

Bocabadat per la trobada
 la meua enhorabona a
 Carmen Pérez i tot el seu
 equip de restauració. Això sí és
 fer país!

F. Villalonga
 10 de Febrer 2006.



Bocabadat per la trobada. La meua enhorabona a Carmen Pérez i tot el seu equip de restauració. Això sí que és fer país!
 F. Villalonga
 10 de febrer 2006

LA DECORACIÓ DE REFLEX METÀL·LIC: UN NANOCOMPÒSIT MEDIEVAL

Màrius Vendrell-Saz, Josefina Pérez-Arantegui, Judit Molera, Josep Roqué

METALLIC REFLECTION IN DECORATION: A MEDIEVAL NANOCOMPOSITE.

DECORATION USING METALLIC REFLECTION IS A TECHNOLOGY THAT WAS DEVELOPED IN THE 9TH CENTURY IN THE MIDDLE EAST, FROM WHERE THE MUSLIM WORLD SPREAD, ARRIVING IN THE IBERIAN PENINSULAR IN THE 13TH CENTURY. BY THE 14TH CENTURY THE CRAFTSMEN HAD REACHED THE ARAGON KINGDOM, AND BY THE 15TH CENTURY THIS TECHNOLOGY HAD ALSO ARRIVED IN ITALY. THE RECENT CHARACTERIZATION OF ANTIQUE PIECES OF CERAMIC DECORATED IN THIS WAY, AS WELL AS OF MODERN REPRODUCTIONS, HAS SHOWN THAT THE METALLIC REFLECTION IS DUE TO THE FORMATION OF PRIME LAYERS OF SILVER AND COPPER NANOPARTICLES IN THE GLAZING. IN THIS ARTICLE WE DESCRIBE THE KEY POINTS OF THIS NANOTECHNOLOGY DEVELOPED BY MEDIEVAL CRAFTSMEN, VIA TRIAL AND ERROR, AND WITHOUT HAVING EXACT KNOWLEDGE OF HOW THEY WERE AFFECTING THE MATERIAL.

La ceràmica de reflex daurat representa un dels avenços tecnològics més importants en el desenvolupament de la indústria ceràmica occidental i ha significat quasi una marca de distinció de la producció valenciana, zona on s'ha fabricat de manera continuada des del segle XIV fins l'actualitat i on ha assolit cotes importants de qualitat i quantitat en el segle XIX i mitjan segle XX amb les produccions d'algunes fàbriques a Manises i València. Actualment només algun artesà manté viva la tècnica que durant segles ha estat una marca d'identitat de la regió.

Les primeres produccions de ceràmiques de reflex metàl·lic se situen en la dinastia abbàssida a Samarra, Iraq, cap al segle IX, si bé el seu origen podria relacionar-se amb els vidres acolorits obtinguts anteriorment a Síria i Egipte en els segles VII i VIII i, possiblement, amb els processos metal·lúrgics ben coneguts a l'època. La producció esdevé important un segle més tard en la mateixa cort abbàssida a l'Iraq (s. X) i en el període fatimita, a Egipte, entre els segles X i XII. Després del col·lapse de la dinastia fatimita (1179) té lloc la migració dels artesans a zones més segures: una part, cap a Síria i Iran i una altra, cap als regnes taifes de la Península Ibèrica, on arriben a Màlaga en el segle XIII i des d'allà, posteriorment, migren al regne d'Aragó fins

a València, Barcelona, Muel, Calataiud (segles XIV-XV) i, més tard, a Gubbio i Derutta, a Itàlia.

La decoració de reflex metàl·lic tracta d'imitar una capa daurada i consisteix en l'aplicació d'una mescla d'argiles, òxids de ferro, coure, plata i algun compost de sofre, sobre un vidriat ceràmic. Posteriorment es cou en petits forns especials fins a uns 600 °C i les peces es renten per tal de traure'n l'excés de matèria primera que no ha reaccionat i mostren el reflex metàl·lic incorporat al vidriat.

El nostre treball s'ha centrat en la investigació de diversos aspectes del reflex metàl·lic; d'una banda l'estudi de les produccions antigues, datades entre els segles XIII i XVI, de Muel (Saragossa) i Paterna (València), d'una altra en reproduccions tradicionals dutes a terme amb l'artesà Alejandro Barberá (Terraç, València).

**«LA CERÀMICA DE REFLEX
DAURAT HA SIGNIFICAT
QUASI UNA MARCA
DE DISTINCIÓ DE LA
PRODUCCIÓ VALENCIANA»**

■ LA BASE CERÀMICA

En tots els casos analitzats en els tallers de Paterna i Muel, la ceràmica destinada a ser decorada amb reflex daurat és rica en calci ($\text{CaO} > 15\%$) i ha estat cuita a uns 950 °C abans de l'aplicació del vidriat, sobre el qual s'aplicarà la decoració de reflex. Ambdós fets, que sigui



rica en calci i la primera cuita, tenen efectes cercats en el resultat final.

D'una banda, la reacció ceràmica d'una pasta rica en calci dóna lloc a una ceràmica menys vermella que si no ho fos. La presència de calci facilita la formació durant la cuita de productes que permeten la incorporació d'àtoms de ferro en la seva estructura, de tal manera que queda menys ferro disponible per a formar hematites, és a dir, òxid de ferro, que és el producte que realment aporta el color vermell de les pastes ceràmiques. A la vegada, el fet de ser cuita sense l'aplicació del vidriat facilita que la capa externa de les peces pateixi major reacció ceràmica, de tal manera que aquesta zona externa adquireix un color beix, mentre que l'interior de la peça és vermellós a causa del major desenvolupament d'hematites.

Ambdós factors determinen que la ceràmica sigui beix en lloc de vermella, amb què l'aplicació del vidriat opacificador pot ser de menor gruix sense que deixi veure el color vermell de la ceràmica al seu través. A més, aplicar el vidriat sobre una ceràmica limita la difusió d'elements d'aquesta al vidriat durant la cuita. Això evita, sobretot, l'entrada de ferro al vidriat procedent de la pasta, amb què aquest resulta incolor en lloc de grogós, com passaria si contingués ferro.

■ EL VIDRIAT

La decoració de reflex metàl·lic s'aplica sobre un vidriat opacificant per la presència de petits cristallets d'òxid d'estany de mesures inferiors a la micra. Aquests produeixen la dispersió de la llum i el resultat és un vidriat de color blanc que, si conté prou estany (típicament un 10%) i té un gruix adequat, no permet observar el color de la ceràmica immediatament inferior. En tots els casos analitzats procedents de tallers de la Península Ibèrica els vidriats són de silici amb fondent de plom, la qual cosa sembla lògica sent aquesta zona la major productora de mena de plom (galena) de l'època.



© Museu de Ceràmica de Barcelona

«LA DECORACIÓ DE REFLEX METÀL·LIC TRACTA D'IMITAR UNA CAPA DAURADA I CONSISTEIX EN L'APLICACIÓ D'UNA MESCLA D'ARGILES, ÒXIDS DE FERRO, COURE, PLATA I ALGUN COMPOST DE SOFRE SOBRE UN VIDRIAT CERÀMIC.»

■ EL REFLEX METÀL·LIC

Sobre les peces prèviament vidriades s'aplicava la decoració de reflex metàl·lic, sigui a pinzell o amb una ploma, i les peces se sotmetien a una tercera cuita, aquesta vegada en forns especials de petites dimensions (de l'ordre d'un metre cúbic enfront dels més de 20 m³ dels forns usats per a coure la ceràmica i el vidriat). Això devia permetre controlar millor la temperatura, la seva distribució en l'interior del forn i la seva atmosfera durant el procés. La tradició indica l'ús de romaní com a combustible, el qual possiblement aporta components volàtils que deuen facilitar la formació d'una atmosfera més o menys reductora.

Després de la cuita, que assolía uns 550 °C o 600 °C, s'extreien les peces un cop fredes i, rentant-les amb aigua, es retirava l'excés de matèries primeres que no havien reaccionat (que es tornen a usar per a altres aplicacions) i –si la cuita havia assolit èxit– s'hi observava el reflex metàl·lic.

El procediment consistia en l'aplicació sobre les peces ceràmiques prèviament cuites d'una barbotina constituïda per una argila molt plàstica carregada amb pols obtinguts per trituració de les frites de vidriat. Després, les peces es tornaven a coure en els mateixos forns usats per la primera cuita.

La preparació de la frita per al vidriat consisteix en la fusió dels materials que formaran el vidre: sorra de quars, possiblement amb feldspats que devien aportar el potassi i l'alumini necessaris, plom i estany. En els tallers de Paterna s'han trobat restes d'olles usades com a bressol per a aquesta fusió, les parets interiors de les quals estaven recobertes d'una capa de sorra de quars per tal d'evitar la reacció de la massa fosa amb les parets de l'olla. Els regalims en les parets exteriors de les olles mostren inequívocament que l'interior fos s'abocava sobre alguna superfície per a ser triturat posteriorment i usat com a material per al vidriat.

Durant aquesta cuita, que no ha d'assolir la temperatura de fusió del vidriat, té lloc certa reducció dels ions coure i plata i la seva reacció amb la zona més exterior del vidriat per a permetre el desenvolupament d'una capa estable i permanent de reflex metàl·lic. En els següents apartats es tractarà d'explicar els processos que tenen lloc, com ocorren i per què.

■ MATÈRIES PRIMERES

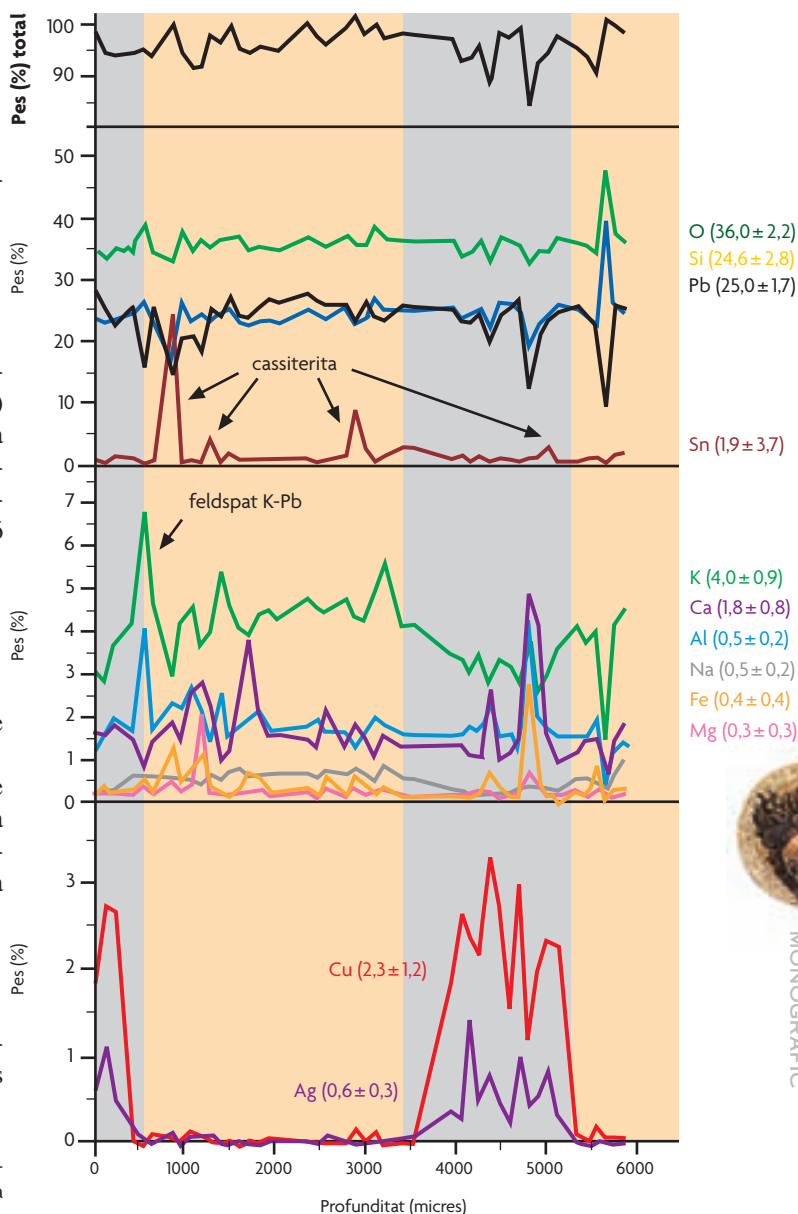
La troballa de restes de matèries primeres a les excavacions d'un taller de Paterna (segles XIII – XIV) ha permès analitzar els components usats per a la producció del reflex metàl·lic antic i la seva comparació amb els usats modernament en la producció tradicional i les dades de la documentació antiga.

No sempre és fàcil interpretar la veritable naturalesa dels compostos esmentats en els documents, ni tampoc les quantitats, però en totes les formulacions se cita la presència d'una terra vermella (mangra), coure, plata i algun compost de sofre (freqüentment vermelló, és a dir, cinabri).

Els resultats de les anàlisis de la composició de la matèria primera trobada en un baso a punt per a ser aplicada al taller de Paterna, així com la mescla usada per Barberá al seu taller, es mostren a la taula adjunta. Com es pot observar, bàsicament estan formades per una argila rica en ferro, coure i plata en diferents formes i sofre en forma de cinabri (HgS) en la formulació antiga i sulfats de calci (guix i anhidrita) en la moderna. Òbviament, l'ús de cinabri en una indústria actual és prohibit per les normes de seguretat i higiene.

Composició mineralògica de la formulació actual per la producció del reflex metàl·lic (Alejandro Barberá, taller Terraç) i de la del segle XIII a Paterna. És de notar l'ús de cinabri en la formulació antiga, que se substitueix per guix en la moderna.

| | Composició actual | Composició al s. XIII |
|----------------------------------|-------------------|-----------------------|
| Caolinita | — | 18 |
| Il·lita | 37,5 | 22 |
| Quars | 9,7 | 7,5 |
| Calcita | 5,9 | tr. |
| CuFe ₂ O ₄ | 6,2 | — |
| Hematites | 10,9 | 7,4 |
| Tenorita | 15,7 | 13,8 |
| Ag ₂ S | — | 2,1 |
| Cinabri | — | 29,9 |
| Guix | 4,2 | — |
| Anhidrita | 5,8 | — |



Perfils de diversos elements obtinguts travessant dues bandes de decoració de reflex metàl·lic (vegeu imatge de la peça ceràmica). Es pot veure que a les zones de les bandes (marcades amb gris) s'incrementa el contingut en coure i plata, però alhora disminueix el de potassi i sodi (aquest amb concentracions al límit de detecció), mentre que el contingut de la resta d'elements no varia.

MONOGRÀFIC

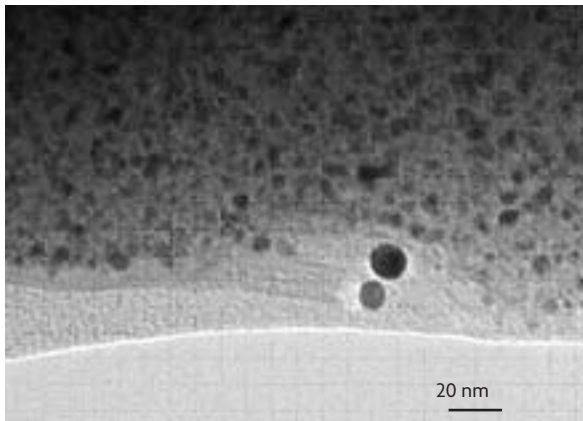
■ CARACTERITZACIÓ DE LES CAPES DE REFLEX METÀL·LIC: MOSTRES ANTIGUES

Composició

Les anàlisis realitzades amb microsonda electrònica sobre la superfície de les capes de reflex metàl·lic no detecten altres elements que coure, plata i els que formen part del mateix vidriat. No s'hi troben traces de sofre, mercuri ni ferro, elements abundants en la matèria primera aplicada per a produir el reflex metàl·lic. És a dir, segons aquestes dades sembla que aquests elements participen en la reacció però no s'incorporen a la decoració.

Per altra banda, es pot observar que les anàlisis de la producció d'un únic taller mostren una gran dispersió dels resultats, evidenciada amb relacions coure-plata molt variables, des de mostres només amb plata fins a altres que únicament contenen coure.

Els perfils obtinguts en una línia que creua la capa de reflex metàl·lic pot observar-se l'increment dels valors de plata i coure en la capa de decoració, a la vegada que una disminució dels continguts en potassi i sodi del vidriat immediatament inferior, mentre que altres elements del vidriat romanen invariables. No es tracta, per tant, d'un possible efecte causat per l'absorció de la capa de reflex, sinó que, efectivament, sota d'aquesta hi ha menys potassi i sodi que en la resta de vidriat. Aquesta dada suggereix un intercanvi iònic entre coure i plata amb potassi i sodi del vidriat.



Fotomicrografia obtinguda per microscòpia electrònica de transmissió d'una capa de reflex metàl·lic, on es poden veure els cristalls de coure de dimensions nanomètriques, la concentració dels quals no arriba a la superfície exterior del vidre (part inferior de la imatge).

«LA CERÀMICA DESTINADA A SER DECORADA AMB REFLEX DAURAT ÉS RICA EN CALCI I HA ESTAT CUITA A UNS 950 °C ABANS DE L'APLICACIÓ DEL VIDRIAT»

Textura

Les imatges de preparacions de la decoració de reflex obtingudes amb microscòpia electrònica de transmissió mostren una estructura formada per cristalls de dimensions nanomètriques (entre 7 i 50 nanòmetres) de coure i plata de morfologia arrodonida, en una matriu vítria, que formen una capa d'uns 500 nanòmetres de gruix. La difracció d'electrons d'alguns d'aquests cristalls confirma que es tracta de coure o plata metàl·lics. Les anàlisis de la matriu vítria entre cristalls metàl·lics indiquen que es tracta d'un vidre ric en silici i alumini, amb una quantitat discreta de plom i altres elements en petites quantitats, i de composició clarament distinta del vidriat de base.

L'observació de mostres antigues per interferometria de llum blanca i microscòpia de forces atòmiques (AFM) aporta dades interessants sobre la nanoestructura

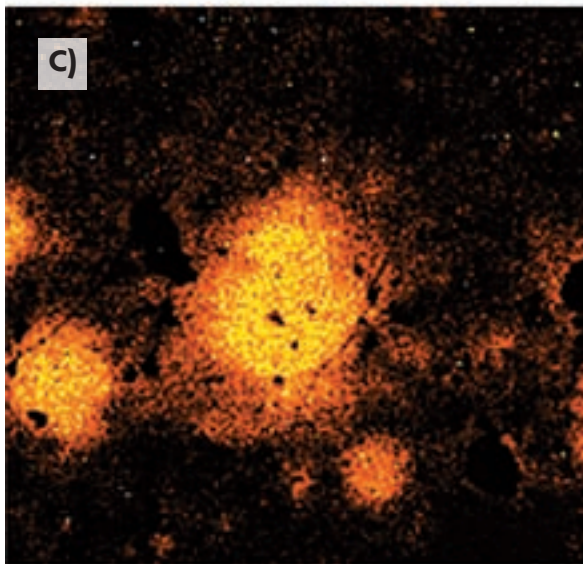
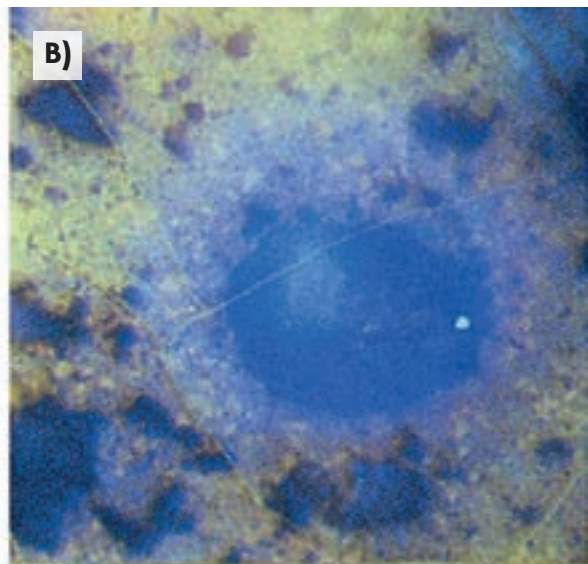
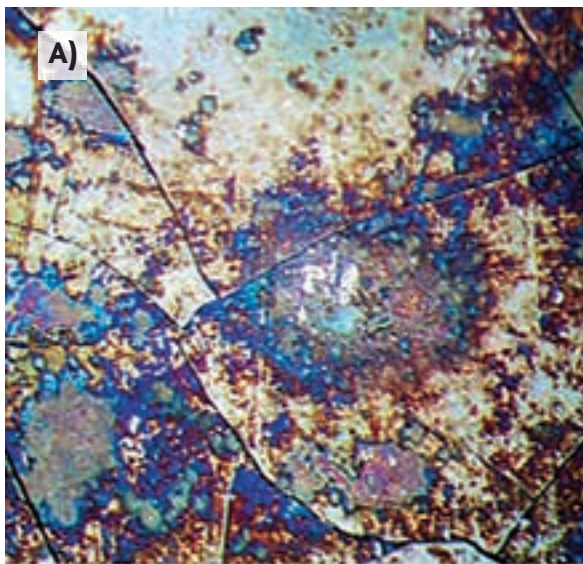
de les capes de reflex metàl·lic, a la vegada que sobre l'alterabilitat del vidriat respecte de la zona del reflex. Per una part, en la zona decorada s'observa una nanotopografia deguda al desenvolupament dels cristalls de coure i plata, la magnitud de la qual correspon amb bastant precisió a les mesures dels nanocristalls observats per microscòpia electrònica de transmissió.

És important fer notar que, mentre que la superfície del vidriat on no existeix decoració de reflex apareix alterada i amb una rugositat significativa, això no s'aprecia a les zones de reflex. La diferent composició del vidriat entre ambdues zones justifica aquest fet, a la vegada que l'elevada perdurabilitat de les decoracions de reflex metàl·lic al llarg del temps, fins i tot en condicions poc favorables.

Homogeneïtat

Una simple observació de la superfície de reflex metàl·lic en un microscopi òptic de reflexió permet posar de manifest la seva heterogeneïtat. La distribució de la reflexió metàl·lica no és uniforme, freqüentment és més intensa en les vores que en el centre. També s'hi observen una sèrie de taques blaves.

Els perfils de coure i plata obtinguts per anàlisi química en microsonda electrònica a través del traç de la decoració mostren que la distribució d'aquests elements no és uniforme, sinó que en ocasions són més concentrats en les vores que en el centre. Es mostra, a més, que les taques blaves corresponen a zones on la presència de plata és pràcticament exclusiva, el que suggereix que durant la cuita es formen *clusters* de cristalls de plata.



© Dels autors

A) Fotomicrografia de reflexió especular d'una zona heterogènia d'una decoració de reflex metàl·lic on es pot veure una taca blava; B) la mateixa zona observada en reflexió difosa; i C) mapatges de plata (esquerra) i coure (dreta) on es pot veure que la taca blava correspon a una concentració de plata en la qual el coure és absent.

■ DESENVOLUPAMENT DE LA CAPA DE REFLEX: REPRODUCCIONS MODERNES

A fi d'estudiar les reaccions que tenen lloc durant la formació de les capes de reflex metàl·lic s'han preparat mostres de ceràmica vidriada amb un traç de decoració de reflex metàl·lic les quals han estat suspeses en la xemeneia d'un forn de producció de reflex i, durant la darrera etapa de cuita (en-

tre 450 °C i 550 °C), s'han extret a intervals regulars. Aquestes mostres s'han numerat de A1 a A5, des d'un reflex amb prou feines visible (A1) fins al seu desenvolupament ple (A5).

**«LA DISTRIBUCIÓ DE LA
REFLEXIÓ METÀL·LICA NO ÉS
UNIFORME, FREQUÈNTMENT
ÉS MÉS INTENSA EN LES
VORES QUE EN EL CENTRE»**

Composició química

Els resultats són semblants als obtinguts amb les mostres antigues, però els perfils realitzats amb microsonda electrònica a través dels traços de decoració indiquen, des de la mostra A1 a la A4, una dis-



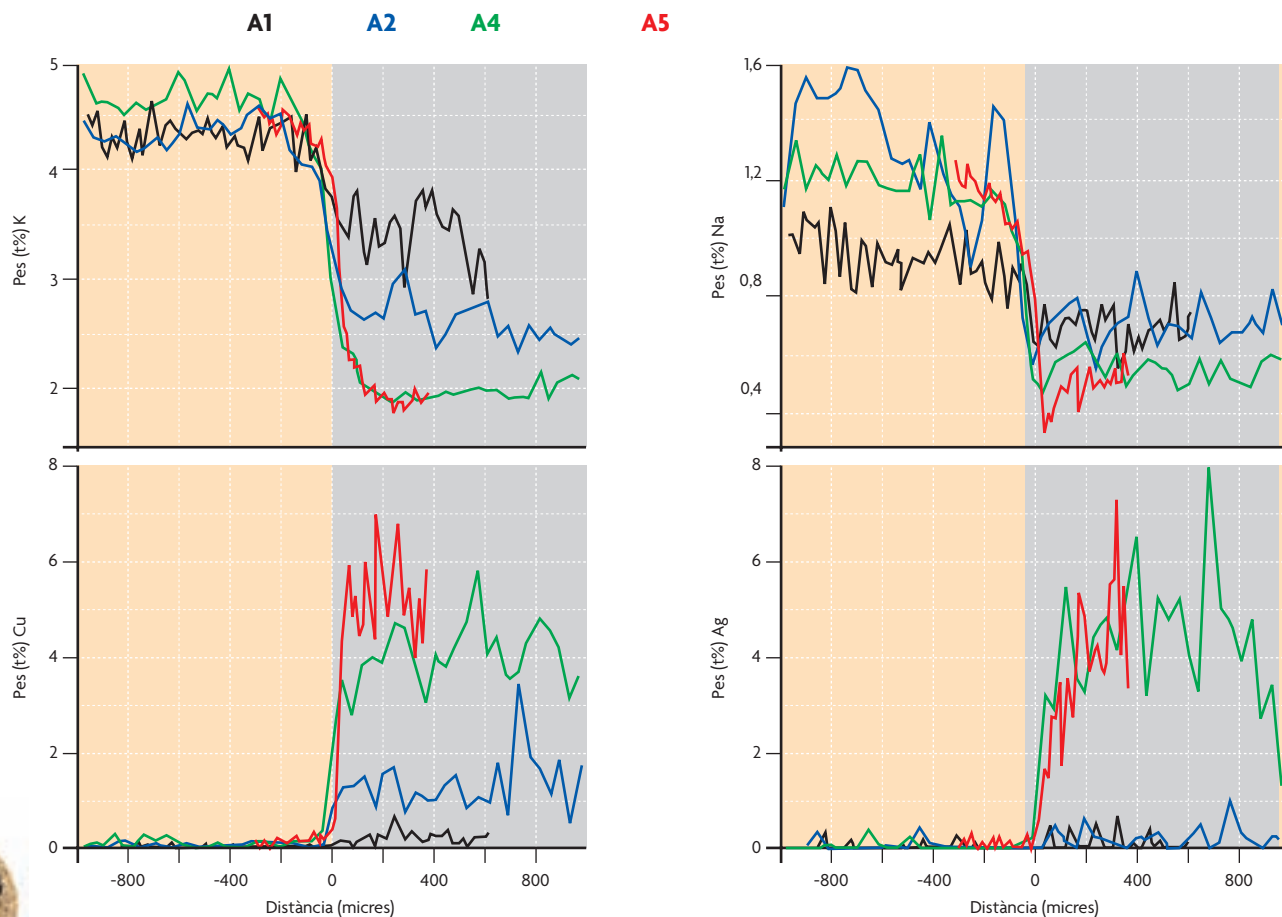


Figura 2. Perfils de diversos elements obtinguts sobre la superfície de la sèrie de mostres A1 a A5, travessant parcialment una zona decorada (assenyalada en gris), que corresponen a diversos estats de cuita del reflex metàl·lic, des de A1 (menys cuita) a A5. Es pot notar que l'increment de coure (Cu) i plata (Ag) va acompanyat d'un descens en les concentracions de potassi (K) i sodi (Na).

minució progressiva de potassi i sodi en contraposició a un augment dels continguts de coure i plata (figura 2). Aquest fet, ja observat en les anàlisis de les mostres històriques, confirma la suposició d'intercanvi iònic entre coure i plata de la matèria primera aplicada, amb sodi i potassi del vidre.

Fases desenvolupades

Els resultats de les experiències de difracció de raigs X amb radiació sincrotró indiquen la presència de coure metàl·lic des de la mostra A2, i el creixement de la quantitat d'aquest component fins a la mostra A4. Amb aquestes dades s'ha fet un càlcul de la mesura mitjana dels nanocristalls de coure, que n'indiquen un creixement fins assolir un valor mitjà d'uns 20 nanòmetres, similar a l'observat per microscòpia electrònica de transmissió.

D'altra banda, els resultats de les mesures dels espectres d'absorció de raigs X-EXAFS ens indiquen la presència d'òxids de coure en la mostra A1 (amb el reflex daurat incipient), mentre que en la A2 es detecta ja l'existència de Cu^0 . Aquesta evolució resulta evident en els

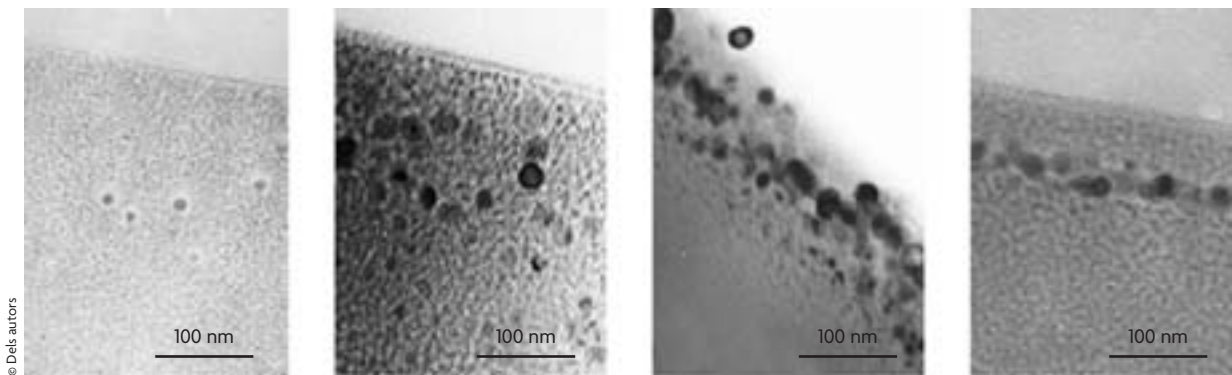
espectres d'absorció de raigs X-XANES obtinguts, en els quals s'aprecia la presència de Cu^{+2} en la mostra A1 i el desenvolupament creixent de Cu^0 en les següents, fins assolir un espectre de coure ben desenvolupat en A4.

Això suggereix, en concordança amb els resultats d'altres tècniques analítiques, l'entrada de ions de coure en una etapa inicial i l'evolució d'aquests a coure metàl·lic en les etapes següents de la cuita.

Per altra banda, en la matèria primera aplicada sobre el vidriat per a formar el reflex daurat, es produeixen reaccions que afavoreixen la formació de sulfurs de Cu^+ i Ag^+ , com també el desenvolupament de certa quantitat de fase líquida, la qual facilita la reacció i l'intercanvi iònic amb el vidriat. Això, a més, justifica la necessitat que la matèria primera contingui alguna fase de sofre.

Textura

Les mostres de la sèrie Ax s'han preparat per a l'observació al TEM (microscopi electrònic de transmissió), que ha permès veure l'evolució del desenvolupament dels cristalls metàl·lics des d'un creixement inicial en la mostra A1, l'escàs nombre de cristalls de la qual no era



Fotomicrografies obtingudes per microscòpia electrònica de transmissió de les mostres de la sèrie A, des de A1 (a l'esquerra) fins a A4 (a la dreta). S'hi pot apreciar l'increment de nanocristalls de coure.

suficient per a obtenir un espectre de coure en XRD, fins al desenvolupament d'una capa nanoestructurada en la mostra A4.

Per a conèixer els efectes del desenvolupament de la capa nanoestructurada en la superfície de la decoració, s'han examinat les mostres de la sèrie per interferometria de llum blanca i microscòpia de forces atòmiques (AFM). De les imatges obtingudes es poden deduir alguns aspectes importants: *a*) no existeix un graó entre la zona decorada i la resta del vidriat, la qual cosa indica que aquest no és una superposició sobre la superfície existent, sinó una reacció entre aquesta superfície i la matèria primera durant la cuita; i *b*) el desenvolupament dels nanocristalls de coure i plata es reflecteix en la nanotopografia superficial, de manera que es posa de manifest la forma i mesura dels cristalls com bombaments de la superfície.

■ CONCLUSIONS

De les dades experimentals presentades és possible inferir les fases i processos que donen lloc al desenvolupament de la decoració de reflex metàl·lic. Seguidament es mencionen i comenten les fases del desenvolupament d'aquesta capa durant el procés de producció i cuita ceràmica.

Sobre un vidriat específicament ric en elements alcalins (potassi en les produccions mudèjars valencianes) s'aplica una mescla de compostos de coure i plata (aquesta darrera normalment en molt petites quantitats), barrejat amb una argila rica en ferro (que actua de vehicle plàstic), un compost de sofre (cinabri en les formulacions medievals, guix en les actuals) i, ocasionalment, vinagre (que lixiviarà plom del vidriat i n'augmentarà la rugositat, cosa que facilitaria el procés).

Durant la cuita, en la capa de matèria primera aplicada es formen compostos (sulfurs) de Cu^+ i Ag^+ , com també

certa quantitat de fase líquida. L'augment de temperatura facilita l'intercanvi iònic de coure i plata amb potassi i sodi del vidre, de manera que la part externa d'aquest s'enriqueix en plata i coure i perd elements alcalins.

L'increment posterior de la temperatura facilita la nucleació i creixement de plata i coure metàl·lics, si bé sembla clar que la plata metàl·lica es forma en etapes molt inicials, mentre que el coure tarda més, el que justifica la presència de taques de plata en el si de la capa de reflex, així com el fet que la concentració de plata en la capa de reflex sigui molt superior a la de les matèries primeres usades. Això s'explica per la facilitat de la plata per reduir-se, molt superior a la del coure.

D'aquesta manera, relativament simple, fruit d'un llarg i depurat coneixement empíric dels processos, els ceramistes medievals van reeixir en la formació de capes fines nanoestructurades. D'aquestes capes –actualment una part significativa dels èxits de la moderna recerca en nanotecnologia– es controlen nombrosos paràmetres que permeten obtenir el producte desitjat en condicions controlades de laboratori. No obstant això, la mirada sobre el passat i els objectes que els nostres avantpassats van arribar a produir ens pot donar una dimensió de l'estat de la tècnica (això sí, empírica) d'altres èpoques i, des de la humilitat dels nostres actuals coneixements, retre un petit homenatge als artesans que van saber desenvolupar una tècnica ceràmica que van exportar a tot el món conegut. ☺

Volem agrair a la directora del Museu de Ceràmica de Paterna, Mercedes Mesquida, les facilitats de mostreig i discussió dels resultats, i a l'artesà Alejandro Barberá (Terraç, València) la col·laboració prestada en aquesta investigació.

Màrius Vendrell-Saz. Departament de Cristal·lografia i Mineralogia, Universitat de Barcelona.

Josefina Pérez-Arantegui. Departament de Química Analítica, Universidad de Zaragoza.

Judit Molera. Departament de Física, Universitat de Girona.

Josep Roqué. Diamond Light Source (Gran Bretanya) I18-Microfocus spectroscopy beamline.

