, cap. 2, p. 50-137.



FIGURA 2. Decoracions obtingudes mitjançant la tècnica del llustre. A l'esquerra, colors. De dalt a baix: llustre policrom vermell i groc (Iraq, s. IX), verd (Iraq, s. X), groc (Egipte, s. XI), blanc (Síria, s. XIV) i marró (Egipte, s. XI). A la dreta, reflex metàl·lic i iridescències. De dalt a baix: reflex de coure, reflex daurat verdós, reflex daurat, reflex argentat, iridescència porpra i reflex daurat amb iridescència blava.

FONT: Fotografies de l'autora.

vermell robí sobre vidre verd oliva. Finalment, als segles X-XII, sota el califat fatimita (Egipte), les decoracions tenen una gran qualitat artística i combinen el color ambre i el marró verdós sobre vidre transparent.

Hi ha força consens a l'hora de datar l'inici de la producció de la ceràmica de reflex metàl·lic al segle IX, al califat abbàssida (Iraq).¹² Les decoracions policromes que combinaven els colors marró, verd i ambre sembla que són les més antigues, seguides de les bicromes (amb vermell i groc i amb marró i verd) per, finalment, donar lloc, al segle X, a les decoracions monocromes verdes. Les decoracions de color verd o groc mostren sovint una lluïssor daurada i les vermelles, una lluïssor com de coure metàl·lic (figura 2). Malgrat que la decoració amb la tècnica del llustre sobre vidre té lloc abans a Egipte, no hi ha evidència d'una producció de ceràmica de reflex metàl·lic a Egipte contemporània a la de l'Iraq fins que, cap a finals del segle X, amb la instauració del califat fatimita a Egipte (909-1171), la producció de reflex metàl·lic es trasllada a aquest país. En general, la complexitat de la tecnologia del llustre és tal que la còpia és poc probable, i s'assumeix que cal que hi hagi una transferència directa del coneixement de la tècnica per tal que es produeixi en una altra regió. Per tant, l'expansió de la tecnologia del llustre està associada a la migració dels ceramistes. A Egipte, les ceràmiques decorades amb reflex metàl·lic més antigues es daten al voltant de l'any 1000, són monocromes, de color verd-groc o marró i tenen lluïssor daurada. Diverses crisis, una gran fam a mitjans del segle X i, per acabar, la caiguda de la dinastia fatimita a finals del segle XII provoquen una sèrie d'onades de migració. La primera, cap a Síria,¹³ dona lloc a la producció de llustre anomenada *Tell-Minis*, similar a la fatimita (s. XI), i, posteriorment, a al-Raqqa¹⁴ (a l'últim quart del s. XII i primer terç del s. XIII). També cap a finals del segle XI apareix la primera producció de reflex metàl·lic a al-Àndalus, concretament a Sevilla, marró daurada (s. XI), que després originaria la d'Almeria, de color vermell metàl·lic (s. XII), i la de Màlaga (s. XIII i XIV).¹⁵ La segona onada de migració de ceramistes documentada s'esdevé, amb la caiguda del califat fatimita, cap a l'Iran, on dona lloc a la producció de Kashan (des de l'últim quart del s. XII fins a la primera meitat del s. XIV).¹⁶ Totes les ceràmiques de reflex metàl·lic dels segles XIII i XIV són de color marró daurat i combinen decoracions blaves de cobalt.

No és fins a la segona meitat del segle XIV que la tecnologia del llustre es trasllada fora de terres islàmiques i es comença a produir a terres valencianes —a Pa-

12. A. CAIGER-SMITH (1991), *Lustre pottery*, Nova York, New Amsterdam Books.

13. V. PORTER (1981), *Medieval Syrian pottery: Raqqa ware*, Oxford, Ashmolean Museum.

14. M. JENKINS-MADINA (2006), *Raqqa revisited: Ceramics of Ayyubid Syria*, Nova York, The Metropolitan Museum of Art.

15. M. ROSSER-OWEN (2010), *Islamic arts from Spain*, Londres, V&A.

16. O. WATSON (1985), *Persian lustre ware*, Londres, Faber and Faber.

terna i a Manises—, des d'on s'exporta a tot Europa. A Catalunya es du a terme a Reus, al segle xv. Al segle xvi es comença a produir a Itàlia —a Deruta i a Gubbio—,¹⁷ on combina el vermell robí metàl·lic amb el groc daurat. La producció de ceràmica de reflex metàl·lic continua a l'Iran (safàvida) i en diversos indrets de la península Ibèrica (València, Catalunya, Sevilla i Terol) als segles xvi i xvii.

A partir de la segona meitat del segle xix, la tècnica del llustre és redescoberta per diverses companyies (William de Morgan a Anglaterra, Vilmos Zsolnay a Hongria o Clément Massier a França), i ja al tombant del segle xx és reintroduïda per alguns artistes ceramistes (Allan Caiger-Smith, Margery Clinton, Said El Sadr, Jordi Serra Moragas, entre d'altres). Amb ells, les ceràmiques de reflex metàl·lic esdevenen obres d'art apreciades per la seva bellesa i singularitat.

La tecnologia de producció

La qüestió és: quins materials utilitzaven i quin procediment seguien per a realitzar aquestes decoracions? De fet, tenim informació directa de ceramistes¹⁸ que, fins fa uns anys, encara produïen aquest tipus de decoracions. També disposem d'informació de tractats històrics,¹⁹ o bé directament de descobertes arqueològiques.²⁰ El document més antic és el *Kitazb al-durra al-maknuzna* («El llibre de la perla amagada»), de Jabir Ibn Hayyan (Tus, Iran, 721? - Kufa, Iraq, c. 815), més conegut pel seu nom llatinitzat, *Geber*, considerat el pare de la química. Aquest document descriu fins a cent divuit receptes de *talawih* (vidres pintats o de colors). En les receptes que es refereixen específicament a la tècnica del llustre, indica que cal emprar «plata i coure cremats amb sofre». També hi ha altres receptes en què diu que s'hi afegeix cinabri (HgS, sulfur de mercuri), *vidriol* (denominació general per als sulfats de coure, ferro o plata), realgar (AsS), orpiment (As₂S₃, sulfur d'arsè-

17. G. PADELETTI i P. FERMO (2004), «Production of gold and ruby-red lustres in Gubbio (Umbria, Italy) during the Renaissance period», *Appl. Phys. A.*, 79 (2), p. 241-245, DOI: 10.1007/s00339-004-2513-5.

18. M. CLINTON (1991), *The complete potter: Lustres*, ed. a cura d'E. Cooper, Kenthurst, Nova Galles del Sud, Kangaroo Press.

19. A. Y. AL-HASSAN (2009), «An eighth-century Arabic treatise on the colouring of glass: Kitāb al-Durra al-Maknūna (The Book of the Hidden Pearl) of Jābir ibn Ḥayyān (c. 721 - c. 815)», *Arabic Sci. Phil.*, 19 (1), p. 121-156, DOI: 10.1017/S0957423909000605; J. W. ALLAN (1973), «Abū'l-Qāsim's Treatise on Ceramics», *Iran*, 11, p. 111-120, DOI: 10.2307/4300488; J. AINAUD DE LASARTE (1942), «Loza dorada y alfarería barcelonesa. Siglos XIV-XVI», *Anales y Boletín de los Museos de Arte de Barcelona*, 1 i 2, p. 89-104.

20. J. MOLERA, M. MESQUIDA, J. PÉREZ-ARANTEGUI, T. PRADELL i M. VENDRELL (2001), «Lustre recipes from a medieval workshop in Paterna», *Archaeometry*, 43 (4), DOI: 10.1111/1475-4754.00028; T. PRADELL, G. MOLINA, J. MOLERA i M. S. TITE (2016), «Composition of the lustre pigment used in the production of 13th century AD Raqqa lustreware from Syria», *Archaeometry*, 58 (6), p. 881-1046, DOI: 10.1111/arcm.12211.

nic) o sofre. Finalment, en alguns casos també descriu la *cerussa* de plom i/o estany, és a dir, cendres obtingudes d'oxidar una mescla de plom i d'estany fosa.

Els ingredients es barregen amb una mica de vinagre i suc de cítrics, i la mescla s'espesseix amb una petita quantitat de goma aràbiga. És interessant remarcar que el text europeu més antic amb una recepta per a la producció de ceràmica de reflex metàl·lic és el *Llibre de les fornades*, de Nicolau Reyner, datat entre 1514 i 1519 a Barcelona. La recepta inclou cinabri (sulfur de mercuri), una terra rica en òxids de ferro, sulfur de coure, sofre i plata. Aquesta recepta coincideix amb els materials trobats a l'excavació de tallers de Paterna i Manises. També hem localitzat restes de la pintura en algun fragment de ceràmica d'al-Raqqa (Síria, s. XIII), i s'hi ha pogut determinar la presència de sulfur d'arsènic i de ferro i d'òxids d'estany, compatible amb alguna de les receptes descrites.

En resum, la pintura està constituïda bàsicament per sals de coure i plata i un compost de sofre, que es molen finament i es barregen amb algun medi orgànic o amb argila per a donar-hi més plasticitat. La pintura s'aplica amb pinzell sobre la superfície del vidriat, que es cou al forn a temperatures relativament baixes, per tal d'evitar que el vidre s'estovi (però per sobre de la temperatura de transició vítria, per a afavorir la reactivitat). Després de la cocció, les restes de la pintura s'eliminen mecànicament o amb una mica d'aigua. A partir d'aquesta descripció, es dedueixen dos fets importants: d'una banda, que la decoració és el resultat de la reacció entre la pintura i la superfície del vidriat i, de l'altra, que aquesta pintura és eliminada completament de la superfície del vidriat.

Utilitzant les receptes i indicacions anteriors, varem reproduir el procés en condicions controlades al laboratori,²¹ per tal de desvetllar la ciència que hi ha darrere de la tecnologia del llustre. Aquesta reproducció ha permès determinar el paper dels diversos ingredients presents a les diferents receptes, de la composició del vidriat i de l'atmosfera de la cocció en les característiques finals del reflex metàl·lic (color, composició i lluïssor). Finalment, ha estat possible correlacionar els diversos paràmetres tecnològics (ingredients presents a les receptes, composició del vidriat i atmosfera de la cocció) amb les característiques de les diferents produccions històriques.

La figura 3 mostra com té lloc el procés. Sobre un vidre modern apliquem una pintura de coure que conté una suspensió de 30 % de HgS, un 10 % de CuO i un 60 % d'argila en aigua, segons la recepta del *Llibre de les fornades*, de Nicolau Reyner. Si es cou a 550 °C durant deu minuts en condicions oxidants, després de retirar el pigment de la superfície (de color vermell), el vidre apareix tenyit de

21. J. MOLERA, C. BAYÉS, P. ROURA, D. CRESPO i T. PRADELL (2007), «Key parameters in the production of medieval luster colors and shines», *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 (7), DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01563.x.

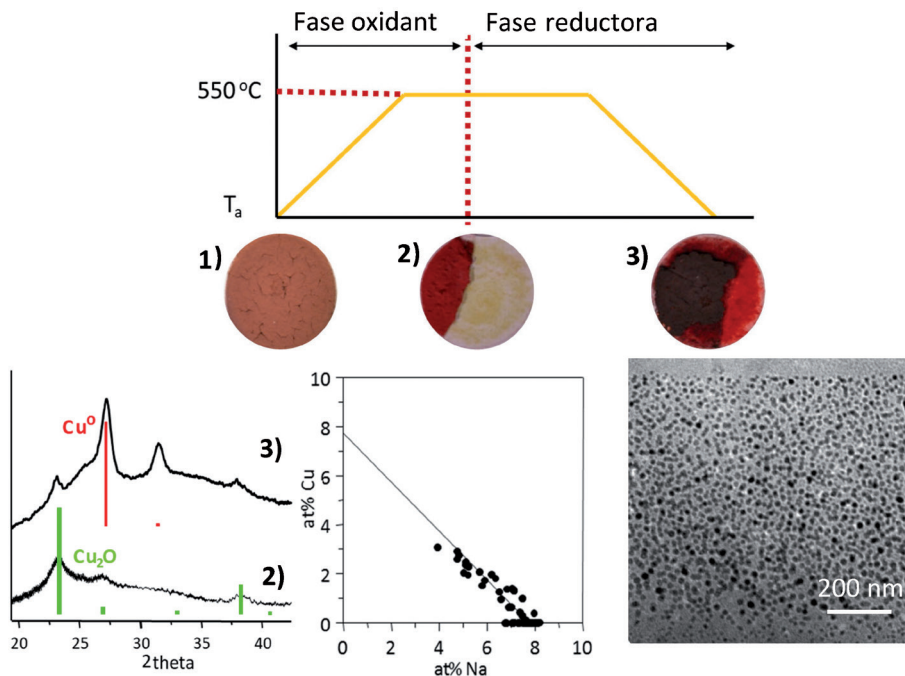


FIGURA 3. A dalt: protocol de cocció (velocitat d'escalfament de 10 °C/min, 20 minuts a 550 °C i refredament lliure). Al mig: 1) pigment de reflex metàl·lic de coure (10% de CuO, 30% de HgS, 60% d'argila) abans de la cocció, 2) després de 10 minuts de cocció a 550 °C en condicions oxidants i 3) després de 10 minuts de cocció en condicions oxidants i 5 minuts més de cocció en condicions reductores. En les mostres 2 i 3 es veu l'aspecte de la pintura (a la banda esquerra) i el vidre un cop retirada la pintura (a la banda dreta). A baix: a l'esquerra, patrons de micro-XRD de la superfície dels vidres 2 i 3 després de retirar la pintura de reflex metàl·lic; al mig, l'anàlisi de la superfície del vidre 3 mostra la substitució dels ions de sodi per coure; a la dreta, imatge obtinguda mitjançant microscòpia d'electrons de transmissió (TEM) de la capa de nanopartícules de coure formada en el vidre 3, d'unes 1,1 µm de gruix, amb partícules de coure metàl·lic d'uns 15 nm de diàmetre.
 FONT: Elaboració pròpia.

groc, degut a la precipitació de nanopartícules de cuprita (Cu_2O); si després de la cocció en condicions oxidants introduïm un gas reductor durant cinc minuts més, un cop retirat el pigment (de color negre), el vidre apareix tenyit de vermell a causa de la precipitació de nanopartícules de coure metàl·lic (Cu^0), d'uns 15 nm de diàmetre, formant una capa d'1,1 µm de gruix. L'anàlisi química de la superfície del vidre vermell mostra una correlació lineal inversa entre els àtoms de sodi i coure, cosa que demostra que cada ió de sodi del vidre ha estat substituït per un ió de coure. Aquest procés s'anomena *intercanvi iònic*, és a dir, els ions de coure

(Cu⁺) es difonen de la pintura cap al vidre, mentre que els de sodi (Na⁺) del vidre/vidriat es difonen cap a la pintura.²² Si en lloc de coure hi posem plata, a la pintura es produeix intercanvi iònic amb els ions de plata (Ag⁺). Val a dir que no tan sols els ions de sodi (Na⁺) del vidre, sinó també els de potassi (K⁺) del vidre, poden participar en l'intercanvi iònic.

Aquest procés implica la interdifusió d'ions entre el vidre i la pintura. Per tal que això sigui efectiu, cal que el vidre assoleixi l'anomenada *temperatura de transició vítria*, és a dir, la temperatura a partir de la qual el vidre es comporta com un líquid i que implica un augment dràstic dels coeficients de difusió dels ions dins el vidre. La temperatura de transició vítria depèn de la composició del vidre i de la velocitat d'escalfament, i oscil·la entre els 450 °C i els 650 °C per als vidres i vidriats més habituals. Per aquesta raó, la temperatura de cocció òptima està entre els 550 °C i els 600 °C. Pel que fa a la pintura, després del refredament, a més a més dels compostos esperables per la temperatura assolida, s'hi observa la presència de sulfat de sodi; el fet que hi hagi aquest compost demostra, d'una banda, la difusió dels ions de sodi del vidre cap a la pintura i, de l'altra, el paper del sofre en el procés.

Hi ha algunes diferències importants quant al color entre les decoracions de plata i les de coure: la plata dona un color verd-groc, mentre que el coure, com hem vist, dona un color vermell, i quan s'hi afegeixen ambdós, coure i plata, dona un color marró (figura 4). També s'observen diferències en el color en funció del gruix de la capa de pintura i de la intensitat de la reducció durant la cocció.

En general, els objectes de vidre i els vidres plans dels vitralls als quals ens referirem més endavant són alcalins. Els vidriats ceràmics poden ser alcalins, però força sovint també contenen plom (PbO), és a dir, que són mixtos alcalinoplúm·bics. Per aquesta raó, es van realitzar reproduccions sobre vidriats alcalins i sobre vidriats mixtos alcalinoplúm·bics (obtinguts afegint un 32 % de PbO al vidriat alcalí). El resultat va ser molt sorprenent: només vàrem obtenir lluïssor metàl·lica, és a dir, decoracions de reflex metàl·lic, en els vidriats mixtos.

Aquest resultat confirma que les decoracions sobre vidre rarament mostren lluïssor metàl·lica; contràriament, la lluïssor és molt habitual en la ceràmica vidriada. Així, podem observar que la presència de plom en el vidriat fa que la capa de nanopartícules metàl·liques sigui molt més concentrada i aparegui més a prop de la superfície (figura 5).²³ Això demostra que incorporar plom en el vidriat fonamentalment disminueix el coeficient de difusió dels ions, i per tant dificulta la

22. T. PRADELL, J. MOLERA, J. ROQUE, A. D. SMITH, D. CRESPO, E. PANTOS i M. VENDRELL (2005), «Ionic-exchange mechanism in the formation of medieval luster decorations», *J. Amer. Ceram. Soc.*, 88 (5), DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00223.x.

23. T. PRADELL, A. CLIMENT-FONT, J. MOLERA, A. ZUCCHIATTI, M. D. YNSA, P. ROURA i D. CRESPO (2007), «Metallic and nonmetallic shine in luster: An elastic ion backscattering study», *J. Appl. Phys.*, 101 (10), DOI: 10.1063/1.2734944.

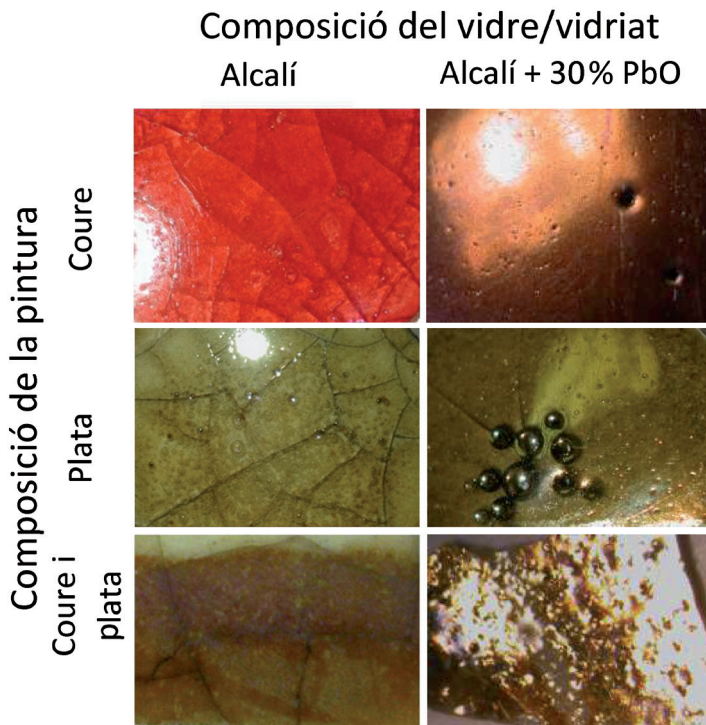


FIGURA 4. Colors i llüissor obtinguts en funció de la composició del vidre/vidriat i de la pintura.
 FONT: Elaboració pròpia a partir de fotografies de l'autora.

penetració dels ions de coure i/o plata a l'interior. De fet, hi ha referències que la introducció d'ions divalents grans, com ara el plom, en el vidre disminueix els coeficients de difusió. D'altra banda, dels resultats obtinguts podem deduir que l'augment en la concentració de les nanopartícules metàl·liques és responsable de la llüissor metàl·lica que mostren les decoracions.

Cal remarcar, però, que si la temperatura i l'atmosfera del forn no són les adients, no s'obté l'efecte metàl·lic, el qual sovint tampoc no s'observa en moltes ceràmiques que han estat trobades enterrades. Això, però, es relaciona amb la posició (prop de la superfície) i el gruix micromètric de la capa decorativa, que la fan molt més vulnerable a l'alteració.

Hem explicat que afegir plom al vidriat dona lloc a l'aparició del reflex metàl·lic, i seguidament cal preguntar-se sobre les implicacions històriques d'aquesta descoberta. Sabem que primer es va emprar la tècnica del llustre per a pintar vidre a Egipte (s. VIII), i que no és fins gairebé un segle més tard que s'utilitza per a decorar la ceràmica vidriada al califat abbàsida (Iraq, s. IX), coincidint amb un pe-

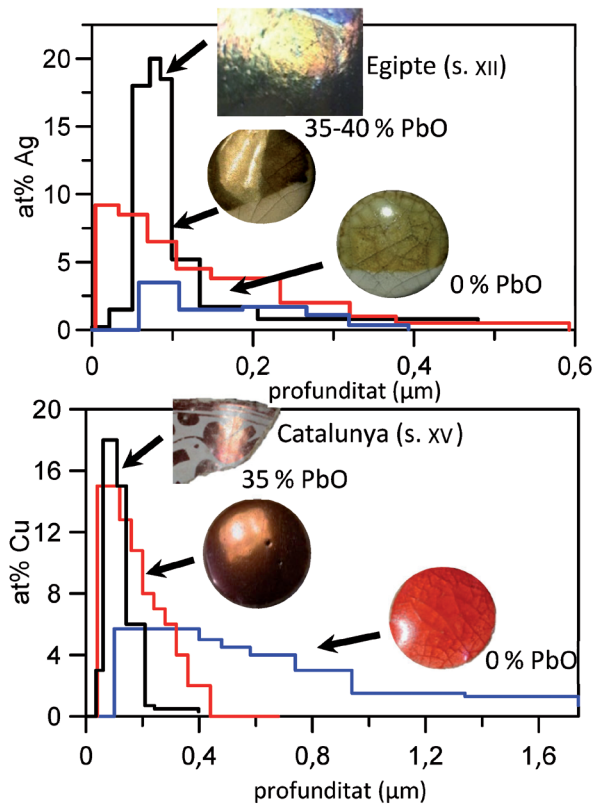


FIGURA 5. Concentració de plata (a dalt) i coure (a baix) en funció del gruix de les capes de decoració amb la tècnica del lustre. Podem observar que només mostren reflex metàl·lic les que tenen una concentració alta de partícules, i això està relacionat amb el contingut de plom dels vidriats.

FONT: Elaboració pròpia.

ríode de gran esplendor de la ciència i la tecnologia.²⁴ Al segle IX es produeixen decoracions policromes que combinen marró, ambre i verd o vermell i groc, i els vidriats són fonamentalment alcalins amb continguts de plom nuls o baixos (0-7% de PbO). Podem observar que les decoracions sobre vidre totalment alcalí no mostren reflex metàl·lic, i que només les que incorporen plom presenten sovint aquest reflex. Al segle X, les decoracions són monocromes verdes de plata, alhora que el contingut de plom dels vidriats augmenta fins al 15% en PbO. En aquest

24. T. PRADELL, J. MOLERA, A. D. SMITH i M. S. TITE (2008), «The invention of lustre: Iraq 9th and 10th centuries AD», *J. Archaeol. Sci.*, 35 (5), p. 1201-1215, DOI: 10.1016/j.jas.2007.08.016.

cas, sabem que el reflex metàl·lic és daurat i relativament fàcil d'aconseguir. La dificultat més gran a l'hora de realitzar una decoració policroma combinant pintures de llustre amb composicions que poden requerir diferents processos oxidants i reductors²⁵ i la facilitat amb què obtenien el reflex daurat utilitzant únicament la pintura amb plata poden ser les principals raons del canvi. Posteriorment, a finals del segle X o principis del segle XI, amb la instauració del califat fatimita a Egipte,²⁶ els ceramistes es desplacen a la ciutat de Fustat. Les decoracions de reflex metàl·lic continuen sent riques en plata, però incorporen una mica de coure, a la vegada que augmenta el contingut de plom dels vidriats entre el 25 i el 40 %. Amb aquests canvis, les decoracions són més grogues i mostren reflex metàl·lic daurat. A partir d'aquest moment, les decoracions amb la tècnica del llustre es continuen fent sempre sobre vidriats amb plom. En la figura 6 podem observar la fondària de la decoració en funció del contingut de plom del vidriat per a les produccions abbàsides (s. IX-X), fatimites (s. X-XII) i iranianes (finals s. XII - mitjans s. XIV).

Hi ha algunes excepcions al que acabem d'afirmar, entre les quals podem destacar les decoracions vermelles o marrons riques en coure d'al-Raqqa, a Síria

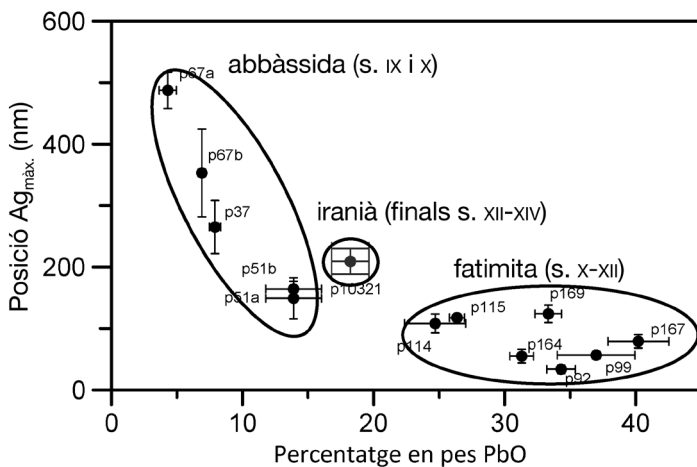


FIGURA 6. Posició de la capa de llustre de plata en funció del contingut de plom dels vidriats entre els segles IX i XIV.

FONT: Elaboració pròpia.

25. G. MOLINA, M. S. TITE, J. MOLERA, A. CLIMENT-FONT i T. PRADELL (2014), «Technology of production of polychrome lustre», *J. Europ. Ceram. Soc.*, 34 (10), p. 2563-2574, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.03.010.

26. T. PRADELL, J. MOLERA, A. D. SMITH i M. S. TITE (2008), «Early Islamic lustre from Egypt, Syria and Iran (10th to 13th century AD)», *J. Archaeol. Sci.*, 35 (9), p. 2649-2662, DOI: 10.1016/j.jas.2008.05.011.

(s. XIII), fetes sobre vidriat alcalí, que no mostren reflex metàl·lic. També hi ha algunes produccions riques en plata i coure sobre vidriat blau de cobalt, sovint alcalí, tant a Síria com a l'Iran (s. XIII-XIV), que poden presentar reflex daurat. En aquest cas, però, les capes són molt gruixudes (entre 5 µm i 15 µm) i la reducció ha estat tan intensa que s'ha format una capa contínua nanomètrica (uns 5 nm) de plata metàl·lica, que és la responsable del reflex metàl·lic daurat. Molts cops, però, si aquesta capa és més gruixuda, el reflex metàl·lic és argentat.²⁷

El color metàl·lic i el reflex

El color i la lluisor metàl·lica que mostren les capes de llustre estan relacionats, principalment, amb la mida nanomètrica de les partícules de coure i plata i amb la concentració d'aquestes partícules a la capa decorativa, però també amb la presència d'ions de coure —Cu(I) i Cu(II)— dissolts en el vidre, així com de partícules nanomètriques d'òxid de coure (I) —Cu₂O, cuprita.

Les partícules nanomètriques metàl·liques es caracteritzen per absorbir i dispersar la llum visible en un interval molt estret de longituds d'ona.²⁸ En aquesta longitud d'ona es produeix una ressonància amb la freqüència pròpia dels electrons de la partícula, anomenada *ressonància de plasmó de superfície* (SPR). En la figura 7, hem calculat l'absorció i la dispersió de la llum en el rang òptic²⁹ per a nanopartícules de plata i de coure de mides entre 5 nm i 70 nm.³⁰ Podem veure que tant l'absorció com la dispersió de la llum depenen de la mida de les nanopartícules: l'absorció domina per a partícules petites (< 30 nm per a la plata i < 80 nm per al coure) i la dispersió per a partícules grans. Això fa que els colors dels llustres de plata variïn de verd a groc i fins a vermell en augmentar la mida de les partícules de 10, 30 i 80 nm, respectivament. Per a les nanopartícules metàl·liques de coure, el color és sempre vermell, més clar o més fosc. D'altra banda, per a partícules de plata d'entre 30 i 50 nm i de coure d'entre 70 i 90 nm, l'augment de la dispersió de la llum farà que observem iridescències porpres i blaves.

La introducció d'ambdós ions, plata i coure, al vidre/vidriat té, però, un altre efecte. Donat que ambdós ions poden interactuar i que la plata és molt més fàcil

27. T. PRADELL, R. FERNANDES, G. MOLINA, A. D. SMITH, J. MOLERA, A. CLIMENT-FONT i M. S. TITE (2019), «Technology of production of Syrian lustre (11th to 13th century)», *J. Europ. Ceram. Soc.*, 38 (7), p. 2716-2727, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.046.

28. U. KREIBIG i M. VOLLMER (1995), *Optical properties of metal clusters*, Berlín, Springer, coll. «Springer Series in Materials Science», núm. 25.

29. H. C. van de HULST (1981), *Light scattering by small particles*, Nova York, Dover.

30. T. PRADELL, R. PAVLOV, P. C. GUTIÉRREZ, A. CLIMENT-FONT i J. MOLERA (2012), «Composition, nanostructure, and optical properties of silver and silver-copper lusters», *J. Apl. Phys.*, 112 (5), DOI: 10.1063/1.4749790.

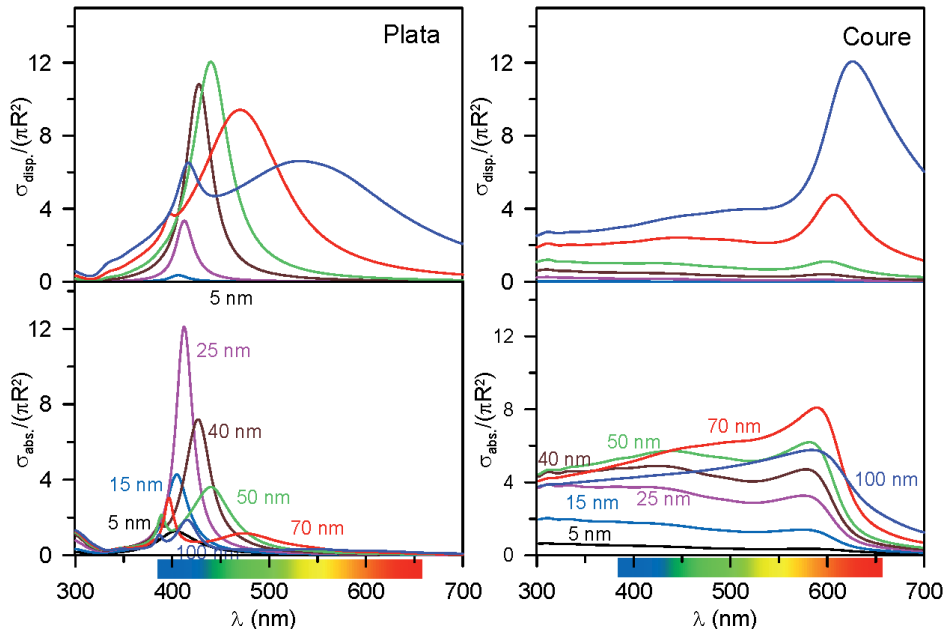


FIGURA 7. Càlcul teòric de la dispersió (a dalt) i de l'absorció (a baix) de la llum de nanopartícules metàl·liques de plata i coure de diferents mides.

FONT: Elaboració pròpia.

de reduir a l'estat metàl·lic que el coure, la presència dels ions de coure afavoreix la formació de partícules de plata més grans, la qual cosa en modifica el color de verd a groc. La figura 8 mostra els espectres d'absorció òptica d'una decoració verda i d'una de groga (que correspon al desplaçament cap a longituds d'ona més grans). La primera no conté coure, mentre que la segona en conté una mica.

Hi ha, però, un altre paràmetre que modifica el color, i és la presència d'ions de coure i/o plata, típicament Cu(I) i Cu(II), Ag(I) dissolts en el vidre/vidriat. Els ions de Ag(I) i Cu(I) no modifiquen el color de manera apreciable, ja que l'absorció de la llum coincideix amb la del vidre. Contràriament, els ions de Cu(II), amb una banda d'absorció de la llum ampla amb el màxim cap a 800 nm, absorbeixen les longituds d'ona de la llum vermella. Això, combinat amb l'absorció de les nanopartícules de plata de dimensions grans (d'uns 50 nm), fa que el color resultant sigui marró. Com podem veure en la figura 8, la mida de les partícules és prou gran per a mostrar iridescència blava.

Finalment, per tal d'entendre l'origen del reflex metàl·lic de les decoracions i per què les capes amb nanopartícules de plata donen lloc a la llusor daurada, cal tenir en compte que els càlculs de la figura 7 es basen en la interacció de les na-

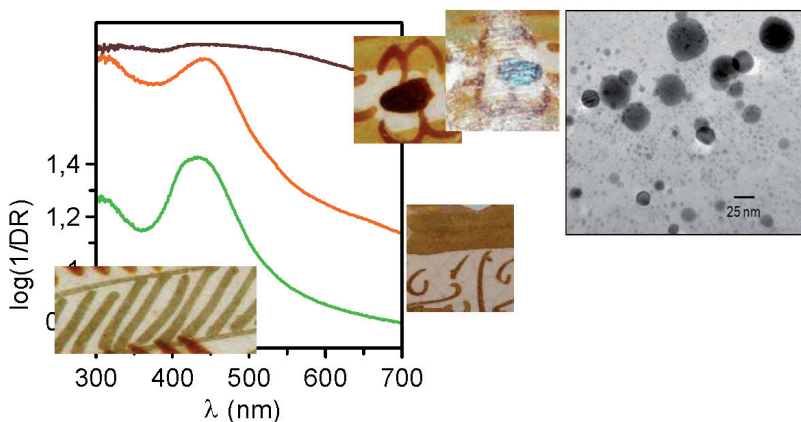


FIGURA 8. Espectres d'absorció òptics de decoracions de reflex metàl·lic amb nanopartícules de plata: verd (Iraq, s. IX) amb nanopartícules de plata d'uns 15 nm; groc/ambre (Egipte, s. XII) amb nanopartícules de plata de 30 nm i ions de Cu(I), i marró (Iraq, s. IX) amb nanopartícules de plata de mides de fins a 50 nm i ions de Cu(I) i Cu(II), i que mostra iridescència blava. A la dreta, imatge obtinguda mitjançant TEM de la zona marró amb llúissor blava.

FONT: Elaboració pròpia.

nanopartícules individuals amb la llum, però que en augmentar la concentració de les partícules a la capa decorativa, la interacció amb la llum no es pot atribuir únicament a les partícules individuals. Per aquesta raó, hem emprat un model de camp mitjà,³¹ anomenat *Torquato-Kreibig-Fresnel* (TKF), capaç de considerar les interaccions de tres partícules en un sistema de partícules d'una sola mida arranjades aleatòriament. El model és capaç d'oferir una descripció millor en el cas de nanopartícules petites més densament empaquetades, però no té en compte els efectes de retard i els termes multipolars que cal considerar en les nanopartícules grans. Per tant, utilitzant les equacions de Fresnel, és possible estimar l'absorció i la reflectància per a diferents fraccions de volum de nanopartícules, sempre que siguin de mida petita.

La figura 9 mostra la reflectància calculada amb aquest model per a diferents concentracions de partícules,³² considerant que el coure té una capacitat molt in-

31. P. C. GUTIERREZ, T. PRADELL, J. MOLERA, A. D. SMITH, A. CLIMENT-FONT i M. S. TITE (2010), «Color and golden shine of silver Islamic luster», *J. Amer. Ceram. Soc.*, 93 (8), DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.03741.x; I. FARBMAN, O. LEVI i S. EFRIMA (1992), «Optical response of concentrated colloids of coinage metals in the near-ultraviolet, visible, and infrared regions», *J. Chem. Phys.*, 96 (9), DOI: 10.1063/1.462888.

32. T. PRADELL (2016), «Lustre and nanostructures—ancient technologies revisited», a P. DILLMANN, L. BELLOT-GURLET i I. NENNER (ed.), *Nanoscience and cultural heritage*, París, Atlantis Press, p. 3-40, DOI: 10.2991/978-94-6239-198-7_1.

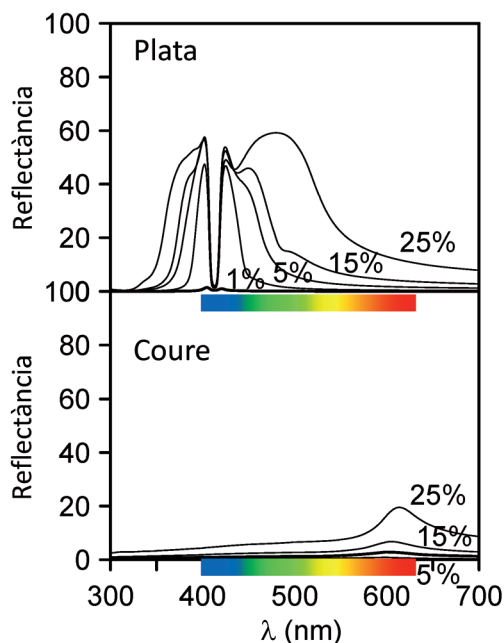


FIGURA 9. Càlcul teòric de la reflectància de la capa de nanopartícules metàl·liques de plata (a dalt) i coure (a baix) en funció de la concentració de partícules a la capa.
 FONT: Elaboració pròpia.

ferior a la plata de dispersar la llum. El càlcul correspon a partícules de plata de 20 nm i a partícules de coure de 50 nm, considerant un índex de refracció del vidre d'1,58, característic de vidres mixtos alcalinoplúmbics. En augmentar la concentració de nanopartícules a la capa decorativa, podem observar un augment important de la reflectància, acompanyat d'un eixamplament i un desplaçament cap al vermell. Per a concentracions per sota del 10 %, la llum reflectida és blava, mentre que per a una concentració d'entre el 15 i el 25 %, la llum reflectida és groga. Per a concentracions molt elevades de partícules de plata, la llum reflectida és blanca. Per contra, en augmentar la concentració de partícules de coure, simplement augmenta la reflectància en el vermell.

Redescobrimet d'una nanotecnologia

La tecnologia del llustre és probablement la primera que aprofita les propietats òptiques peculiars de les nanoestructures i, en particular, de les nanopartícules metàl·liques. Es tracta també d'un mètode de producció científicament avan-

çat, que permet controlar les propietats òptiques (color i lluïssor) de la decoració. Així doncs, entre les diverses tecnologies desenvolupades al llarg de la història capaces de generar nanoestructures i modificar les propietats físiques dels materials, la tecnologia del llustre és, sens dubte, la que implica l'avenç tecnològic més important. L'anàlisi de les decoracions, juntament amb la seva reproducció en condicions controlades al laboratori, ha revelat la ciència que hi ha al darrere, que dona lloc a la nanoestructura i com aquesta es relaciona amb el color i la lluïssor metàl·lica. Els resultats obtinguts ens han permès explicar els canvis i les diferències entre produccions al llarg del temps. Sent una tecnologia tan complexa, és molt poc probable que es desenvolupés a més d'un lloc i, per tant, la seva expansió està relacionada amb el moviment dels coneixedors de la tècnica. Per aquesta raó, el seu estudi dona informació valuosa als historiadors sobre les connexions comercials i les migracions relacionades amb crisis, guerres o invasions, i, a més, les peculiaritats de cada producció permeten identificar-les amb facilitat. Finalment, no podem oblidar que sorgeixen en un període de gran desenvolupament de les ciències i, en particular, de la química. Així doncs, darrere del seu descobriment hi ha el treball rigorós d'investigadors, i en el seu moment va representar un gran avenç del coneixement científic.

CONSERVACIÓ: ESTABILITAT DELS ESMALTS EN EL VITRALL MODERNISTA CATALÀ

Un vitrall està fet de petits trossos de vidre de colors que s'uneixen mitjançant tires de plom i es disposen formant dibuixos. Inicialment es va utilitzar per a cobrir finestres, principalment d'esglésies i edificis religiosos i oficials, però posteriorment es va fer servir per a decorar finestres de cases, lluernes, panells interiors i, fins i tot, per a produir objectes tridimensionals. Per tal d'aconseguir un efecte pictòric més reeixit, s'empraren esmalts transparents i translúcids (capa fina de vidre de color, cuita per a fixar-la sobre un substrat de vidre transparent), grisalles (pintura opaca fosca a base d'òxid de ferro que s'utilitza per a dibuixar línies de contorn i produir l'efecte de volums i d'ombres), carnacions (pintura rosada a base d'òxid de ferro, parcialment opaca, usada per a imitar la carn) i grocs de plata (nanopartícules metàl·liques de plata difoses a la superfície del vidre, obtingudes amb la tècnica del llustre).

Després d'un període de gran esplendor durant el gòtic, es dona una disminució i simplificació en la producció de vitralls a tot Europa, fins a la segona meitat del segle XIX. Tanmateix, en el període entre 1880 i 1920, hi ha una forta revalorització de les arts decoratives i de les belles arts a Europa i a Amèrica que genera un nou moviment, anomenat *Art Nouveau* a França, *Modern Style* al Regne Unit, *Jugendstil* a Alemanya, *Sezession* a Àustria, *Style Liberty* a Itàlia, *Tiffany Style* als Estats

Units i *Modernisme* a Catalunya.³³ Sota la seva inspiració, artistes en col·laboració amb vitrallers van treballar junts per recrear les tècniques del passat, i van dissenyar algunes de les obres d'art més belles de l'època. Entre 1885 i 1920, als tallers de vidre de Barcelona es van produir milers de finestres, lluernes i panells de portes, ascensors i paravents.³⁴ El nou estil combinava l'ús de vidres de colors o transparents de diferents textures amb vidre pintat i esmaltat. A causa de la gran demanda que tenien, nombrosos tallers de producció de vitralls s'establiren a la ciutat de Barcelona, i són responsables d'un ric patrimoni, en gran part conservat encara *in situ*.

Com que l'esmalt cuit és bàsicament un vidre de color que ha estat molt finament i fusionat amb la superfície d'un vidre base o substrat, els mecanismes associats a la corrosió del vidre també es produeixen en l'esmalt. La majoria dels esmalts presenten un cert deteriorament, però en particular els esmalts blaus i verds resulten especialment afectats.³⁵ Aquí presentaré un resum dels resultats de la investigació que ha donat lloc a la tesi doctoral de Martí Bertrán³⁶ sobre els esmalts utilitzats en els vitralls modernistes catalans i el seu estat de conservació. L'objectiu del treball va ser múltiple: identificar els materials emprats, determinar la tècnica usada en la seva aplicació, identificar-ne l'estat de conservació, descobrir per quines raons estaven mal conservats i, finalment, estudiar possibles millores per a la seva conservació.

En aquest estudi ha estat fonamental la possibilitat de col·laborar directament amb l'empresa de vitralls J. M. Bonet Vitralls SL, dedicada des de 1923 a la producció i restauració de vitralls. Vitralls Bonet va adquirir les matèries primeres originals de Rigalt, Granell i Cia.,³⁷ que va ser un dels tallers vitrallers més importants del seu temps. Com veurem, disposar de les matèries originals emprades a l'època ha estat clau en la recerca.

Rigalt, Granell i Cia. va ser fundada l'any 1890 per Antoni Rigalt i Blanch i Jeroni F. Granell i Manresa, i va produir algunes de les peces més importants de vi-

33. J. VILA-GRAU i F. RODÓN (1982), *Els vitrallers de la Barcelona modernista*, Barcelona, Edicions Polígrafa; N. GIL FARRÉ (2013), *El taller de vitralls modernista Rigalt, Granell & Cia. (1890-1931)* (en línia), tesi doctoral, Barcelona, Universitat de Barcelona, p. 43, <<http://hdl.handle.net/10803/134966>>.

34. D. MACKAY (1984), «El Modernisme: identitat i modernitat», a *El vitrall modernista*, Barcelona, Departament de Cultura de la Generalitat de Catalunya, p. 11-16.

35. O. SCHALM, V. van der LINDEN, P. FREDERICKX, S. LUYTEN, G. van der SNICKT, J. CAEN, E. CORNELIS, D. van DYCK i M. SCHREINER (2009), «Enamels in stained glass windows: Preparation, chemical composition, microstructure and causes of deterioration», *Spectrochim. Acta B*, 64 (8), p. 812-820, DOI: 10.1016/j.sab.2009.06.005.

36. M. BELTRÁN (2021), *Analysis and degradation mechanisms of enamels, grisailles and silver stains on Modernist stained glass* (en línia), tesi doctoral, Barcelona, Universitat Politècnica de Catalunya, <<http://hdl.handle.net/2117/344363>>.

37. N. GIL FARRÉ (2013), *El taller de vitralls modernista Rigalt, Granell & Cia. (1890-1931)* (en línia), tesi doctoral, Barcelona, Universitat de Barcelona, <<http://hdl.handle.net/10803/134966>>.

tralls d'estil modernista, com les instal·lades al Palau de la Música Catalana, a la Casa Lleó i Morera, al Palau de Justícia i a la seu del districte de Sants-Montjuïc, tots ells situats a Barcelona. A finals del segle XIX, Antoni Rigalt va estar probablement a l'avantguarda de la renovació tècnica i estètica dels vitralls catalans i va ser gairebé l'únic que va escriure les seves reflexions sobre els materials, la conservació i els processos de producció d'aquestes peces. El taller també va instruir alguns dels mestres vidriers del moment, com Antoni Bordalba, que va fundar, l'any 1901, la Casa Bordalba, Buxeres i Codorniu. D'ell destaquen els vitralls ubicats al Cercle del Liceu i en algunes cases particulars de Barcelona, com ara la residència de la família de Francesc Burés i Borràs. El 1905, Buxeres i Codorniu se separen i estableixen a Badalona el taller que va produir, entre d'altres, alguns panells per a l'Exposició Internacional de Barcelona, l'any 1907.

És també rellevant el taller Amigó, que va ser un dels estudis de vitralls premodernistes i modernistes més importants de Barcelona. Eudald Ramon Nonat Amigó i Dou va crear l'estudi i va introduir moltes innovacions tècniques en les seves produccions. El taller va ser molt prolífic durant la segona meitat del segle XIX, i produí obres importants, entre les quals podem destacar els vitralls de les parròquies de Santa Maria del Mar, Santa Maria del Pi o la catedral de Barcelona. Aquest estudi ha estat sovint esmentat per la debilitat i la inestabilitat de les seves pintures (esmalts i grisalles).

Entre altres empreses que van treballar a Barcelona, cal destacar Maumejean, fundada l'any 1860 pel vitraller Jules Pierre Maumejean a Pau (França), però que aviat va tenir tallers arreu d'Europa. A Barcelona va obrir les portes l'any 1907. Els vitralls de Maumejean mostren una bona qualitat tècnica. Algunes de les seves obres més importants a Catalunya van ser els vitralls de la Caixa d'Estalvis de Sabadell (1909) i l'escala de la Casa Pérez Samanillo (1910). També cal destacar Ludwig Dietrich von Bearn, vitraller alsacià establert a Barcelona l'any 1900, que va fundar una dinastia de vidriers. La seva obra cabdal és un dels conjunts de vitralls modernistes més emblemàtics de Catalunya, *Les dames de Cerdanyola*, conservat al Museu d'Art de Cerdanyola.

La problemàtica

Gairebé tots els vitralls modernistes es conserven en el seu emplaçament original i mostren problemes de conservació. Els motius de l'alteració no són sempre clars i a vegades no és possible distingir entre les diferents raons que la poden provocar: processos de producció inadequats, condicions atmosfèriques especialment agressives o incompatibilitats entre els materials. De fet, atesa la importància de l'alteració que en general han sofert els esmalts en més de cent anys en el seu emplaçament original, l'anàlisi del que queda només en dona una informació

molt parcial i limitada. La praxi inadequada fonamentalment es refereix a la temperatura emprada en la cocció dels esmalts, que, si no és suficient, n'afecta l'adherència, i que està relacionada amb les propietats termodinàmiques tant del vidre base com dels esmalts.³⁸ La possible incompatibilitat entre els materials presents en l'esmalt no es pot ignorar, ja que sovint el vitraller en modificava la composició original, cosa que, fins i tot per a materials originalment estables, podria donar lloc a capes d'esmalt inestables. A més, els esmalts es troben sovint en parets exteriors, de manera que han estat exposats a l'acció corrosiva atmosfèrica i a la irradiació solar durant més de cent anys.³⁹ Cal indicar que F. S. Barff (1822-1886) ja va relacionar la poca estabilitat dels esmalts dels segles XVIII i XIX amb l'ús de borat de plom en la seva producció,⁴⁰ atribuint-la al fet que «la humitat provoca la dissolució del bòrax», i amb la precipitació de carbonat de plom, un compost blanc.⁴¹

Jordi Bonet ha classificat els problemes de conservació en cinc tipus: *a*) petits forats i superfície rugosa, *b*) esquerdes, *c*) aspecte pulverulent blanquinós, *d*) caiguda de fragments i *e*) manca d'adherència. Alguns s'associen clarament amb una temperatura de cocció massa baixa (manca d'adherència, esquerdes) o massa alta (petits forats i superfície rugosa), d'altres, amb la incompatibilitat entre el vidre base i l'esmalt (esquerdes) o directament amb problemes d'alteració ambiental (aspecte pulverulent blanquinós i caiguda de fragments). En tots els casos, la composició original de l'esmalt i del vidre base i la temperatura de cocció, juntament amb les condicions ambientals (humitat, irradiació solar, gasos contaminants...) del lloc on es troben, són paràmetres determinants per a la seva conservació.

La metodologia

Com hem indicat, en aquest estudi hem tingut la sort de col·laborar directament amb l'empresa de vitralls J. M. Bonet Vitralls SL. Vitralls Bonet va adquirir les matèries primeres originals del taller Rigalt, Granell i Cia. Els materials inclouen una col·lecció d'esmalts en pols, preparats per a ser usats, dels fabricants

38. F. BECHERINI, A. BERNARDI, A. DANEI, F. GEOTTI-BIANCHINI, C. NICOLA i M. VERITÀ (2008), «Thermal stress as a possible cause of paintwork loss in medieval stained glass windows», *Stud. Conserv.*, 53 (4), p. 238-251, DOI: 10.2307/27867047.

39. T. PALOMAR, M. SILVA, M. VILARIGUES, I. POMBO CARDOSO i D. GIOVANNACCI (2019), «Impact of solar radiation and environmental temperature on Art Nouveau glass windows», *Herit. Sci.*, 7, art. núm. 82, DOI: 10.1186/s40494-019-0325-3; L. F. DAY (1897), *Windows: a book about stained and painted glass*, Londres, B. T. Batsford, p. 85.

40. F. S. BARFF (1872), «Cantor lectures on silicates, silicides, glass and glass painting», *J. Soc. of Arts*, 20 (1029), p. 765-780.

41. A. MACHADO i M. VILARIGUES (2018), «Blue enamel pigment—Chemical and morphological characterization of its corrosion process», *Corros. Sci.*, 139, p. 235-242, DOI: 10.1016/j.corsci.2018.05.005.

més importants de l'època: Wenger, Lacroix i L'Hospied. Aquesta col·lecció històrica va obrir la possibilitat de reproduir els esmalts utilitzant els materials originals que s'empraven en un dels tallers més importants de l'època modernista a Barcelona. L'avantatge principal és que aquests materials han estat conservats en els seus envasos originals dins d'un armari i això fa que es trobin en un bon estat de conservació. Vàrem seleccionar una col·lecció d'esmalts en pols que inclogués tots els colors i, aprofitant l'experiència de J. M. Bonet Vitrells SL, vàrem obtenir una col·lecció d'esmalts iguals als emprats per Rigalt, Granell i Cia. Això ens permeté estudiar la composició i l'estructura dels esmalts originals. Per tant, el primer objectiu va ser determinar la naturalesa i compatibilitat dels diferents materials utilitzats en l'elaboració de vitralls.

El segon objectiu va ser establir l'estat de conservació, els mecanismes de degradació i l'efecte que la corrosió té sobre els esmalts, és a dir, l'abast de l'alteració i la naturalesa dels productes de corrosió. Per això, vàrem estudiar una col·lecció de fragments de vitralls d'època recollits per Vitrells Bonet en els més de cent anys que s'havia dedicat a efectuar treballs de restauració. Disposarem de fragments de vitralls esmaltats produïts pels estudis vitrallers més importants de l'època.

Tenint en compte que el mal estat de conservació d'alguns esmalts ha estat relacionat per alguns estudiosos amb la «creativitat» d'alguns vidriers, pel que fa a la tècnica pictòrica i/o als materials utilitzats, un tercer objectiu de l'estudi fou identificar diferències en materials i tècniques pictòriques i relacionar-los amb l'estat de conservació dels esmalts produïts pels diferents tallers actius en aquell moment.

El procediment seguit en l'estudi inclou l'obtenció de seccions transversals polides i primes, a partir de les quals es determina la composició química dels esmalts (SEM-EDX i LA-ICP-MS), els pigments i les fases resultants de l'alteració (micro-XRD) i els colorants (UV-vis-NIR).

Esmalts, grisalles, pigments i colorants

Tant els esmalts com la grisalla estan formats per pols de vidre, partícules de pigment i colorants (ions de metalls de transició dissolts en el vidre). Els esmalts són fonamentalment transparents, mentre que la grisalla és opaca i serveix per a dibuixar contorns, volums i ombres.

L'esmalt s'aplica en pols dissolta en aigua (o amb una mica d'aglutinant) sobre el vidre base transparent. Per aconseguir una bona adherència dels esmalts sobre el vidre base, cal escalfar-los per damunt de la *temperatura de transició vítria* (temperatura a la qual el vidre es comporta com un líquid altament viscos, cosa que millora l'adherència de l'esmalt) del vidre base. Alhora, s'ha d'evitar superar la *temperatura de deformació* del vidre base, a partir de la qual el vidre es deforma

si se li apliquen esforços mecànics, i no s'ha d'assolir mai la *temperatura d'estovament* del vidre base, a partir de la qual el vidre es deforma sota l'acció de la gravetat. El vidre que constitueix l'esmalt té una temperatura d'estovament més baixa que el vidre base i, per tant, s'estova durant la cocció de l'esmalt, la qual cosa dona lloc a una capa vítria contínua. Conseqüentment, el vidre dels esmalts hauria de tenir una temperatura d'estovament superior a la de transició vítria i inferior a la temperatura de deformació del vidre base. Per aquesta raó, el vidre amb el qual feien els esmalts era el que anomenem un *vidre de soldadura*, és a dir, un vidre que té una temperatura d'estovament baixa —en tot cas, més baixa que la del vidre base. Òbviament, això depèn de la composició del vidre base, que canvia al llarg del temps. Per exemple, els esmalts al segle XII contenen vidre de plom i potassi⁴² i al segle XVIII incorporen bor.⁴³ Els vidres emprats a finals del segle XIX són del tipus sodocàlcic (~15 % de Na₂O, 15 % de CaO i 70 % de SiO₂), que té una temperatura de transició vítria de ~575 °C, una temperatura de deformació de ~615 °C i una temperatura d'estovament de ~755 °C. En conseqüència, el vidre, o fase vítria, dels esmalts òptimament hauria de tenir una temperatura d'estovament entre els 575 °C i els 615 °C. Aquestes temperatures són de l'ordre de 100 °C inferiors a les necessàries per a coure un esmalt en els segles anteriors.⁴⁴

Composició dels esmalts de Rigalt, Granell i Cia.

Com hem comentat, els esmalts van ser comprats a diverses empreses del moment: Lacroix, Wengers i L'Hospied. Es varen seleccionar un total de disset esmalts, una grisalla i un fundent (vidre que fon a baixa temperatura) de la col·lecció. Malgrat haver-hi una certa variabilitat en la seva composició, els esmalts eren fonamentalment del mateix tipus. La fase vítria, un cop descomptada la contribució de les partícules de pigment i dels colorants, és la d'un borosilicat (5-20 % de B₂O₃, 10-25 % de SiO₂) de plom (60-70 % de PbO) i zinc (0-5 % de ZnO). Es tracta d'un vidre dens i transparent, amb una baixa temperatura d'estovament, ~580 °C, i un coeficient d'expansió tèrmica que coincideix amb el del vidre base, que conserva una resistència raonable a la corrosió per l'aigua. La temperatura d'estovament

42. N. ATTARD-MONTALTO i A. SHORTLAND (2015), «17th century blue enamel on window glass from the cathedral of Christ Church, Oxford: Investigating its deterioration mechanism», *J. Cult. Herit.*, 16 (3), p. 365-371, DOI: 10.1016/j.culher.2014.06.011.

43. A. MACHADO i M. VILARIGUES (2016), «Cobalt blue—reproduction and characterisation of blue enamel recipes from *The Handmaid to the Arts* by Robert Dossie», *Eur. J. Glass Sci. Technol. A*, 57 (4), p. 131-140, DOI: 10.13036/17533546.57.4.027.

44. T. PRADELL, G. MOLINA, S. MURCIA, R. IBAÑEZ, C. LIU, J. MOLERA i A. SHORTLAND (2016), «Materials, techniques, and conservation of historic stained glass “grisailles”», *Int. J. App. Glass Sci.*, 7 (1), p. 41-58, DOI: 10.1111/ijag.12125.

dels esmalts és, per tant, la correcta per tal d'adherir-los al vidre sòdic-càlcic emprat a finals del segle XIX (entre ~575 °C i ~615 °C).

La fase vítria de la grisalla és un vidre ric en plom (70 % de PbO, 30 % de SiO₂), sense bor ni zinc, barrejat amb partícules d'òxid de ferro i òxid de manganès. Les partícules d'òxid de ferro i de manganès són responsables de l'opacitat de la grisalla, encara que poden reaccionar parcialment amb el vidre de plom i donar lloc a partícules d'un silicat de plom amb ferro i manganès.

El fundent que es troba al taller és un vidre de borosilicat amb un contingut alt en plom (83 % de PbO, 9 % de B₂O₃, 8 % de SiO₂), caracteritzat per una temperatura d'estovament molt baixa, 477 °C. Així mateix, té una composició menys estable i és més susceptible a la corrosió per aigua. Aquesta temperatura d'estovament tan baixa garanteix la formació d'una capa contínua d'esmalt, fins i tot amb una cocció a temperatures per sota dels 500 °C. És possible, doncs, que aquest fundent fos afegit als esmalts i/o grisalles que no s'adherissin bé al vidre base (cal indicar que hi ha una certa variabilitat en la composició del vidre base a l'època). Si aquest és el cas, els esmalts obtinguts són menys estables i, per tant, més propensos al deteriorament, i la seva adherència al vidre base pot no ser correcta.

Tot i que el bor s'esmenta en la documentació històrica com a font d'instabilitat,⁴⁵ les anàlisis demostren que això es pot evitar si es tria correctament la composició de l'esmalt. Ara bé, per tal d'obtenir una capa d'esmalt ben adherida al vidre base, cal una bona praxi, composicions compatibles entre l'esmalt i el vidre base, i una temperatura de cocció adequada (prop dels 600 °C). Malgrat tot, l'efecte corrosiu combinat de la humitat i dels gasos atmosfèrics contaminants en pot reduir l'estabilitat.

Quant als pigments i colorants, en tenim una gran diversitat, característica d'una època amb moltes novetats en síntesis de nous materials. El porpra és l'anomenat *porpra de Cassius*, un coprecipitat de nanopartícules de l'aliatge de plata i or (Au⁰-Ag⁰) amb estany. Hi ha tres pigments vermells: dos amb pigments diferents, selenur sulfur de cadmi (Cd(S,Se)) i oxicromat de plom (PbO · Pb(CrO₄)), i un amb ions de manganès trivalent, Mn(III), dissolt en el vidre. Els esmalts grocs contenen crom hexavalent, Cr(VI), dissolt en el vidre o bé partícules d'antimonat de plom-estany, també anomenat *groc de Nàpols* (Pb₂(Sb,Sn)O₆). Hi ha tres esmalts verds: un primer tipus conté partícules d'aluminat de cobalt i crom ((Al,Cr)₂CoO₄), un segon tipus té ions de cobalt divalent i crom trivalent, Co(II) i Cr(III), dissolts en el vidre, i un tercer tipus conté ions de coure divalent, Cu(II), dissolts en el vidre. Finalment, els quatre esmalts blaus contenen cobalt divalent,

45. C. WHALL (1905), *Stained Glass work*, Nova York, D Appleton, p. 112 i 370; F. S. BARFF (1872), «Cantor lectures on silicates, silicides, glass and glass painting», *J. Soc. of Arts*, 20 (1029), p. 765-780; L. F. DAY (1897), *Windows: A book about stained and painted glass*, Londres, B. T. Batsford, p. 85.

ja sigui formant partícules d'un aluminat de cobalt (Al_2CoO_4) o dissolt en el vidre. Per tal d'augmentar l'opacitat dels esmalts, s'hi van afegir partícules d'òxid d'estany tetravalent (SnO_2).

Els esmalts verds i blaus tenien, però, unes propietats que els fan especials. Tant el cobalt, Co(II) , com el coure, Cu(II) , es caracteritzen per absorbir la llum en l'infraroig proper (NIR), és a dir, per a longituds d'ona superiors als 800 nm. I aquesta absorció és molt més acusada si els esmalts contenen partícules d'aluminat de cobalt i d'aluminat de cobalt i crom (figura 10). A més a més, les partícules d'aluminat de cobalt i aluminat de cobalt i crom es caracteritzen per tenir una densitat baixa i, consegüentment, tendeixen a surar en els esmalts i a acumular-se a la part superior, tal com observem en la figura 10. Aquesta acumulació provoca la formació d'una estructura en capes de composició heterogènia, amb una capa d'esmalt rica en plom i pobra en bor a la interfície amb el vidre base i una de pobra en plom i rica en bor a la zona més superficial de l'esmalt.

L'absorció de la llum en l'infraroig proper pot provocar l'escalfament dels vidres esmaltats en blau o verd. En particular, els esmalts que contenen partícules d'aluminat de cobalt o aluminat de cobalt i crom poden resultar afectats per aquest escalfament a causa del desajust entre els coeficients de dilatació de les partícules i de la fase vítria, així com entre l'esmalt i el vidre base. En conseqüència,

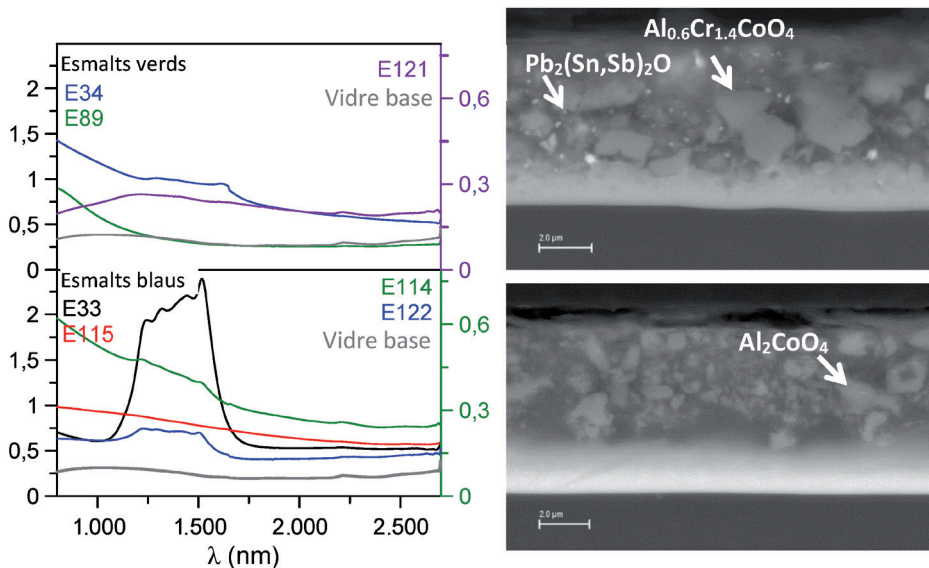


FIGURA 10. A l'esquerra, espectre d'absorció en l'infraroig proper i, a la dreta, imatges obtingudes mitjançant SEM de seccions transversals dels esmalts verds (a dalt) i blaus (a baix).

FONT: Elaboració pròpia.

les tensions tèrmiques degudes al desajust en els coeficients d'expansió tèrmica entre partícules de pigment, esmalt i vidre base provocaran la formació d'esquerdes i un deteriorament més gran dels esmalts. De fet, recentment,⁴⁶ mitjançant la termografia de llum infraroja, ha estat possible observar la importància d'aquest escalfament en els vidres esmaltats.

Corrosió en els esmalts modernistes

Els esmalts han estat exposats a les condicions mediambientals i, en conseqüència, tots apareixen alterats, amb molt poques excepcions. Els fragments analitzats inclouen exemples de tots els estudis de vitralls rellevants de l'època, així com de tots els colors. En molts casos, la capa d'esmalt és extremament prima (per sota dels 10 µm), la qual cosa en dificulta l'anàlisi. Per aquesta raó, en l'anàlisi mitjançant LA-ICP-MS directament des de la superfície s'incorpora una part del vidre base, tal com podem observar en la figura 11. En particular, els continguts de calci i sodi són més alts del que correspon degut a aquest fet. Els resultats més rellevants (anàlisi química, partícules de pigment, colorants i fases d'alteració d'alguns dels esmalts antics estudiats) es mostren en la taula 1.

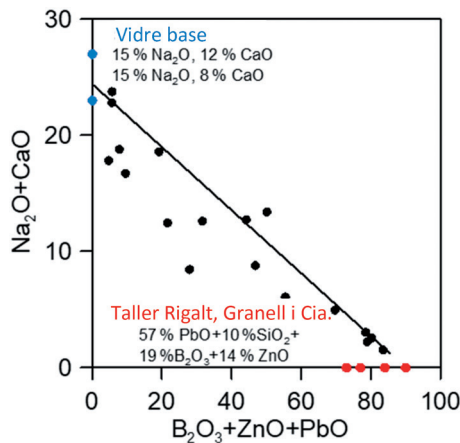


FIGURA 11. Anàlisi dels esmalts antics de la casa Rigalt, Granell i Cia. en què s'observa que inclouen una mica de vidre base.

FONT: Elaboració pròpia.

46. T. PALOMAR, F. AGUA i M. GÓMEZ-HERAS (2018), «Comparative assessment of stained-glass windows materials by infrared thermography», *Int. J. Appl. Glass Sci.*, 9 (4), DOI: 10.1111/ijag.12352; T. PALOMAR, M. SILVA, M. VILARIGUES, I. POMBO CARDOSO i D. GIOVANNACCI (2019), «Impact of solar radiation and environmental temperature on Art Nouveau glass windows», *Herit. Sci.*, 7, art. núm. 82, DOI: 10.1186/s40494-019-0325-3.

TAULA 1

Composició química (en percentatge en pes) dels esmalts determinada mitjançant LA-ICP-MS (el sofre no es mesura) i dels pigments i colorants determinats mitjançant micro-XRD i UV-vis-NIR

Estudi/Taller	Lloc	Color	B ₂ O ₃	SiO ₂	ZnO	PbO	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	CuO	SnO ₂	Ag	Au	Cl	Pigments	Colorants	Alteració						
Buxeres i Codorniu	Casa (Badalona) c. 1905	blau	5,2	28,3	8,1	42,2	4,9	0,1	3,6	0,1	1,2	1,8	0,4	1,9	1,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—					
		porpra	1,2	52,1	1,2	17,6	12,9	0,1	0,7	0,4	5,8	—	0,3	1,5	—	—	4,2	0,2	0,5	1,2	Ag-Au ^o	—	—	PbSO ₄ Pb(OH)Cl					
		verd	7,5	26,5	2,2	40,5	6,3	0,1	1,9	0,2	7,1	2,9	0,1	0,4	1,6	1,6	—	—	—	—	0,5	(Cr,Co,Zn)Al ₂ O ₄	Cu(II)	—	CaSO ₄ (H ₂ O) ₂				
Bordalba	Casa Cama i Escurra (Barcelona) 1902-1904	blau-verd	4,6	32,9	3,7	35,9	5,5	0,1	2,1	0,1	7,2	2,1	0,2	0,9	1,4	1,9	—	—	—	—	0,5	(Cr,Co,Zn)Al ₂ O ₄	—	—	—	CaSO ₄ (H ₂ O) ₂			
		porpra	3,5	41,6	0,2	27,9	6,8	0,2	0,7	0,3	5,8	—	0,9	3,4	—	—	6,0	0,1	0,7	1,3	Au-Ag ^o	—	—	—	PbSO ₄ SnCl ₂ ·2H ₂ O				
Amigó	Església de Sant Jaume (Calaf) 1903	vermell	0,4	63,9	0,5	6,9	11,4	3,4	1,1	0,5	7,4	—	0,6	3,4	0,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Fe ₂ O ₃	
		verd	0,6	50,4	0,2	27,1	4,4	1,8	2,3	0,4	4,0	1,4	0,7	4,4	1,2	—	—	—	—	—	—	0,1	(Cr,Co,Zn)Al ₂ O ₄	Cu(II)	—	—	PbSO ₄ CaSO ₄ (H ₂ O) ₂ Pb(OH)Cl		
		porpra	0,5	64,9	0,1	8,9	9,9	3,3	1,5	0,6	6,8	0,5	—	0,5	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Ag-Au ^o (Cr,Co,Zn)Al ₂ O ₄	
Maumejean	Estació del Nord 1910-1912	verd	15,7	15,8	1,9	61,3	1,4	—	0,8	0,1	0,8	0,2	—	0,1	—	1,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Cu(II) Cr(III)	
		groc	14,5	15,0	7,5	58,4	1,5	—	0,5	0,1	1,0	1,3	—	0,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Cr(VI)	
Rigalt, Granell i Cia.	Palau de Justícia 1911-1914 Seu del districte de Sants-Monjuïc 1915	porpra	0,1	65,8	0,1	5,4	11,0	0,2	0,5	0,3	12,8	—	0,2	0,3	—	—	—	1,8	0,1	0,2	0,5	Ag-Au ^o	—	—	—	—	—	PbSO ₄ CaSO ₄ (H ₂ O) ₂	
		blau	0,2	60,2	0,1	5,3	10,5	0,1	3,1	0,1	12,3	3,8	0,2	0,2	2,9	—	—	0,1	—	—	—	0,6	(Cr,Co)Al ₂ O ₄	—	—	—	—	Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂ CaCO ₃	
Bulbena	Fundació Ramon Pla i Armengol 1920	blau	17,4	11,0	4,7	61,4	1,0	—	2,5	0,2	0,5	—	—	0,1	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Na ₃ Pb ₂ (SO ₄) ₃ Cl K ₃ Pb(SO ₄) ₂
		verd	16,3	8,4	11,7	50,4	2,1	—	0,6	0,1	0,9	—	—	0,2	—	—	7,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Pb(OH)Cl PbCuCl ₂ (OH) ₂
		porpra	16,6	22,0	6,3	46,8	4,0	—	1,2	0,4	1,0	—	—	—	0,1	—	—	0,7	0,1	0,1	0,3	Ag-Au ^o	—	—	—	—	—	PbSO ₄	

FONT: Elaboració pròpia.

Donat que, de fet, no sabem si els altres tallers de vitralls utilitzaven els mateixos esmalts que la casa Rigalt, Granell i Cia., per tal d'assegurar-nos-en, primer vàrem comparar els esmalts antics d'aquest estudi amb les nostres rèpliques fetes a partir dels seus materials. En la figura 12 mostrem les seccions transversals d'un fragment amb esmalt porpra de la claraboia del Palau de Justícia de Barcelona i d'un altre amb esmalt blau de la seu del districte de Sants-Montjuïc. En la taula 1 i en la figura 12 podem veure que els pigments emprats en ambdós esmalts es corresponen perfectament amb els determinats en els esmalts replicats (figura 10) i que contenen nanopartícules metàl·liques d'or i de plata per al porpra i aluminats de cobalt per al blau. Així mateix, observem que els esmalts presenten uns continguts en plom i bor molt baixos (5 % de PbO ; 0,1-0,2 % de B_2O_3), fins i tot després de corregir la contribució del vidre base. Advertim la presència de carbonats i sulfats de plom i de calci, fases formades degut a la interacció dels esmalts amb el medi ambient, concretament amb els gasos contaminants (àcid sulfhídric, diòxid de carboni, de sofre i de nitrogen). La humitat ambiental i l'aigua de pluja incorporen els àcids ambientals (àcid carbònic, sulfúric i nítric), que en contacte amb l'esmalt provoquen la lixiviació tant del bor com del plom. El bor i els nitrats són solubles en aigua, mentre que els sulfats i carbonats són altament insolubles, per la qual cosa el bor desapareix, però els sulfats i carbonats de plom i calci, ambdós de color blanc, precipiten a la superfície, a les esquerdes i a les bombolles, tal com podem observar en la figura 12. L'aparència de l'esmalt és d'una pols blanquinosa si la quantitat de precipitats és prou elevada. La fase vítria de l'esmalt és porosa i enriquida en sílice (60-65 % de SiO_2), com un gel, i reté les partícules de pigment i els colorants. També és remarcable la presència de partícules associades amb la

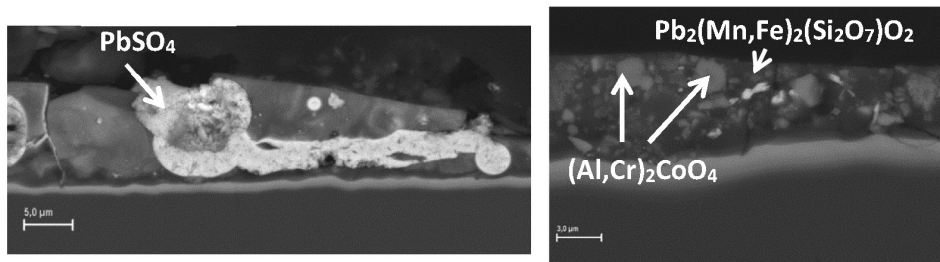


FIGURA 12. Imatges obtingudes mitjançant SEM d'una secció transversal polida dels esmalts porpra (a l'esquerra) i blau (a la dreta) de Rigalt, Granell i Cia. Podem observar la precipitació de sulfat de plom a les bombolles i esquerdes de l'esmalt porpra; tan sols la regió de l'esmalt en contacte amb el vidre base apareix amb l'esmalt intacte (zona més clara). En l'esmalt blau, a part de les partícules de pigment (aluminat de cobalt), es pot distingir la presència de precipitats (silicats de ferro i manganès) típics de la barreja de grisalla amb esmalt.

FONT: Imatges de l'autora.

grisalla (òxids i silicats de ferro i manganès) en l'esmalt blau. Això indica que, probablement, a sobre de l'esmalt es van aplicar veladures de grisalla, segurament com a part del dibuix o per a fer ombres. La barreja de grisalla amb l'esmalt, que té una composició diferent, pot donar lloc a una capa més inestable.

La taula 1 mostra que tots els estudis vitrallers analitzats molt possiblement feien servir esmalts de composicions similars als de Rigalt, Granell i Cia., ja que tant els colorants com els pigments determinats són els mateixos, i la pols de vidre barrejada conté bor, plom i zinc —encara que en continguts molt inferiors als originals—, igual que hem vist en els esmalts de la casa Rigalt, Granell i Cia. conservats *in situ*. Observem, però, una gran varietat de fases d'alteració, resultat de la reacció dels esmalts amb els gasos atmosfèrics. Les fases més habituals són els sulfats i carbonats de calci i plom, dels quals ja hem parlat. Tanmateix, detectem en alguns casos la presència de clorurs i fosfats, principalment de plom; aquestes fases són també altament insolubles (figura 13). La presència de clor i fòsfor es relaciona normalment amb les deposicions dels ocells. En el cas dels esmalts de l'església de Calaf del taller Amigó, cal afegir que el mobiliari de l'església va ser cremat durant la Guerra Civil, la qual cosa va provocar grans quantitats de cendres, que es van dipositar a la superfície dels vitralls. Les cendres contenen clor, fòsfor i sofre, de manera que podrien explicar la presència d'aquestes fases d'alteració. Així

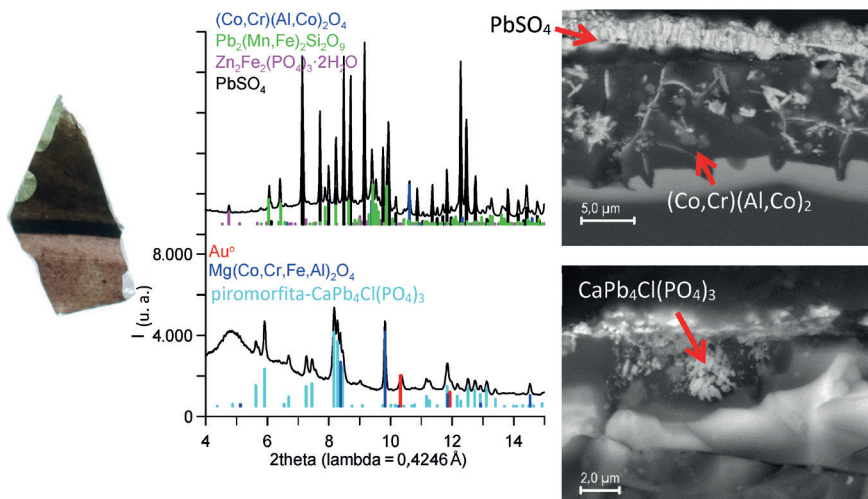


FIGURA 13. Esmalt verd i porpra de l'església de Calaf del taller Amigó. Al mig, patrons de micro-XRD i, a la dreta, imatges obtingudes mitjançant SEM de la secció transversal polida de l'esmalt verd (a dalt) i porpra (a baix). Podem observar la precipitació de sulfat de plom a la superfície i a les esquerdes, i de piromorfita (fosfat clorur de plom i calci) a l'esmalt porpra.

FONT: Elaboració pròpia.

doncs, tot sembla indicar que els episodis d'incendis, en especial durant la Guerra Civil, poden haver provocat la presència de cendres sobre qualsevol dels vitralls estudiats i, per tant, l'existència d'aquestes fases.

Els esmalts de l'Estació del Nord de la casa Maumejean, en canvi, no estan alterats. La seva composició química (15-20 % de SiO_2 , 15 % de B_2O_3 , 60-65 % de PbO , 2-5 % de ZnO) és similar a la dels esmalts del taller de Rigalt, Granell i Cia. Tant l'esmalt verd com el groc no contenen partícules de pigment, sinó tan sols colorants, Cu(II) i Cr(III) en l'esmalt groc i Cr(VI) en l'esmalt verd. La capa d'esmalt és gruixuda i totalment vítria. Cal recalcar, però, que aquests vitralls estaven situats a l'interior de l'Estació del Nord i no han estat sotmesos a la humitat ni als gasos contaminants com els vitralls situats en finestres exteriors. Aquesta clarament ha sigut la raó principal de la seva bona conservació.

Finalment, la composició química dels vitralls de la Fundació Ramon Pla i Armengol del taller Bulbena sembla indicar, també, que no han estat alterats (8-20 % de SiO_2 , 16 % de B_2O_3 , 45-60 % de PbO , 5-12 % de ZnO). En la taula 1 podem veure que l'esmalt blau conté partícules d'aluminat de cobalt; el porpra, nanopartícules metàl·liques d'or i de plata, i el verd, ions de Cu(II) dissolts. Malgrat tot, apareixen moltes fases d'alteració, principalment sulfats i clorurs de plom. En aquest cas, és interessant observar en la figura 14 que l'esmalt blau conté cristalls

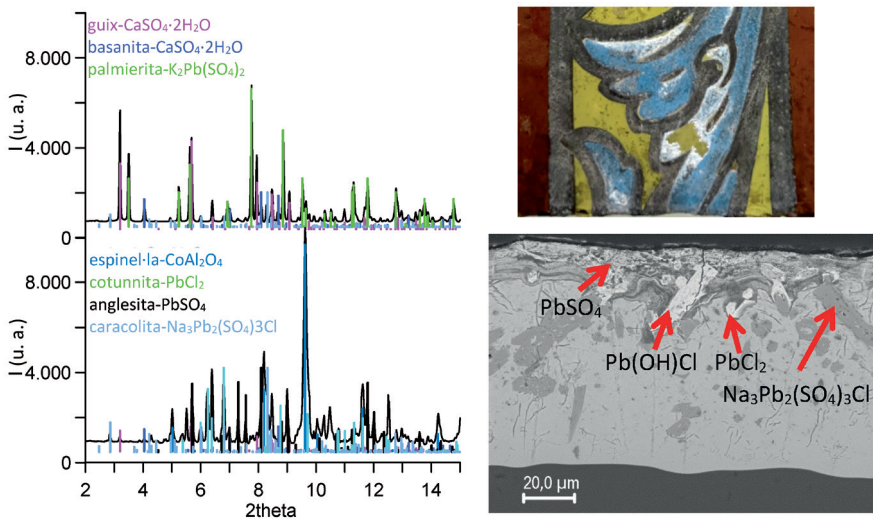


FIGURA 14. Esmalt blau de la Fundació Ramon Pla i Armengol de la casa Bulbena. A l'esquerra, patrons de micro-XRD i, a la dreta, imatge obtinguda mitjançant SEM de la secció transversal polida de l'esmalt blau. Podem observar la presència de grans cristalls de clorur i sulfat.

FONT: Elaboració pròpia.

de grans dimensions que originalment corresponien al pigment blau (aluminat de cobalt), però que apareixen totalment alterats, mentre que la fase vítria de l'esmalt es mostra ben conservada. També podem veure un dipòsit important de fases d'alteració a la superfície.

En aquest cas, i donat que els esmalts pertanyien a una porta d'entrada i, per tant, eren fàcilment accessibles, és possible que la presència de clor i sofre estigui associada a productes de neteja.

Mecanismes responsables de la corrosió dels esmalts

Amb aquest estudi, hem pogut identificar diversos factors responsables de l'alteració dels esmalts modernistes:

- L'acció combinada de la humitat i els gasos contaminants.
- La presència de Co(II) i Cu(II) en els esmalts blaus i verds i, molt especialment, de partícules d'aluminat de cobalt o de cobalt i crom.
- L'estratigrafia deguda a la presència de partícules de densitat molt més baixa que el vidre de l'esmalt (partícules d'aluminat de cobalt o de cobalt i crom en els esmalts blaus i suspensió de nanopartícules d'or i de plata en els esmalts porpres).
- La barreja dels esmalts amb grisalla o amb fundent.
- La presència de cendres, deposicions dels ocells i productes de neteja.

El mecanisme principal de l'alteració dels esmalts és la corrosió atmosfèrica; la humitat i l'aigua de pluja incorporen els gasos ambientals i contaminants que provoquen la lixiviació tant del bor com del plom. El bor i els nitrats són solubles en aigua, mentre que els sulfats i carbonats són altament insolubles, per la qual cosa el bor desapareix, però els sulfats i carbonats de plom i calci, ambdós de color blanc, precipiten a la superfície, a les esquerdes i a les bombolles de l'esmalt. L'esmalt s'empobreix en bor, plom i zinc i s'hi forma una fase porosa de sílice de tipus gel. La presència de clorurs i fosfats de plom i calci es deu al fet que hi ha clor i fòsfor, i pot tenir diversos orígens: cendres d'incendis o de xemeneies, deposicions dels ocells o bé productes de neteja.

La conseqüència principal d'aquest procés és el canvi en la composició química de l'esmalt: s'hi formen esquerdes, on precipiten carbonats i sulfats de plom i/o calci de color blanc, cosa que provoca una disminució de la saturació del color —particularment observable a la superfície exterior de l'esmalt— i una superfície amb aparença pulverulenta.

La presència de Co(II) i Cu(II) i, en particular, de partícules d'aluminats de cobalt que absorbeixen la llum infraroja provoca l'escalfament de l'esmalt. Les diferències en els coeficients de dilatació de les partícules d'aluminat de cobalt, de l'esmalt i del vidre base a la llarga originen la formació d'esquerdes. La precipita-

ció de fases d'alteració a les esquerdes causa un augment de la fragilitat, la fragmentació i, finalment, la caiguda de l'esmalt. Les variacions de temperatura en el cicle nit-dia i entre estacions afavoreixen aquest procés.

La presència de partícules de baixa densitat comparada amb l'esmalt (aluminat de cobalt i aluminat de cobalt i crom en els esmalts blaus i verds) o bé de suspensions col·loïdals (nanopartícules metàl·liques d'or i de plata en els esmalts porpres) dona lloc a una estratigrafia en què les partícules de pigment suren i formen una capa d'esmalt pobre en plom sobre una capa rica en plom, a la zona de contacte amb el vidre base. La pèrdua de plom afectarà molt més l'estabilitat d'aquests esmalts i n'afavorirà la caiguda.

Finalment, algunes pràctiques tals com afegir fundents als esmalts disminueixen la seva estabilitat davant l'acció de l'aigua. Igualment, incorporar grisalla als esmalts per a donar més opacitat o bé per a produir l'efecte d'ombra també en pot afectar l'estabilitat. Aquestes pràctiques, juntament amb un escalfament insuficient —bé perquè la temperatura no és prou alta, bé per un temps insuficient—, poden ser la causa de la baixa estabilitat dels esmalts i grisalles d'alguns dels estudis de l'època.

Per tal de millorar la conservació dels vitralls esmaltats, cal progressar en la protecció contra la humitat, els gasos atmosfèrics i la llum infraroja. Durant la restauració dels vitralls, normalment es té en compte la protecció contra la humitat i els gasos atmosfèrics, i també la protecció contra la llum ultraviolada —que se sap que pot afectar alguns colorants. Malauradament, la protecció contra la llum infraroja no forma part de les pràctiques recollides en les directrius internacionals per a la conservació i restauració de vitralls,⁴⁷ probablement perquè aquest és un problema secundari en els països del nord d'Europa, per als quals l'efecte de la radiació infraroja és menys important. Cal indicar que aquest sí que és un problema rellevant per als països amb clima mediterrani com el nostre, i per tant, un cop identificat, caldria incloure aquesta recomanació en les directrius esmentades. Aquest és un dels resultats més significatius del nostre estudi i ha canviat els procediments de conservació d'aquests esmalts al nostre país.

CONCLUSIÓ

El paper de les ciències analítiques en l'àmbit de l'arqueologia, la història i la conservació del patrimoni històric i artístic ha anat augmentant al llarg dels anys i avui dia és una realitat consolidada. D'una banda, ha donat lloc al desenvolupament de noves tecnologies: equipaments per a la prospecció arqueològica i tècni-

47. CORPUS VITREARUM (2004), *Guidelines for the conservation and restoration of stained glass* (en línia), Nuremberg, <<http://www.cvma.ac.uk/CVConservationGuidelines2004.pdf>>.

ques microanalítiques no destructives i no invasives per a l'estudi dels materials, així com nous materials i procediments per a la seva conservació. D'altra banda, ha propiciat la formació d'equips multidisciplinaris en el desenvolupament dels projectes de recerca. Finalment, ha obert noves possibilitats de formació de caràcter interdisciplinari (graus, màsters i doctorats).

La recerca en àmbits multidisciplinaris cada dia és més valorada. A la pràctica, però, és molt complexa i en particular en el cas que ens ocupa, barreja disciplines científiques i humanístiques. El científic multidisciplinari no existeix, atès que és impossible dominar amb profunditat suficient camps d'estudi tan diversos. El progrés en aquestes àrees es fonamenta en el treball d'equips integrats per persones amb formacions diverses que es complementen, com en el nostre cas. D'aquesta manera avança el coneixement i s'incrementa el paper de les ciències analítiques en l'estudi del patrimoni cultural, en benefici de la cultura del nostre país.

