

CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS Y MUESTRAS COCIDAS DE UTILIDAD COMO BÚCAROS

M^a Luisa Franquelo⁽¹⁾, José Luis Pérez-Rodríguez⁽¹⁾ y Natacha Seseña⁽²⁾

Resumen

Se conocen por *búcaros* a aquellas vasijas de barro que además de refrescar y perfumar el agua eran apreciadas porque se comía trozos de ellos, una vez bebida el agua. Esta costumbre, bucarofagia, estaba muy extendida en España entre los siglos XVI y XVII.

Se han caracterizado química y mineralógicamente diversas materias primas y fragmentos cerámicos de posible utilidad como búcaros. Las materias primas proceden de Tierra de Barros, Badajoz, y las piezas cerámicas de España, Portugal y México.

Se han estudiado asimismo algunos cortes estratigráficos y se han analizado mediante energías dispersivas de rayos X los pigmentos decorativos y por microespectrometría de infrarrojos los posibles compuestos orgánicos presentes en superficie. Se estudian asimismo los engobes y vidriados.

Palabras clave: búcaros, cerámicos, pigmentos, engobes, vidriados, compuestos orgánicos.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. RESEÑA HISTÓRICA

Se estudia el interés de las materias primas cerámicas de Salvatierra como posibles búcaros así como diversos fragmentos de éstos que datan de los siglos XV-XVII procedentes de España, Portugal y México, y se intenta buscar explicación a una costumbre documentada del Siglo de Oro español: la bucarofagia.

⁽¹⁾ Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (C.S.I.C.-U.N.S.E.), Avda. Américo Vespucio, s/n. 41092 Sevilla.

⁽²⁾ Centro de Estudios Históricos de Madrid. C.S.I.C.

Según el diccionario de la Real Academia, se define el Búcaro como: “1. Arcilla que se encuentra en varias partes del mundo y principalmente en América; despide sobre todo cuando está mojada, un olor agradable y solían mascarla y aún comerla las mujeres”. Dicha costumbre de comer búcaro o “bucarofagia”, parecía estar bastante arraigada entre la nobleza española, a tenor de la profusión de datos recopilados por la Dra. Seseña [1]; tal es así que incluso pasó a la literatura de nuestro Siglo de Oro. Aunque ya se fabricaban en España antes del descubrimiento del Nuevo Mundo, la importación de los de México reactivó el uso de estos barro porosos en la península. La naturaleza perfumada y comestible de los búcaros era cualidad muy apreciada por las damas españolas, portuguesas y mexicanas en los siglos XVI-XVII. En cuanto al origen de dichos búcaros hay diversas teorías [1]: oriundos de Portugal con barro de Estremoz, rojo y finísimo, de procedencia mexicana o bien introducida en España por los árabes. No poseían vidriado estannífero sino un engobe que les confería su característico color rojo.

Por la coincidencia en los efectos que producía en la salud y en la mente el comer búcaro, ya fueran de Portugal, México o Talavera, cabría pensar si sería el engobe lo que unificaba a todos. En España es común el engobe con arcilla de otro color. Los engobes fueron los primitivos esmaltes: suspensiones de partículas de arcilla muy finas en agua, ilitas principalmente, a veces con una adición de ceniza o una sal; en la cocción las partículas sinterizaban dando una superficie satinada; al realizarse a baja temperatura, entre 600 y 1.000 °C y por un corto período de tiempo, sólo fundían parcialmente y por tanto permanecían permeables [2].

La zona alfarera de mayor parecido con esta “terra sigilata” y los búcaros se hallan en Salvatierra de los Barros (Badajoz) [3]. Se emplea la “tinta”, arcilla más colorá que permite el bruñido, es decir, el frotar la vasija (ya con el engobe) con un canto del río, con lo que resulta el tradicional brillo sobre opaco.

1.2. OBJETIVO DEL ESTUDIO

Se trata de establecer la naturaleza de estos fragmentos cerámicos y su relación con las materias primas cerámicas de Salvatierra así como averiguar la causa de la bucarofagia.

2. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

Todas las muestras objeto de nuestro estudio nos han sido suministradas por la Dra. N. Seseña. Aquéllas de interés cerámico proceden de diversos yacimientos en explotación localizados en las cercanías de Salvatierra de los Barros (Badajoz). Son tres tipos de materias primas a las que hemos denominado Barro Claro, Barro Rojo y Barro Rojo Fuerte. El Barro Rojo podría coincidir con lo que García Ramos *et al.* denominan “Barro Flojo” que se mezcla con otro más arcilloso en la fabricación de vasijas hechas al torno; el Barro Rojo Fuerte podría asimilarse al “Barro Fuerte”, ma-

terial más plástico y que se mezcla con el anterior, ambos tomados a 1 m de profundidad.

En cuanto a las piezas arqueológicas estudiaremos dos grupos: el primero constituido por cinco muestras catalogadas como:

M-1: fragmento de color rojizo que presenta un engobe de color rojo más intenso, un bruñido y unos dibujos realizados con algún objeto punzante en la cara convexa. El soporte es más claro y de color anaranjado; está ligeramente sogelado.

M-2: muestra de color marrón rojiza, más clara que la anterior. Presenta restos de engobe y bruñido en ambas caras.

M-3: el espesor de esta pieza es aproximadamente el doble de las anteriores. Es de color rojo, ligeramente sogelada, y presenta un engobe rojo más intenso y bruñido en su cara externa.

El otro grupo lo constituyen una serie de muestras halladas en un yacimiento de la madrileña plaza de Oriente:

M-4: soporte rojizo con engobe rojo más intenso. Es un barro “enchinado”, esto es, con piedras embutidas cuya procedencia sería Extremadura o Portugal.

M-5: aquí el espesor del soporte es mucho mayor, se aprecia cierta porosidad y el engobe es de un color rojo intenso. Está bruñida y procede de Tonalá (México).

M-6: soporte de color marrón que presenta un engobe de color rojo intenso y bruñido en la cara interna y decoración polícroma con motivos florales en la parte externa en tonos ocre, rojos, verdosos y negros.

M-7: el soporte cerámico es distinto a todos los demás, presentando un color marrón claro y decoración polícroma en ambas caras, en tonos azules, beige, verdosos, naranjas y rojizos. Ambas caras son brillantes.

A las muestras de arcilla se les ha determinado la pérdida de humedad (a 110 °C) y la del agua de constitución. Se han solubilizado mediante el sistema de ataque triácido y se han determinado los elementos característicos mediante espectrometría de absorción atómica y fotometría de emisión de llama. La caracterización mineralógica se ha efectuado mediante diversas técnicas tales como difracción de Rayos X (DRX) (diagramas de las muestras de polvo, de agregados orientados y de agregados orientados saturados con Mg), métodos térmicos como análisis térmico diferencial y termogravimetría (ATD-TG).

Las piezas cocidas se han estudiado mediante DRX (diagramas de polvo), espectroscopía de infrarrojos (IR), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis de energías dispersivas de Rayos X (EDRX). Asimismo, de algunas se han analizado cortes estratigráficos por microscopía de IR y por SEM-EDRX para estudiar el engobe, el bruñido, la naturaleza de un aparente barniz y los pigmentos de las policromías.

3. RESULTADOS OBTENIDOS

3.1. MATERIAS PRIMAS

Los datos del análisis químico de los tres tipos de materias primas cerámicas, muestras Clara, Roja y Roja Fuerte (MC, MR y MRF) se dan en la tabla 1; se observa que se tratan de silicatos aluminicos con una elevada proporción de aluminio que aumenta de modo paralelo a la del hierro. Las muestras MC y MR presentan contenidos similares de sílice (56,05 y 53,10% respectivamente) mientras que la MRF contiene una proporción mucho menor (35,54%). La cantidad de aluminio aumenta sin embargo en orden inverso (17,07, 25,43 y 30,48). Asimismo cabe resaltar la relación entre el color de las muestras y la cantidad de hierro. La proporción de hierro en la MRF es mayor que en la MR y en ésta a su vez superior a la MC.

Muestra Clara (MC): en el diagrama de DRX de polvo de esta muestra aparecen difracciones que corresponden a esmectita di o trioctaédrica como se muestra en la figura 1a; a este mineral de la arcilla le acompañan indicios de ilita, confirmada por el diagrama de agregados orientados (difracciones a 9,99; 5,00; etc.). En este diagrama se confirma la gran pureza de la esmectita que es magnésica o regular; se observa también presencia de rutilo (TiO₂).

El diagrama de ATD (figura 2a) muestra un doble efecto endotérmico a bajas temperaturas (antes de los 150 °C) característico de las esmectitas correspondiente a la pérdida de agua de hidratación; un pequeño efecto endotérmico en torno a 500 °C (pér-

Tabla 1. Análisis químico de las materias primas cerámicas procedentes de Salvatierra.

	MC (clara)	MR (roja)	MRF (roja fuerte)
SiO ₂ (%)	56,05	53,10	35,54
Al ₂ O ₃ (%)	17,07	25,43	30,48
Fe ₂ O ₃ (%)	9,29	9,74	18,36
TiO ₂ (%)	1,26	0,78	2,82
CaO (%)	1,066	0,217	0,350
MgO (%)	5,723	0,567	0,442
Na ₂ O (%)	1,59	0,35	0,64
K ₂ O (%)	2,20	1,37	0,65
MnO (%)	0,077	0,025	0,035
H ₂ O ⁺ (%)	5,55	8,31	10,56
H ₂ O ⁻ (%)	7,30	2,34	4,18
Co (ppm)	0,31	0,20	0,30
Zn (ppm)	0,375	0,335	0,405
Pb (ppm)	0,285	0,245	0,20
Ni (ppm)	1,64	0,275	0,152

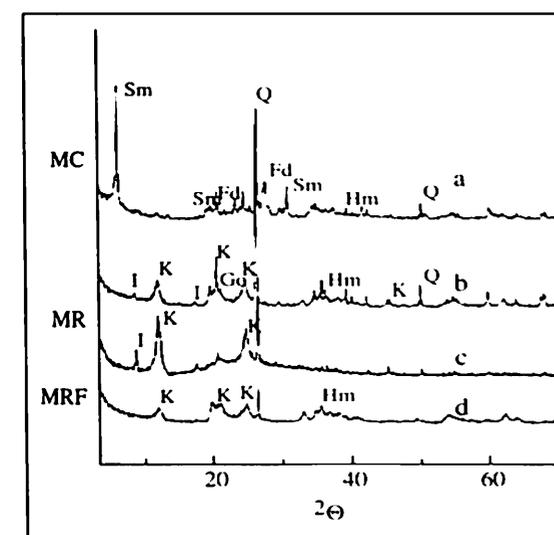


Figura 1. Diagramas de DRX correspondientes a las materias primas cerámicas: a) diagrama de polvo de la muestra clara (MC); b) muestra roja (MR) (diagrama de polvo); c) muestra roja (agregados orientados) y d) muestra roja fuerte (MRF) (diagrama de polvo).

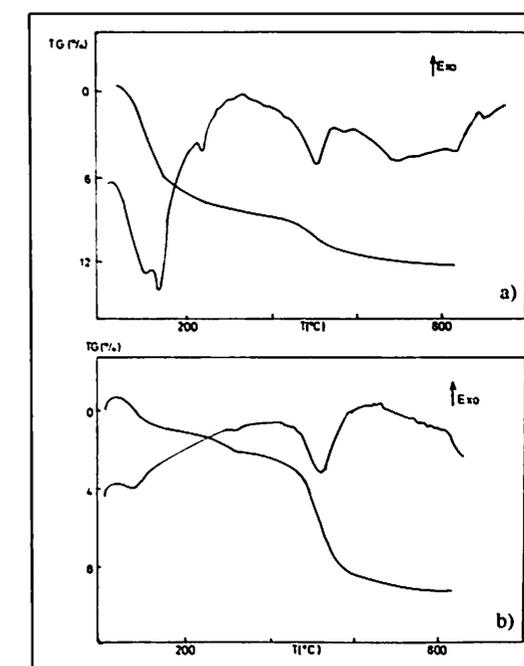


Figura 2. Diagramas de análisis térmico diferencial (ATD-TG) correspondientes a las muestras: a) MC y b) MR.

dida de agua de constitución) que para las montmorillonitas normales se sitúa a 700 °C y las de tipo beidellítico lo dan a ésta; por último se tiene una pequeña inflexión endoexo entre los 840 y 890 °C atribuible a la deshidroxilación y cambio estructural. La curva de DTG es casi idéntica a la anterior hasta los 550 °C, lo que prueba que los primeros efectos son debidos a la pérdida de peso.

El espectro de infrarrojos presenta las bandas correspondientes a las vibraciones de red, a las del agua adsorbida y a las de los OH estructurales correspondientes a la esmectita como se aprecia en la figura 3a.

Muestra Roja: mediante DRX de la muestra se identifica la presencia de caolinita así como de micas arcillosas o ilitas como se indica en la figura 1b. También aparecen difracciones de goetita (óxido de hierro hidratado) y cuarzo. El diagrama de agregados orientados resalta el elevado porcentaje de caolinita en la muestra y de mica (mezcla de moscovita con ilita o micas más degradadas) como se observa en la figura 1c.

En la curva de ATD aparece un primer efecto endotérmico muy débil a baja temperatura, correspondiente a la eliminación de agua adsorbida (figura 2b). A unos 520 °C aparece el efecto endotérmico principal de los caolines que aquí es bastante simétrico y por último un endotérmico hacia 930 °C, característico de las caolinitas bien cristalizadas. También puede englobarse aquí la pérdida de la estructura anhidra de las ilitas que ocurre entre 800 y 1.000 °C.

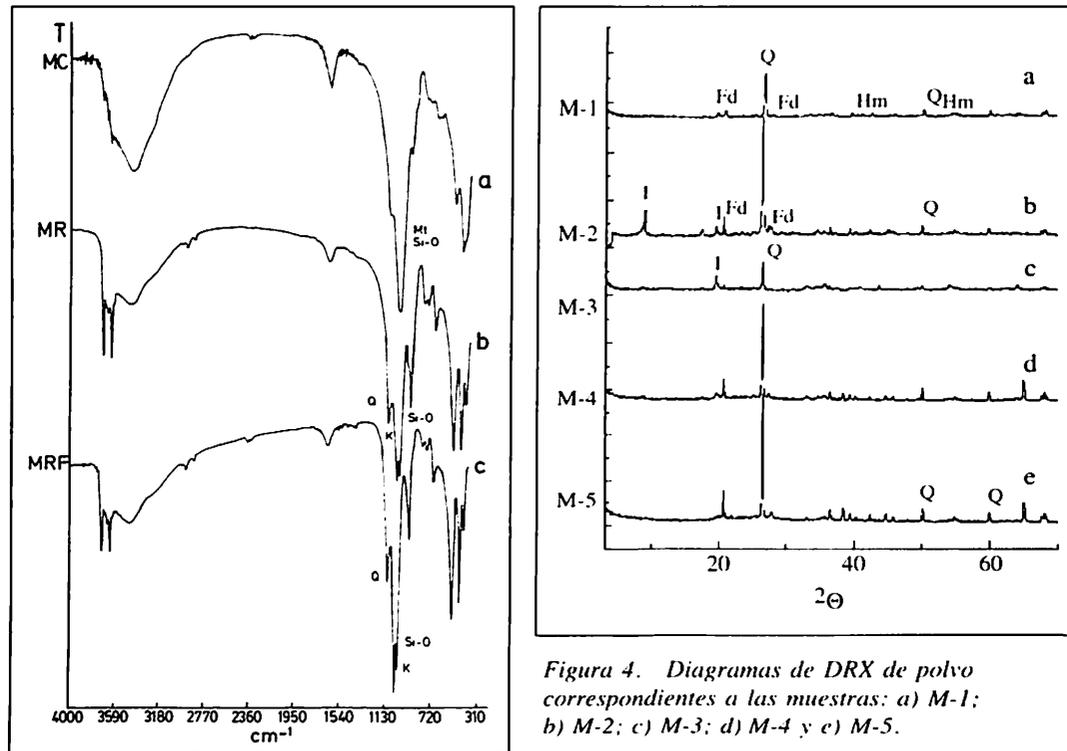


Figura 3. Espectros de infrarrojos (FT-IR) de las materias primas: a) MC, b) MR y c) MRF.

Por IR se observan las absorciones propias de las caolinitas (tensión Si-O-Si de red, flexión Al-OH y flexión Si-O-Al así como las de los OH estructurales a 3.620 y 3.690 cm^{-1}) como indica la figura 3b. La mayor intensidad de la banda de 3.620 cm^{-1} en relación a la de 3.690 se atribuye a la presencia de material micáceo.

Muestra Roja Fuerte: su textura al tacto se nota más tierna y esponjosa. El diagrama de DRX de polvo (figura 1d) muestra una caolinita casi pura, además de óxidos de hierro como goetita y hematites; también hay presencia de cuarzo y mineral micáceo con una pequeña proporción de TiO_2 .

El diagrama de ATD (figura no incluida) es el característico de una caolinita muy pura, así como el espectro de IR (figura 3c) Posee mayor contenido de hierro y aluminio que las muestras anteriores. En el microanálisis se observó que la intensidad del pico del Al es similar a la del Si. Por electrones retrodispersados se observó el aspecto poroso y tierno de esta muestra. Asimismo parecen verse caolines, pues hay zonas con presencia casi exclusiva de Si y Al.

3.2. PIEZAS COCIDAS

M-1: el diagrama de DRX muestra la presencia de cuarzo y algo de feldespatos como indica la figura 4a. No aparecen difracciones d_{001} de minerales de la arcilla, pero

está presente la de 4.45 correspondiente a un índice general, lo que puede deberse a que la muestra original estaba constituida por caolinita. Se identifican débiles reflexiones de rutilo (TiO_2) y corindón. El corte estratigráfico presentaba numerosas inclusiones de color claro de cuarzo fundamentalmente y algunas de calcita. En la superficie de ambas caras se distinguía una película blanquecina constituida por sulfato de calcio y cloruro (espectro de EDRX). La microscopía IR confirmó que se trataba de depósitos de yeso (figura 5).

M-2: el diagrama de DRX correspondiente al soporte cerámico de color marrón mostraba la presencia de ilita (lo que indica que la muestra fue calentada por debajo de 960 $^{\circ}\text{C}$), además del cuarzo, los feldespatos y hematites. El difractograma correspondiente al engobe de color rojizo indica una composición similar salvo una mayor proporción de micas arcillosas o ilitas, así como hematites como se observa en la figura 4b. Estaba bruñida, mostrando ese característico brillo sobre opaco. La presencia de calcio y azufre se debía a depósitos de yeso confirmado por microscopía IR.

M-3: el difractograma (figura 4c) presenta los picos de difracción de cuarzo, feldespatos, montmorillonita, ilita, hematites y otros menores de alúmina, óxido de calcio y óxido de titanio. La elevada proporción de ilita muestra que fue empleada para el engobe. Presentaba también el típico brillo.

M-4: el diagrama de DRX indica que está constituida por cuarzo, feldespatos (anortita) y hematites principalmente (figura 4d). La capa externa posee mayor proporción de calcio e hierro que la interna según su análisis por EDRX.

M-5: el diagrama de DRX de esta muestra procedente de Tonalá indica que está constituida por cuarzo, feldespatos (anortita sódica fundamentalmente), hematites y esmectitas (figura 4e). No contiene ilita.

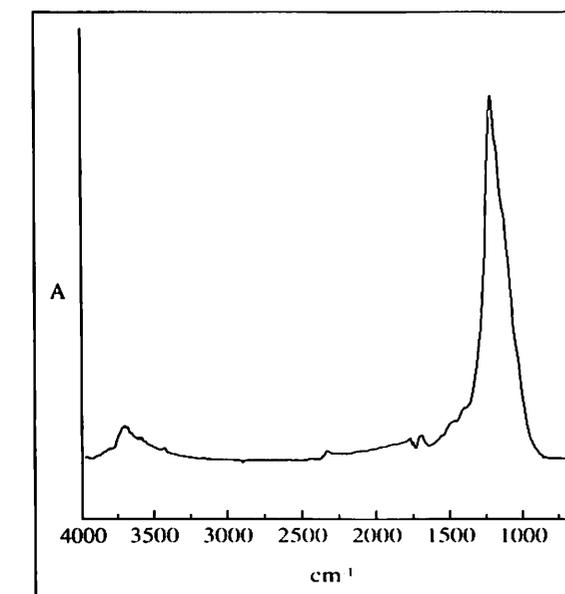


Figura 5. Espectro de infrarrojos (microespectrofotometría FT-IR) del depósito superficial de la muestra M-1.8.

M-6 y M-7 eran piezas muy diferentes a las anteriores, al presentar vidriado y decoración policroma en vez del engobe. La pasta cerámica de la muestra M-6 presentaba fundamentalmente cuarzo y feldespatos (tipo microclina y sanidina) así como calcita. La muestra M-7 contenía gran cantidad de material amorfo.

En cuanto a las policromías, se identificaron los pigmentos por microanálisis EDRX. A modo de ejemplo se incluyen los espectros de dos pigmentos (figura 6): el color rojo de la M-6 constituido por cinabrio (HgS) y el color azul violeta de la muestra M-7 a base de manganeso (posiblemente un esmalte a base de violeta de manganeso). Ambas presentaban una película de protección que se caracterizó por microespectrometría de IR; se identificaron las bandas de una resina terpénica (ν C = O de éster a 1730 cm^{-1} , figura 7) correspondiente a un barniz.

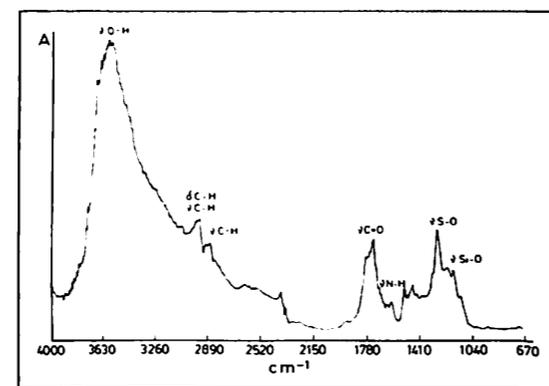
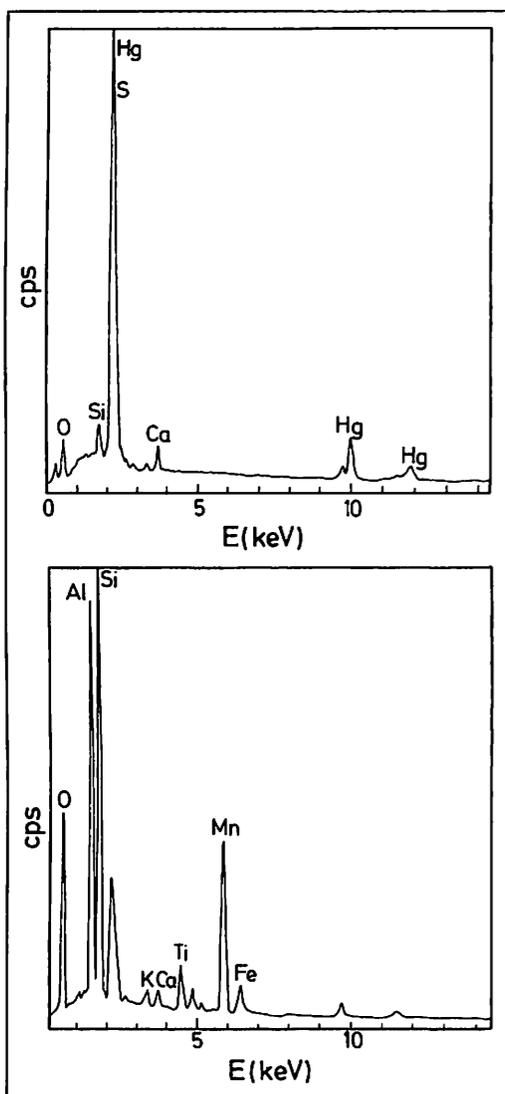


Figura 7. Espectro de IR (reflectancia) de la película superficial de la muestra M-6.

Figura 6. Microanálisis por energías dispersivas de rayos X de los pigmentos: a) rojo (M-6) y b) azul (M-7).

4. CONCLUSIONES

Las peculiares características de la muestra MRF, una caolinita muy pura con gran cantidad de geles y óxidos de hierro hidratados, muy tierna y esponjosa, la hacen idónea para los engobes rojos.

La mayoría de las piezas estudiadas siguen una tónica similar en su composición:

- La pasta cerámica parece ajustarse a la composición de alguna de las materias primas procedentes de Salvatierra. Así en M-1 y M-2 las intensas reflexiones en torno a $4,45$ hacen pensar que la materia original contuviese gran proporción de caolinita. Además el color rojo indica la presencia de óxidos de hierro en la arcilla de partida. Todo ello se correspondería con una arcilla del tipo del Barro Rojo o Rojo Fuerte. La muestra M-3 podría proceder de una arcilla del tipo del Barro Claro a juzgar por las intensas reflexiones de esmectita tipo montmorillonita.

- Los engobes de las muestras M-2 y M-3 son los que contienen cantidades apreciables de illita.

- Las muestras M-4 y M-5 presentan ciertas similitudes, así todas contienen feldespatos (generalmente del tipo anortita) y hematites en elevada proporción. La ausencia de illita se podría explicar bien por una temperatura de cocción superior a $960\text{ }^{\circ}\text{C}$, o por la ausencia de ésta en la arcilla original. Las muestras M-6 y M-7 se descartan de posible utilidad como búcaros.

- De lo anteriormente expuesto se puede concluir que la presencia de illita no parece determinante en el engobe, por lo cual podría descartarse a esta como causa de la bucarofagia y no parece haber un criterio unificador con respecto a la estructura del material.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Seseña, N., 1991, El búcaro de Las Meninas, *Velázquez y el Arte de su tiempo*, V Jornadas de Arte, C.S.I.C., Madrid.
- [2] Laurie A.P., *The painter's methods and materials*, Dover Publications Inc., New York.
- [3] García Ramos, G., Rodríguez Montero, R., y Mesa, J.M., 1974, Materias primas y técnicas empleadas en artesanía popular de la tierra cocida de Extremadura, *Estudios Geológicos*, vol. XXX, 407-421.
- [4] Gettens, R.J. y Stout, G.L., 1966, *Paintings Materials, a short encyclopaedia*, Dover Publications Inc., New York.
- [5] Vandiver, P., 1990, Esmaltes antiguos, *Investigación y Ciencia*, junio, 86-94.