

# RECREACIÓN DE LA PALETA CMYK DE PIGMENTOS DE LA ILUSTRADA LOZA DE L'ALCORA ANTERIOR AL CROMO DE SÈVRES: EVALUACIÓN EN FRITAS ACTUALES Y REFLECTANCIA NIR.

**G. Monrós, J.A. Badenes, A. Monrós, C. Delgado, M. Llusar,**

**Química Inorgánica Medioambiental y Materiales Cerámicos, Dpto. Química  
Inorgánica y Orgánica, Universidad Jaume I, Castellón.**

## RESUMEN

Hasta la revolución cromática con la introducción del cromo en Sèvres en 1802, los pigmentos cerámicos en Europa seguían recetas químicas elaboradas por "ensayo y error" por los "técnicos coloristas", como Joseph Olèrys, Joseph Ochoa, Julián López o la saga de los Causada, en la primera época de la Real Fábrica de l'Alcora. La paleta CMYK de pigmentos europea se basó en el azul cobalto, encarnado de hematita-sílice, amarillo de Nápoles ( $Pb_2Sb_2O_7$  y sus variaciones con sílice o casiterita) y negro de espinela de ferrito de cobalto ( $CoFe_2O_4$  y sus variaciones composicionales), junto a los verdes basados en cobre (cardenillos de Cu(II) en medio ácido) o los ocre obtenidos añadiendo hierro o cobalto a los amarillos de Sb-Pb.

En esta comunicación se recrean recetas de los técnicos de l'Alcora en el siglo XVIII y se analiza su rendimiento y reflectancia NIR en fritas actuales, asimismo se comparan los resultados con restos de piezas esmaltadas recogidas en l'Alcora (c.f. 1920-1970) que utilizan alguno de los pigmentos recreados.

## 1. INTRODUCCIÓN

El 4 de septiembre de 1725 D. Pedro Buenaventura Abarca de Bolea gana un largo pleito iniciado en 1706 y es proclamado IX Conde de Aranda y Señor de la Tenencia de l'Alcalatén y comienza una frenética actividad para poner en marcha una fábrica al estilo del ministro francés de Luis XIV Colbert (1619-1683) de manufacturas privilegiadas con un sistema de producción muy regulado, a fin de garantizar alta calidad y alcanzar con el tiempo la experiencia o conocimiento necesario así como el tamaño o escala suficiente como para competir con capacidad suficiente frente a los competidores extranjeros, concediéndoles exenciones y franquicias como manufacturas reales (1,2). La manufactura comenzó de forma oficial su actividad el 1 de mayo de 1727, con serias desavenencias con el ayuntamiento de l'Alcora respecto de la saca de tierras para cerámica. Los colores y el maestro de colores que los prepara son una pieza fundamental en el engranaje de la fábrica en la que no hay artistas individuales, sino resultados de un proceso manufacturero que incluye desde la figura del portero al director principal de la manufactura (3); de hecho, como señala Gual (4) las piezas firmadas no son una credencial de autor (en este caso el pintor final), más bien obedecen a una labor de control de la producción de cada uno de los pintores, de manera que los maestros principales (Olérys, Ochando, López, Causada, Ferrer, Knipffer, Cloostermans) raramente firman piezas y muchas piezas están sin firmar, sobretodo a partir de 1784 cuando se marcan las piezas con una A de forma obligada como marca de la fábrica. Se conservan los siguientes recetarios de barnices y pigmentos:

a) *"Recetas de los colores que se usan en mi fábrica de Loza de Alcora" (1749), firmadas por Olérys, Jacinto Causada, Julián López y José Ochando (2, pág 181-196): Presenta 64 colores: azul Zafre (3), negro Zafre (1), Dorados Manises (4), Esmaltines (2), amarillo Nápoles (7), naranjado (4), Dorados (3), verde (12), morado (7), violeta (1), gris (5), negro (3), Oliva (4), Perla (3), Colorado hematita (6), especie de púrpura (1), Dorado (1), y marzacota (barrilla y arena fritada:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) (1)*

b) *"Rezetas para Barnices" (2, pág. 197-203): Se presentan cuatro esmaltes (barnices) de "rachola, olanda, Talavera y cubierta" que son fritas integrada por una calcina de plomo: estaño (1 arroba: 2 a 8 libras) que se muele, se mezcla con arena (1 arroba), sal (12 libras) y barrilla (0-3 libras) y se fritan en horno de abajo. Después describe 21 colores: amarillo (5), naranjado (3), azul (1), oliva (2), verde (5), negro (1), morado (2), violeta (2).*

c) *Los "Secretos de Christian Kniffer sobre la loza y porcelana" (2, pág. 204-236) (1764): Se presentan 6 formulaciones de fritas Pb-Si (disolventes) y colores: encarnado de hematita en frita Pb-Si (4), verde Cu (o zafre) con Amarillo de Nápoles (16), azul de esmaltes  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  (1), pardo de ocre de Holanda (o caparrosa  $\text{FeSO}_4$ ) con frita Pb-Si (3), musco (marrón oscuro de Fe en frita Pb-Si) (7), negro (3). Describe después la preparación de Au, Ag y Sn en disolución con agua fuerte y polvos para pintar metales nobles (precipitados negros de la disolución Au con  $\text{FeSO}_4$ , y la de Ag con clavos de Fe que se recogen). Describe esmaltes (barnices) verdes (con verde de Cu numerado N4) y amarillos (Nápoles) con fritas descritas. Por último Knipffer describe las pastas y barnices así como la cocción (escaldado) de la porcelana y media porcelana.*

d) "Quaderno de rezetas de vernizes y colores para cuarenta y ocho oras de fuego o cinquenta", hecha para alfareros o vajilleros, (2, pág. 237-249), recopilado por Jacinto Causada en 1765: Son formulaciones parecidas a (b), describe 4 esmaltes (vernices) como en (b) y después colores con formulaciones similares: amarillo (3), naranjado (2), oliva (Nápoles con Mn) (2), azul (1), dorado (1), perla (1), griso (2), verde (Nápoles con zafre) (4), negro (Co con Nápoles y Mn y con Sn en el segundo), colorado (hematita tierra carretera) (3), morado (zafre con Sn-Mn). Después describe 8 mezclas de las anteriores para colores especiales y 12 barnices coloreados utilizando los colores así como dos cubiertas, dos dorados de Ag para dorado de Manises y 4 formulaciones sobre Ag y Au para pintar, incluida una de tinta para escribir.

e) "Prescripciones de como pintar en diferentes colores sobre porcelana" (2, pág. 249-254): No está datado, pero Casal lo junta con por similitud de formulaciones con (b) y (d). Aunque utiliza formulaciones del púrpura de Cassius, es posible que su autor sea también Mariano Jacinto Causada. Describe lo que llama "derritientes" (3 fritas Pb-Si, aunque la tercera utiliza púrpura de Cassius de una forma confusa) y diferentes pigmentos que, por el título, se aplicarían a la porcelana: rojos o encarnados (6, basados en hematita obtenida por diferentes modos, destaca el primero que quema acero y lo hace reaccionar con azufre para dar el sulfuro que después es atacado con agua fuerte y el cloruro resultante, amarillo, se calcina generando la hematita, también el segundo que utiliza  $\text{CuSO}_4$  (vitriolo de Hungría) que calcina con una hoja de lata, en los últimos utiliza vitriolo rojo  $\text{CoSO}_4$ ), pardos y negros (8, también basados en óxido de hierro), amarillo (1, de Nápoles), azul (2, de esmaltes purificado con vinagre), verde (de cobre verdigris, acetato de cobre, o Co de esmaltes, el tercero utiliza púrpura de Cassius que mezcla con verde de Cu y azul), púrpura de Cassius (formula un oro para pintar disuelto en agua regia y el estaño disuelto en agua fuerte para con ellos formular un púrpura de Cassius que termina con una formulación muy clara y perfecta de un púrpura de Cassius en pág. 254). Sin embargo, no parece que las recetas del púrpura de Cassius se aplicaran antes de 1790, al no observarse en las elaboraciones anteriores a esta fecha ni estar reflejado en la Fig. 1 de la paleta del maestro colorista Vicente Prats, sí aparece en las elaboraciones de porcelana de Cloostermans a partir de 1790.

f) "Preparación de colores metálicos y barnices" (2, pág. 255): este recetario es un delicioso descriptor de diferentes tareas de purificación de precursores, asimismo describe las características y propiedades de los diferentes materiales (plomo, estaño, antimonio...). Su escritura es muy didáctica y es el primer recetario en el que se hace alusión a la Química (Chimica) y también a la dependencia de Inglaterra y Holanda como proveedores de algunas de estas materias primas. Sin embargo, no formula pigmentos ni barnices.

g) "Compendio Químico. Teórico práctico del Arte de Fabricar Lozas pipas y Porcelanas. Sobre los nuevos descubrimientos y adelantamientos de Don Pedro de Cloostermans en la Fábrica de Alcora; siendo su Director y de la de Luis 16 miembro de su academia en París y de Flandes; Austriaca. Dado a luz por su hijo Don Pedro profesor de pintura. Valencia 1ro. Marzo de 1800 (5).

Todos, excepto el último, están publicados en la obra del Conde de Casal (2). En el primer recetario "se previene que las arrobas y libras que se nombran son Valencianas, compuestas cada arroba de treinta y seis libras y cada libra de doce onzas. Al pie de cada receta se pone el nombre de los que la han compuesto, y en la que diga al margen usual se deberá usar para el consumo, ordinario, y regular de la fábrica, pues es la mejor por experiencia; bien que las demás serán también buenas, aunque no tan perfectas. Donde se dice que la composición del Color entrará en el horno arriba, se entenderá sobre las bajas del escaldan y donde se diga abajo se entenderá junto al pilar que sostiene el garbillo, o bobeda en que pega la llama; y por regla general estará en el horno la composición hasta que se descarga la Loza: Como también se tendrá advertida que toda, cazuela, u olla en que se pongan las composiciones en el horno han de ser escaldadas solamente, y no embarnizadas, porque el barniz se correría y pegaría con el calor dañando a los otros ingredientes" (1,2).

Los "coloristas" de la Real Fábrica desarrollaron los pigmentos cerámicos siguiendo una sistemática de "ensayo y error" en la primera época de l'Alcora (1). Hasta la revolución cromática de la introducción del cromo en Sèvres en 1802 por Brongniart (6), la paleta CMYK de pigmentos europea se basó en el azul cobalto, magenta (encarnado) de hierro-sílice o el ocre (mezclando hematita o hierro calcinado con el amarillo de Nápoles), amarillo de Nápoles ( $Pb_2Sb_2O_7$  y sus variaciones con sílice o casiterita) y negro de espinela de ferrito de cobalto ( $CoFe_2O_4$  y sus variaciones composicionales), junto a los verdes basados en cobre (cardenillos de Cu(II) en medio ácido).

Con Pierre Cloostermans al cargo de la producción técnica de la factoría en 1787, el director general Domingo Abadía pidió una recopilación de los colorantes utilizados a Vicente Prats, maestro colorista, que elaboró una pieza de gran valor histórico-técnico que titula en el anverso "Primeras pruebas de pintura sobre la cubierta sin estar cocida en 23 de Enero de 1790 Por Vicente Prats Mro. De Pintura. de orn. De D.D<sup>o</sup>.A<sup>a</sup>." (abreviatura de: orden de D. Domingo Abadía) que se presenta en la Figura 1 con 32 colores, que Prats divide en 4 familias espectrales (A,B,C y D en Fig. 1.a), que emanan de la figura de un Sol (con 6,6,8 y 9 colores respectivamente) y un grupo de azules entre las familias A y D. En cada familia se presenta el color implementado con diferentes pinceles, desde más fino a más grueso, en una pincelada continua (rayos solares) y en aplicación continua (rectángulos pintados con difuminación en el borde del plato). En algunos aparecen líneas horizontales o motivos simples pintados que emplean el color como prueba para delinear contornos dentro de la zona coloreada. La familia A junto con el I parece describir la paleta básica completa (Fig. 1.c): (I) azul (zafre común probablemente), (2) marrón intenso (de hematita ocluida en sílice) (3) ocre (hematita mezclada con amarillo de Nápoles), (4) verde (de cardenillo de cobre), (5) amarillo (de Nápoles), (6) gris (espinela de hierro cobalto con manganeso o con cinc), (7) negro (espinela de hierro cobalto). La datación del reverso parece utilizar estos colores, probablemente en la secuencia indicada en la Fig. 1.b. Las familias B, C, D parecen pruebas con mezclas de los colores anteriores.

En esta comunicación se recrean recetas de los técnicos de l'Alcora del XVIII y se analiza su rendimiento y reflectancia NIR en fritas actuales, asimismo se comparan los resultados con piezas esmaltadas de l'Alcora recogidas en restos aperos noria-balsa de Cristóbal Tomás Ferrer (c.f. 1920-1970) que utilizan alguno de los pigmentos recreados.



**Figura 1.** Primeras pruebas de pintura sobre la cubierta sin estar cocida en 23 de Enero de 1790 por Vicente Prats (Col.Cabrera Ahís, Museo de Cerámica de l'Alcora).

## 2. RECREACIÓN DE PIGMENTOS

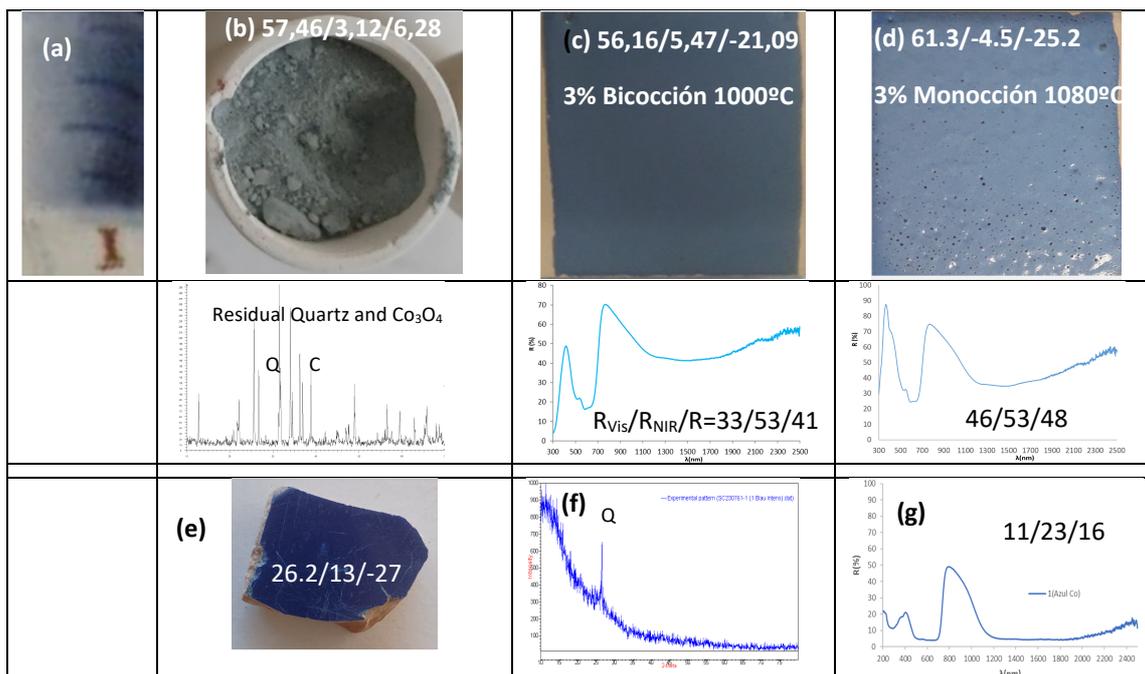
### 2.1 AZUL COBALTO

El azul cobalto se generaba en la Real Fábrica a partir del zafre (una mezcla de la espinela de  $\text{Co(II)-Co(III) Co}_3\text{O}_4$  y cuarzo); dependiendo de la concentración del óxido en la mezcla y la finura, el zafre era de más o menos calidad. En el recetario (a) de Olérys-Ochando-López-Causada, tal vez el más directo, simple y sin excesos de literatura, hay 4 recetas del azul con zafre, en la receta del "Zafre de Holanda bueno" se indica que este zafre de Delft no necesita "composición alguna" y se puede emplear directamente. En las otras tres, con el fin de asegurar el color, se realiza una composición con adición de modificadores de aproximadamente un 10% de esmalte (frita de bisilicato de plomo y óxido de cobalto), un 5% de minio (plomo calcinado o Azarcón), un 1,5% de carbonato de sodio (barrella) y un 1,5% de oxohidróxido de manganeso (manganeta), según los casos (1,2). Se han preparado 20 g de la composición anterior utilizando  $\text{Co}_3\text{O}_4$  puro mezclado con un 25% de cuarzo (recreando un zafre común) y demás productos mencionados, de calidad industrial, mezclandolos en molinillo eléctrico (20.000 rpm) durante 5 min sin calcinar (como dice la receta: "se muele, al molinillo de colores, y usa"). Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 2.

El zafre común recreado presenta un mejor rendimiento en frita de bicocción pero en la de monococción, al haberse obviado la calcinación de la mezcla colorante según receta, aparece un pinchado asociado a la retención de los gases emitidos en la reducción del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{CoO} + 1/2\text{O}_2$ ), previa a su disolución en el esmalte fundido. El  $\text{Co}^{2+}$  presenta coordinación tetraédrica en el vidriado final, de acuerdo con su espectro de reflectancia difusa, con bandas de absorción en el visible a 470, 580 y 670 nm (mínimos de reflectancia en la Figura 2)(7).

En los trozos de piezas esmaltadas de l'Alcora (c.f. 1920-1950) (Fig. 2.e) la coloración azul es más intensa ( $L^*=26,2$   $a^*=-27$ ) que podría indicar que se ha utilizado una concentración en esmaltado superior al 3% habitual en la aplicación estándar moderna.

La difracción de rayos X de angulo rasante indica la cristalización de cuarzo en el esmalte y el espectro de reflectancia difusa presenta las mismas bandas en el visible, pero desaparece la potente reflexión en el ultravioleta observado a 350 nm en el pigmento recreado (ver zona resaltada en Fig.2.g), esta absorción se asocia con la presencia de plomo en la formulación del esmalte histórico.



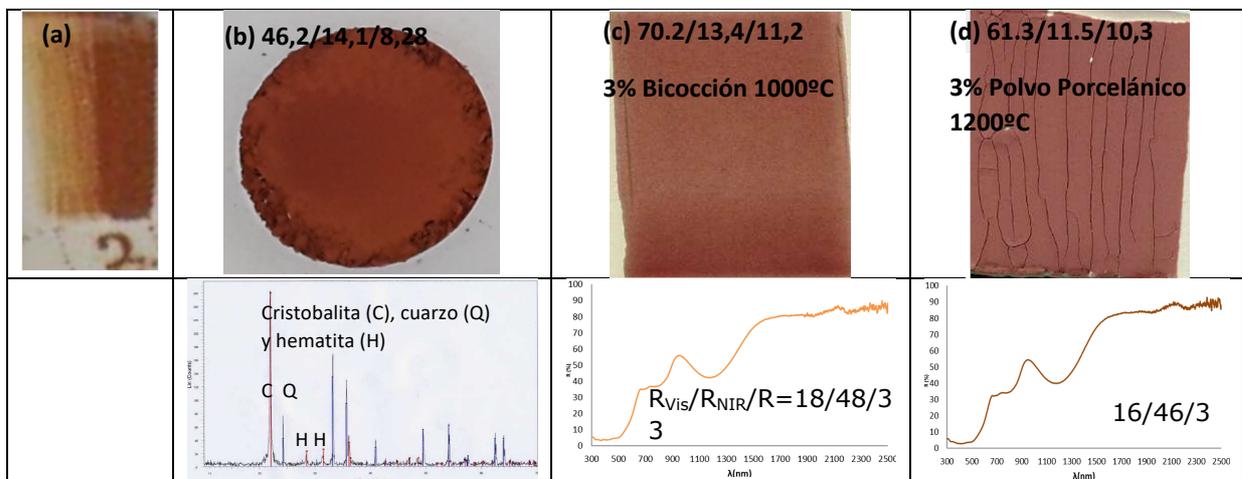
**Figura 2.** Azul cobalto con indicación de los valores CIEL\*a\*b\*: a) vista Fig. 1, (b) composición inicial y abajo difractograma de rayos X (DRX), (c) esmaltado al 3% en frita de bicocción y abajo espectro de reflectancia difusa indicando las reflectancias en el visible ( $R_{Vis}$ ), en el infrarrojo cercano ( $R_{NIR}$ ) y la total ( $R$ ), (d) esmaltado al 3% en frita de monoccción y abajo espectro de reflectancia difusa, (e) resto de piezas esmaltadas de l'Alcora (c.f. 1920-1950) con su DRX de incidencia rasante (f) y su espectro de reflectancia difusa.

## 2.2. MAGENTA

### 2.2.1. ROXO, COLORADO O ENCARNADO

En todos los recetarios aparecen formulaciones de tonalidad rojiza y todas basadas de una forma u otra con hematita fritada, bien solo con arena o con una frita Pb-Si (es el caso de los llamados "derritientes o disolventes" de Knipffer). Por ejemplo, el "colorado" firmado por Julián López en la pág. 192 (2): "Tierra roja de la carretera se deshace en el agua, y se pasa por Zedazo, se deja assolar, y vazia el agua en quedando clara; hecha pasta que esté, y enjuta se pone en una olla bien tapada dentro del horno abajo, sacada de allí ya calzinada, se haze polvo, y se compone como sigue= Polvo de la tierra roja nueve onzas=:Marzacota onza y media= vidrio molido una onza= Plomo calzinado una onza= esta composizion remezclada en seco se pone dentro de una olla bien tapada, y vuelve a cozer en el mismo paraje del horno, sacada se muele con agua y usa".

La formulación describe la utilización de una arcilla muy ferruginosa (“*tierra roja de la carretera*”) en esta fórmula, en otras se utiliza tierra de la partidas Franchellas en Onda o de cerca del pantano, todas coloradas). La arcilla se lava de forma concienzuda y se calcina en el horno de abajo (*sagell o rastell*), eliminando solubles y carbonatos, quedando enriquecida en hierro. Se moltura hasta polvo fino y se formula la relación másica aproximada en óxidos Fe/Si/Pb/K=3/7/1/0,5 de (tierra roja, marzacota y vidrio/minio/marzacota y vidrio). Para la recreación se ha utilizado óxido de hierro rojo (hematita, Quimialmel) 10%, cuarzo (Sibelco) 85%, minio (1%) y carbonato de potasio (4%). La mezcla en molino eléctrico se ha calcinado a 1100°C/2h y se ha esmaltado al 3% en frita de bicocción y en polvo de gres porcelánico (ya que el pigmento se utilizó en la fábrica para la porcelana y en la actualidad para la coloración del gres porcelánico), en frita de monococión 1080°C no se produce coloración (8). Los resultados en la Fig. 3 indican coloraciones marrones con valores de  $a^*$  entre 11,5 (en pasta porcelánica), 13 (en bicocción con 6% PbO) y 14 (del polvo micronizado), la esmaltación en fritas alcalinas de monococión no produce color. La DRX del polvo indica la cristalización de cristobalita con presencia de cuarzo y picos débiles de hematita. Los espectros de reflectancia, con bandas de absorción de  $Fe^{3+}$  octaédrico, indican una reflectancia NIR significativa, entorno al 46%.



**Figura 3.** Encarnado de hematita-sílice con indicación de los valores CIEL\*a\*b\*: a) vista Fig. 1, (b) composición inicial y abajo difractograma de rayos X (DRX), (c) esmaltado al 3% en frita de bicocción y abajo espectro de reflectancia difusa indicando las reflectancias en el visible ( $R_{Vis}$ ), en el infrarrojo cercano ( $R_{NIR}$ ) y la total ( $R$ ), (d) esmaltado al 3% en polvo porcelánico y abajo espectro de reflectancia difusa.

### 2.2.2 OCRE

Para preparar el naranjado (ocre) el recetario de 1749 utiliza dos estrategias:

a) Amarillo de Nápoles modificado con ocre de Holanda ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Se prepara un amarillo de base (*"Preparacion de amarillo para naranjado. B. Plomo seis libras= Antimonio seis libras; calcinada una o dos veces en el horno de arriba extendido con una grossaria de un dedo para que cueza bien"*) al que añaden "Ocre onza y media, dos onzas o dos y media" según tres formulaciones seguidas: *"se muele en el molinillo groseramente, se saca en un barreño, se deja assolar, o, afondar, se le quita el agua, y se deja enjugar hasta que queda en punto, se corta -en pastillitas gruesas dos cantos de real de a ocho, y puesta en platos escaldados se cozerá en horno de olleros bajo el barbillo sin tapar, y si quedase por la cara de abajo del mismo color las pastillas, avra de volver. al horno, y si queda por arriba de color obscuro, y por abajo poco menos está bastantemente preparado, se muele y usa"*.

b) Amarillo de Nápoles modificado con hierro quemado ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). *"Antimonio libra y media= Litarge nueve onzas= Azarcon nueve onzas= Yerro de ancora quemado ocho onzas= se picará bien, y mezclará, poniendolo tres veces en platos escaldados a cozer arriba en el horno; y otra vez aba jo; se podra moler; y usar"*.

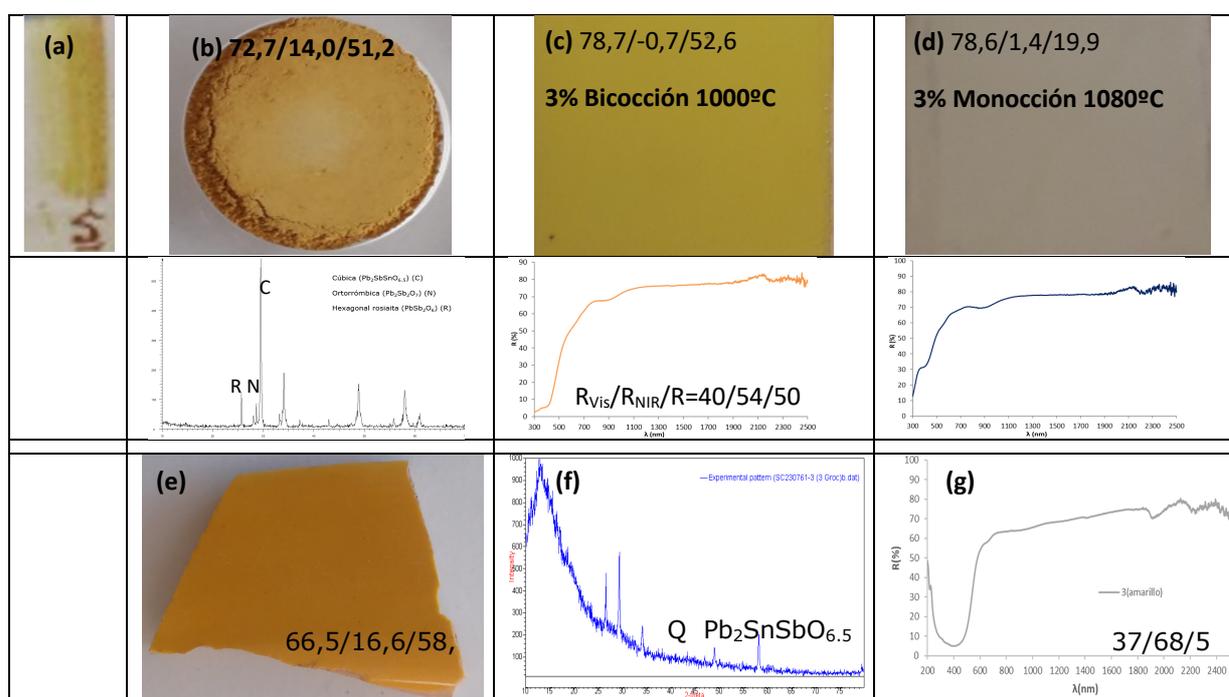
No se ha hecho recreación de estas mezclas.

### 2.3. AMARILLO

El amarillo de la época (siglo XV-XVIII) se basa en el amarillo de Nápoles y sus antecesores relacionados: el amarillo de Pb-Sn tipo I (ortorrómbico  $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$ ), y su modificación dopada con Si llamado amarillo Pb-Sn tipo II (pirocloro cúbico  $\text{PbSn}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_3$ ) que inicialmente se utilizaron para cerámica y vidrio y después también en pintura al óleo (vgr. Tiziano en Baco y Ariadna, 1520-23), o Velázquez en Apolo en la Fragua de Vulcano). En el siglo XVIII el amarillo de antimonio de plomo o amarillo de Nápoles  $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  es la formulación más extendida, por evolución de los amarillos de Pb-Sn aunque ya era utilizado por Babilonia, Mesopotamia y Asiria (9,10).

En el recetario de 1749 aparecen 9 formulaciones de amarillo basado en formulaciones de amarillo de Nápoles: (a) dos formulaciones de Sb-Pb-Zn (antimonio, azarcón/plomo calcinado, tutia) con relaciones másicas 2/3/1 y 3/3/1, (b) tres formulaciones con Sb-Pb-Si-Na (antimonio, azarcón/plomo calcinado, arena, barrilla) con relación másica 8/10/10/18, 8/12/4/3 y 3/6/3/11 y (c) tres formulaciones más básicas de Sb-Pb (antimonio, azarcón/plomo calcinado) con relación másica 6/6, 3/6 y 12/24, aunque el último se dice que es para preparar el "oliva". En este caso siempre median una o dos calcinaciones: *"se pondrá a cozer arriba en el horno, en platos escaldados, sacado se volverá á remezclar y picar, y se pondrá segunda vez en el horno arriba; se muele, y usa"*. En el recetario (b) hay una formulación con estaño: *"Para gazer amarillo pondras una libra de fuña buena, dos libras antimonio, libra y media de litargirio y libra y media de Alarca y tendras amarillo bueno. Para gazer naranjada 18 onzas antimonio, 9 onzas litarge, 9 onzas Alarca, 8 onzas ferro Ladrido y lo cozeras tres vezes, dos al escaldar y la otra al cozer, advirtiendo que siempre se ha de picar cuando lo metais"* (2, pág 197), donde la alarca es *"una mezcla de una arroba de plomo y cinco libras de estaño"*, sin embargo, después da otras seis formulaciones básicas con Pb y Sb, algunas con barrilla y/o arena y alguna sin antimonio (seguramente es una errata y en lugar de antimonio indica "amoniaco").

De acuerdo con Cerro et al (9), para la recreación del pigmento que se ha recogido en testares, se ha optado por la receta con estaño con formulación  $2PbO.3Sb_2O_5.0,5SnO_2$  que es la disolución sólida de Sn en el pirocloro amarillo de Nápoles ( $Pb_2Sb_{1,5}Sn_{0,5}O_{6,75}$ ) y un exceso de 2,25 moles de  $Sb_2O_3$ , exceso que es habitual en todas las formulaciones reseñadas. Se han preparado 20 g de la composición anterior utilizando  $PbO$ ,  $Sb_2O_3$  y  $SnO_2$  de calidad industrial, mezclándolos en molinillo eléctrico (20.000 rpm) durante 5 min y calcinando a  $1000^\circ C/3h$ , el producto se muele manualmente en mortero de ágata. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 4.



**Figura 4.** Amarillo de Nápoles con indicación de los valores CIEL\*a\*b\*: a) vista Fig. 1, (b) composición inicial y abajo difractograma de rayos X (DRX), (c) esmaltado al 3% en frita de bicocción y abajo espectro de reflectancia difusa indicando las reflectancias en el visible ( $R_{Vis}$ ), en el infrarrojo cercano ( $R_{NIR}$ ) y la total ( $R$ ), (d) esmaltado al 3% en frita de monoccción y abajo espectro de reflectancia difusa, (e) resto de piezas esmaltadas de l'Alcora (c.f. 1920-1950) con su DRX de incidencia rasante (f) y su espectro de reflectancia difusa.

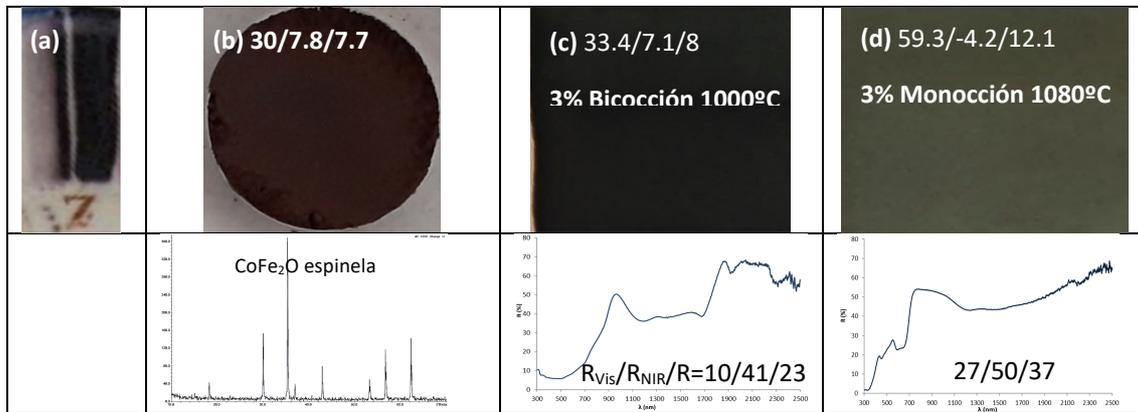
El amarillo recreado presenta una coloración amarillo naranja y la difracción de rayos X indica la presencia de una mezcla de fases cristalinas: la mayoritaria es la fase cúbica ( $Pb_2SbSnO_{6.5}$ ), además aparecen con intensidad de picos muy similar la fase pirocloro antimoniato de plomo, referente del amarillo de Nápoles en la literatura ( $Pb_2Sb_2O_7$ ) y la hexagonal rosiata ( $PbSb_2O_6$ ) (en la Fig. 4.b se indican los picos más intensos de cada fase C, N y R respectivamente). El polvo esmaltado presenta un buen rendimiento en frita de bicocción pero en la de monoccción desaparece por disolución de los iones en el vidriado sin capacidad de pigmentación. Los espectros de reflectancia difusa son similares en ambas fritas (bandas muy débiles de absorción a 400 y 790 nm), aunque obviamente la reflectancia es mayor en la pieza prácticamente de color blanco de la frita de monoporosa.

En los restos de piezas esmaltadas de l'Alcora (c.f. 1920-1950) (Fig. 4.e) la coloración amarilla es más intensa ( $L^*=66,5$   $b^*=58,9$ ) indicando una concentración en esmaltado superior al 3% habitual en la aplicación moderna. La difracción de rayos X de angulo rasante indica la cristalización de cuarzo en el esmalte y picos de notable intensidad asociados a la fase cúbica ( $Pb_2SbSnO_{6,5}$ ). El espectro de reflectancia difusa presenta las mismas bandas en el visible pero más débiles, así como una potente absorción en el ultravioleta que se asocia con la presencia de alta concentración de plomo en la formulación del esmalte histórico.

## 2.4. NEGRO

Para la obtención del negro los coloristas de l'Alcora elaboran el ferrito de cobalto  $CoFe_2O_4$  (espinela) con diferentes variantes. Por ejemplo. el Negro N.A de la pág. 213 (2) parte de herrumbre ( $Fe_2O_3$  de oxidación de hierro u orín del hierro) que se tamiza y se calcina (se hace ascua) y los polvos obtenidos se muelen con esmaltines y disolvente N.2.P en una proporción 1/1/2 que supone una proporción másica Fe/Co/Pb/Si de 1/0,5/1/1,5 (herrumbre/Co de esmaltines/Pb de frita/Si de esmaltines y frita): *"mezclando estos tres materiales, pasandolos por la piedra de moler con un poco de agua, se hará secar aquella pasta al Sol, se pondrá en un crisol de tierra, al que se le pondrá al fondo del horno para fundirlo, fundido se hará polvos y se pasa por un zedazo de seda, pasandole otra vez sobre la piedra con agua, y secados al Sol, queda en estado de servir"*. O el Color Negro (pág. 219) en el que se han olvidado del hierro: *"Se tomará azul de aragon que se pondrá en un crisol, que por tres veces se hará venir ascua en el fondo del horno y se usará. Por explo, 1 onza azul de Aragon (calzinado), 2 y 1/2 onzas del disolvente N .5. B (frita de 6 onzas de cuarzo (piedra clariza) y 6 onzas de albayalde). Junto esto se molerá con agua sobre la piedra y secado al Sol, queda echo"*. Supone una proporción másica Co/Pb/Si de 1/2/1 (Co de zafre aragón/Pb de frita/Si de Co aragón y frita) que daría un azul oscuro al no aportar hierro.

Para recrear este pigmento se ha preparado la composición de los dos primeros con una estequiometría aproximada  $CoFe_2O_4.0,3Fe_2O_3.0,7PbO1,2SiO_2$ , partiendo en este caso de los óxidos industriales que se mezclan en molino eléctrico durante 5 min y se calcinan a  $1100^\circ C/3h$ . Los resultados se presentan en la Figura 5 con el pigmento obtenido de tono negro aceptable, aunque con valores  $a^*/b^*$  en torno a 7. La DRX del polvo solo indica la cristalización de la espinela  $CoFe_2O_4$ , los excesos estequiométricos de hierro y innecesarios Pb y Si no se detectan, probablemente formando fase amorfa vítrea no detectada. El esmaltado en bicocción mantiene la tonalidad pero sufre en la monoporosa, pasando a un gris. Las bandas de absorción son el resultado del solapamiento de las transiciones d-d de iones  $Fe^{3+}$  y  $Co^{2+}$  en la espinela inversa (80%)  $CoFe_2O_3$  (11) y, por tanto, con entornos IV y VI coordinados para ambos cationes, lo que hace muy complicada la asignación de bandas. En todos los casos la reflectancia NIR es excelente para un pigmento negro, rondando el 40%.



**Figura 5.** Negro de espinela de ferrito de cobalto con indicación de los valores CIEL\*a\*b\*: a) vista Fig. 1, (b) composición inicial y abajo difractograma de rayos X (DRX), (c) esmaltado al 3% en frita de bicocción y abajo espectro de reflectancia difusa indicando las reflectancias en el visible ( $R_{VIS}$ ), en el infrarrojo cercano ( $R_{NIR}$ ) y la total ( $R$ ), (d) esmaltado al 3% en frita de monoccción y abajo espectro de reflectancia difusa.

## 2.5. VERDE

El verde antes de Cloostermans en l'Alcora presenta dos estrategias:

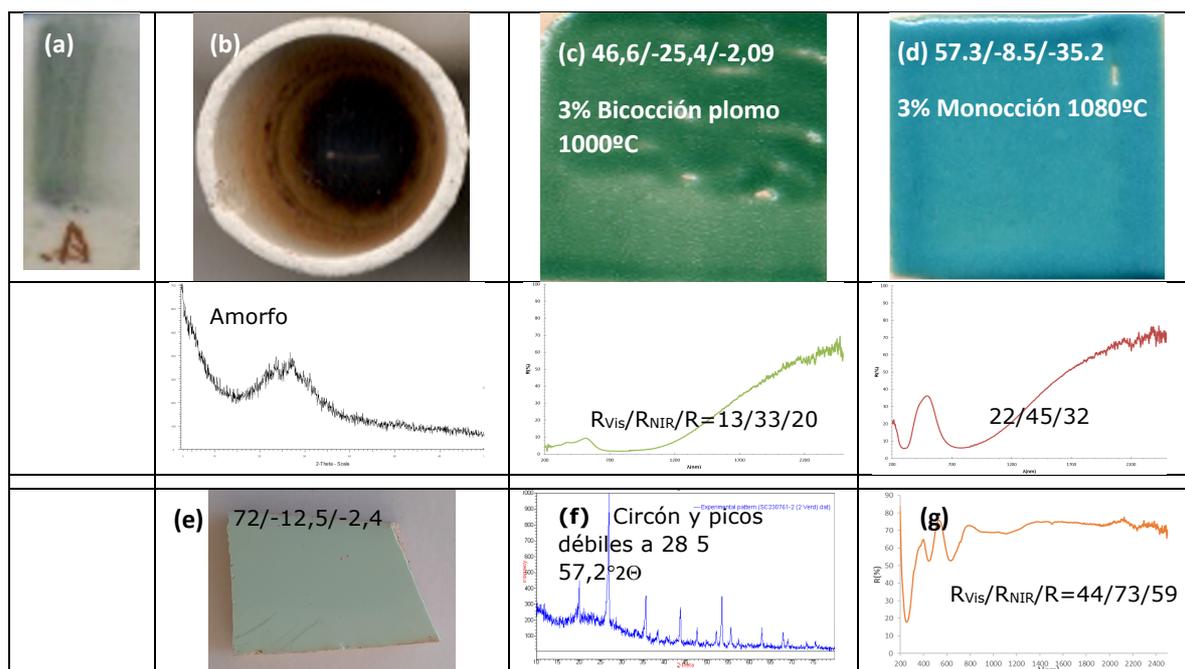
a) Mezcla del azul cobalto y el amarillo de Nápoles. En el recetario de 1749 aparecen 12 formulaciones basadas en esta estrategia; por ejemplo, el primero en la pág 186: "Plomo calcinado una onza= Antimonio en polvo quatro onzas= Arena de la del barniz seis onzas= Barrilla dos onzas= Estaño calcinado una onza= esmaltes dos libras y quatro onzas= Se mezcla en polvo, y se pone en una olla bien tapada con barro a cozer abajo en el horno; se muele, y usa". Esta formulación supone aproximadamente una dosificación Pb/Sb/Si/Na/Co-Si con una relación másica aproximada 1/4/6/2/1/28 (plomo calcinado/antimonio/arena/barrilla/estaño/Co-Si de esmaltines).

b) En el recetario de 1765 de Knipffer se utiliza el verde basado en cobre. Con disolvente N.2.P (frita Si/Pb en relación másica 1/2/0,5 (pedernal calcinado/minio/albayalde) que se funde en crisol y se muele según pág. 202). Se formulan por ejemplo: (b.1) verde para porcelana y media porcelana de cobre mezclándolo con amarillo de Nápoles: "Color verde N. 2 K. Se tomarán polvos de cobre, lo que se purificarán bien, se pondran en un vaso de vidrio, se les echará una porzion de agua fuerte, lo que se dejarán un mes en infusion, despues se quitará el agua fuerte que tuviere y se le echará agua clara varias veces hasta que esté purificado del todo que el agua fuerte causa al cobre, se dejará secar en el Sol, el resto que quedase en el suelo, que será lo preciso para, este color. Para el mismo color se toma verdete, y se pone igualmente en un vaso de vidrio, se le echa una porzion de vinagre o de vino blanco pero mui fuerte con lo que se deja un mes al Sol en infusion, despues se le quita todo el vinagre y se le echa agua clara de pozo, por varias veces hasta que se conozca no ha quedado nada del vinagre, despues se pone a secar la masa al Sol y sirve con los demas ingredientes. Por explo...I libra polvos de cobre, 1/2 libra de verdete destilado, 1/ 2 libra amarillo N.1 (1 libra amarillo de Nápoles y 3,5 de disolvente N.5.B (frita de Si/Pb en proporción 1/1 (polvo de pedernal calcinado/albayalde) y 5 libras del disolvente N.2.P). No queda sino el mezclar dichos materiales, humedezzerlos con agua de pozo y molerlos sobre la piedra".

(b.2) un verde de cobre mezclado con esmaltines (pág. 211): *“Otro color verde N. 1.º Por expl. . . 1 libra cobre, N.O., 1/2 libra esmalte que sea hervido con vinagre, 2 libras del disolvente N.2.P. Y se juntarán dichos materiales y se pondrán en un crisol para fondirlos y se hará la misma operazion que la pasada”* (“ya se sacará, se pisará, se pasará por un zedazo y con agua se molerá sobre la piedra y queda un color perfecto”).

En el primer caso (b.1), desde el punto de vista químico, utiliza una composición Cu/PbSb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Pb/Si de relación másica de precursores 1+0,5/0,1/1,7/3,4 (Cu Nitrato+Cu Acetato/Amarillo de Nápoles/Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en fritas/SiO<sub>2</sub> en fritas). La introducción del amarillo es poco relevante en la mezcla, poco más del 6% de los cromóforos, y más si se trata de aplicación en porcelana o media porcelana con cocción más intensa. En el segundo caso (b.2) utiliza una proporción Cu/Co+Si/Pb/Si de 1/0,2+0,3/1,5/0,5 (Cu Nitrato/Esmaltines/Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en fritas/SiO<sub>2</sub> en fritas). La introducción de Co con los esmaltines es, como en el caso anterior, también circunstancial; los coloristas de la época parece que pensaban que el zafre y el amarillo de Nápoles introducían intensidad al color, y evitaban en cualquier caso el fracaso absoluto en la coloración. Para recrear este tipo de colores se ha utilizado una composición con nitrato de cobre (II), cuarzo y una frita bisilicato de plomo (SiO<sub>2</sub> 45% y PbO 48,5%) en proporción másica 1,5/1/1,5 similar a b.1 y calcinada a 1100°C/1h. Los resultados se indican en la Figura 6.

El cardenillo recreado fundió en la calcina generando un vidrio (amorfo a la difracción de rayos X) azul-verde oscuro. En el vidriado presenta coloración verde en la frita de bicocción con plomo (6% en PbO) y en la alcalina (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, ZnO, MgO y CaO suman un 26% de la masa) de monococción porosa produce un elegante azul turquesa, con reflectancias moderadas, sobre todo en el caso del verde. Los espectros de reflectancia difusa indican en el verde una banda de absorción con mínimo de reflectancia a 420 nm con máximo relativo de reflectancia a 530 nm de manera que absorbe el rango azul y también el naranja-rojo, con una ancha banda entre 600 y 1200 nm. En cambio el turquesa presenta una banda de absorción a 300 nm (asociada a la transferencia de carga del vidrio que no se da en la frita plúmbica) con un máximo a 500 nm y reflejando ahora con cierta intensidad el rango azul entorno a 400 nm, también presenta la intensa y ancha banda de absorción entre 600 y 1200 nm. El color verde se produce en entornos de baja intensidad del campo cristalino, como el retículo de la frita plúmbica, en el que la coordinación es octaédrica (grupo O<sub>h</sub>), en cambio en entornos alcalinos la distorsión del campo es alta y se produce el efecto Jhan Teller de distorsión tetragonal, con coordinación plano cuadrada (grupo D<sub>4h</sub>) y el color es azul (el espectro se desplaza a longitudes de onda menores). Las bandas anchas observadas podrían ser el solapamiento de las tres bandas de absorción prohibidas d-d de Cu<sup>2+</sup> en el visible entorno a 800 nm (<sup>2</sup>B<sub>1g</sub>→<sup>2</sup>B<sub>2g</sub>), 630 nm (<sup>2</sup>B<sub>1g</sub>→<sup>2</sup>E<sub>g</sub>) y 570 nm (<sup>2</sup>B<sub>1g</sub>→<sup>2</sup>A<sub>1g</sub>) (12).



**Figura 6.** Verde con indicación de los valores CIEL\*a\*b\*: a) vista Fig. 1, (b) composición inicial y abajo difractograma de rayos X (DRX), (c) esmaltado al 3% en frita de bicoccción con plomo y abajo espectro de reflectancia difusa indicando las reflectancias en el visible ( $R_{Vis}$ ), en el infrarrojo cercano ( $R_{NIR}$ ) y la total ( $R$ ), (d) esmaltado al 3% en frita de monoccción y abajo espectro de reflectancia difusa, (e) resto de piezas esmaltadas de l'Alcora (c.f. 1920-1960) con su DRX de incidencia rasante (f) y su espectro de reflectancia difusa.

Los trozos de la cristalina verde claro recogida en l'Alcora de la Fig. 6.e., presentan una difracción rasante de rayos X de picos intensos asociados a circón  $ZrSiO_4$ , que en l'Alcora empezó a utilizarse como opacificante a mediados de los sesenta del siglo XX, asimismo, el espectro de reflectancia difusa indica mínimos de reflectancia asociados a  $Cr^{3+}$  en coordinación octaédrica (10). El cromo no se utilizó en l'Alcora hasta mucho después de la llegada de Cloostermans en 1787, que procedente de Sèvres lo importa l'Alcora.

### 3. CONCLUSIONES

Se han preparado pigmentos CMYK y verde recreación de la paleta básica utilizada en la Real Fábrica de Loza y Porcelana de l'Alcora (azul cobalto, hematita-sílice, amarillo de Nápoles, negro de hierro-cobalto y verde de cobre), siguiendo el recetario legado por sus "técnicos coloristas" y se ha estudiado su comportamiento con fritas actuales de bicocción (con un 6% como PbO en su formulación) y una frita alcalina de monoporosa, así como en polvo de gres porcelánico en el rojo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Se observa una disminución del rendimiento del color respecto del observado en restos de algunos de los pigmentos esmaltados en fritas de bisilicato de plomo recogidos en l'Alcora (1920-1970), sobre todo en la frita de monococción, que madura a temperaturas relativamente más altas. Los pigmentos presentan una relativa alta reflectancia en el infrarrojo, siendo de interés los azules basados en  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y negros basados en el ferrito de cobalto, aunque presentan modificadores de base plomo ampliamente utilizado en la época, que podría invalidarlos en aplicaciones modernas.

### 4. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación a Universitat Jaume I (Proyecto UJI B2021-73).

## 5. REFERENCIAS

- [1] G. Monrós, El color de la ilustrada porcelana de l'Alcora, Ed. Académica Española, 2023, Londres, ISBN 978-620—2-11926-9.
- [2] Escrivá de Romaní, Manuel, Historia de la cerámica de Alcora, 2ª ed. (1945)
- [3] Cabrera, J. (2012): «Aspectos sostenibles de la Real Fábrica de loza y Porcelana del conde de Aranda (1726–1944).<http://www.qualicer.org/recopilatorio/ponencias/pdf/2012039.pdf>.
- [4] Gual, E. (1998). El Sistema Ornamental de la Cerámica de Alcora: De la Primera Escuela de Fontainebleau y Francisco I, a la Primera época de Alcora y el Conde de Aranda. Universitat Jaume I. ISBN 9788480210881
- [5] BARON DE ALCAHALÍ, Diccionario Biográfico de Artistas Valencianos Valencia 1897. Edición facsímil.
- [6] Brongniart, A., "Préparation chimique des couleurs vitrifiables et des métaux. In Traité des arts céramiques ou des poteries: considérées dans leur histoire, leur pratique et leur théorie", Béchét jeune, (1854) 514–582.
- [7] B. Martínez, V. Delás, J. Badenes, J.B. Vicent, P. Escribano Y G. Monrós, Pigmentos cerámicos de cobalto a partir de geles de estequiometría zeolítica, Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, 35 [4] 265-269 (1996).
- [8] J.B. Vicent, M. Llusar, J. Badenes, M.A. Tena, M. Vicente, G. Monrós, Occlusion of chromophore oxides by Sol-Gel methods: Application to the synthesis of hematite-silica red pigments, Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, 39 [1] 83-93 (2000)
- [9] S. Cerro, M. Llusar, C. Gargori, G. Monrós, Cool and photocatalytic yellow ceramic pigments; from lead-tin to Cr doped scheelite pigments, Ceramics International, 45,4 (2019) 4613-4625.
- [10] G. Monrós, Scheelite and zircon:brightness, color and NIR reflectance in ceramics, Nova Science Publishers, New York, 2021, ISBN 978-1-53619-332-9.
- [11] Fritsch, Electronic and optical properties of spinel zinc ferrite: Ab initio hybrid functional calculations', Journal of Physics: Condensed Matter,30,98(2018)095502. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aaa7c5>.
- [12] G. Monrós, J. Badenes, M. Llusar, Ecofriendly High NIR Reflectance Ceramic Pigments Based on Rare Earths Compared with Classical Chromophores Prepared by DPC Method, CERAMICS. Num. 4, 5. (2022) 614-641.