

Departament de Prehistòria, Història Antiga i Arqueologia

Programa de Doctorat:

Ciències de l'Antiguitat (bienni 2003 – 2005)

**Caracterització Arqueomètrica de la
Ceràmica Vidrada Decorada de la Baixa
Edat Mitjana al Renaixement als Centres
Productors de la Península Ibèrica**

Javier Garcia Iñáñez

Tesi Doctoral dirigida per:

Dr. Jaume Buxeda i Garrigós

Professor agregat d'Arqueologia

3 Aspectes tecnològics de la ceràmica majòlica. Estat de la qüestió arqueomètrica

3.1 Origen de la ceràmica majòlica

Es coneix com a ceràmica majòlica a una vaixel·la amb la pasta argilosa de color clar, cremós o rosat, i coberta amb un esmalt blanc d'estany i plom que forma una capa opaca sobre la qual s'aplica una decoració cromàtica formada per òxids diluïts en aigua. Les primeres produccions van ésser realitzades a l'Orient Mitjà als segles IX i X dC., encara que l'embrió d'aquestes produccions a la Península Ibèrica el trobem a les primeres produccions islàmiques del Sud i Llevant Peninsular en els segles XI al XIII. És a partir dels segles XIII i XIV quan s'inicia pròpiament la producció de la vaixel·la que avui anomenem majòlica, essent els segles XVI i XVII, amb una forta influència renaixentista, quan la producció d'aquest tipus ceràmic arribi al seu màxim esplendor. Això queda palès gràcies a la gran difusió comercial i geogràfica que va tenir la ceràmica majòlica, tant a la Península Ibèrica com al continent americà, derivant-se posteriorment la primera producció de ceràmica autòctona emprant aquesta nova tècnica ceràmica (Olin i Blackman 1989).

3.2 Les pastes

Les pastes de les ceràmiques majòliques presenten, en general, una tonalitat cremosa, rosada o beix clar, essent aquest color força homogeni en el conjunt de les majòliques. El color de la pasta pot influenciar el color final del vidrat de la ceràmica, ja que si aquest no és suficientment gruix o opac, podent així transparentar-se el color de la pasta i produir un efecte antiestètic no buscat. Relacionat amb el color cremós de les pastes es troba el seu contingut en Ca i Fe, ja que la majoria de les majòliques són calcàries o altament calcàries, presentant uns continguts de Fe relativament baixos, al voltant del 5%. Tot i que Maniatis *et al.* (1981, 1983) van encetar una sèrie d'estudis encaminats a determinar el rol del Ca i Fe en les ceràmiques arqueològiques, han estat Molera (1997) i Molera *et al.* (Molera *et al.* 1997c, Molera *et al.* 1998a) els autors que han centrat la seva atenció en els colors de les pastes ceràmiques de les majòliques. Aquests autors, a partir de l'estudi de ceràmiques valencianes de Paterna, determinen que les pastes rosades o cremoses són degudes a una cocció oxidant continuada i llarga de pastes riques en calci amb un baix contingut de ferro. Una cocció de les peces en una atmosfera oxidant durant suficientment temps provoca la incorporació del Fe³⁺, procedent de les hematites, en els aluminosilcats càlcics (piroxens i melilites) que es desenvolupen durant la cocció com a conseqüència de la reacció de CaO amb les argiles a temperatures superiors a 700°C. Un altre factor important que ressalta Molera (1997)

en relació al color homogeni de les pastes és el lloc que ocupaven les peces en el forn durant la seva cocció i la mida d'aquestes. En aquest sentit, les majòliques eren cuites normalment amb dues coccions i en les zones més airejades del forn (quan es feien més d'una obra diferent alhora). A més, la petita mida de la ceràmica esmaltada afavoreix la circulació de gasos. D'aquesta manera, i segons Molera, el doble temps de cocció és la causa de què els carbonats s'hagin pogut descompondre i reaccionar amb l'entorn, no observant-se així canvis mineralògics ni de color tant marcats com en altres tipus de ceràmica d'una sola cuita.

Una de les preguntes més freqüents que intenten respondre els investigadors que treballen amb majòliques, a banda de com està feta, és d'on prové una producció ceràmica determinada. En aquest sentit, han estat nombrosos els treballs centrats en estudis de provenença de majòliques a partir de l'anàlisi de pastes, essent especialment importants en nombre els estudis sobre produccions italianes i de la Península Ibèrica. Un dels centres d'atenció dels investigadors, especialment americans, que treballen sobre majòliques és l'estudi de les produccions de majòlica que arriben al continent americà a partir de la conquesta europea i la posterior producció autòctona d'aquest tipus de ceràmica.

Cal comentar que la majoria dels estudis de provenença realitzats sobre majòliques s'han valgut d'una caracterització química prèvia, essent una minoria aquells investigadors que han emprat conjuntament tècniques petrogràfiques per estudiar aquestes pastes considerades com a fines. Potser un dels treballs més destacats sigui el realitzat per Alaimo *et al.* (2004a) sobre 114 majòliques sicilianes compreses en un arc cronològic des del segle XVI al XIX. En aquest estudi, els autors combinen l'anàlisi química per FRX amb l'estudi petrogràfic dels materials, les quals proporcionen suficients dades com per definir una producció napolitana fruit d'un comerç actiu entre aquesta ciutat del sud d'Itàlia i l'illa de Sicília. A nivell peninsular s'hauria de destacar el treball realitzat per Lapuente i Pérez-Arantegui (1999), en el qual s'estudien 100 ceràmiques islàmiques, no només amb vidrat estannífer de plom, i amb una cronologia del segle XI i XII. Aquestes són caracteritzades mineralògicament mitjançant tècniques petrogràfiques i DRX, així com químicament per espectrometria d'emissió atòmica per plasma acoblat inductivament (ICP-AES en les seves sigles angleses). A partir d'aquest estudi, els autors determinen que s'empraren diferents pastes segons el tipus de ceràmica, les quals presenten diferències significatives en els seus desgreixants i continguts en calci, així com diferents temperatures de cocció

estimades. Igualment, els autors detecten la utilització de sal a les argiles calcàries, especialment en aquells individus que presenten decoració, per tal d'obtenir un cos ceràmic més clar. Així mateix, el treball de Gerrard i Gutierrez (1988) també es valen de l'anàlisi de làmines primes, així com de la caracterització macroscòpica, de ceràmiques dels segles XIII al XVIII dels centres productors aragonesos de Muel, Villafeliche, Terol, Maria de Huerva i Saragossa, juntament amb ceràmiques classificades com de Màlaga, Paterna i Manises. A partir d'aquest estudi, els autors determinen diferenciacions en les inclusions trobades en les pastes dels diferents centres productors estudiats, fins i tot en aquells centres ubicats geogràficament propers com és el cas de Paterna i Manises. En un estudi anterior, Hughes i Vince (1986) es valen de l'estudi petrogràfic, conjuntament amb l'AAN, per tal de caracteritzar les produccions de reflex metàl·lic de Màlaga i València en general, així com algunes peces suposadament de Barcelona procedents de Fustat (Egipte), de Xeres, de l'Alhambra de Granada i peces de les excavacions de Londres identificades com a valencianes. Els autors, a través de l'estudi petrogràfic, determinen diferenciacions entre les pastes malaguenyes i valencianes, especialment a partir de les inclusions d'esquistes que es troben en les primeres pastes. A més, també diferencien químicament les produccions de Màlaga i València, així com també les de Barcelona i una anomenada de Sevilla. Pel que respecta a les produccions valencianes, Hughes i Vince les diferencien en Paterna o Manises, seguint les investigacions de Jorret *et al.* (1985), a partir dels seus continguts en Ca i Cs, més baix i més alt respectivament a les ceràmiques de Paterna.

Tal i com s'ha comentat prèviament, la majoria d'estudis de provenença de majòliques s'han centrat en la caracterització química mitjançant diverses tècniques. No obstant, diversos autors, tot i que no gaire nombrosos, han explorat la provenença de les ceràmiques mitjançant altres tècniques analítiques. Aquest és el cas, per exemple, de Vaz i Cruxent (1975), els quals utilitzaren la termoluminiscència (TL) induïda artificialment per irradiació amb raigs gamma per tal de determinar la provenença de majòliques trobades en diferents jaciments caribenys de països com Panamà, República Dominicana i Veneçuela. Per tal de realitzar aquesta caracterització, els autors van confeccionar igualment un banc de dades de majòliques d'origen conegut, procedents de diversos centres productors europeus i mexicans, tals com Terol, Albisola (Ligúria, Itàlia), Catalunya (sense especificar el centre productor), Castella (sense especificar el centre productor), Gouda (Holanda) i Puebla (Mèxic). Els autors, un cop comparades les corbes obtingudes per TL, les quals consideren característiques per a cada centre

productor, conclouen que la majoria dels individus desconeguts analitzats presenten una provinença panamenya i mexicana, conjuntament amb alguns de catalans i italians. Els individus identificats com a castellans o aragonesos són només un respectivament. D'aquesta manera, es pot suggerir una producció autòctona de majòlica a Panamà. Aquest treball va ésser reprès posteriorment per Vaz *et al.* (1997), afegint ceràmiques atribuïdes estilísticament a Catalunya i Sevilla. En aquest darrer treball, els autors consideren com a correctes l'assignació d'una provinença catalana a aquelles peces considerades com a tals, mentre que les sevillanes són considerades com ambigües en no obtenir un bon ajustament a partir del tractament estadístic de les dades. Un altre estudi sobre la provinença de majòliques de la mateixa àrea ha estat realitzat per LaBrecque *et al.* (1998) emprant la fluorescència de raigs X per excitació isotòpica. No obstant, el mètode emprat pels anteriors investigadors només proporciona intensitats adequades per a quatre elements (Pb, Rb, Sr i Zr). Degut a la possible contaminació per plom de les pastes ceràmiques, els autors només empraren el Rb, l'Sr i el Zr en els càlculs estadístics. Els resultats presentats pels autors, tal i com ells afirmen, són similars a aquells de TL comentats anteriorment. No obstant, s'ha d'aclarir que en aquest treball els autors van emprar el Rb, el qual és un element que, tal i com es veurà més endavant, pot veure's implicat en processos d'alteració i contaminació per analcima en ceràmiques calcàries. Els mateixos autors també han aprofundit, a través de la fluorescència de raigs X per excitació isotòpica, en el coneixement de les produccions mexicanes de majòlica de la ciutat de Puebla, un dels centres productors més importants de majòlica mexicana (LaBrecque *et al.* 2003). D'aquesta manera, aquests autors han explorat les diferències químiques existents entre les ceràmiques de Puebla i aquelles considerades com a colonials a partir de l'estudi estadístic per components principals emprant els elements Rb, Sr i Zr. Els resultats, segons aquests autors, conclouen que les majòliques de Puebla eren fabricades emprant diferents argiles segons les diferents tradicions ceramistes, tot i obviant les possibles contaminacions.

Un altre estudi interessant, tot i que no centrat específicament en la provinença, és el realitzat per Fabbri (1996), qui intenta avaluar el grau de puresa als cossos ceràmics de les majòliques a partir d'un model matemàtic, tot i utilitzant ceràmiques procedents dels centres productors italians de Castelli i Faenza, així com una mostra d'argila de Faenza. En aquest estudi Fabbri, utilitzant els elements Ba, Ni i Zn, considera els seus resultats com a realistes, els quals poden permetre realitzar comparacions relatives entre diferents centres productors.

3.3 Caracterització dels vidrats i les decoracions

La característica principal d'aquest tipus de vaixel·la resideix en la coberta blanca opaca i vidrada de la peça ceràmica. El fet d'aplicar aquest tipus de coberta a la superfície de la peça ofereix diversos avantatges, tals com una impermeabilització eficaç, ja que anul·la la porositat intrínseca de la ceràmica; a més té propietats estètiques, amagant les possibles irregularitats en l'acabament de la superfície de la ceràmica, i conferint-li així un aspecte característic, sobre la qual es pot aplicar una decoració basada en òxids metàl·lics.

3.3.1 Els vidrats

La coberta vidrada s'aplica en cru quan la peça ha estat ja cuita, la qual rep el nom de bescuitada, o bé quan la peça sense coure es troba en el punt de duresa del cuir. Tite *et al.* (1998), Molera *et al.* (1997b, 2001c, 2001e) i Molera (1997) han aprofundit en la caracterització del nombre de coccions emprades en les ceràmiques amb coberta vidrada, arribant a determinar gràcies a les cristallitzacions produïdes a les interfases entre el vidrat i el cos ceràmic si aquesta havia estat cuita amb el vidrat en una única coccio o, si bé, el vidrat havia estat aplicat sobre la peça prèviament bescuitada. D'altra banda, Kingery (1993) ha documentat i estudiat un procés tecnològic decoratiu anomenat "*coperta*" sobre majòliques italianes d'alta qualitat. La tècnica de la "*coperta*" consisteix bàsicament, segons Kingery, en aplicar els pigments que formen la decoració en la part superior del vidrat cru, amb la peça prèviament bescuitada. Posteriorment s'aplicaria una fina capa de vidrat de plom i sílice sense opacifitzants, la qual actuaria de capa protectora i atorgaria una brillantor i una protecció contra el lliscament dels pigments durant la coccio. D'aquesta manera, les decoracions realitzades amb la tècnica de la "*coperta*" mostrarien unes línies més precises i atractives. No obstant, actualment encara no es pot distingir si es necessita de dues o de tres coccions en el seu procediment. Segons Piccolpasso, la "*coperta*" seria aplicada tant per immersió de la peça com per pinzellat (Piccolpasso 1980). Aquest extrem ha estat estudiat per Kingery i Aronson (1990), els quals corroboren ambdues tècniques d'aplicació de la "*coperta*" en diferents tallers. Així, i segons aquests autors, al taller dels Pesaro s'aplicaria la fina "*coperta*" per pinzellat; mentre que a Urbino, aquesta seria aplicada per immersió, tal i com es pot suposar a partir de l'observació de bombolles en la capa de "*coperta*" molt més gruixuda que la dels Pesaro. Aquestes investigacions s'han fet ressò en diversos treballs de caracteritzacions de produccions de majòliques, tan a

Catalunya (Buxeda *et al.* 2001, Garcia Iñáñez *et al.* 2005a, Garcia Iñáñez *et al.* 2005b), com a d'altres produccions peninsulars (Molera *et al.* 1996, Mesquida *et al.* 2001, Molera *et al.* 2001a, Molera *et al.* 2001c) o italianes (Fabbri *et al.* 2000a, Fabbri *et al.* 2000b, Romani *et al.* 2000, Fabbri *et al.* 2002, Viti *et al.* 2003, Ricci *et al.* 2005). El procediment per aplicar aquest vernís cru a la superfície de la peça és normalment la immersió en una suspensió amb la preparació del vidrat, en el cas de les peces petites, i l'aspersió o pinzellat amb aquest mateix preparat per a aquelles peces més grans (Casas i Merino 1990, Tite *et al.* 1998). Tot i que possiblement la tècnica d'immersió seria la més emprada comunament, Fabbri *et al.* (2000a, 2000b) i Ruffini *et al.* (2005) han documentat, en ceràmiques italo-morisques i “berettines” de Faenza datades en el segle XV, un sistema d'aplicació del vidrat en dues etapes. La primera d'aquestes consistiria en l'aplicació del vidrat en la part interna de la peça, mentre que a la segona etapa s'aplicaria a la part externa d'aquesta, aconseguint així un estalvi de vidrat.

El principal component per la formació del vidrat és la sílice (SiO_2), la qual es presenta comunament en forma de quars a la gran majoria de platges i riberes de rius. La utilització d'aquest mineral suposa una sèrie d'avantatges, entre les que destaquen la seva abundància a la natura, la transparència del seu vidrat, així com la seva duresa i resistència. El principal problema que presenta la utilització de SiO_2 com a ingredient per formar un vidre és la seva elevada temperatura de fusió, entorn els 1450°C en la seva fase més refractària. D'aquesta manera, la utilització d'algun material que serveixi de flux o fonent era obligada degut a les limitacions tecnològiques antigues. Aquest fonent té la propietat de, barrejat amb l'element refractari, rebaixar la temperatura de fusió d'aquest, podent fer possible així la seva fusió a una temperatura inferior, convertint així la fabricació de vidrats en quelcom tecnològicament possible. L'element més recurrent emprat com a flux al Mediterrani Occidental des del segle V aC. és el plom, tot i que al Pròxim Orient també es fabricaven vidrats amb quars i fundents alcalins (Molera *et al.* 1997b). Cal comentar que els vidrats d'alt contingut de plom són transparents i molt brillants (Vendrell-Saz *et al.* 2000, Molera *et al.* 2001c). El mineral de plom que es pot utilitzar comunament per a la confecció de vidrats es troba abundantment a la nostra natura, tot i que dependrà de les característiques geològiques de la zona d'abastament la utilització d'un o altre mineral de plom. Aquests són el litargiri (PbO), el plom vermell (Pb_3O_4), el blanc de plom ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) o la galena (PbS). Els òxids metàl·lics poden obtenir-se fonent els metalls de plom en un petit forn, de terra o aprofitant una cambra de reduïdes dimensions a l'interior dels forns de

ceràmiques. Pel que fa a la galena, la qual és un mineral que té una presència destacada en la geologia d'Europa Occidental i especialment a la Península Ibèrica, pot ser utilitzada directament o només rostida per tal de formar òxids. El color blanc opac del vidrat d'una majòlica deu la seva existència, sobretot, a les propietats òptiques que comporta la presència de petits cristalls d' SnO_2 en el vidrat. Aquesta opacitat és deguda a la reflexió, refracció i dispersió de la llum en incidir sobre aquests cristalls d' SnO_2 dispersos a la matriu vítria. En aquest sentit, i segons els estudis de Molera *et al.* (2001c) i Vendrell *et al.* (2000), el grau d'opacitat dependrà del recorregut de la llum i del nombre de vegades que aquesta es reflecteixi a l'interior del vidrat, per tant, quan més alt sigui aquesta reflexió, més opac serà la coberta vidrada. La mida de la partícula és una data important, ja que aquesta ha de trobar-se entre 0.05 i 0.5 μm per tal que hi hagi dispersió de la llum. A més, ha d'existir certa diferència entre l'índex de refracció de les partícules opacifitzants i el vidre, obtenint-se una millor dispersió de la llum quan aquesta sigui més alta. Aquest efecte ho aconsegueix clarament l'òxid d' SnO_2 , que afegit sovint a la frita en quantitats entre 4 i 10%, cristal·litza en forma de petits cristalls de cassiterita amb mides entre 300 i 1100 nm, els quals presenten un índex de refracció (1.99-2.1) superior al vidrat de plom (1.7-1.9) (Molera *et al.* 2001c). Tot i que sobretot a partir del segle XIII i XIV els vidrats opacs de les majòliques eren aconseguits mitjançant la utilització de partícules opacifitzants, tals com cristalls d' SnO_2 , quars, feldspats i bombolles, en èpoques anteriors els ceramistes havien fet ús d'altres mitjans. En aquest sentit, la utilització d'engalbes blanques aplicades sobre la peça, a la qual se li aplicaria posteriorment un vidrat transparent, no serien casos aïllats. Aquest és el cas, per exemple, d'algunes ceràmiques califals valencianes estudiades per Coll *et al.* (1997), les quals presenten aquestes característiques.

Tot i que teòricament és possible emprar els minerals de plom directament en la suspensió del vidrat (suposadament després d'una molturació prèvia), el vidrat en cru de la coberta de les majòliques hauria estat prèviament preparat mitjançant una frita, tal i com ha estat documentat en diversos centres productors, com per exemple el cas de Terol, a on rebia el nom d'*alarca* (Vicente 2002). Conceptualment, la frita és una part de la recepta del vidrat, la qual consisteix en barrejar els ingredients necessaris d'aquest, normalment plom, sílice, estany i algun alcalí (sal o cendres, per exemple), per tal de fondre'ls i homogeneïtzar-los. Prèviament, el plom hauria estat normalment oxidat, sovint juntament amb l'estany. Posteriorment a la seva fosa, la massa vítria obtinguda és triturada per tal de poder ésser aplicada en suspensió amb aigua a la superfície de la

ceràmica. Segons Tite *et al.* (1998), sovint la frita resultant és triturada amb l'adició d'algun material que millori la seva suspensió, com seria el cas de la utilització d'argiles, de midó, de coles o d'altres materials orgànics.

La utilització de frites presenta diversos avantatges, tals com la homogeneïtzació i distribució uniforme dels cristalls d'SnO₂. Tot i que, per a aquesta finalitat, la frita no és tant important, ja que l'opacitat dels vidrats es veu sobretot afectada pel gruix i quantitat d'aquests, més que no pas per la seva distribució i homogeneïtat (Molera *et al.* 1997b). Igualment, les frites possibiliten un major control en la formació dels vidrats, ja que es calcinen la major part dels carbonats, sulfurs, etc. per tal que la seva descomposició no interfereixi en la maduració d'aquest, evitant així la formació excessiva de bombolles de gas i volatilitzacions que podrien afectar el vidrat.

El recurs tecnològic de la utilització de frites es troba comentat en tractats antics de ceràmiques com els d'Abu'l-Qasim (Allan 1973) o Piccolpasso (reedició 1980), a on el plom i l'estany són fosos juntament per tal de produir una barreja amb els seus òxids. Igualment, la utilització de frites ha estat documentada, tant arqueològicament com arqueomètricament, en diversos centres productors islàmics i mudèjars, com són els de San Nicolás (Múrcia) del segle XI, o els de Dènia i Paterna, ambdós del segle XIII. En aquests jaciments han estat trobats restes de frites enganxades a olles amb composició similar al vidrat de les ceràmiques i amb evidències d'haver-se abocat aquesta deixant regalims a les parets externes de les olles (Molera 1997, Molera *et al.* 1997b).

Durant la cocció d'una ceràmica vidrada els principals objectius són: primer, produir una coberta vidrada uniforme sobre la superfície ceràmica; i segon, fer madurar el vidrat de tal manera que les bombolles de gas formades a l'interior de la matriu vidrada degut a la descomposició dels constituents del vidre i de la ceràmica puguin ésser capaços d'escapar sense deixar cap mena de forat o bombolla, especialment a la superfície de la coberta vítria. D'aquesta manera, la viscositat del vidrat a la temperatura de cocció, normalment entre 750 i 1000°C per a aquest tipus de vidrat, deu ésser suficientment baixa com per permetre l'escapament de les bombolles i el rebliment d'aquest espai deixat a la matriu vidrada. D'altra banda, la viscositat ha d'ésser suficientment alta com per a que el vidrat no regalimi durant la seva fase líquida. En aquest sentit, s'ha calculat que el grau de viscositat òptim per a la formació d'un vidrat d'aquestes característiques es situa entorn a 10⁴ poise (Tite *et al.* 1998). Tal i com s'ha apuntat, la temperatura de maduració d'un vidrat de plom i sílice (aproximadament 40 i 70% respectivament) hauria de situar-se entre els 750 i els 1000°C, ja que a partir dels

1050°C el PbO comença a volatilitzar-se en grans quantitats, adquirint així el vidrat un color torrat (Molera *et al.* 2001c).

L'adequació del vidrat al cos ceràmic ve determinada per la contracció tèrmica del vidrat durant el seu refredament. En un cas òptim, la contracció del vidrat deuria d'ésser igual o una mica menor que la contracció tèrmica del cos ceràmic. Si la contracció d'aquest vidrat no adherit al cos ceràmic durant el refredament és més gran que la contracció de la ceràmica, el vidrat es trobarà sota una força de tensió que pot causar craquelat (trencaments superficials en forma de línies) a la superfície del vidrat. Pel contrari, si la contracció del vidrat durant el seu refredament és menor que la del cos ceràmic el problema no és tant greu, ja que els vidres són més forts en quant a compressió que no pas a la tensió. No obstant, si aquesta contracció del vidrat és massa gran, les forces de compressió poden provocar que la matriu vidrada es desenganxi del cos ceràmic. Per tant, la situació òptima per a la contracció d'un vidrat es troba entre el 5 i el 15% menys que la contracció del cos ceràmic (Lawrence i West 1982).

Els aspectes d'aparença visual, com seria la brillantor del vidrat, venen determinades per l'índex de refracció del vidrat; la transparència del vidrat dependrà de l'absència de fases cristal·lines o altres fases; i el color associat a aquest vidrat dependrà de l'addició d'ions de metalls colorants, els quals dependran de la composició del vidrat i de les condicions de la cocció (més o menys oxidants o reductores) (Molera *et al.* 1997c).

Un estudi molt interessant i innovador sobre la tecnologia dels vidrats és aquell encetat per Alaimo *et al.* (2004b) sobre les temperatures de cocció emprades en la maduració de les cobertes vidrades de ceràmiques vidrades i majòliques sicilianes amb una cronologia del segle X al XIX. Els autors, a partir de les composicions químiques dels vidrats obtingudes per MER de 55 ceràmiques vidrades datades del segle X al XIX, demostren que, al contrari del que succeïa en el període baixmedieval, durant el renaixement i posterior els vidrats presentaven una temperatura de cocció molt homogènia, derivada d'un precís coneixement i control de la tecnologia de cocció dels forns. D'aquesta manera, les ceràmiques medievals i protomajòliques presenten unes temperatures relatives calculades entre 700 i 950°C, mentre que la temperatura relativa calculada de les majòliques es troba entre 900 i 1050°C, tot exhibint una major homogeneïtat, tal i com ja s'ha comentat.

D'altra banda, Doménech Carbó *et al.* (2002) han estudiat les alteracions dels vidrats de plom en els majòliques a partir del comportament electroquímic del plom en

aquests. Així, aquests autors han determinat que els processos de degradació del vidrat de majòliques medievals és seguit per un descens significatiu en el contingut de plom, suggerint que els ions de plom Pb(II) prenen part en aquests mecanismes d'intercanvi iònic, mentre que els ions de plom Pb(IV) ho fan de manera molt reduïda.

3.3.2 *Les decoracions*

El blau és un dels colors més utilitzat en les decoracions de les ceràmiques majòliques durant el Renaixement i Barroc. Això ha provocat que la caracterització d'aquest pigment, normalment compostat per cobalt, hagi estat recurrent emprant diverses tècniques analítiques sobre ceràmiques de diversa procedència. Així, Borgia *et al.* (2002) l'identifiquen en majòliques italianes de Deruta i Gubio (Umbria) utilitzant MER i l'espectrofotometria. Sobre materials ceràmics dels mateixos centres productors, Viti *et al.* (2003) també han identificat el Co mitjançant MER i TEM. Soulier *et al.* (1996) es centraren, tot i emprant l'anàlisi per activació neutrònica de neutrons d'alta velocitat (FNAA), en la provenença dels pigments blaus de cobalt de vidrats francesos compresos en un gran arc cronològic, des de l'Edat del Bronze fins al segle XVIII. Aquest estudi ha revelat que s'empraren quatre pigments de cobalt diferents al llarg dels segles, tot suggerint dues zones d'extracció segons els texts antics i les dades geològiques, les mines de Schneeberg i Freiberg, ambdues a Alemanya. Gratuze *et al.* (1996) amplien la caracterització del cobalt mitjançant LA-ICP-MS en peces vidrades decorades datades del segle XIII al XVII i procedents del Château de Mehun-sur-Yèvre, Provença, Lió i el Museu del Louvre de Paris (França); de Brindisi, Savona i Monteluppo (Itàlia); de Màlaga, València i Barcelona (Espanya); de Tunísia; de Samarkanda (Uzbekistan); de Meskene (Síria); i de Fustat (Egipte). En aquest treball, els autors remarquen la possibilitat d'una difusió principal del cobalt a partir de grans mines europees, tals com les alemanyes de Freiberg i Schneeberg. En el mateix sentit, Zucchiatti *et al.* (2006) han comprovat que la major part del Co emprat pels artistes renaixentistes italians al segle XVI procedia de la regió alemanya de Erzgebirge, caracteritzat per les associacions de Ni-Co-As-Bi. A més, aquests autors corroboren que hi va haver un canvi tecnològic substancial a partir del 1520, tal i com citen les fonts històriques, en començar a utilitzar-se els forns reverbatoris per al processat d'aquests minerals, els quals aconseguien evitar gran part de la volatilització d'As. D'aquesta manera, el *safre* o *zafre* (preparació mineral ric en cobalt emprat per a pigments) obtingut seria ric en As, així com en Bi. Igualment, Monroy *et al.* (2000b) també han

determinat, emprant MER i l'emissió de raigs X per inducció de partícules (PIXE), el Co com l'element directament responsable del pigment blau en les majòliques mexicanes trobades a l'excavació de l'antic convent de Santo Domingo de Oaxaca (Mèxic); així com Padilla *et al.* (2005) emprant FRX i MER sobre 55 majòliques espanyoles, mexicanes, italianes i holandeses trobades al barri antic de l'Havana (Cuba). Aquests darrers autors, per cert, han trobat diferències químiques en les composicions químiques de les decoracions blaves segons si aquestes eren europees o, per contra, mexicanes, especialment en Fe, K i Ca. Igualment, la decoració blava ha estat identificada, mitjançant MER i FRX, com a Co en majòliques procedents de Barcelona, Vilafranca del Penedès, Girona, Talavera de la Reina o Sevilla (Buxeda *et al.* 2001, Buxeda *et al.* 2003, Garcia Iñáñez *et al.* 2005a, Garcia Iñáñez *et al.* 2005b, Álvarez *et al.* inèdit). D'igual manera ha estat identificat el Co en els blaus que decoren les majòliques de Paterna (Molera *et al.* 2001c, Roldán *et al.* 2004), així com a tot el vidrat blau que cobreix les ceràmiques anomenades “berettines” de Faenza, Venècia i Ligúria (Itàlia) (Ruffini *et al.* 2005). Una investigació paral·lela a la ceràmica majòlica, estudià el pigment blau de les ceràmiques islàmiques iranians, identificant-lo com a lapislàzuli (Colomban 2003).

El pigment normalment responsable de la coloració verda d'alguns motius de ceràmiques majòliques, especialment aquelles més arcaïques, es troba compost sobretot per CuO. Aquest ha estat identificat en multitud d'estudis de caracterització de vidrats de majòlica de diferents cronologies i centres de producció, així com diferents tècniques. Molera *et al.* i Pérez-Arantegui *et al.* (1997, 1997b, 2001c, 2004) han determinat Cu en les decoracions verdes de ceràmiques de Paterna del segle XIII, mentre que Pérez-Arantegui *et al.* (1997, 2002b) ho han caracteritzat en ceràmiques amb vidrat estannífer de l'àrea aragonesa (Terol i Saragossa).

El color negre, normalment emprat per tal de delimitar les diferents decoracions i motius presents en les cobertes vidrades de les majòliques, és comunament compost per MnO. Aquest, tal i com succeeix amb el verd, s'ha caracteritzat en una alta diversitat d'estudis (Molera 1997, Molera *et al.* 1997b, Pérez-Arantegui *et al.* 1997, Buxeda *et al.* 2001, Molera *et al.* 2001c, Pérez-Arantegui 2002b, Buxeda *et al.* 2003, Pérez-Arantegui *et al.* 2004, Garcia Iñáñez *et al.* 2005a, Garcia Iñáñez *et al.* 2005b, Padilla *et al.* 2005).

El pigment groc, també anomenat groc de Nàpols durant el Renaixement, ha estat un dels objectius de la caracterització de pigments emprats en les decoracions de

les ceràmiques majòliques. Potser un dels treballs més rellevants és el realitzat per Dik *et al.* (2005), en el qual s'estudien dues receptes antigues de preparació de groc basat en antimoni de plom, el manuscrit Mariani i el Darduin, emprant la DRX. A partir dels seus experiments de reproducció del groc seguint les receptes antigues, els autors conclouen que existeixen com a mínim tres tipus possibles de groc: un antimoni de plom molt pur; un antimoni de plom amb una sal potàssica d'antimoni; i un antimoni de plom que contingui estany o zinc. A més, els autors confirmen la presència del primer i l'últim (amb estany) groc en objectes històrics renaixentistes, mentre encara no es pot confirmar la presència dels dos grocs restants. Igualment, l'antimoni de plom també ha estat clarament identificat, tot i que no s'ha explorat en la seva tecnologia ni comparació amb receptaris antics, en els treballs de diversos autors, normalment conjuntament amb d'altres pigments com el blau (Monroy *et al.* 2000b, Buxeda *et al.* 2001, Colomban *et al.* 2001, Borgia *et al.* 2002, Buxeda *et al.* 2003, Viti *et al.* 2003, Garcia Iñáñez *et al.* 2005a, Garcia Iñáñez *et al.* 2005b, Garcia Iñáñez *et al.* 2006a).

No obstant, la decoració que més esforços i articles ha acaparat, ha estat l'anomenada de reflex metàl·lic o *luster/lustre* en anglès. Alguns autors han basat la seva investigació en la utilització de nanopartícules en les decoracions a reflex metàl·lic de majòliques. Així, Pérez-Arantegui *et al.* (2003, 2004) han estudiat la decoració daurada de majòliques de la Península Ibèrica de Paterna, Manises i del monestir de Sant Pere de Rodes, així com de majòliques italianes de Deruta i Gubio mitjançant el microscopi de transmissió electrònica (TEM segons les sigles angleses), conclouent que la decoració daurada consisteix en una fina capa de 200 a 500 nm, la qual conté nanocristalls esfèrics dispersos en una matriu vítria rica en sílice i lliure de metalls que fa uns 10-20 nm de gruix. Igualment, els autors esmentats determinaren que els nanocristalls de Ag semblen estar separats dels de Cu, formant agregats de 5 a 100 nm de diàmetre. Fermo *et al.* (2002), emprant el TEM, el MER i la tècnica de dispersió de raigs X de baix angle (SAXS en les sigles angleses) sobre cinc ceràmiques amb decoració de reflex metàl·lic de Deruta (Itàlia), arriben a conclusions similars pel que respecta a l'esfericitat de les partícules de Cu i Ag que formen la capa daurada, arribant a determinar que les partícules de Cu són, en realitat, més petites que les de Ag. Aquestes conclusions són, així mateix, similars a les obtingudes per Borgia *et al.* (2002) en majòliques del *seicento* italià de Deruta i Gubio. Un altre estudi, realitzat per Roqué *et al.* (2005), profunditza topogràficament, a partir de la utilització de la Interferometria

de Llum Blanca i el Microscopi de Forces Atòmiques (AFM en les sigles angleses), en la nucleïtzació i creixement dels nanocristalls de Cu i Ag dins de la matriu vítria. Els autors troben, tot estudiant 2 peces de Paterna decorades amb reflex metàl·lic i reproduccions modernes realitzades seguint les tècniques tradicionals, que aquest creixement es troba relacionat amb mecanismes d'intercanvi iònic de cations metàl·lics que pertanyen a la decoració amb ions alcalins procedents del vidrat.

A més a més, també s'ha investigat sobre el procés de reducció que es requereix per tal d'obtenir aquesta decoració característica. En aquest sentit, Malins i Tonge (1999) suggereixen que, a través d'experiments de coccio reductora i emprant la termogravimetria i l'espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X, la difusió del hidrogen en el vidrat a la temperatura de reducció és molt ràpida, mentre que la formació d'agrupacions metàl·liques que atorguen l'efecte daurat, les quals es formen a profunditats superiors als 5 nm per sota de la superfície del vidrat, pot dependre de la raó de la pèrdua d'aigua de la fase sòlida.

Altres autors han centrat les seves investigacions en les propietats òptiques del reflex metàl·lic. Aquest és el cas de Spitzer-Aronson (1986), la qual conclou que el reflex metàl·lic es produeix com a conseqüència de dos efectes: primer, l'efecte de la capa metàl·lica, capa pintada de pocs micròmetres amb aparença de mirall; i segon, l'efecte iridiscent, degut a una interferència òptica en capes molt primes (aproximadament una desena part de micròmetre) i transparents que cobreixen la capa metàl·lica, formada probablement degut a una oxidació superficial al final del procés de reducció en el forn. D'altra banda, Bobin *et al.* (2003a, 2003b), analitzen el rol jugat per les partícules col·loïdals de Cu i Ag i les seves propietats de refracció per analitzar les propietats òptiques de la decoració de reflex metàl·lic de ceràmiques tunisianes. D'aquesta manera, aquests autors conclouen que l'índex de refracció dels vidrats i les quantitats de Cu i Ag tenen un efecte directe en el color final del daurat. Mentrestant, Pradell *et al.* (2004) han estudiat el paper que juga el cinabri en la producció del reflex metàl·lic. Tal i com esmenten els autors, el cinabri (HgS) formava part del receptari tradicional de la preparació de reflex, no només a Barcelona, sinó també a Gubbio, Manises i Muel. Pradell *et al.* (2004) determinen que aquest sulfur de mercuri actua com a agent reductor del coure i proporciona un ambient ric en sulfur ajudant a la coccio reductora, la qual resulta en la transformació del Cu i Ag a temperatures al voltant de 500 – 600°C. A més, el cinabri inhibeix la cristal·lització de plata metàl·lica en aquest rang de temperatures. En referència al cinabri, Molera *et al.* (2001a, 2005)

també avaluaren la seva presència en els receptoris antics, arribant a comparar aquests amb les restes arqueològiques del segle XIII trobades al centre productor de Paterna (Olleries Xiques) dels ingredients crus de reflex metàl·lic per tal d'ésser aplicat sobre les peces. Els autors confirmen la semblança qualitativa dels materials trobats amb aquells indicats als receptoris antics, és a dir, argila, òxids de ferro, coure, plata i cinabri, tot i que aquest darrer en quantitats més grans que les que indiquen els receptoris.

En el camp de la conservació i la restauració també s'han realitzat estudis referents a la caracterització, mitjançant anàlisis no destructives, de la decoració de reflex metàl·lic i vidrat en general. Així, Colao *et al.* (2002) i Lazic *et al.* (2003) proposen l'estudi del reflex mitjançant l'aplicació de la fluorescència induïda per làser (LIF en sigles angleses), tot i que augmentant el temps d'adquisició de la senyal per tal d'evitar efectes matriu, i l'espectroscòpia de descomposició induïda per làser (LIBS en sigles angleses). D'igual manera, Pérez Arantegui *et al.* (2000) proposen la utilització de la voltametria de micropartícules (VMP) per tal de caracteritzar electroanalíticament els pigments emplaçats en els vidrats sense cap dany a la peça.

Altres investigacions han estat centrades en la caracterització de produccions amb decoració en reflex metàl·lic a partir exclusivament dels seus vidrats, com és el cas de l'estudi de Romani *et al.* (2000), els quals analitzen les superfícies i les composicions dels vidrats de majòliques de Deruta del segle XVI i XVII. Aquest estudi ajuda a diferenciar, a partir de la comparació amb les composicions teòriques d'antigues receptes de reflex metàl·lic, les ceràmiques decorades segons la fórmula hispano-àrab d'aquella emprada pels ceramistes de Deruta durant el segle XVI. En el mateix sentit, Padeletti i Fermo (2003b) han investigat les diferències existents en els vidrats de majòliques decorades amb reflex metàl·lic italianes i hispano-mudèjars, així com amb unes suposades imitacions hispano-mudèjars fabricades a Itàlia, conclouent que els vidrats italians presenten cosalita, mineral de bismut i sulfat de plom ($Pb_2Bi_2S_5$), mentre aquest mineral no és present a les hispano-mudèjars. Els autors proposen una explicació econòmica per a aquest fet, ja que potser el bismut va ésser afegit intencionalment pels ceramistes italians per tal d'abaratir costos i imitar la plata, mentre que aquest no era conegut a la tradició àrab. Finalment, els autors també proposen un origen italià per a les suposades imitacions de reflex degut a la presència de bismut en els seus vidrats.

Alhora hi ha treballs que tracten la producció, així com la provenença, de ceràmiques decorades amb reflex metàl·lic (Coll i Pérez 1993, Romani *et al.* 2000, Buxeda *et al.* 2001, Molera *et al.* 2001a, Molera *et al.* 2001c).