



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

Facultad de Filosofía y Letras

Departamento de Ciencias de la Antigüedad y de la Edad Media



FACULTAD DE FILOSOFÍA Y LETRAS

**TESIS DOCTORAL
POR COMPENDIO DE PUBLICACIONES
Y CON MENCIÓN INTERNACIONAL**

**EXPERIMENTACIÓN ARQUEOLÓGICA DE RECETAS CIENTÍFICO
TÉCNICAS DE LA PENÍNSULA IBÉRICA (SIGLOS XIV-XVI)**

**ARCHAEOLOGICAL EXPERIMENTATION OF SCIENTIFIC AND
TECHNICAL RECIPES OF THE IBERIAN PENINSULA (14TH-16TH
CENTURIES)**

Rafael Javier Díaz Hidalgo

Córdoba, 2020

TITULO: *EXPERIMENTACIÓN ARQUEOLÓGICA DE RECETAS
CIENTÍFICO TÉCNICAS DE LA PENÍNSULA IBÉRICA (SIGLOS
XIV-XVI)*

AUTOR: *Rafael Javier Díaz Hidalgo*

© Edita: UCOPress. 2020
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A
14071 Córdoba

<https://www.uco.es/ucopress/index.php/es/>
ucopress@uco.es



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

Facultad de Filosofía y Letras

Departamento de Ciencias de la Antigüedad y de la Edad Media



FACULTAD DE FILOSOFÍA Y LETRAS

Memoria de Tesis Doctoral presentada por **Rafael Javier Díaz Hidalgo**,
Licenciado en Historia, **para optar al grado de DOCTOR**

Los directores,

Dr. Ricardo Córdoba de la Llave
Dpto. de Ciencias de la
Antigüedad y de la Edad Media
Facultad de Filosofía y Letras
Universidad de Córdoba

Dra. Maria João Seixas de Melo
Dpto. de Conservação e Restauro
Facultade de Ciências e
Tecnología Universidade Nova de
Lisboa



TÍTULO DE LA TESIS:

EXPERIMENTACIÓN ARQUEOLÓGICA DE RECETAS CIENTÍFICO TÉCNICAS DE LA PENÍNSULA IBÉRICA (SIGLOS XIV-XVI)

DOCTORANDO/A: RAFAEL JAVIER DÍAZ HIDALGO

INFORME RAZONADO DEL/DE LOS DIRECTOR/ES DE LA TESIS

(se hará mención a la evolución y desarrollo de la tesis, así como a trabajos y publicaciones derivados de la misma).

La Tesis Doctoral de Rafael Javier Díaz Hidalgo fue planteada como parte esencial del desarrollo del proyecto de investigación HAR2012-37357 del Plan Nacional de I+D, en cuyo marco el doctorando disfrutó de una Beca de FPI. Se trataba de poner en marcha una investigación capaz de demostrar la validez del método experimental para comprobar la veracidad de las recetas científicas y técnicas conservadas en documentación procedente de la Baja Edad Media y, de esa forma, conocer mejor el desarrollo técnico y los procedimientos artesanales de la época.

Durante todo el período de desarrollo de la Tesis, el doctorando ha estado trabajando en dos líneas complementarias: la búsqueda de nueva información en los archivos, completada mediante realización de estancias en el extranjero como la llevada a cabo en el Instituto Max Planck de Berlín, y la experimentación arqueológica del contenido de las recetas, completada mediante análisis químicos llevados a cabo durante sus meses de estancia en la Universidade Nova de Lisboa. Fruto de estos años de trabajo han sido las siguientes publicaciones y actividades científicas:

A) Publicaciones en revistas científicas indexadas:

- I. Palomar, Teresa, Díaz Hidalgo, Rafael Javier, Vilarigues, Marcia., “Pigments, vinegar, and blood: Interpretation and reproduction of glassy materials from the medieval manuscript H-490” *International Journal of Applied Glass Science*. 4 January 2018, pp. 1- 11.
- II. Díaz Hidalgo, Rafael Javier., Córdoba, Ricardo., Nabais, Paula., Silva, Valéria., Melo, Maria J., Pina, Fernando., Teixeira, Natércia and Freitas, Victor., “New insights into iron-gall inks through the use of historically accurate reconstructions” *Heritage Science*. 9 November 2018, pp. 2-15.
- III. Díaz Hidalgo, Rafael Javier., “El curtido al alumbre de la piel de conejo según una receta del Libro de los oficios del Monasterio de Guadalupe” *Norba. Revista de historia* , N° 31, 2018, pp. 119-142.

- IV. Díaz Hidalgo, Rafael Javier., “El manuscrito de elaboración de pólvora de la Casa del Infantado. Un manual técnico de fines del XV e inicios del XVI” *Anuario de Estudios Medievales* (En Prensa).
- V. Díaz Hidalgo, Rafael Javier., “Experimental archaeology: spanish recipes on woodworking (16th century)” *Technical Knowledge in Europe: From Written Texts to archaeological evidences (13th- 16th centuries)*. (En prensa)

B) Comunicaciones científicas en Congresos Internacionales:

- I. Díaz Hidalgo, R.J., López Rider. J. y Varela Romero, J., “Los molinos de cubo de Montoro”. *9º Congreso internacional de Molinología. Ingenios tradicionales: recursos de futuro*. 9, 10, y 11 de mayo de 2014. Murcia, España.
- II. Díaz Hidalgo, Rafael Javier., “Expérimentation archéologique des processus décrits dans quelques recettes médiévales hispaniques”. *Tannerie et teinturerie en Méditerranée médiévale et moderne. Journée d'études internationales organisée par Sylvain Burri, Mohamed Ouerfelli et Henri Amouric 31 mars 2015, 9h – 18h Salle Georges Duby. Aix-en-Provence, France*.
- III. Díaz Hidalgo, Rafael Javier., “Experimentación arqueológica de recetas hispanas sobre el trabajo de la madera (siglo XVI)”. *Technical Knowledge in Europe: From Written Texts to archaeological evidences (13th- 16th centuries)*. International Meeting Córdoba, 17-18 September 2015.
- IV. -Díaz Hidadalgo, Rafael Javier., Poster “Alum production according to *The Treatise Twenty-One Books On Machines*” *I paesaggi dell'allume: archeologia della produzione ed economia di rete. Alum landscapes: archaeology of production and network economy. Convegno Internazionale. Roma – Siena, 9–11 maggio 2016*.
- V. Díaz Hidalgo, Rafael Javier., “Experimentación arqueológica de una receta de pólvora de escopeta de fines del XV e inicios del XVI”. *III congreso internacional de ASEHISMI. Las innovaciones tecnológicas aplicadas a la actividad bélica. Segovia, 21-24 de junio de 2016*.
- VI. Díaz Hidalgo, Rafael Javier., “Experimentación sobre el teñido de paños según una receta del manual de Joanot Valero” *TKE 2016 Workshop, Dyeind and Spinning in late Medieval Mediterranean*. Córdoba, December 2nd 2016.
- VII. Díaz Hidalgo, Rafael Javier., “Fernández de Córdoba contra Fernández de Córdoba. El control de la campaña oriental del reino de Córdoba: el caso de la Torre del Puerto”. *Congreso Internacional “Los Fernández de Córdoba. Nobleza, hegemonía y fama” Homenaje a Manuel Peláez del Rosal, Alcalá la Real 10 y 11 noviembre de 2017*.

- VIII. Díaz Hidalgo, Rafael Javier., *et alii.*, “Archaeological experimentation of Iberian iron-gall ink recipes between the XV-XVII centuries” *37th Dyes in History and Archaeology meeting, an interdisciplinary conference*, Lisbon, 25-26 October 2018.

C) Comunicaciones científicas en Congresos Nacionales:

- a. Díaz Hidalgo, Rafael Javier., “Experimentación arqueológica de recetas científico-técnicas de la Península Ibérica (siglos XIV-XVI) Una nueva forma de acercarnos al pasado” *V Congreso Científico de Investigadores en Formación de la Universidad de Córdoba. Córdoba*, 30 de noviembre al 1 de diciembre de 2016.

Participación en seminarios científicos.

- b. VI Seminario de Estudios sobre Cultura Material y Patrimonio Histórico, Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Córdoba. Octubre a diciembre de 2013. *Metodología de estudio del poblamiento medieval*.

- B) -XI Seminario de Historia Medieval: El conocimiento científico y técnico en la Península Ibérica (siglos XIII-XVI), Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Córdoba. 12 de diciembre de 2014. *El curtido al alumbre de la piel según recetas medievales hispanas: arqueología experimental*.

- C) -XII Seminario de Historia Medieval, Estudios de Historia y Patrimonio de la Edad Media. Investigaciones recientes del Grupo Meridies, Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Córdoba. 17 y 18 de noviembre de 2017. *Aventuras y desventuras de una metodología de investigación histórica. La arqueología experimental*.

D) Asistencia a seminarios y jornadas formativas.


- I. Seminario *Tensiones de la modernidad*. Impartido por los programas de interuniversitarios de Doctorado de Patrimonio y Lenguas y Culturas, Facultad de Filosofía y Letras de Córdoba, marzo- noviembre 2014.
- II. Jornada de formación en Doctorado. “El Doctorado en la Universidad de Córdoba: marco normativo, procesos y procedimientos” 14 de diciembre de 2015.
- III. Congreso del Programa de Doctorado Interuniversitario de Patrimonio, actividad obligativa del Plan Formativo. Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Córdoba. 11 de octubre 2017

Por todo ello, se autoriza la presentación de la tesis doctoral.

Córdoba, 10 de Enero de 2020

Firma del/de los director/es

Fdo.: Ricardo Córdoba de la Llave

A stylized handwritten signature in blue ink, consisting of several loops and a long horizontal stroke.

Fdo.: Maria João Seixas de Melo

A handwritten signature in blue ink, written in a cursive style, clearly legible as 'Maria João Seixas de Melo'.

A Él que está, sobre Todo

A mi abuela se lo debo todo

Y a aquellos que se sientan artífices de mi vida toda

... Es que tu [hijo mío] realices trabajo práctico y lleves a cabo experimentos, porque quien no hace trabajo práctico ni hace experimentos nunca alcanzará al último grado de maestría. Pero tu hijo mío, haz experimentos para que puedas adquirir el conocimiento.¹

(Jabir ibn Hayyan ¿Siglo VIII?)

¹ Traducción tomada de Crombie, Alistair Cameron., *Historia de la Ciencia: De San Agustín a Galileo. Siglos V-XIII*, Vol.1, Madrid, 1980, p. 124. Este a su vez de Holmyard, Erich John., *Makers of Chemistry*, Oxford, 1931, p.60.

AGRADECIMIENTOS

Normalmente, y olvidando quizás, hay que indicar que una tesis es un trabajo coral. No porque esta investigación esté confeccionada en una parte por artículos conjuntos, sino porque como trabajo de investigación es una carrera de fondo donde entran en juego muchas personas. Por ello y aunque las tesis son trabajos personales, o mejor dicho individuales en la teoría, toda persona que se enfrente a ella sabe que no es así. De esta forma, es necesario, aunque el desarrollo sea demasiado extenso reconocer, no de forma general, sino a aquellos que de verdad han participado de una u otra forma.

Por tanto, esta tesis no hubiese sido posible sin una financiación que en mi caso ha sido variada y a partir de varias becas formativas que han condicionado el desarrollo de esta tesis. La principal de ella ha sido el proyecto de investigación del Plan Nacional, financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad. Su nombre HAR2012-37357 *El Conocimiento Científico y Técnico en la Península Ibérica (Siglos XIII-XVI): Producción, difusión y aplicaciones*. A él me incorporé en enero de 2014 como becario de FPI, y gracias a esta beca de investigación he podido desarrollar mis pesquisas, mi formación tanto investigadora, pero también me ha permitido impartir clase en la Universidad de Córdoba.

Tres ayudas económicas han permitido realizar estancias de investigación en el extranjero, lo que ha permitido generar varios artículos aquí presentados. La primera de ellas es la Beca Max Planck Príncipe de Asturias Programa de Movilidad 2015, que me permitió desarrollar una estancia de dos meses en el Instituto Max Planck de Historia de la Ciencia de Berlín, entre enero y marzo de 2015, bajo la supervisión del Dr. Sven Dupré. Esta, además de permitir visitar este centro de investigación tan reputado a nivel internacional, me aportó la capacidad de adquirir bibliografía, instrumental de trabajo e ingredientes para elaborar los primeros experimentos, partir del remanente que quedó de ella. La siguiente es la denominada como Ayudas a la movilidad predoctoral para la realización de estancias breves en centros de I+D 2016 del Ministerio de Economía y Competitividad, ha sido esencial. Pues me permitió entablar contacto con el grupo de investigación dirigido por la Profesora Dra. Maria João Melo, Departamento de Conservação e Restauro, Lisboa/Caparica de la Universidade Nova de Lisboa, entre los meses de febrero y abril de 2017. Gracias a ella he podido desarrollar y mejorar aspectos en los estudios realizados en mi investigación; esta estancia me hizo replantear algunos de los métodos y aspectos usados en los trabajos hasta ese momento. Además, ponerme en contacto con bibliografía internacional sobre la temática tratada en la Tesis.

Junto a esta beca de tres meses, la Universidad de Córdoba me concedió otra de tres meses dentro del XXII Programa Propio de Fomento de la Investigación (2017) de la Universidad de Córdoba, Modalidad 2: "Acciones Complementarias" 2.1. De esta forma pude continuar con la estancia en esta institución de mayo a julio. De estos seis meses se confeccionaron dos artículos que aquí se presentan en los capítulos 5 y 6.

De igual forma he de agradecer a la Universidad de Córdoba, en concreto Virrectorado de Investigación y en particular a Carmen y a Lourdes que durante estos años han ayudado en los temas administrativos de la tesis que ahora se presenta. De igual modo al Departamento de Ciencias de la Antigüedad y de la Edad Media, en primer lugar, a su director, el Profesor Dr. Enrique Melchor que me apoyó en todo lo que pudo desde el punto de vista administrativo. De igual forma a la antigua secretaria del mismo Maribel que aguantó todas mis preguntas y dudas.

Así pues, he de pasar después de valorar los reconocimientos institucionales, a los de personas: en primer lugar, he de agradecer a todos aquellos compañeros y amigos del Departamento de Conservação e Restauro de la Universidad Nova de Lisboa que han estado aquí apoyándome desde 2017. A mi amiga Eva, por los buenos consejos y apoyo que me has brindado, demostrándome que era capaz de todo. A mi caro amigo Mario muchas gracias no solo por los momentos que hemos pasado juntos estos años, apoyándome en esos ratos duros, dándome siempre ánimos y recomendaciones para seguir adelante. A mis buenos amigos Alexandra y Fred que me aceptaron en su casa desde el primer día, obrigadíssimo por vuestro gran apoyo, consejo, ánimo y buenos ideas. De igual forma a todas las amigas: Sara Babo, Joana Devesa, Susana Sá, Elia, Joana Silva, Sara, Raquel, Samaneh, Hermine, Ana Luís, Marcia Vieira, Vanesa, Carla... que me acogisteis y me hicisteis crecer como persona e investigador a lo largo de estos últimos años, dándome los apoyos para finalizar.

De igual forma he de reconocer a Ana María Martíns que siempre estuvo ahí, no solo como secretaria del Departamento de Conservação e Restauro, sino como un apoyo inimaginable, verdadera alma de la Institución. De igual forma a los profesores del DCR la Profesora Dra. Marcia Vilarigues y la profesora Sara Frago. Un lugar especial de todos los miembros del DCR está en Paula Nabais, una gran amiga e investigadora, que merece dos páginas de agradecimiento, pero que por el espacio no debo alargarme y a las que no tengo palabras para agradecerle todo. Solo puedo decirte gracias, Paula, tu

paciencia y tus enseñanzas en las experimentaciones, tu apoyo en los momentos más oscuros, así como creer en mí han permitido terminar esta etapa compleja de mi vida. Mucho obrigado por todo.

Así pues, de forma individual he de reconocer los aportes y dar un reconocimiento personal a varias personas: la primera es Teresa Palomar que creyó en el buen resultado y la viabilidad del este estudio de las recetas de vidrio y que me enseñó mucho sobre el tema. A Juan Varela, que con su ejemplo, pasión y consejos me hizo enamorarme de mi profesión. A Johan Mendoza Chacón, mi “familiar lejano” que me brindó su valiosa amistad sin ningún tipo de interés. A él le debo me ha la corrección y traducción de las conclusiones de la tesis, gracias. A Auxi Guisado, a la que no tengo palabras para agradecer todo lo que ha hecho por mí, gracias por los consejos, apoyo moral y las correcciones del texto inicial. Y a tantos que no puedo nombrarlos que han participado de una u otra forma apoyando la investigación o dando ánimos, Javier, Chema, Diego o el Profesor Fernando Pina.

A mis directores, a los que no tengo palabras: Ricardo Córdoba que ha aguantado lo indecible, teniendo una paciencia infinita. Te agradezco querido maestro tus indicaciones en esta tesis y en todo lo que me has enseñado que espero que me sirvan para no cometer más errores. Gracias por creer en mí y darme la oportunidad que he tenido estos años atrás. A la profesora Maria João Melo me dio la oportunidad de desarrollar parte de la tesis, así como el final de esta en el DCR, a la que debo el fin de esta etapa. Gracias por confiar en mí, sus correcciones, sus indicaciones, su paciencia conmigo, consejos y cariño con el que me ha tratado durante estos años.

Por último, he de agradecer a mi familia tanto de sangre como la que no, que me han apoyado durante toda mi vida académica. Mis padres, mis hermanos Jorge y Francisco, pero también Cristian. A Manolo y Rafí, a mis tíos Paquita (+) Barbara y Paco... gracias. Así pues, a mis abuelos que les debo todo lo que tengo, en especial a Ella a la que he dedicado la Tesis, no sabéis lo que os debo, pues lo que soy os lo he de agradecer. Mil gracias a todos.

RESUMEN

La investigación ha estado dirigida a demostrar que los conocimientos técnico-industriales expresados en manuscritos de la Península Ibérica y contenidos en las recetas que versan sobre esta temática abarcando los siglos XV al XVI, representan una realidad del conocimiento científico y tecnológico de aquel período. Esto desmiente la tradicional concepción de una sociedad analfabeta que era formada mediante al aprendizaje repetitivo y oral en el taller. Quizás el ejemplo más significativo esté en una obra de origen monacal, el denominado como *Libro de los Oficios* del Monasterio de Nuestra Señora de Guadalupe, Cáceres, España. Los objetivos concretos que se marcaron en esta tesis y que se han realizado en las diferentes publicaciones que se presentan son los siguientes:

1. Recopilación de recetas de origen peninsular (en latín, castellano y catalán) datadas en los siglos XIV, XV y XVI, y ordenación por materias y técnicas utilizadas.
2. Reconstrucción arqueológica de los procesos expuestos en dichas recetas mediante la utilización de las materias, herramientas, técnicas y procesos en ellas descritos.
3. Verificación de la validez de las recetas, lo que permite establecer cuáles son los procedimientos más acertados entre las que se refieren al mismo proceso, compararlos con los mencionados en otros textos de origen europeo y valorar el grado de progreso científico-técnico de la sociedad bajomedieval.

Esta tesis doctoral por compendio de artículos está articulada de la siguiente forma: en su primer capítulo dedicado a introducir la investigación desarrollada, donde se presentan los objetivos que se persiguen, el plan seguido a cabo para realizar las diferentes pesquisas y experimentaciones, así como metodología de trabajo en que se basa esta tesis. Un segundo capítulo está dedicado a presentar la hipótesis de partida de esta investigación basada en la los Fachliteratur o manuales/ recetarios técnicos en castellano y en la Arqueología Experimental. En él se repasa el origen y difusión de estos en Europa y en la Península Ibérica, desterrando mitos, así como se resalta el uso de la metodología de la Arqueología Experimental desde antiguo para el conocimiento de aspectos históricos que no se conservan en archivos o bibliotecas.

El tercer capítulo es el dedicado artículo “El curtido al alumbre de la piel de conejo según una receta del Libro de los Oficios del Monasterio de Guadalupe” de la *Revista Norba*.

Revista de Historia, Vol. 31, 2018, pp. 119-142. En él se trata aspectos técnicos referentes a la industria corioplástica, en concreto al oficio de la Pellejería. Ramo del trabajo del cuero que llevó al estudio de las recetas existentes en la Península Ibérica, así como a la experimentación arqueológica de una de las fórmulas contenidas en el *Libro de los Oficios* del Monasterio de Guadalupe. Esta fórmula es una que mantenía el pelo, para la confección de prendas de abrigo y adornos en las ropas.

El cuarto capítulo está dedicado a un sector de la madera, pero más concretamente a los saberes que tienen relación con la ebanistería. Esta contribución se presentó al congreso *Technical Knowledge in Europe: From Written Texts to archaeological evidences (13th-16th centuries)*. International Meeting Córdoba, 17-18 September 2015. El título de esta es “Experimental archaeology: Spanish recipes on woodworking (16th century)” y actualmente se halla en proceso de publicación en la editorial Brill. En ella se recopilan y estudian una serie de recetas dedicadas al trabajo de la madera, como es la fabricación del barniz, cola e imitación del color del ébano, sumado a una receta de tinta ferrotánica que era necesaria para este proceso.

El quinto es el dedicado al artículo que realicé conjuntamente con la Universidade de Porto, la Faculdade de Ciências y Tecnología de la Nova de Lisboa y la de Córdoba titulado “New insights into iron-gall inks through the use of historically accurate reconstructions”. En ella se ha llevado a cabo el estudio de cinco recetas, reproduciéndolas y analizándolas desde el punto de vista molecular, aportando datos muy interesantes sobre la composición de los taninos que conforman las agallas, así como que una mayor concentración de sulfato de hierro da una tinta más negra.

El sexto capítulo es el artículo “Pigments, vinegar, and blood: Interpretation and reproduction of glassy materials from the medieval manuscript H-490” *International Journal of Applied Glass Science*. 4 January 2018, pp. 555- 565. Que realicé conjuntamente a Teresa Palomar y Marcia Vilarigues. En él reproducimos y analizamos los resultados obtenidos de las recetas dedicadas al vidrio del manuscrito del Montpellier. Se observó que las dedicadas a la confección de vidrio, en concreto, la referida a vidrio irrompible, entra dentro de esa literatura mágica que se entrelaza dentro de estos tratados. En muchos casos, y que hace pensar que posiblemente se tratase de la copia de un saber sin utilidad pero que causó el asombro de este autor.

El séptimo de los capítulos está dedicado a al artículo que se publicará en *Anuario de Estudios Medievales*, cuyo título es “El manuscrito de elaboración de pólvora de la Casa del Infantado. Un manual técnico de fines del XV e inicios del XVI”. Está dedicado al estudio y edición del manuscrito polvorista de la Casa del Infantado, que ha supuesto encontrar un nuevo tratado técnico peninsular de una temática poco trabajada en España y Portugal, debido a la falta de fuentes de esta naturaleza. En este manuscrito se insertan no solo las recetas compositivas de pólvora para un arma concreta, la escopeta, sino que se recogen los procesos transformativos de los ingredientes que conforman esta mezcla pirotécnica.

Los capítulos ocho y nueve respectivamente son conclusiones y perspectivas futuras, que ha generado esta tesis. El primero de ellas en inglés y el segundo de ellas en castellano.

Después se desarrolla la bibliografía citada y cuatro apéndices vinculados a los capítulos precedentes.

**EXPERIMENTACIÓN ARQUEOLÓGICA DE RECETAS
CIENTÍFICO TÉCNICAS DE LA PENÍNSULA IBÉRICA
(SIGLOS XIV-XVI)**

**TESIS DOCTORAL
POR COMPENDIO DE PUBLICACIONES
Y CON MENCIÓN INTERNACIONAL**

Rafael Javier Díaz Hidalgo
Córdoba, 2020

LISTA DE ABREVIATURAS

AGS	Archivo General de Simancas
AHN	Archivo Histórico Nacional
AHPCor.	Archivo Histórico Provincial de Córdoba, Sección Protocolos Notariales
BNE	Biblioteca Nacional de España
C.	Caja
CCA	Cámara de Castilla
CED	Cedulas
Cuad.	Cuaderno
D.	Documento
DAD	Diode-Array Detector (Detector por Vector de Díodos)
ESI	Electrospray ionization (ionización por electrospray)
Fol.	Folio
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopia de Infrarojo por Transformada de Fourier)
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Cromatografía Líquida de Alta Presión)
Leg.	Legajo
MS	Mass spectrometry (Espectrometría de masa)
Mss.	Manuscrito.
PARES	Portal de Archivos españoles en red
PN	Protocolo Notarial
r.	Recto
Raman	Raman Spectroscopy (Espectroscopia de Raman)
Secc.	Sección
v.	Vuelto

ÍNDICE DE CONTENIDOS

CAPITULO 1. Introducción.....	29
1. 1 Objetivos.....	33
1. 2 Plan de investigación desarrollado en la tesis.....	34
1. 2. 1 Metodología de trabajo.....	36
CAPÍTULO 2. Hipótesis de la Investigación.....	43
2. 1 Hipótesis de partida.....	45
2. 2 La Ciencia Medieval y Moderna: los fachliteratur transmisores del conocimiento...47	
2. 3 Los fachliteratur y las recetas técnicas en la Península Ibérica.....	60
2. 4 La Arqueología Experimental, la creadora de la fuente material.....	66
2. 5 Publicaciones científicas.....	73
CAPÍTULO 3. El curtido al alumbre de la piel de conejo según una receta del Libro de los Oficios del Monasterio de Guadalupe.....	75
CAPÍTULO 4. Experimental Archaeology: Spanish recipes on woodworking (16th century)	119
CAPÍTULO 5. New insights into iron-gall inks through the use of historically accurate reconstructions.....	147
CAPÍTULO 6. Pigments, vinegar, and blood: interpretation and reproduction of glassy materials from the medieval manuscript H-490.....	183
CAPÍTULO 7. El manuscrito de elaboración de pólvora de la Casa del Infantado. Un manual técnico de fines del XV e inicios del XVI.....	213
CAPÍTULO 8. Conclusions and future perspectives.....	243
CAPÍTULO 9. Conclusiones y perspectivas futuras.....	251
BIBLIOGRAFÍA	261
APÉNDICES	295
Primer apéndice	297
Segundo apéndice	331
Tercer apéndice	363
Cuarto apéndice	369

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Hausbüchern der Mendelschen Amb. 317b.2° Folio 77 recto (Mendel II) Año 1609.....	32
Figura 2 Detalle de los libros en el taller de un curtidor. Hausbüchern der Mendelschen Amb. 317b.2° Folio 77 recto (Mendel II) Año 1609.....	32
Figura 3.1 Eliminación de la hipodermis (propiedad del autor).....	100
Figura 3.2 Aplicación de la primera disolución (propiedad del autor).....	106
Figura 3.3 Proceso de enxugado de la piel curtida (propiedad del autor).....	108
Figura 3.4 Proceso de enxugado de la piel curtida (propiedad del autor).....	108
Figure 5.1 Main steps and ingredients in the production of iron-gall ink.....	153
Figure 5.2 Molecular structures for gallic and ellagic acids; monogalloyl glucose and pentagalloyl glucose.....	153
Scheme 5.1 Electron transfer from Fe ²⁺ leads to the formation of Fe ³⁺ - phenol complexes, adapted from Dangles <i>et al.</i> [8].....	154
Figure 5.3 Basic unit of the structure for the Fe ³⁺ -gallate complex, proposed by Ponce <i>et al.</i> [6].....	155
Figure 5.4 Raman spectra for the ink reconstructions, applied on filter paper, $\lambda = 785$ nm.....	166
Figure 5.5 Raman spectra for the iron-gallate, di-, penta-gallate and tannate based inks, applied on filter paper, $\lambda = 785$ nm.....	167
Figure 5.6 Infrared spectrum of Braga ink compared with the spectra of iron-gallate, digalloyl, penta-galloyl and tannate precipitates (for the meaning of the colour bars, please see Table 5).....	171
Figure 5.7 HPLC–DAD chromatograms of a commercial tannic acid solution and the Braga extract. Gallic acid is the high intensity peak that elutes at ca. $t_R = 5$ min.....	175
Figure 6.1 A, Glass produced following the recipe (31); B, μ -EDXRF spectrum of the glaze; C, 1-Raman spectrum of the glaze. [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com].....	196
Figure 6.2 A, B, Glasses produced following the recipe (33). C, UV spectrum of the Test 3 glass. [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com].....	199
Figure 6.3 μ -EDXRF spectra of the original glass and the glasses produced following the recipe (33). [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com].....	201
Figure 6.4 A, B Glasses produced following the recipe (34). C, UV spectrum of glass from the Test 2. [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com].....	203
Figure 6.5 μ -EDXRF spectra of the original glass and the glass produced following the recipe (34). [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com].....	204

Figure S.1 Molecular structure for tannic acid as described by suppliers.....	333
Figure S.2 Raman spectrum for the Braga ink, applied on filter paper compared with spectra for the iron gallate, di-galloate, penta-galloate and tannate precipitates, $\lambda=785\text{nm}$	334
Figure S.3 Infrared spectra for the Iberian inks, and iron sulphate reference for comparison. Assignments for iron gall inks are based on Falcão and Araújo 2013 [36]: grey shading, characteristic common bands for "tannins"; orange shading, vibrations presented by hydrolysable tannins; green shading, blue shading, distinctive bands, marker bands for gallotannins.....	335
Figure S.4 HPLC–ESI–MS chromatograms of all the extracts from the Iberian recipes. Gallic acid is the high intensity peak that elutes at ca. $t_r = 5$ min.....	336
Figura Ap.4.1. A, <i>Corylus avellana</i> silvestre. B, Corte de las varas del <i>Corylus avellana</i>	380
Figura Ap.4.2 A, Descortezo de las varas de avellano. B, Varas troceadas y descortezadas secando al sol	381
Figura Ap.4.3 preparación de la olla para realizar el carbón. A, Imagen fondo de azufre. B, Primera camada de varas. C, Última camada donde se ven las camadas de azufre y de varas de avellano.....	382
Figura Ap.4.4. A, Encendido de la olla. B, Detalle de la olla prendida.....	384
Figura Ap.4.5 Encendido de la pólvora.....	385

LISTA DE TABLAS

Table 5.1 Main steps and ingredients of the recipes in Iberian treatises (15 th -17 th centuries); pH and gallic acid concentration of final extracts.....	157
Table 5.2 Preparation of the references for the iron-polyphenol complexes.....	158
Table 5.3 L*, a*, b* colour coordinates for inks applied on filter paper.....	165
Table 5.4 Raman band positions for Iberian inks and iron-polyphenol references; Raman bands used for a positive identification of iron-gall inks are shaded in blue, in historic documents, occurred round 1470 cm ⁻¹ , between 1315 and 1350 cm ⁻¹ , 490-640 cm ⁻¹ (broad) and 400 cm ⁻¹ . br., broad; m, medium; s, strong; sh, shoulder; w, weak; vw, very weak.....	170
Table 5.5 Infrared bands for Iberian inks and the iron-gallate and tannate precipitates.....	174
Table 6.1 PIXE chemical composition of the potash-lime glass (wt. %).	193
Table 6.2 Ingredients and procedures used to reproduce the recipes.....	195
Table 6.3 Average distance of the diagonals of the indentation mark (d1 and d2) and the Vickers hardness measured under 0.5 kg during 15 s (HV0.5).....	202
Tabla 7.1 Relación de recetas y sus cantidades.....	235
Table S.1a 1 Main steps and ingredients used to prepare iron-gall inks from the Iberian treatises (transcribed below).....	337
Table S.1b 1 Transcription of the selected Iberian writing ink recipes.....	337
Table S.2 Unit conversion used for the medieval reconstructions [34-35].....	340
Tabla Ap. 2.1 Principales pasos e ingredientes de las recetas en los tratados ibéricos (XV-XVII); pH y concentración de ácido gálico de extractos finales.....	346
Tabla Ap. 2.2 Preparación de las referencias para los complejos de hierro-polifenol.....	347
Tabla Ap. 2.3 L*, a*, b* colour coordinates for inks applied on filter paper.....	351
Tabla Ap. 2.4 Posiciones de la banda Raman para tintas ibéricas y hierro polifenol referencias; Bandas Raman utilizadas para un positivo la identificación de las tintas de agallas de hierro está sombreada en azul, en documentos históricos, ocurrieron alrededor de 1470 cm ⁻¹ , entre 1315 y 1350 cm ⁻¹ , 490-640 cm ⁻¹ (ancho) y 400 cm ⁻¹ . br., amplio; m, medio; s fuerte; sh, hombro; w, débil; vw, muy débil.....	355
Tabla Ap. 2.5 Bandas infrarrojas para tintas ibéricas y los precipitados de galato de hierro y tanato.....	359

CAPITULO 1. Introducción

La siguiente Tesis Doctoral que a continuación se va a desarrollar es consecuencia del reto propuesto por el Profesor doctor Ricardo Córdoba de la Llave en agosto de 2013, durante la intervención arqueológica en el castillo de Castro el Viejo en el yacimiento de Torreparedones, Baena, Córdoba. Poco sabía yo en aquel momento de la reproducción de recetas y de Arqueología Experimental o de transmisión de la Ciencia en la Edad Media en profundidad. Cuando se me planteó comprobar si el conocimiento transmitido en los tratados y fórmulas técnicas de la Baja Edad Media Peninsular era un saber práctico aplicable o por el contrario solo se trataba de simple literatura de entretenimiento. Algunos investigadores como Cyril Smith planteaba, en la introducción a su estudio sobre uno de los tratados técnicos europeos que se conservan del siglo IX, el *Mappae Clavícula*, que si se probaba esa efectividad se cumpliría la idea tradicional de la transmisión oral de la enseñanza en los oficios.

Por tanto, la elección del tema de este trabajo y su desarrollo ha sido debida al proyecto de investigación del Plan Nacional, financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad, HAR2012-37357 *El Conocimiento Científico y Técnico en la Península Ibérica (Siglos XIII-XVI): Producción, difusión y aplicaciones*. Al que me incorporé en enero de 2014 como becario de FPI, y gracias a esta beca de investigación he podido desarrollar mis investigaciones y formación. Junto a ella, he podido sumar otras ayudas como la Beca Max Planck Príncipe de Asturias Programa de Movilidad 2015, que me permitió desarrollar una estancia de dos meses en el Instituto Max Planck de Historia de la Ciencia de Berlín, entre enero y marzo de 2015, bajo la supervisión del Dr. Sven Dupré. Las ayudas a la movilidad predoctoral para la realización de estancias breves en centros de I+D 2016 hicieron lo propio en la Universidade Nova de Lisboa, Departamento de Conservação e Restauro, Lisboa/Caparica, entre los meses de febrero y abril de 2017, bajo la supervisión de la Dra. Maria João Melo. Y la ayuda del XXII Programa Propio de Fomento de la Investigación (2017) de la Universidad de Córdoba, Modalidad 2: "Acciones Complementarias" 2.1. Estancias en Centros de Investigación Extranjeros, ha permitido prolongar la estancia en el centro portugués anteriormente mencionado. Gracias a todas ellas, he podido desarrollar la dicha Tesis de doctorado y completar mi formación investigadora como ya indiqué.

La investigación ha estado dirigida a demostrar que los conocimientos técnico-industriales expresados en manuscritos de la Península Ibérica y contenidos en las recetas que versan sobre esta temática abarcando los siglos XV al XVI, representan una realidad del conocimiento científico y tecnológico de aquel período. En una tesis anterior se mostró que los saberes eran transmitidos mediante manuales o fórmulas.² Esto desmiente la tradicional concepción de una sociedad analfabeta que era formada mediante al aprendizaje repetitivo y oral en el taller, y pone de relieve la imagen que aparece en los libros *Hausbüchern der Mendelschen* cuando se observa, por ejemplo, a un curtidor con libros dentro de su taller Figura 1 y Figura 2.³ Quizás el ejemplo más significativo esté en una obra de origen monacal, el denominado como *Libro de los Oficios* del Monasterio de Nuestra Señora de Guadalupe, Cáceres, España.⁴



Figura 1 Hausbüchern der Mendelschen Amb. 317b.2° Folio 77 recto (Mendel II) Año 1609.



Figura 2 Detalle de los libros en el taller de un curtidor. Hausbüchern der Mendelschen Amb. 317b.2° Folio 77 recto (Mendel II) Año 1609.

² Criado Vega, María Teresa., *Tratados y recetarios de técnica industrial en la España Medieval. La Corona de Castilla, siglos XV-XVI*, Córdoba, (Tesis Doctoral inédita) 2012.

³ Aunque es una imagen de 1609, el señor representado nació en torno a 1527, desarrollando toda su actividad en el siglo XVI y formándose en un ambiente donde los procesos medievales se mantienen. <https://hausbuecher.nuernberg.de/75-Amb-2-317b-77-r/data>

⁴ *Libro de los Oficios del Monasterio de Nuestra Señora de Guadalupe*, Madrid, Ministerio de Cultura, Secretaría General Técnica, Consejería de Cultura y Turismo - Monasterio de Guadalupe, 2007.

1.1 Objetivos

Los objetivos concretos que se marcaron en esta tesis y que se han realizado en las diferentes publicaciones que se presentan son los siguientes:

1. Recopilación de recetas de origen peninsular (en latín, castellano y catalán) datadas en los siglos XIV, XV y XVI, y ordenación por materias y técnicas utilizadas. Se prestará atención particular a las relacionadas con el trabajo de la piel, la metalurgia de los metales preciosos, la tintorería y las relacionadas con las técnicas artísticas, entre las que se encuentran publicadas en los estudios citados en el apartado correspondiente.
2. Reconstrucción arqueológica de los procesos expuestos en dichas recetas mediante la utilización de las materias, herramientas, técnicas y procesos en ellas descritos. Este objetivo se ha obtenido mediante cooperación con los equipos europeos mencionados en el apartado 2 y ha sido realizado siguiendo al detalle las materias y técnicas puestas de manifiesto en los textos para asegurar la fidelidad a los procedimientos mencionados y garantizar el buen resultado del proceso.
3. Verificación de la validez de las recetas, lo que permite establecer cuáles son los procedimientos más acertados entre las que se refieren al mismo proceso, compararlos con los mencionados en otros textos de origen europeo y valorar el grado de progreso científico-técnico de la sociedad bajomedieval.

1.2 Plan de investigación desarrollado en la tesis.

Los objetivos planteados en esta tesis se convirtieron siempre en los guías para estructurar el trabajo. En primer lugar, se decidió partir de la base del estudio de las diferentes fórmulas que están presentes en los textos que la tesis de Teresa Criado desarrolló, viendo las temáticas que abordan y planteando nuevos lugares de búsqueda de recetarios técnicos. Esta tipología documental reside en las bibliotecas y en los archivos, sin estos no podemos conocer los materiales ni los procedimientos acertados para llevarlas a cabo. Por ello, además de usar las ya conocidas a través de la citada Tesis Doctoral, se decidió realizar nuevas búsquedas; durante el primer año realicé una pesquisa, en su mayor parte infructuosa, en archivos y bibliotecas estatales y autonómicas de España. Previamente consulté las plataformas digitales al respecto, en concreto la nacional denominada como PARES (Portal de Archivos Nacionales en Red) y la de la Junta de Andalucía, Archivo General de Andalucía, así como el portal Biblioteca Digital Hispánica, de la Biblioteca Nacional de España.

En el caso de los nacionales, decidí consultar directamente tres de los que dependen del Estado. En el primero, Archivo General de Simancas, realicé dos estancias, pero las pesquisas solo procuraron una receta de tinta de fines del Medievo.⁵ Posteriormente realicé una visita al archivo de la nobleza, en la ciudad de Toledo, dependiente del Archivo Histórico Nacional. En sus fondos se han hallado diferentes recetas de fabricación de varios productos: tinta negra, roja o dorada, marfil, templar hierro, fabricación de pólvora...,⁶ procedentes de diferentes casas nobiliarias, como la del Infantado o la de Luque, y que poseen cronologías muy variadas. En nuestro caso solo hemos reproducido una receta de pólvora y la receta de carbón contenida en el manuscrito polvorístico de la Casa del Infantado.⁷ Aprovechando la estancia en la

⁵ Título de la unidad: "Receta para fabricar tinta." Archivo: Archivo General de Simancas. Signatura: CCA, CED,8,125,3

⁶ AHN, Luque, C.605, D.166-181. Para hacer Charol de las Indias, Receta para hacer color de oro, Para templar yerro, Para ablandar marfil y Para escribir oro sin oro, fechadas en el XVIII, aunque posiblemente con una datación anterior. AHN, Someruelos, C.26, D.28. Receta para hacer agua de colonia, posiblemente del XIX. AHN, Griegos, C.2, D.1. Receta para tinta, pero con base de palo de campeche por lo que sospecho de debe ser una dedicada obtener una tinta roja, más que una tinta negra, sin fecha. AHN, Frías, C.1422, D.7. Varias recetas: Para hacer colonia y dos para revivir escritos, fechada en el siglo XVIII. AHN, Sec. Nobleza, Osuna, C. 2188, D. 10, Receta para hacer pólvora de escopeta; esta es la denominación con la que aparece, aunque se trata de un auténtico tratado de polvorística para un arma concreta, la escopeta.

⁷ AHN, Sec. Nobleza, Osuna, C. 2188, D. 10.

ciudad toledana visité la Biblioteca Borbón-Lorenzana de la que no obtuve ningún resultado satisfactorio.

En Madrid realicé dos visitas al Archivo de la Real Academia de la Historia, cuya búsqueda fue infructuosa. Una visita a la Biblioteca Nacional, para consultar los fondos estudiados por la doctora Teresa Criado, así como para obtener nuevas recetas. Se localizaron unas recetas sobre impermeabilización de aljibes y unión de atadores, fechadas por la letra en que fueron escritas en el siglo XVIII, pero que describen procedimientos antiguos;⁸ una receta de cera gomada del siglo XV;⁹ o el código misceláneo de Diego Pérez de Mesa que, aunque ya muy tardío, se puede circunscribir a finales de la segunda mitad del siglo XVI y que describe procesos de trabajo del jaspe, recetas de madera, un tratado de arquitectura y otro de pintura.¹⁰ Aunque a lo largo de la tesis la consulta del portal digital de esta Biblioteca Digital Hispánica me ha permitido consultar los originales que esta investigadora utilizó en su tesis.¹¹

Por último, en referencia los archivos de la comunidad autónoma de Andalucía, visité el General de Andalucía en Sevilla, pero la visita no proporcionó ninguna noticia sobre la existencia de recetas en sus fondos. Para finalizar, realicé una estancia de dos semanas en el Archivo de la Real Cancillería de Granada, pero de igual forma no hallé ningún dato técnico entre sus cuantiosos fondos.

⁸ BNE, Mss. 9059, fol. 185 v.

⁹ BNE, Mss. 18060, fol. 145 r.

¹⁰ BNE, Mss. 5917.

¹¹ Todos estos tratados y recetas aún no han sido publicadas por tanto no han sido incluidas en la tesis.

1.2.1 Metodología de trabajo.

Este método de investigación ha sido recogido por el profesor Baena Preysler en uno de sus trabajos, donde enuncia los tres puntos fundamentales del desarrollo de esta ciencia auxiliar de la Arqueología. Una primera fase sería el planteamiento y formulación del objetivo de la prueba, planificándola en función de la hipótesis planteada en nuestra indagación. Una segunda es el desarrollo del ensayo. Por último, lleva a cabo el análisis de los datos obtenidos.¹² En nuestro caso el conocimiento es más amplio que en la Prehistoria y que en la Antigüedad, ya que disponemos de noticias sobre los procesos industriales medievales a partir de los libros de recetas.

Las pautas metodológicas seguidas en el desarrollo de las investigaciones presentadas en las publicaciones que conforman esta tesis han sido siempre las mismas. Claro está, que los dos últimos trabajos, el primero referente al mundo escriturario como son las tintas ferrotánicas y el segundo al del vidrio, aportan técnicas de análisis realizadas por especialistas en la materia. Estas pautas de desarrollo de la investigación deben tener una base. En mi caso, al beber tanto en un principio de los métodos diseñados por investigadores de la Prehistoria y de la Alta Edad Media, los trabajos de Inmaculada Ollich constituyen la base de la formulación utilizada en todos ellos. La metodología de trabajo podría ser resumida en cuatro fases y debe ser rigurosa sin saltar ningún paso, al constituir el hilo conductor del presente trabajo.

En un primer estadio, y contando con que se disponga de las suficientes recetas técnicas, se debe comenzar un periodo bastante interesante y que es esencial a mi modo de ver. Poniendo como ejemplo el artículo que publiqué en la revista *Norba* sobre la curtición del pellejo de un conejo que mantiene su epidermis. Esta tipología está relacionada con un oficio medieval, el de pellejería, que genera una serie de informaciones técnicas que debemos conocer. Es decir, una realidad tanto económica, social, geográfica y productiva que nos aporta datos interesantes a la hora de enfrentarnos a estos conocimientos técnicos. Entra aquí en juego la búsqueda y lectura de la bibliografía especializada sobre el tema en cuestión, que será esencial para conocer a qué nos enfrentamos.

¹² Alonso Alcalde, Rodrigo, Cuartero Monteagudo, Felipe y Terradillos Bernal, Marcos., “Crónica II Jornadas de Arqueología Experimental *La experiencia como forma de conocimiento del pasado*. Universidad de Burgos. Abril 2005”, *Revista Atlántica-Mediterránea de Prehistoria y Arqueología Social*, 7, 2004-2005, pp. 253-254. Baena Preysler, Javier., “Arqueología Experimental algo más que un juego”. *Boletín de Arqueología Experimental*, 1, 1997, pp. 2-5.

En segundo lugar, y una vez conocemos a qué realidad nos acercamos (en este caso, la receta que vamos a experimentar), es necesario investigar la existencia de saberes técnicos similares en la actualidad o del pasado, indagando en libros o en documentos gráficos ¿Por qué es esencial este paso? Normalmente, y es el caso de las recetas medievales, que se encuentran publicadas de forma dispersa, no existen bases de datos donde se recojan las mismas.¹³ Por lo que se hace esencial consultar la bibliografía existente sobre la temática, ya que en muchos casos se encuentran paralelos no solo en ingredientes sino en procedimientos o aclaraciones que ayudan a comprender aspectos oscuros de las mismas. Un ejemplo de ello es el caso de la caparrosa, el vitriolo o aceche de las tintas ferrotánicas, que trae normalmente grandes dudas a la hora de saber a qué se refieren las fuentes. Así pues, en una noticia de 1556 se indica que la caparrosa se llama aceche en otros lugares, dato interesante, que sirve para identificar ambos vocablos como sinónimos.¹⁴ De igual forma los códices, las pinturas o los trabajos en piedra recogen aspectos esenciales de la vida cotidiana de la época, un mundo donde la imagen es muy importante.

De igual forma que resulta esencial conocer las fuentes de épocas pasadas lo será conocer si hay manuales modernos o actuales y si aún se conservan idénticos procedimientos artesanales a los que pretendemos experimentar. Son estos recursos válidos, ya que nuestro conocimiento es limitado y muchas de estas operaciones ni siquiera las hemos visto, aunque en otro tiempo fueran comunes. Por ello se hace muy recomendable conocer todo aquello que tenga relación con el oficio, desde los manuales del siglo XIX, libros de texto, fotografías, trabajos de etnografía, videos, testimonio oral o cualquier tipo de fuente que nos ayude a conocer mejor la realidad a la que nos enfrentamos. Una vez obtenemos un grado suficiente de saber sobre la temática se puede proseguir en la investigación.

En el tercer estadio se mantiene el trabajo de documentación, búsqueda y comprensión de los datos, y es cuando se procede a interpretar y estudiar la receta. Se ha

¹³ Como la base de datos *ColourconText*, creada desde el Instituto Max Planck de Berlín y actualmente gestionada por la profesora Sylvie Neven de la Universidad de Lieja, Bélgica.

¹⁴ Esta información corresponde a época de Felipe II y fue dada por la visita del clérigo Diego Delgado, al visitar el término del actual municipio de Nerva, como consecuencia de la búsqueda de nuevos yacimientos de plata tras el descubrimiento de la mina de Guadalcanal. Pérez Macías, Juan Aurelio., "Cerro Salomón y la minería Hispanomusulmana en Garb-Al-andalus", *Arqueología Medieval*, Nº 6, 1999, p. 21. Sánchez Gómez, Julio., *De minería, metalúrgica y comercio de metales. La minería no férrica en el Reino de Castilla. 1450-1610*. Vol. II, Salamanca, 1989, p.689.

de tener en cuenta que estos documentos describen procesos que hoy en día han desaparecido o no se conocen bien, de ahí la necesidad de llevar a cabo un análisis detallado y un vertido al castellano actual para desarrollarla. Por ello los dos puntos anteriores deben ser rigurosamente seguidos, no comenzando con una simple lectura, esto no es una mezcla de elementos y por arte sale. En la mayoría de las veces el trabajo que hay detrás es mucho más que el procedimiento, por muy espectacular que este parezca. De ahí de que sea necesario ser riguroso y en los casos que las recetas no se encuentran completas, como en el ejemplo de la reproducida en la revista *Norba*, se podrá comprobar como esas partes han sido completadas tras el estudio completo del texto que ha permitido completarla y poder realizarla.¹⁵

Tan importante como la interpretación y estudio de la receta es la obtención de los materiales e ingredientes. En el caso de esta tesis, los experimentos que se han realizado han contado siempre con sustancias lo más cercanas posible a las que en su momento fueron usadas en las actividades industriales de la época. Muchos de los ingredientes hoy en día no son de uso normalizado, es decir, no los encontramos en las tiendas como podían encontrarlos los artesanos o artistas de la época. Por ello ha sido necesario obtener algunos de ellos directamente en el campo, como por ejemplo el zumaque que es usado en el capítulo del libro *Technical Knowledge in Europe: From Written Texts to archaeological evidences (13th- 16th centuries)*, “Experimental Archaeology: Spanish recipes on woodworking (16th century)”.¹⁶ Otras veces se han suplido con la compra en una empresa alemana dedicada a materiales de pintura artística llamada Kremer Pigmente.¹⁷

De igual forma, los recipientes usados son importantes ya que aportan condicionantes a las reacciones químicas que se producen. Por ello sumado a esto es esencial conocer sus propiedades y las reacciones químicas que se producen mediante su combinación, de ahí la necesidad de consulta de literatura específica para comprender qué se gesta al mezclar una cosa y no otra, o por qué se usa un recipiente de barro y no de metal. Todo ello va creando la base para la experimentación.

¹⁵ Díaz Hidalgo, Rafael Javier., “El curtido al alumbre de la piel de conejo según una receta del Libro de Los Oficios del Monasterio de Guadalupe”. *Norba. Revista de Historia*, Vol. 31, 2018, pp. 119-142.

¹⁶ Trabajo aún en proceso de publicación.

¹⁷ <https://www.kremer-pigmente.com/es>

El cuarto es el desarrollo del experimento en el laboratorio o en un lugar que nos permita realizar el trabajo con comodidad.¹⁸ Es en este momento cuando se debe verter toda la información que se tiene. Para una buena sistematización de los datos se debe tener un cuaderno de laboratorio, en el que además de incluir el original y la interpretación de la receta, se debe consignar el esquema figurativo del proceso a reproducir. Junto a esto, las tablas de los ingredientes, cantidades y cualquiera de los parámetros que se vayan a medir, como la temperatura o el pH, y registrar cualquier observación. Se debe ser sistemático en reseñar cualquier cosa; de igual forma que hay que ser ordenado a la hora de proceder con los ingredientes y los procedimientos descritos atendiendo a las reglas de seguridad que están marcadas en los laboratorios.

Es importante reseñar que la experimentación se debe acercar todo lo más posible al proceso descrito, pero obviamente hoy en día se tienen limitaciones. Metodológicamente hablando, un ejemplo que puede hacer variar las circunstancias es que estas actividades estaban confeccionadas en su mayor parte con fuego, obviamente en los recintos universitarios de hoy es difícil contar con instalaciones que permitan esto. Aunque existen medios como son las placas de calentamiento o los hornos eléctricos que permiten reproducir los procesos en lugares y en procesos donde es necesario, como altas temperaturas en el caso de las cocciones.

Por último, el quinto punto está dedicado a la documentación y análisis de los resultados ofrecidos por el proceso de experimentación. En este momento es cuando se construye el discurso explicativo, se sistematizan los datos mediante gráficos, mapas, fotografías..., es decir, todo el material que aporte una mejor comprensión del conocimiento obtenido. La síntesis de todos los conocimientos obtenidos a lo largo de la investigación incluye los trabajos de gabinete y de laboratorio. Es aquí donde se debe contar con las aportaciones de otras ramas de la ciencia, en este caso la química analítica que permite conocer aspectos compositivos de las muestras obtenidas. De ahí que la interdisciplinariedad sea algo que estas investigaciones permiten y aporten conocimientos aplicados por ejemplo a la conservación y restauración de bienes culturales.

¹⁸ En el desarrollo de las diferentes publicaciones el trabajo se ha realizado en varios lugares. En el caso del artículo de la Pellejería y de las recetas de madera estos se llevaron a cabo con los medios que me proporcionó la Universidad de Córdoba en la casa de Campo de mis abuelos. El caso de los artículos sobre las tintas ferrotánicas y las recetas de vidrio estos se llevaron a cabo en los laboratorios de la Universidade Nova de Lisboa.

Posteriormente, en los restantes tres años se realizaron las diferentes investigaciones vertidas en las publicaciones que esta tesis presenta. El primer campo de los saberes contenidos en tratados de temática técnica que traté fue el referente a la industria corioplástica, en concreto el referente al oficio de la Pellejería. Ramo del trabajo del cuero que llevó al estudio de las recetas existentes en la Península Ibérica, así como a la experimentación arqueológica de una de las fórmulas contenidas en el *Libro de los Oficios* del Monasterio de Guadalupe. En concreto una que mantenía el pelo, para la confección de prendas de abrigo y adornos en las ropas.¹⁹

El siguiente sector estudiado fue el referente a la madera, pero más concretamente a los saberes que tienen relación con la ebanistería. Esta contribución se presentó al congreso *Technical Knowledge in Europe: From Written Texts to archaeological evidences (13th- 16th centuries)*. International Meeting Córdoba, 17-18 September 2015. El título de esta es “Experimental archaeology: Spanish recipes on woodworking (16th century)” y actualmente se halla en proceso de publicación en la editorial Brill. En ella se recopilan y estudian una serie de recetas dedicadas al trabajo de la madera, como es la fabricación del barniz, cola e imitación del color del ébano, sumado a una receta de tinta ferrotánica que era necesaria para este proceso.²⁰

Unido a esta última receta, la de tinta, desarrollé una estancia de seis meses en la Universidade Nova de Lisboa bajo la dirección de la profesora doctora Maria João Melo y de Paula Sofía Fonseca Nabais. Durante este periodo se profundizó en el estudio de esta tipología de tintas de color negro que fueron usadas en Europa con mayor profusión desde el siglo XII hasta el XIX. De esta forma se llevó a cabo el estudio de diferentes fórmulas de confección de tintas repartidas por los antiguos reinos de Castilla y Portugal, representadas por recetas contenidas en tratados y en noticias aisladas como son la de Córdoba o la de Braga. Como consecuencia de este trabajo se llevó a cabo una publicación conjunta de la Universidade de Porto, la Faculdade de Ciências y Tecnología de la Nova de Lisboa y la de Córdoba titulada “New insights into iron-gall inks through the use of historically accurate reconstructions”. En ella se ha llevado a cabo el estudio de cinco recetas, reproduciéndolas y analizándolas desde el punto de vista molecular, aportando datos muy interesantes sobre la composición de los taninos

¹⁹ Díaz Hidalgo, Rafael Javier., “El curtido al alumbre...”

²⁰ Díaz Hidalgo, Rafael Javier., “Experimental archaeology: Spanish recipes on woodworking (16th century)” *Technical Knowledge in Europe: From Written Texts to archaeological evidences (13th- 16th centuries)*. (En prensa)

que conforman las agallas, así como que una mayor concentración de sulfato de hierro da una tinta más negra.²¹

También durante la estancia en la Universidade Nova realicé un estudio de tres fórmulas relacionadas con el mundo de la confección del vidrio. Dos de ellas se dedicaban a la fabricación de vidrio y otra a la obtención de la pasta para vidriar la cerámica. Este estudio fue realizado de manera conjunta, al igual que el de “New insights into iron-gall inks through the use of historically accurate reconstructions”, pero en este caso solo con miembros de la Nova. En concreto con la doctora Teresa Palomar y la profesora Marcia Vilarigues. Donde reprodujimos y analizamos los resultados obtenidos de las mismas observando como las dedicadas a la confección de vidrio contando, en concreto, la referida a vidrio irrompible, entra dentro de esa literatura mágica que se entrelaza dentro de estos tratados, en muchos casos, y que hace pensar que posiblemente se tratase de la copia de un saber sin utilidad pero que causó el asombro de este autor.²²

Junto a estos, se encuentra el estudio y edición del manuscrito polvorista de la Casa del Infantado, que ha supuesto encontrar un nuevo tratado técnico peninsular de una temática poco trabajada en España y Portugal, debido a la falta de fuentes de esta naturaleza. En este manuscrito se insertan no solo las recetas compositivas de pólvora para un arma concreta, la escopeta, sino que se recogen los procesos transformativos de los ingredientes que conforman esta mezcla pirotécnica. Así, se describen los diferentes pasos de refinado del nitrato potásico, denominado como salitre en la época. La elaboración del carbón, donde recomienda el uso del avellano, presentando con todo lujo de detalles los diferentes pasos a seguir para su obtención desde el tamaño de las ramas, el recipiente usado, las tongadas de leña y azufre o tiempos de incineración.²³

En el desarrollo de la tesis se han realizado otros trabajos que aún no se han publicado; por ejemplo, la experimentación arqueológica de una receta de pólvora del

²¹ Díaz Hidalgo, Rafael Javier., Córdoba, Ricardo., Nabais, Paula., Silva, Valéria., Melo, Maria J., Pina, Fernando., Teixeira, Natércia and Freitas, Victor., “New insights into iron-gall inks through the use of historically accurate reconstructions” *Heritage Science*. 9 November 2018, pp. 2-15.

²² Palomar, Teresa, Díaz Hidalgo, Rafael Javier, Vilarigues, Marcia., “Pigments, vinegar, and blood: Interpretation and reproduction of glassy materials from the medieval manuscript H-490” *International Journal of Applied Glass Science*. 4 January 2018, pp. 555- 565.

²³ Díaz Hidalgo, Rafael Javier., “El manuscrito de elaboración de pólvora de la Casa del Infantado. Un manual técnico de fines del XV e inicios del XVI” *Anuario de Estudios Medievales* (En Prensa).

Manuscrito de la Casa del Infantado,²⁴ dos recetas de tintorería del Tratado de Joanot Varelo del siglo XV,²⁵ una receta de fabricación de roseta contenida en el recetario del Padre del Mármol, Ms. 9228 de la Biblioteca Nacional de España.²⁶ Así como, un trabajo sobre la obtención de alumbre a partir de *Los veintiún libros de los ingenios y de las máquinas*, manuscrito del siglo XVI atribuido a Juan Pedro de Lastanosa.²⁷ Estos aún no han sido publicados, ya que en unos casos no han sido terminados sus estudios o todavía no se ha recibido la confirmación de la revista.

²⁴ Díaz Hidalgo, Rafael Javier., “Experimentación arqueológica de una receta de pólvora de escopeta de fines del XV e inicios del XVI”. *III congreso internacional de ASEHISMI. Las innovaciones tecnológicas aplicadas a la actividad bélica*. Segovia, 21-24 de junio de 2016. Véase el cuarto apéndice de esta tesis.

²⁵ Díaz Hidalgo, Rafael Javier., “Expérimentation archéologique des processus décrits dans quelques recettes médiévales hispaniques”. *Tannerie et teinturerie en Méditerranée médiévale et moderne. Journée d'études internationales organisée par Sylvain Burri, Mohamed Ouerfelli et Henri Amouric 31 mars 2015, 9h – 18h Salle Georges Duby. Aix-en-Provence, France*. Díaz Hidalgo, Rafael Javier., “Experimentación sobre el teñido de paños según una receta del manual de Joanot Valero” *TKE 2016 Workshop, Dyeing and Spinning in late Medieval Mediterranean*. Córdoba, December 2nd 2016.

²⁶ Esta se llevó a cabo en la estancia que realicé en la Universidade Nova de Lisboa en 2017.

²⁷ Díaz Hidalgo, Rafael Javier., Poster “Alum production according to *The Treatise Twenty-One Books On Machines*” *I paesaggi dell'allume: archeologia della produzione ed economia di rete. Alum landscapes: archaeology of production and network economy. Convegno Internazionale. Roma – Siena, 9–11 maggio 2016*.

CAPÍTULO 2. Hipótesis de la Investigación

2.1 Hipótesis de partida.

¿De dónde se parte para realizar esta tesis? Al comprobar su título, “Experimentación arqueológica de recetas científico-técnicas de la Península Ibérica (siglos XIV-XVI)”, la idea está clara. Se pretende llevar a cabo la acción, basada en un método científico de investigación, a partir de la cual conseguir la reproducción y estudio de los fenómenos que se generarán al seguir las indicaciones compiladas en recetas de época medieval y moderna.²⁸ Por tanto, puede surgir la duda de si se parte esencialmente de la experimentación o si, por otra parte, son las recetas la base en sí del estudio. En el caso de esta tesis los dos procedimientos se presentan irremediable e indisolublemente unidos, ya que las recetas y tratados técnicos, las *fachliteratur*, son las que tienen los datos esenciales para poder llevar a cabo la experimentación. Sin ellas esta reproducción en el laboratorio no se podría llevar a cabo, pero de igual forma sin la reproducción nunca se sabrá si el conocimiento descrito en estos textos tiene una verdadera aplicación práctica.

Por ello las fuentes para el desarrollo del presente trabajo de investigación por compilación por publicaciones son dos. La primera la conforman todas las fórmulas técnicas de los siglos XV al XVI, contenidas en los recetarios y documentos aislados que se han presentado en los artículos y capítulos de libro que en esta tesis se presentan. La segunda está constituida por el desarrollo de diferentes experimentos realizados a partir de esas recetas para comprobar su efectividad, como los que se muestran en los artículos “Pigments, vinegar, and blood: Interpretation and reproduction of glassy materials from the medieval manuscript H-490”,²⁹ “New insights into iron’ gall inks through the use of historically accurate reconstructions”,³⁰ “El curtido al alumbre de la piel de conejo según una receta del Libro de los oficios del Monasterio de Guadalupe”³¹ y el capítulo del libro que aún se encuentra sin publicar “Experimental archaeology: Spanish recipes on woodworking (16th century)”.³² Teniendo presente que el fin principal de este estudio es demostrar la operatividad de los conocimientos presentados en estos escritos, es necesario justificar no solo su singularidad sino el interés para su

²⁸ <https://dle.rae.es/?id=HlhE6x2>

²⁹ Palomar, Teresa, Díaz Hidalgo, Rafael Javier, Vilarigues, Marcia., “Pigments, vinegar, and...

³⁰ Díaz Hidalgo, Rafael Javier., Córdoba, Ricardo., Nabais, Paula., Silva, Valéria., Melo, Maria J., Pina, Fernando., Teixeira, Natércia and Freitas, Victor., “New insights into...

³¹ Díaz Hidalgo, Rafael Javier., “El curtido al alumbre...

³² Trabajo aún en proceso de publicación. Díaz Hidalgo, Rafael Javier., “Experimental archaeology: Spanish...

conocimiento por la comunidad científica, aunque haya sido puesto muchas veces en entredicho.³³ También es necesario explicar que la metodología utilizada en los trabajos presentados en esta tesis sigue un método de trabajo que ha comprobado la efectividad en numerosas publicaciones.³⁴

Antes de comenzar a exponer el trabajo es necesario explicar brevemente qué es un recetario técnico, de igual forma situarlos en el espacio y en el tiempo, y explicar a qué nos enfrentamos. Pues ni estos surgen de la nada dentro de la sociedad medieval, ni la Arqueología Experimental como metodología de trabajo es algo ajeno al estudio de la Edad Media. Por ello, a lo largo de estas líneas voy a desarrollar un breve estado de la cuestión sobre la situación en que se encontraba la Ciencia y su transmisión desde fines de la Antigüedad hasta mediados del XVI, que sirva como marco teórico para introducir el marco de desarrollo de la metodología empleada.

³³ Un ejemplo de esto está en la obra de Christopher de Hamel donde indica que pintar con estos métodos en iluminatura sería difícil y que hay que tener cuidado al interpretarlos, pues para este investigador se tratan de obras literarias. Hamel, Christopher de., *Copistas e iluminadores*. Rodríguez Puértolas, Julio, (trad.) 2001, p. 59.

³⁴ En el ámbito hispano y más concretamente sobresale el grupo de la profesora Inmaculada Ollich cuyos trabajos son pioneros en nuestro país.

2.2 La Ciencia Medieval y Moderna: los fachliteratur transmisores del conocimiento.

Hasta ahora se ha estado hablando de recetas, recetarios, tratados técnicos, es decir, un sinnfín de literatura que los alemanes engloban bajo el característico término de *fachliteratur*.³⁵ Este vocablo será utilizado a partir de ahora para denominar a la literatura técnica que circuló por Europa durante la época medieval y moderna. Pero ¿qué era una receta técnica? Se trataba de un formato de fijación que se usó para compilar el saber y transmitirlo a lo largo del tiempo a aquellos que lo necesitaran. En ellas se indican los pasos a seguir, las materias utilizadas, las cantidades empleadas e incluso los tiempos para generar la manufactura deseada. Estas aparecen recogidas en varias tipologías que van desde los tratados especializados en una temática, los de carácter misceláneo a las denominadas como sueltas o aisladas.

La naturaleza de estas fuentes es muy amplia, pueden aparecer como tratados dedicados a un conglomerado de temas diversos, que comprenden y abarcan procesos para el curtido de la piel, elaboración de queso, colores, tintas o administración de propiedades. Un claro paradigma de estos textos podría ser el *Libro de los Oficios* del Monasterio de Guadalupe.³⁶ Junto a los manuales técnicos, aparecen conocimientos dispersos, posiblemente vinculados con los anteriores o con la recopilación de saberes orales de artesanos que no necesariamente tenían que ser analfabetos. Esta segunda forma suele consistir en recetas breves, copiadas en manuscritos que muchas veces nada tienen que ver con la técnica, sino más bien con la medicina, la alquimia, libros de mercadería o aritmética. También existen ejemplos contenidos en documentos aislados en los archivos, como los hallados en el Archivo de la Nobleza de Toledo, el Archivo General de Simancas o el Archivo Histórico Provincial de Córdoba. En este caso, suele tratarse de simples hojas sueltas, en fondos nobiliarios,³⁷ asientos en libros de cédulas³⁸ o anotaciones en libros de protocolos notariales.³⁹ De ahí la dificultad que para el

³⁵ Terminología dada en alemán a la literatura técnica.

³⁶ Hidalgo Brinquis, M^a del Carmen (dir.), *Libro de los Oficios del Monasterio de Nuestra Señora de Guadalupe*, Madrid, Ministerio de Cultura, Secretaría General Técnica, Consejería de Cultura y Turismo - Monasterio de Guadalupe, 2007, vol. I Cabanes Catalá, María Luisa (dir.), *Libro de los Oficios del Monasterio de Nuestra Señora de Guadalupe*, Madrid, Ministerio de Cultura, Secretaría General Técnica, Consejería de Cultura y Turismo - Monasterio de Guadalupe, 2007, vol. II.

³⁷ AHN, Griegos, C. 2, D.1., Receta de Tinta. AHN Luque, C. 605, D. 181. Templar hierro y ablandar marfil. Aunque las recetas del Marquesado de Casal de los Griegos y las del Fondo de Luque son escritas en siglos posteriores al Medievo, los procedimientos descritos son copias de actividades medievales.

³⁸ AHN, AGS, CCA, CED, 8, 125, 3. Se trata de una receta de tinta.

³⁹ AHPCor, Sec. PN, Leg. 13665P, Cuad. 5, fol. 58v. 1474.

historiador de la ciencia medieval conlleva obtener información para seguir progresando.

Ricardo Córdoba, especialista en el mundo de la producción industrial en la Edad Media peninsular, ha planteado con gran acierto que se pueden encontrar conocimientos de estos sectores en varios registros. Divididas en tres categorías bien definidas las diferentes referencias suelen ser amplias y hallarse muy dispersas. Así pues, se puede distinguir entre las regias, las de carácter local y las de tercer ámbito, que son las que adquieren un significado interés pues es uno de los basamentos de la siguiente tesis. Me refiero a los *fachliteratur*, los que se han conservado a lo largo de toda la Edad Media y que, como él mismo indica, se van generalizando a partir del siglo XVI.⁴⁰ Un ejemplo sobre la dispersión de fuentes se puede observar en el caso del artículo “El curtido al alumbre de la piel de conejo según una receta del Libro de los oficios del Monasterio de Guadalupe”, donde se pueden ver diferentes tipos de recetas pertenecientes a varios orígenes que van desde libros de recetas, como es el caso del Monasterio de Guadalupe, al Concejo municipal de Murcia.⁴¹

Esta tipología de fuentes ha suscitado hasta el momento poco interés en la Península Ibérica y han despertado entre los investigadores escasa curiosidad. Esto se debe, según el profesor Córdoba, a la dificultad para la localización en fondos archivísticos y bibliográficos de España,⁴² y aún más en Portugal, que contengan este tipo de datos.⁴³ Quizás un ejemplo de esto esté mostrado en todos los artículos que presento en esta tesis, donde la dispersión de las fuentes hace difícil conocer este tipo de literatura. Y aún más si su clasificación y descripción en los archivos y bibliotecas no es

⁴⁰ Córdoba, Ricardo., *Los Oficios Medievales. Tecnología, producción, trabajo*. Madrid, 2017, p.15.

⁴¹ Díaz Hidalgo, Rafael Javier., “El curtido al... p. 127-126.

⁴² Córdoba de Llave, Ricardo., “Un recetario técnico castellano del siglo XV: el manuscrito H490 de la Facultad de Medicina de Montpellier” *En la España medieval*, Nº 28, 2005, pp. 8-9. Los testimonios sobre el saber científico-técnico de época bajomedieval y de inicios de la Modernidad en los reinos hispanos suelen ser escasos en comparación con la gran cantidad de tratados y noticias existentes en Italia, baste citar los tratados editados por Mary Merrifield en 1849 en su magnífico estudio, *Medieval and Renaissance Treatises on the Arts of Painting: Original Texts with English translations*.

⁴³ En el caso del país vecino hay muy pocos referentes de estudios y ediciones de tratados, recetarios y fórmulas técnicas si se descuenta *O livro de como se fazem as cores das tintas todas* del siglo XV, Cruz, Antonio J., “Em busca da origem das cores de “O livro de Como se Facem as Cores” as fontes de un recetário português medieval de materiais e técnicas de pintura” y Strolovitch, Devon L., “O livro de como se fazem as cores das tintas todas (Transliteration)” Urbano Alonso, Luís (ed.) *The materials of the image. As materias da Imagem*. Serie Monográfica «Alberto Benveniste» 3º volumen. Lisboa, 2010, pp. 75-86 y 213- 224. Así como *El Arte da la Pintura. Symetria, Perspectiva* del XVII. Nunes, Philippe., *Arte da la Pintura. Symetria, Perspectiva*. Em Lisboa, 1615. Fac-simile da edição de 1615 com um estudio introductório de Leontina Ventura, Porto, 1982.

el acertado, lo que puede llevar o a su no localización o mala localización, como se comprueba en el artículo “El manuscrito de elaboración de pólvora de la Casa del Infantado. Un manual técnico de fines del XV e inicios del XVI”.⁴⁴

Citando a Alistair Crombie, que consideraba que *la Ciencia se desarrolla mejor cuando el razonamiento especulativo de los filósofos y de los matemáticos está en contacto estrecho con la destreza manual del artesano*,⁴⁵ se ha considerado que tanto la sociedad grecorromana como la medieval heredera de la anterior, presentaban un claro retraso al no producirse tal simbiosis. Según esta teoría, las artes liberales eran despreciadas por las personas cultas de época clásica al considerarlas un trabajo servil. Pero si se observan los escritos tanto de los autores clásicos como de los medievales, se comprobará que la separación entre Ciencia y Técnica no estaba tan definida. No existe una división tajante e incluso se podría hablar más bien de una unión más firme conforme avanza el tiempo, siendo el interés por la utilidad práctica lo que lleve a los sabios y artesanos a la innovación técnica durante la Edad Media.⁴⁶

Este conocimiento no surge porque si, no brota instantáneamente; tiene un recorrido bastante largo que se genera a lo largo de la Historia y que en el caso que nos ocupa tiene un origen remoto, generado en la vivencia de las actividades humanas. Para Mark Clarke, especialista en esta tipología de tratados, se pueden rastrear sus orígenes en las tablillas cerámicas mesopotámicas y asirias.⁴⁷ Podríamos considerar, sin entrar en lo anterior o en las obras de enciclopedistas romanos como Plinio o Vitruvio, que los primeros “recetarios” los encontramos entre los siglos III y IV d. C. Dos escritos, el Papiro X de Leyden y el Papiro de Estocolmo, donde se recoge un saber industrial bajoimperial dedicado a varios campos (teñido, metalurgia, piedras preciosas, magia...)⁴⁸ Aunque obviamente, estos escritos no serían los más antiguos, son los que

⁴⁴ Díaz Hidalgo, Rafael Javier., “El manuscrito de elaboración...”

⁴⁵ Crombie, Alistair Cameron., *Historia de la Ciencia: De San Agustín a Galileo. Siglos V-XIII*, Vol.1, Madrid, 1980, p. 161.

⁴⁶ Ibidem, pp. 161-162.

⁴⁷ Clarke, Mark., “The earliest technical recipes: assyrian recipes, greek chemical treatises and the *Mappae Clavicula* Text Family” in *Craft treatises and handbooks: the dissemination of technical knowledge in the Middle Ages*. Córdoba de la Llave, Ricardo, (ed.), Turnhout, Belgic, 2013, pp. 9-31.

⁴⁸ Fani, Sara., *Le arti del libro secondo le fonti arabe originali. I ricettari arabi per la fabbricazione di inchiostri (sec. IX-XIII): loro importanza per una corretta valutazione e conservazione del patrimonio manoscritto* (Tesis inédita) Anno Accademico2012/2013. Università degli Studi di Napoli, p. 177. Kroustallis, Stefanos., “La tinta negra ferrotánica: a propósito de las fuentes” *V Congreso Nacional de Historia del Papel: Actas*, Girona, 2003, p. 581. 66. Fernández García, Aurelio., “La orina en las recetas de los alquimistas griegos Papiro X de Leiden y Papiro de Estocolmo” *Estudios clásicos*, Tomo 48, Nº 129, 2006, pp. 65-78.

se han conservado de un pasado más remoto y permiten conocer aspectos de trabajos de periodos anteriores. Por ello es necesario antes, saber cómo se encontraba el mundo del conocimiento en el marco geopolítico de la cuenca mediterránea, donde se encuentra situada la Península Ibérica. Pues los sustratos superpuestos y las diferentes influencias condicionaron en gran medida el desarrollo de la Ciencia y la Técnica Hispana desde la Edad Media el siglo XVI.

Hay que partir indicando, como ha dicho el historiador español de la ciencia Javier Ordoñez, que la ciencia pre-renacentista generó dos tópicos bien definidos. El primero fue que el Imperio Romano no desarrolló ninguna contribución a la Ciencia, por lo que se puede considerar como un periodo acientífico. El segundo, y quizás más recurrente, referido a esa sociedad medieval que ocupó casi 1000 años de la Historia de Europa y del mundo mediterráneo, es el de la supuesta oscuridad en que se sumergió la zona que ocupó el solar correspondiente al Imperio Occidental romano.⁴⁹ Se supone que esta parte geográfica no saldría de esta situación de caos y negrura hasta el siglo XV, cuando retornara la “cordura clásica”.⁵⁰

Iniciando con la primera idea de esa poca contribución a la ciencia, parece ser que parte del mismo Cicerón y otros autores romanos, pues consideraban como poco científicos a sus contemporáneos ya que estos iban a Grecia a aprender.⁵¹ Pero esa visión se ve principalmente por el deslumbramiento por esa cultura ya que, aunque en un principio asimiló conocimientos, posteriormente los generó y transmitió. Sirvan estos ejemplos: Marco Terencio Varrón,⁵² Marco Vitruvio Polion⁵³ o Plinio el Viejo.⁵⁴ El segundo de los argumentos presenta al periodo medieval, concretamente Europa, como una zona en decadencia y una situación de oscurantismo donde la ignorancia y la superstición reinaban a sus anchas, lo que ha generado siempre una visión negativa de la

⁴⁹ No hay que olvidar que el Imperio Romano había sido dividido definitivamente por Teodosio entre sus hijos en el año 395 d. C., lo que no implicó que la parte oriental mantuviese su cultura y sus formas durante varios siglos, con modificaciones obviamente.

⁵⁰ Ordoñez, Javier., “La Ciencia medieval” en *Historia de la Ciencia*, Ordoñez, Javier, Sánchez Ron, José Manuel, Navarro Brotons, Víctor, et alii., Madrid, 2009, p. 158.

⁵¹ Ordoñez, Javier., “La Ciencia medieval... pp. 158-159.

⁵² <http://dbe.rah.es/biografias/16156/varron> Ordoñez, Javier., “La Ciencia medieval... p. 159. Lindberg, David C., *Los inicios de la ciencia Occidental: la tradición científica europea en el contexto filosófico, religioso e institucional (desde el 600 a.C. hasta 1450)* Barcelona, 2002, p. 185.

⁵³ Arquitecto romano, ingeniero y autor del célebre tratado *De architectura*, del siglo I a. C.

<https://www.britannica.com/biography/Vitruvius>

⁵⁴ Lindberg, David C., *Los inicios de...* p. 189. Ordoñez, Javier., “La Ciencia medieval... pp. 159-160. Crombie, Alistair Cameron., *Historia de la...* p. 25.

etapa medieval, particularmente en el terreno del desarrollo científico.⁵⁵ Obviamente esto se hace comparando esta zona con Oriente, considerado como el receptáculo de la tradición científica helenística de Atenas y Alejandría, heredadas por Roma. Esto se debe principalmente a que mantenían una gran cantidad de libros repartidos en bibliotecas y de estudiosos en ellas concentrados.⁵⁶ El año 531 d.C. es muy importante ya que marcará el devenir futuro de la Ciencia y Técnica europea. El emperador Justiniano mandó cerrar las academias y escuelas, lo que produjo en parte el fin de la vida científica del Imperio, ya que los intelectuales (nestorianos,⁵⁷ monofisitas⁵⁸) emigraron a los vecinos territorios persas. Estos reabrieron esas instituciones educativas y retomaron la enseñanza de los conocimientos helenísticos, sentando la base de lo que sería la influencia en el pensamiento y en la producción científico-técnica árabe.⁵⁹

Los árabes, a lo largo de sus conquistas de las regiones de Siria, Egipto y en el Imperio Sasánida, hicieron que las élites del ejército y posteriormente la dinastía Omeya que asentaron en Siria, entraran en contacto con estos intelectuales, comenzando a helenizarse.⁶⁰ Entre los siglos VIII y IX se llevan a cabo la mayoría de las traducciones griegas y siríacas que ayudarán a las investigaciones. De esta forma, entre los siglos VIII y XIV estuvo siempre presente la originalidad e innovación que permitió avanzar superando los errores de los eruditos clásicos, así como la búsqueda de aplicaciones a la práctica.⁶¹ Ese interés se puede ver en el desarrollo de la alquimia, que es como se denominaba a la química en esa época,⁶² que hizo que se avanzara sobremedida en este campo permitiendo el descubrimiento de productos que entran dentro de lo que se podría denominar química industrial, ampliando así y mejorando los conocimientos

⁵⁵ Ordoñez, Javier., “La Ciencia medieval... p.186. El peso de la Ilustración hizo que se pensara que durante casi mil años Europa vivió sumida en una oscuridad permanente y que no fue hasta el Renacimiento del siglo XV cuando pudo quitarse tal velo que cubría a la Humanidad

⁵⁶ Ordoñez, Javier., “La Ciencia medieval... p. 165.

⁵⁷ Seguidores del nestorianismo, que consideran que Cristo posee dos naturalezas divididas una Humana y otra Divina, fundada en el siglo V. <https://dle.rae.es/?id=QR1sknx>

⁵⁸ Los seguidores de la teología que consideran a Cristo poseedor de una sola naturaleza, negando que posea dos <https://dle.rae.es/?id=PftpJIS>

⁵⁹ Ordoñez, Javier., “La Ciencia medieval... p. 164-49.

⁶⁰ Ayala Martínez, Carlos de., “Capítulo 6. Nacimiento del Islam... p. 152. Lindberg, David C., *Los inicios de...* p. 218.

⁶¹ Lindberg, David C., *Los inicios de...* pp. 228- 233.

⁶² Los investigadores no se ponen de acuerdo sobre considerar si se trata de dos cosas diferentes o de la misma cosa, ya que para muchos no existiría la química como tal hasta el Renacimiento, olvidando que gracias a las contribuciones de los musulmanes se avanzó en la obtención de nuevas sustancias y de procedimientos. Ordoñez, Javier., “La Ciencia medieval... p. 176.

técnicos que se aplicaban a las diferentes manufacturas.⁶³ La aportación árabe a la Ciencia y la técnica occidental permitirá conocer nuevos saberes y el redescubrimiento de las obras originales de la Antigüedad a lo largo del siglo XII.⁶⁴

La zona Occidental del antiguo Imperio Romano se encontró en una realidad totalmente diferente a la Oriental, en algunos aspectos. En ella la formación mantenía un cierto nivel de conocimiento de la cultura clásica, siempre selectiva debido al recelo de las clases dirigentes eclesiásticas. Junto a esto, la poca cantidad de manuscritos disponibles frente a Bizancio, que casi siempre estaban en latín, hicieron que el acceso al saber siempre fuera deficiente. Sumado a la idea de preservación del conocimiento basada en los enciclopedistas romanos, donde se mantuvo una enseñanza del conocimiento adquirido en el Mundo Clásico heredado.⁶⁵ Un ejemplo lo podríamos encontrar en Beda el Venerable que, aunque no deja de estar dentro del movimiento de preservación del conocimiento antiguo, observa una cierta creatividad.⁶⁶

La base de los *fachliteratur* antes de la llegada de las traducciones y de las innovaciones musulmanas están en tratados misceláneos anónimos, que poseen varias características: suelen ser recopilaciones de recetas de diferentes temáticas, abundando las del mundo escriturario y artístico. No es raro cuando nos encontramos en un periodo donde se realizan códices iluminados y se produce la decoración de las iglesias desde el siglo VII al siglo X. Estos poseen, como indica el profesor Córdoba, una carga muy fuerte del mundo bizantino que prueba una clara transmisión del conocimiento en sentido Este-Oeste.⁶⁷

En torno a estos siglos de la Alta Edad Media aparecen cuatro grandes tratados; el primero es el *Compositiones ad tingenda musiva* también conocido como *Manuscrito*

⁶³ Así elementos como el alcohol, el ácido nítrico, el ácido sulfúrico, el nitrato de plata o el potasio entran a formar parte de las composiciones de las recetas, que se ven mejoradas. Pero no solo nuevos elementos sino procedimientos más sofisticados como la sublimación, la cristalización y la destilación, permitieron obtener nuevos tintes, más sofisticados y extraer esencias de plantas y flores para diferentes usos. Ordoñez, Javier., “La Ciencia medieval... 176. El ejemplo de este avance está en el libro denominado *Liber de aluminibus et salibus* atribuido a dos autores, al- Razés o al-Majriti según diferentes investigadores, describiendo procedimientos donde se obtienen diferentes sustancias sintéticas y es por ello considerado como el iniciador de la química destilatoria moderna. Para mi resulta un poco pretencioso.

⁶⁴ Ordoñez, Javier., “La Ciencia medieval... p. 165.

⁶⁵ Lindberg, David C., *Los inicios de...* pp. 202-208. Ordoñez, Javier., “La Ciencia medieval... p. 186.

⁶⁶ Crombie, Alistair Cameron., *Historia de la...* p. 162. Lindberg, David C., *Los inicios de...* p. 208-216, 237. Escribió un tratado sobre astronomía donde se pretendía desentrañar la fecha la Pascua, la fijación de la latitud y encontrar el verdadero norte geográfico, de igual forma obtener la hora a partir del astrolabio

⁶⁷ Córdoba de la Llave, Ricardo., *Los Oficios Medievales...* p. 21.

de Lucca, por encontrarse en esta ciudad italiana y que se fecha entono al siglo IX y escrito en latín.⁶⁸ El siguiente es el denominado como *Mappae Clavícula*, es otro escrito interesante compilado entono al 800, pero que posee adiciones de los siglos XI y XII, lo que prueba que su uso se mantiene, regla por lo general en las recetas y los recetarios.⁶⁹ Esta obra está dispuesta en dos manuscritos y presenta unas 300 recetas donde se alternan descripciones misceláneas alquímicas con operaciones e intrusiones sobre tintes, lacas, colores, pigmentos o tintas pero también aparecen recetas del mundo de la metalúrgica como puede ser el dorado, orfebrería.⁷⁰ El penúltimo es el tratado *De coloribus et artibus Romanorum* identificado con un autor ficticio denominado como Heraclio, aunque se observan las manos de dos posibles compiladores, con dos momentos de composición. Una que iría del siglo X y realizada en Italia y otra mucho más tardía y que enlaza con la siguiente etapa que a continuación trataré, el siglo XIII y que se inscribe geográficamente en Francia.⁷¹ Finalmente, uno de los más interesantes y

⁶⁸ Para Mark Clarke este manuscrito sería una copia de uno mucho más antiguo y que posiblemente fuera escrito en griego en Alejandría entre el 600 y que llegó a Italia y fue traducido entre 750-800. Para ello no solo considera la relación de recetas que existen entre de este con el Papiro de Leyden X, sino con otras de la zona de Asiria o Greco-bizantinas. Clarke, Marke., *The art of all colours. Mediaeval recipe books for painters and illuminators*, Dorchester, 2001, p. 8.

⁶⁹ Es interesante, que muchas veces a la hora de investigar, se descartan libros o documentos que por tratarse de datos confeccionados fuera de las fechas que nos interesan, en este caso medievales, podrían aportarnos datos interesantes. Me refiero en este caso a recetas que se mantiene en uso durante varios siglos y que normalmente pocos rastrean. Hay un ejemplo que resulta interesante y es el de una fórmula para confeccionar roseta o mejor tinta de color rojo a partir de palo de brasil, que se documenta en el libro Juan de Íciar, famoso calígrafo del XVI. Su receta aparece copiada en el libro de recetas del Padre Juan Vázquez del Mármol casi a finales del siglo y aún más se publica en el libro portugués de Felipe Nunes, *Arte da pintura* 1615. Como indica Antonio Mut, Íciar posiblemente visitó Italia en su juventud y reproduce en su obra recetas usadas en la Península itálica. Aunque claro está que en el caso de esta en concreto no aparezca en los famosos manuales que se conocen de esa época como son los de *Il modo e regola di scribere littera corfina over cancellarescha novamente composto* per Ludovico Vicenti, Roma, 1522. *La vera arte dello excetlente scriuere de diverse varie sorti di lettere*, de Marco Antonio Tagliente de 1533. *Libro de M. Giovanbacttista Palatino, cittadino romano, nel quale s'insegna a scriver ogni sorte lettera, Antica, Moderna, di qualun que natione, con le sue regole, misure, essemi: et con un breve, et útil discorso de le cifre: riveduto nuevamente, corretto o dal proprio autore. Con la ciunta di quindici tavo le bellissime*, Roma, 1547. En el caso de la obra del calígrafo Ugo di Capri en su *Thesaurus de escriptori*, publicado en 1530, *Recette da far Verzino perfectto*, que se trata de una receta de palo de brasil, es la única que se observa en estas obras. La receta que Juan de Íciar en su obra, no es parecida a esta de Ugo di Capri, pero posiblemente tenga un origen italiano. Mut Calafell, Antonio., "Formulas españolas de tinta caligráfica de color rosa (Siglos XVI-XIX)" *VII Congreso Nacional de Historia del Papel en España: Actas*, 2007, p. 4.

⁷⁰ Clarke, Marke., *The art of...*p. 9. En la Península Ibérica existe una copia incompleta en la BNE que posiblemente pertenezca a la zona de los antiguos condados catalanes y que fue el tema de la tesis de Stefanos Kroustallis. Kroustallis, Stefanos., *Edición crítica y estudio de un trabajo de tecnología artística medieval: el codex matritensis 19*. Tesis doctoral dirigida por Elisa Ruiz García. Universidad Complutense de Madrid (2005). Inedita.

⁷¹ Se conservan dos manuscritos principales, pero junto a copias de otros manuscritos como el del monje Theophilus que escribió el *Diversis artibus* posiblemente a principios del XII. El trabajo de Heraclio es interesante ya que compila recetas de diferentes campos que abarcan aspectos que van desde el vidrio, las gemas, el cristal, el marfil, la pintura a las teselas de los mosaicos. Clarke, Marke., *The art of...*p. 12-13. Sobre la Fecha de Theophilus consúltese la misma obra p. 16.

el que más se usa para argumentar que los conocimientos técnicos se encontraban en manos de la Iglesia en esta época, es quizás el famosísimo libro del presbítero y monje Theophilus. Redactado en latín y confeccionado, posiblemente, en una abadía benedictina alemana en torno al año 1100, se recogen en él diferentes tradiciones entre ellas influencias bizantinas.⁷² Este escrito es, al igual que los anteriores, una recopilación de diferentes tipos de materias, pero agrupadas en capítulos entre los que destacan los dedicados al mundo de la metalurgia, eboraria, gemas y vidrio. Pero también abarca aspectos de iluminatura, barniz, tinta ferrotánica o adhesivos.⁷³

A finales del XII se produjeron dos acontecimientos que modificaron el panorama de la transmisión del conocimiento en la Europa Occidental. En un primer momento, se comenzó a recibir nuevas traducciones en árabe que fueron traducidas al latín, distribuyendo por el continente la antigua cultura helenística y árabe. La llegada de las contribuciones islámicas parece ser que comenzó con el que sería el Papa Silvestre II, cuando viajó a Vic para aprender con su obispo Atto durante tres años, iniciando estos contactos.⁷⁴ Los libros que se tenían de materia alquímica estaban principalmente escritos en latín, apareciendo en torno a 1144 el primero traducido de alquimia árabe. El autor fue Roberto de Chester denominado como *Liber de Compositione Alchemiae* y sirvió de acicate para que se extendiese por toda Europa Occidental las nuevas aportaciones químicas.⁷⁵ Entre los autores que despertaron mayor curiosidad entre los estudiosos europeos se encuentran Rhazes, en torno al siglo X, y Avicena, a caballo entre el X y el XI. El primer autor es muy interesante, ya que además de presentar en sus escritos aspectos relacionados con la fundición de metales y la destilación, pudo ser el que desarrolló el refinado de metales usando un el sistema de la copelación, descrito en su tratado de Alumbres y virtudes.⁷⁶

En segundo lugar, la creación de las universidades, que desbancaron las viejas instituciones monacales y catedralicias como lugares de transmisión del conocimiento. Las instituciones universitarias, además de ser lugares de formación, se convirtieron en

⁷² Theophilus (Presbyter)., *On Divers Arts: The Foremost Medieval Treatise on Painting, Glassmaking, and Metalwork*. Translated from the latin with introduction and notes by John G. Hawthorne and Cyril Stanley Smith, New York, 1979, pp. XV-XVII.

⁷³ Clarke, Marke., *The art of...*pp. 15-16.

⁷⁴ Lindberg, David C., *Los inicios de...* p. 241.

⁷⁵ Crombie, Alistair Cameron., *Historia de...* p. 122.

⁷⁶ *Ibidem*, p. 124.

centros de difusión de saberes y de producción de textos.⁷⁷ La revolución educativa que trajeron estas instituciones ha sido señalada muchas veces y ha sido tema de trabajo de numerosos investigadores a lo largo del tiempo.⁷⁸ Los condicionantes de estos cambios vinieron de la mano de una amplia serie de factores, pero son quizás los elementos más sencillos los que determinaron ese paso hacia adelante. La aparición de un nuevo soporte que sustituyó en parte al pergamino y la aparición de una letra mucho más funcional que la carolingia, permitió realizar libros más económicos. La formación de talleres o *scriptoria* que se constituyen como “imprentas actuales” para la copia y venta de libros necesarios para el estudio en las facultades, hará que el conocimiento se transmita más rápido.⁷⁹ Además, se debe sumar que a lo largo de estas centurias bajomedievales se produce una vernacularización de la ciencia en general, donde el latín va perdiendo esa importancia, frente a las lenguas romances, que van copando los escritos y los trabajos, aunque no por ello el latín desaparece.⁸⁰

Durante los siglos XIII, XIV y XV comienzan a proliferar libros de diferentes temáticas debido a los avances que se estaban gestando, donde se puede ver ya una especialización. Un ejemplo lo tendríamos en el tema de la pólvora que se encuentra representada en esta tesis con el artículo “El manuscrito de elaboración de pólvora de la Casa del Infantado. Un manual técnico de fines del XV e inicios del XVI”⁸¹ donde se recoge no solo la fabricación de pólvora sino todos los procesos necesarios para la preparación de las materias que la componen y de los avances técnicos, como es la pólvora granada, que se desarrollan en el siglo XV.⁸² En Europa se podría rastrear esta temática en el tratado alemán denominado *Das Feuerwerkbuch*, compuesto hacia 1400,

⁷⁷ Ordoñez, Javier., “La Ciencia medieval... p. 189.

⁷⁸ Sirva de ejemplo estos trabajos: *Historia de la Universidad en Europa* Vol. 1, *Universidades en la Edad Media*, Ridder Symoens, Hilde de., (Ed), 1994, Bilbao. *Universidad, cultura y sociedad en la Edad Media*. Aguadé Nieto, Santiago., (Dir), Alcalá de Henares, 1994.

⁷⁹ Cifuentes i Comamala, Lluís y Córdoba de la Llave, Ricardo., *Tintorería y medicina en la Valencia del siglo XV el manual de Joanot Valero*, Madrid, 2011, pp.15-16. Rodríguez Díaz, Elena., “Técnicas de escritura y del libro manuscrito”, en *Historia de la Ciencia y de la Técnica en la Corona de Castilla, II Edad Media 2*, Luis García Ballester, (Ed.), Valladolid, 2002, pp. 589-617.

⁸⁰ Sobre la vernacularización en los siglos bajomedievales en la Península Ibérica encontramos trabajos bastante interesantes de Luis Cifuentes y Comamala, que nos acercan a esta realidad tan importante. Así relacionado con la materia de estudio de los tratados o recetarios en su aportación al estudio que hizo junto a Ricardo Córdoba de un manual de tintorería del siglo XV, se observa como la literatura técnica para esa época ya apenas se encontraba en lengua latina. Cifuentes i Comamala, Lluís y Córdoba de la Llave, Ricardo., *Tintorería y medicina...* pp. 18-22.

⁸¹ Díaz Hidalgo, Rafael Javier., “El manuscrito de...”

⁸² Este procedimiento, que se descubre en el siglo XV, consiste en mezclar el explosivo con alcohol para unir más fuertemente los diferentes gránulos y proporcionar una propulsión mucho más potente. Bennett, Maurice (Ed.), *Historia de la guerra en la Edad Media*. Tres Cantos (Madrid), 2010, p. 203. Parker, Geoffrey., *Historia de la Guerra*. Madrid, 2009, p.109.

donde se pueden no solamente encontrar recetas sino consejos de elaboración y procesos de refinado del nitrato potásico y el reconocimiento del adulterado.⁸³

Dentro de la especialización, existen manuscritos europeos de la época que se han estudiado y editado a lo largo del tiempo y que han sido expuestos de forma resumida en el trabajo de Mark Clarke *The art of all colours*. Normalmente atienden a facetas de la producción artística vinculadas tanto con la pintura como con la iluminación de códices. Uno de los más antiguos es el que se encuentra a caballo entre los siglos XIII y XIV, denominado *De coloribus faciendis*, compuesto posiblemente en el norte de Francia por un tal Petrus de Sancto Audemarro. Las recetas compiladas son las típicas utilizadas en un taller de iluminatura, tintas, pigmentos y colorante, adhesivos imitación de oro... De igual sintonía es el Tratado *Liber de coloribus illuminatorum siue pictorum*, del siglo XIV, posiblemente como el anterior del Norte de Francia y, según indica Clarke, de contenido similar al de los manuscritos de Theophilus, Mappae Clavícula y Heraclius.⁸⁴

Ya entre los siglos XIV y XV se redacta el Manuscrito de Montpellier o *Liber diversarum artium*, que sigue repitiendo las bases antiguas de Heraclius y Theophilus, lo que prueba el mantenimiento de las recetas antiguas.⁸⁵ Dos libros de igual interés son *Il Libro dell'arte* de Cennino Cennini, fechado en 1390 y realizado en Italia, y el *Segreti per colori*, conocido también como manuscrito de Bolonia y datado en la primera mitad del XV. En el caso del primero, está compuesto por un pintor profesional que dejó por escrito sus conocimientos artísticos de confección de dibujo como hacer las montañas, por ejemplo, pigmentos y colorantes, barnices en diferentes soportes como el fresco o pintura al óleo.⁸⁶

⁸³ Kramer, Gerhard. W., Leibnitz, Klaus., *The Firework Book: gunpowder in Medieval Germany*. London, 2001. López Moreno, Miguel Ángel., “La alquimia del salitre en el manuscrito alemán *Das Feuerwerkbuch* (hacia el año 1400)”. *SPIN CERO. Cuadernos de Ciencia*. Nº 10, 2006, pp. 40-44.

⁸⁴ Clarke, Marke., *The art of...* p.18.

⁸⁵ Mark Clarke realizó una edición un estudio de este manuscrito Clarke, Marke., *Mediaeval Painters' Materials...* Clarke, Marke., *The art of...* p. 22.

⁸⁶ En el caso del tratado *Segreti per colori* este fue publicado por May Merrifield en 1849, ha sido reeditado su trabajo en el 2012. Merrifield, Mary P., *Medieval and Renaissance Treatises on the Arts of Painting Format: Paperback*, Dover, 2012. En el caso del libro de Cennino Cennini una de las ediciones más recientes es la que de Fabio Frezzato que realiza un buen estudio introductorio, así como una interpretación de las recetas. Cennini, Cennino., *Il Libro dell'Arte*, A cura di Fabio Frezzato, Vicenza, 2017. Existe una versión en castellano del año 1968 denominado como: Tratado de la Pintura: (El libro del Arte) (Cennini, Cennino) Traducción, prólogo y notas de F. Pérez-Dolz. Barcelona. 1968. Clarke, Marke., *The art of...* pp. 22-23.

Junto a los libros especializados aparecieron otros que decían recoger las doctrinas herméticas y mágicas de la Antigüedad, siempre según sus autores, que han recibido las denominaciones de Secretos de la Naturaleza o *Libros de Secretos*. En ellos se mezclan aspectos esotéricos, de filosofía natural y de mística, haciendo que pareciera que lo presentado en sus páginas fuera más un misterio que algo cercano al lector. Esta tipología ha sido estudiada ampliamente por el profesor de la Universidad de Nuevo México William Eamon, cuya producción se centra en los trabajos realizados entre España e Italia del siglo XVI. Su estudio *Science and the secrets of nature. Book of secrets in Medieval and early modern culture*, es muy interesante y plantea las nuevas formas de abordar estos escritos, así como su validez, aunque siempre presenta reservas a lo escrito, valora las aportaciones a la ciencia que presenta.⁸⁷

Como bien se puede ver en este estudio, francamente, poco tenían de misterio pues se transmitían en ellos aspectos de la vida cotidiana o profesional, entrando en esta los aspectos industriales o técnicos, como la fabricación de diferentes sustancias o la manipulación de estas. De esta forma, se redactaron libros de “experimentos” que permitían obtener los diferentes minerales, tratados de fabricación de cristales o el vidrio, en el campo de la metalurgia o en el de la química industrial. Estos libros alcanzaron una gran popularidad en la sociedad de la época, lo que permitió que se produjese una difusión amplia de este tipo de literatura de “secretos” contribuyó sobremanera al desarrollo de la tecnología durante la Baja Edad Media.⁸⁸

El vocablo “secreto” fue acuñado cuando durante el medievo los sabios empezaron a tomar contacto con libros orientales greco-árabes, redescubriendo en unos casos y descubriendo en otros, lo que denominaron como “Sabiduría oculta”.⁸⁹ Uno de los más famosos durante la Edad Media es el *Libro de secretos de los secretos*, atribuido falsamente a Aristóteles pero que en verdad fue compuesto el árabe por Sirr-al-asrâr, anteriormente al año 975.⁹⁰ Las traducciones que llevaron a su conocimiento parece que partieron, en primer término, de la Castilla del siglo XII, realizada por Juan de Sevilla, y posteriormente en el mismo siglo hubo otra llevada a cabo por Felipe de

⁸⁷ Eamon, William., *Science and the secrets of nature. Book of secrets in Medieval and early modern culture*, New Jersey (United Kingdom), 1994.

⁸⁸ Ordoñez, Javier., “La Ciencia medieval... p. 203.

⁸⁹ *Ibidem*, p. 259.

⁹⁰ *Secreto de los secretos, Poridat de las poridades. Versiones castellanas del Pseudo-Aristóteles Secretum Secretorum*. Estudio y edición de Hugo Oscar Bizzarri, Valencia, 2010, p. 14.

Trípoli, aunque no queda claro si fue de este reino o de la península italiana.⁹¹ En el caso de este libro que tenía como fin un carácter sapiencial enfocado a los príncipes y reyes, alternando con aspectos de higiene y dieta con aspectos de gobierno, astrología, un lapidario, alquimia y magia.⁹²

Durante la Baja Edad Media y la Edad Moderna esta tipología de libros se convierte en una fuente donde se recogían recetas dedicadas al mundo médico, que abarcan desde enfermedades respiratorias como los catarros o la gota, el cuidado de los dientes o de la piel.⁹³ Pero lo que interesa en esta tesis es que en esta categoría de escritos se compila un gran conjunto de fórmulas de oficios o artes prácticas como son tintas de paños, imitación de piedras, metalurgia, perfumes...⁹⁴ De este ámbito se han podido extraer las recetas del mundo de la ebanistería, rama de la carpintería que experimenté y estudié en el capítulo “Experimental archaeology: Spanish recipes on woodworking (16th century)”.⁹⁵ Durante este periodo se gesta la idea de que las ciencias no constituyen un ejercicio hermenéutico, sino una búsqueda de secretos, de ahí la proliferación de este tipo de tratados que pretenden poner por escrito los conocimientos ocultos de las prácticas de los artesanos y de la Naturaleza. Los autores de estos trabajos son portadores de actitudes y valores que de forma activa potencian y contribuyen a la creación de conocimientos que redundan en la cultura científica moderna.

Aunque claro está estos no pertenecían normalmente al ambiente académico sino que eran, según consideran algunos autores como Javier Ordoñez, miembros autodidactas pertenecientes al mundo artesanal.⁹⁶ De entre los libros de secretos de época Moderna, pero con un origen medieval, se encuentra una obra de gran interés, que marcó el modelo a seguir para los siguientes. Me refiero al famoso *Libro de los Secretos* atribuido al viajero y clérigo Alejo Piamontés, pero que simplemente era el seudónimo del polígrafo italiano Girolamo Ruscelli.⁹⁷ Considerado un *bestseller* en la época no

⁹¹ *Secreto de los...* pp. 13-17. Se debe a que Felipe de Trípoli es un personaje enigmático y difícil de identificar.

⁹² Ordoñez, Javier., “La Ciencia medieval... p. 259. *Secreto de los...*p. 14.

⁹³ Un ejemplo de ello lo podemos observar en los diferentes recetarios estudiados en la tesis de M^a Teresa Criado Vega. Criado Vega, María Teresa., *Tratados y recetarios de técnica industrial en la España Medieval. La Corona de Castilla, siglos XV-XVI, Córdoba, (Tesis inédita) 2012.*

⁹⁴ Ordoñez, Javier., “La Ciencia medieval... p. 259.

⁹⁵ Díaz Hidalgo, Rafael Javier., “Experimental archaeology: spanish...

⁹⁶ Ordoñez, Javier., “La Ciencia medieval... pp. 259-260.

⁹⁷ Saguar García, Amaranta., “Una edición desconocida del Libro de los secretos de Alejo Piamontés: Juan Perier, Salamanca, 1573” *El pasado ajeno estudios en honor y recuerdo de Jaime Moll.* Guillermo

solo porque se reeditó setenta veces para finales del XVI, sino por la gran difusión que alcanzó, ya que aún siguen apareciendo ediciones perdidas; todo esto se debe poner en relación con el interés de la época por lo exótico y lo maravilloso, junto al inicio de las corrientes del coleccionismo.⁹⁸ Está compuesto por un conjunto de 350 recetas de las que 108 son de temática médica y un tercio de economía doméstica. Pero quizás la parte más interesante y que presenta más valor es la dedicada a las labores técnicas como la metalurgia, la composición de pigmentos, tintas..., todos procesos relacionados con los trabajos relacionados con los talleres de pintores, joyeros, plateros o cuchilleros.⁹⁹

Durante el Renacimiento italiano, desde finales del siglo XIV a fines del XV, las disciplinas artesanales se revalorizan, asistiendo cada vez más a la aplicación de una técnica más depurada que permite crear nuevas tecnologías y técnicas creando así nuevos conocimientos.¹⁰⁰ En esta época la alianza entre el poder militar y político se hace más estrecha para obtener avances en materia de armamento y técnicas que permitan consolidar el poder de los estados, gracias a la pólvora que se llevaba usando desde hacía poco tiempo en Europa. Surgen las necesidades de remodelar y dejar las improntas en los espacios urbanos, para poder legitimar su poder y asentarlo; de esta forma palacios, iglesias, conventos, esculturas, pinturas y otros objetos serán requeridos para engalanar y realzar el estatus superior de estas élites.

Esto permitirá que la especialización vaya aumentando y que, a partir del siglo XV, sean numerosos los artesanos que busquen el patrocinio de estos personajes sobresalientes y que fueron creando las corporaciones gremiales donde se fueron agrupando. En esta etapa se produce un transvase entre los humanistas que reciben la influencia de las artes visuales del mundo de los artistas que plasman en aspectos como la construcción y la ingeniería como Lorenzo Ghiberti o Piero della Francesca o el mismo Leonardo da Vinci, que se habían formado en talleres de artesanos, pudieron compartir con estos humanistas intereses comunes y contribuyeron con sus textos a elevar las prácticas artesanales a la categoría de disciplinas racionales.¹⁰¹

Gómez Sánchez Ferrer y Amaranta Saguar García (coords.), Córdoba, 2012, p. 59. Ordoñez, Javier., "La Ciencia medieval... p. 560.

⁹⁸ Saguar García, Amaranta., "Una edición desconocida...p. 59. Ordoñez, Javier., "La Ciencia medieval... p. 560.

⁹⁹ Ordoñez, Javier., "La Ciencia medieval... p. 260.

¹⁰⁰ Ibidem, p. 254.

¹⁰¹ Ibidem, pp. 255-256.

2. 3 Los fachliteratur y las recetas técnicas en la Península Ibérica.

El primer manual técnico conservado en la Península Ibérica data del siglo XII. Denominado como *Codex Matritensis*, y conservado en la Biblioteca Nacional de España, es de origen incierto, pues no se tiene certeza si su origen está en Italia y de ahí llegó al Monasterio de Santa María de Ripoll, o de dónde procede realmente. Estudiado por el especialista en tratados técnicos Stefanos Kroustallis en su tesis doctoral,¹⁰² ha sido estudiado también por el mismo autor en el libro *Craft Treatises and Handbooks: The Dissemination of Technical Knowledge in the Middle Ages*, en un trabajo publicado con el título “The Mappae Clavicula Treatise of the Codex Matritensis 19 and the Transmission of Art Technology in the Middle Ages”.¹⁰³ En ese trabajo y a partir su análisis se ha comprobado que está relacionado con una copia del *Mappae Clavicula*, de igual forma Mark Clarke lo incluye dentro de la familia de este manuscrito.¹⁰⁴

Aunque el primero que se puede considerar como primer escrito de contenido técnico medieval realizado en la Península Ibérica es el *Libro que enseña ensayar cualquier moneda*, custodiado en el manuscrito número 46 de la Colegiata de San Isidoro de León.¹⁰⁵ Se trata de un breve tratado dedicado al procedimiento para determinar la ley de la moneda de plata mediante ensayo al fuego, que se encuentra inserto entre las hojas de un libro de aritmética comercial dedicado a la enseñanza de los mercaderes. El recetario H-490 de l'École de Medicine de la Universidad de Montpellier también fue analizado y editado por Ricardo Córdoba. Es un manuscrito de materia médica que agrupa en su interior recetas de diversas temáticas industriales, como el teñido de pieles de diversos colores, metalúrgicas, fabricación de tintas, colores, elaboración del vidrio y vidriado de la cerámica. Contiene una recopilación de minerales, a modo del *Lapidario*

¹⁰² Kroustallis, Stefanos., *Edición crítica y estudio de un trabajo de tecnología artística medieval: el codex matritensis 19*. Tesis doctoral dirigida por Elisa Ruiz García. Universidad Complutense de Madrid (2005). Inedita.

¹⁰³ Kroustallis, Stefanos., “The Mappae Clavicula Treatise of the Codex Matritensis 19 and the Transmission of Art Technology in the Middle Ages” in *Craft Treatises and Handbooks: The Dissemination of Technical Knowledge in the Middle Ages*. Edited by Ricardo Córdoba de la Llave, Turnhout, Belgic, 2013, pp. 69-84.

¹⁰⁴ Kroustallis, Stefanos., “The Mappae Clavicula... pp. 69-84. Clarke, Mark., *Mediaeval Painters' Materials and Techniques: The Montpellier Liber Diversarum Arcium*, London, 2011, p. 11.

¹⁰⁵ Córdoba de Llave, Ricardo., “Un recetario técnico... p. 8-9. Este breve tratado fue estudiado en profundidad por Caunedo y Córdoba 2000. En este trabajo se indica que fue descubierto por Guy Beaujouan, pero que fue el historiador Luis García Ballester, el que le puso sobre su pista.

de Alfonso X, describiendo las acciones metalúrgicas para obtener metales, y un libro dedicado a la búsqueda de tesoros y minas.¹⁰⁶

Unos años más tarde fue estudiado uno de los manuales técnicos hispanos de mayor importancia entre los editados hasta el momento, el *Libro de los Oficios del Monasterio de Santa María de Guadalupe*.¹⁰⁷ La relevancia de este manuscrito, datado en las últimas décadas del siglo XV, viene dada no solo por su extensión, sino también por la información que trasmite sobre diferentes ramos de la artesanía. Entre sus folios se reúnen capítulos enteros consagrados a diferentes oficios, como el curtido de pieles, fabricación de prendas, elaboración de velas, tintas, colores, toneles y cuerdas. Junto a estos, aparecen reglas sobre la fabricación de vino, tocino, pan, mezcladas con indicaciones sobre labores agrícolas y de administración de las propiedades o el funcionamiento del monasterio.

Posteriormente, de nuevo Ricardo Córdoba realizó, junto a Lluís Cifuentes, la edición y análisis del *Manual de tintorería de Joanot Valero*.¹⁰⁸ Labor fundamental, ya que en sus páginas no solo se edita el primer manual de tintorería medieval conocido para la Península Ibérica sino también, posiblemente, las primeras normas sobre seguridad laboral. Se debe destacar el excelente resumen contenido en dicha obra sobre la Ciencia y la Técnica en la España medieval, así como el análisis de los diversos aspectos relacionados con la tintorería medieval abordados a través del contenido del manuscrito.

Por último, la tesis doctoral inédita realizada en 2012 por M^a Teresa Criado se centró en examinar varios recetarios contenidos en las Bibliotecas Nacional de España como Ms. 8565, *Vergel de señores, en el cual se muestran a hacer con mucha excelencia todas las conservas, electuarios, confituras, turrone y otras cosas de azúcar y miel*, siglo XV,¹⁰⁹ Ms. 1462, *Livro de receitas de pivetes, pastillas e uvas perfumadas y conservas*, siglo XVI.¹¹⁰ Y el Ms. 6058, *Recetas y memorias para guisados, confituras, olores, aguas, afeites, adobos de guantes, unguentos y medicinas para muchas enfermedades*, siglo XVI.¹¹¹ Del Palacio Real de Madrid, Ms. II/1393(6),

¹⁰⁶ Córdoba de Llave, Ricardo., “Un recetario técnico... p. 10.

¹⁰⁷ Hidalgo Brinquis, M^a del Carmen (dir.), *Libro de...* Cabanes Catalá, María Luisa (dir.), *Libro de los...*

¹⁰⁸ Cifuentes, Lluís y Córdoba, Ricardo, *Tintorería y Medicina...*

¹⁰⁹ Criado Vega, María Teresa., *Tratados y recetarios...* pp. 35, 41-44.

¹¹⁰ *Ibidem*, pp. 35, 44-46.

¹¹¹ *Ibidem*, pp. 35, 47-49.

Recetas en nombre del Doctor Segura, publicados para toda quantas cosas ay en el mundo de sutilezas, como son tinta, para perfumes, para prebas, del siglo XVI Ms. II/657¹¹² y el manuscrito denominado como *Recetario* del siglo XVI.¹¹³

En relación con estos manuscritos, quisiera hacer referencia a uno de ellos que por su singularidad y por el interés que posee en materia técnica de varios ámbitos, merece hacerle una reseña particular por el uso que ha tenido en varios de los trabajos presentados en esta tesis. Me refiero al Mss. 9226 de la Biblioteca Nacional de España, del que la doctora Criado estudio y transcribió las recetas técnicas.¹¹⁴ El recetario se encuentra en el interior del manuscrito misceláneo de la Biblioteca Nacional Ms. 9226 y debió de ser de uso personal. No solo por las tintas o saberes de índole escriturario, sino porque las recetas de fondo médico o de cuidado de la apariencia hacen incidencia en enfermedades y síntomas de una persona ya entrada en años. Generalmente no hay posibilidad de dar una fecha ni un lugar exacto de la composición de este Libro de Secretos. Esto se debe a que en sus páginas no aparece una data en que se deje ver en qué tiempo se terminó o se comenzó, aunque es cierto que a lo largo de sus hojas aparecen algunas que podrían hacer pensar que fue compuesto en los años finales del siglo XVI e inicios del XVII.¹¹⁵

Lo que parece fuera de toda duda, al analizar el manuscrito en conjunto, es que estuvo en uso hasta 1615, pues existe un registro de documentos y libros prestados por Juan Vázquez en Granada en ese año. Por ello, hay que pensar que se trata de un manuscrito que podría clasificarse como un cuaderno no solo de notas, sino más bien una agenda o diario, donde este sacerdote compiló todo aquello que le era útil. Entre estos apuntes agrupó un saber técnico, posiblemente antiguo¹¹⁶ pero a la vez moderno de difícil identificación cronológica o de origen. En algunas anotaciones aparecen nombres que pueden ser reconocidos como, Alejo Piamontés o Arnau de Vilanova, frente a otros que se desconocen a quién hacen referencia. Aunque lo más común es que no se compile ni el autor o relator que le proporcionó el dato, así como la data de la composición.

¹¹² Criado Vega, María Teresa., *Tratados y recetarios...* pp. 36. 53-56.

¹¹³ *Ibidem*, pp. 36, 56-57.

¹¹⁴ *Ibidem*, pp. 36, 51-53.

¹¹⁵ La única fecha certera es la de 1594, data una tinta de escribir, (Ms. 9226, Fol. 203 v.) Hay una fecha 1584, para poder cifrar fechas, pero que descarto ya que es solo un ejemplo para realizar esta operación.

¹¹⁶ Mss. 9226, Fol. 174 r. una receta de tinta, indica “*que yo hazia siempre en Granada.*”

Si es difícil conocer bien la data, también es complicado poder encuadrarlo en un lugar geográfico concreto. Las recetas aportan algunos datos que hace pensar en que su origen territorial está en varios lugares entre los que se encontrarían la actual Castilla y León, Madrid, Granada o la zona italiana. De igual forma, el lugar que fueron agrupadas es espinoso de considerar, ya que podría ser a lo largo de su estancia de Madrid o a su vuelta a Granada. Resulta arduo de saber, aunque los indicios hacen pensar en que este sacerdote las adquirió anteriormente y las compiló ya en sus últimos años, añadiendo otras cuando ya estaba en Granada.

Su autor, a diferencia de muchos otros, está probado. Se trata del reverendo Juan Vázquez del Mármol, que es una de esas figuras excepcionales que se dieron en otros tiempos y que hoy día serían casi imposibles de encontrar. Esto se debe principalmente a la fuerte especialización de las Ciencias, que impiden que cualquier persona pueda desarrollar sus actividades profesionales más allá de una sola disciplina. No le ocurrió así al Padre del Mármol pues este granadino, nacido a finales de la primera mitad del siglo XVI, ocupa un puesto destacado dentro del panorama de los Humanistas del denominado “Siglo de Oro español”.¹¹⁷ Sus campos de actuación abarcan multitud de categorías. Fue ante todo humanista, pero también teólogo, escritor, censor y corrector de libros, historiador, traductor y paleógrafo.¹¹⁸ Además, posee una faceta desconocida, que es lo que aquí interesa, la de compilador y experimentador de recetas técnicas y médicas dedicadas principalmente al cuidado de personas mayores.¹¹⁹ Él las reunió en ese recetario contenido en el manuscrito 9226 de la Biblioteca Nacional de España, dentro de un cuaderno misceláneo con diferentes temáticas.¹²⁰

Juan Vázquez nació en el seno de una familia judeoconversa, oriunda de Toledo, de dónde toman dicho linaje el apellido, ya que viene dado por la antigua casa familiar denominada “del Mármol”, en el barrio del mismo nombre, parroquia de santo Tomé.

¹¹⁷ Castillo Fernández, Javier, *La historiografía española del siglo XVI: Luis del Mármol Carvajal y su Historia del Rebelión y castigo de los moriscos del Reino de Granada. Análisis histórico y estudio crítica* 2013, p.65.

¹¹⁸ Castillo Fernández, Javier, *La historiografía española...* pp. 65, 75. Carmen Olmedilla Herrero, “La ciencia paleográfica hispano-latina en el siglo XVI: edición y valoración de las Abreviaturas de Juan Vázquez Del Mármol” *Cuadernos de Filología Clásica. Estudios latinos*. 4-1993. Editorial Complutense. Madrid, pp. 121-232. Destaca el estudio histórico sobre el Rey Fernando III que se contiene en el manuscrito inédito de la Biblioteca Nacional. Mss/ 7313, compuesto por él.

¹¹⁹ Consideración a la que llego después de leer el recetario.

¹²⁰ Véase la descripción que hacen de él la BNE.

<http://bdh.bne.es/bnesearch/CompleteSearch.do?languageView=es&field=todos&text=Juan+V%C3%A1zquez+del+M%C3%A1rmol&showYearItems=&exact=on&textH=&advanced=false&completeText=&pageSize=1&pageSizeAbrv=30&pageNumber=4>

Es interesante saber que tiene descendientes en Alcalá de Henares, Valladolid, Madrid, Granada e incluso en Bélgica. Creció en un ambiente de servicio a la Corona española y a la Iglesia. La mayoría de los miembros de su familia fueron funcionarios de escala media y algún que otro militar; ocuparon puestos que van desde escribanos de cámara en las Chancillerías a secretarios del Consejo Real, pasando por alférez a maestre de campo. De igual forma la mayor parte de los miembros dedicados a la carrera eclesiástica que ocuparon dignidades canónicas tanto en catedrales, Granada, Toledo o Jerez de la Frontera, o capillas reales como la de la ciudad de Toledo o la misma ciudad del Darro.¹²¹

Este sacerdote español era hijo de Pedro del Mármol, escribano de cámara de la Real Chancillería de Granada y María Vázquez de Utiel.¹²² Su padre se casó dos veces, siendo Juan Vázquez el segundo vástago del primer matrimonio, hay que destacar que el progenitor del religioso tuvo un gran número de hijos, un total de once.¹²³ De entre ellos desatacan el cronista Luis del Mármol Carvajal, famoso historiador.¹²⁴ Posiblemente desde muy pequeño fue conducido a la carrera eclesiástica, al igual que la mayoría de sus tíos maternos, que posiblemente fueron los que medraron para obtención de las diferentes prebendas eclesiásticas que disfrutó. De igual lo conducirían a realizar sus estudios superiores, en la prestigiosa Universidad de Salamanca, de Derecho y Teología, obteniendo el grado de Licenciado en Teología. En un año indeterminado, pero antes de 1562, obtiene una ración en el cabildo de la catedral de Granada, lo que lo convertía en canónigo racionero. Posteriormente se le asigna un asiento en la capilla Real de Granada en el año 1562. Mucho antes sería ordenado sacerdote, en fechas posiblemente indeterminadas.¹²⁵

Se mantiene en Granada hasta después de la Revuelta Morisca de 1568 y 1571, marchando a Madrid para ocupar el cargo de Corrector de Libros del Consejo Real,

¹²¹ Interesante son el artículo de Javier Castillo Fernández denominado “Los Mármol, un linaje de origen converso al servicio de la monarquía española (siglos XV-XVIII)”, en *Historia y Genealogía* N°4 (2014), pp. 193-234, copia casi literal de su tesis. También la Tesis del mismo autor *La historiografía española del siglo XVI: Luis del Mármol Carvajal y su Historia del Rebelión y castigo de los moriscos del Reino de Granada. Análisis histórico y estudio crítica*, (2013).

¹²² Castillo Fernández, Javier, *La historiografía española...* p. 72.

¹²³ *Ibidem*, p. 72-81.

¹²⁴ *Ibidem*, p. 74.

¹²⁵ Polo Rodríguez, Juan Luis, Rodríguez-San Pedro Bezares, Luis Enrique, *Saberes y disciplinas en las Universidades hispánicas*. Colección AQ (Aquilafuente), Número 83, 2005, p. 143. Castillo Fernández, Javier, *La historiografía española...* p. 75.

gracias a la ayuda de su hermano Pedro Zapata del Mármol.¹²⁶ Durante casi 30 años desde 1571 a 1604, radicó en Madrid encargado de revisar, corregir todos los manuscritos antes de proceder a la impresión. De esta manera se impedían modificaciones de las obras una vez se le habían concedido las pertinentes licencias. Junto a esto actuaba de tasador de la obra, confiriendo el precio de su venta y la fe de erratas que presente la impresión.¹²⁷ Este trabajo hizo que por sus manos pasasen buena parte de la producción hispánica de la época, manteniendo una fuerte correspondencia con la mayoría de los literatos y eruditos de su época.¹²⁸ Su carácter minucioso a la hora de recoger los libros, documentos que usaba y nombres que le prestaban y recibía en su cuaderno, el famoso manuscrito 9226, da idea de qué tipo de persona era.¹²⁹

Esto permitió conocer diferentes libros que utilizó para la confección del recetario del manuscrito 9226 de la Biblioteca Nacional de España. De esta época se conservan gran parte de la correspondencia con diferentes autores. El cargo no solo le proporcionó conocimiento sino también el sustento para su mantenimiento. En 1581, posiblemente, aunque no es seguro del porqué ya que podría ser tanto por prestigio como por necesidad, solicitó el cargo de secretario de la Inquisición de Toledo. Cargo que le fue denegado por su ascendencia judaica, en el expediente genealógico contiene información interesante sobre su ascendencia, y a diferencia de otros no se advierten insultos hacia su persona como en otros de este tipo, prueba quizás del respeto que se le tenía en la época. Esa posición de respeto frente a la mayor parte de los miembros de la Corte, le valió para ser partícipe de la defensa del confesor de Teresa de Jesús¹³⁰ que se vio envuelto en un juicio por el inicio de la reforma carmelitana.¹³¹

Así pues, con más de 70 años vuelve a Granada en 1604, para ocupar de nuevo el asiento en la Capilla Real de esta ciudad, dedicándose a los rezos, por su condición de presbítero y a su gran pasión los libros.¹³² Allí moriría quizás entre 1614 y 1615, aunque las fechas de su muerte no se conocen aún. Fue un autor considerable tanto por su trabajo escritos o traducciones: *San Anselmo, sus meditaciones* (1567), *Exposición del*

¹²⁶ Castillo Fernández, Javier, *La historiografía española...* p. 75.

¹²⁷ Ibidem. p. 65. López-Vidriero M^a Luisa y Cátedra Pedro (Ed-), *El libro antiguo español. El libro en Palacio y otros estudios bibliográficos*. 1996.

¹²⁸ Ibidem, p. 75.

¹²⁹ BNE, Ms. 9228 fol. 249 r-v y fol. 269 r-v, fol. 270 r.

¹³⁰ Santa Teresa de Jesús. <http://dbe.rah.es/biografias/8619/santa-teresa-de-jesus>

¹³¹ Castillo Fernández, Javier, *La historiografía española...* p. 78.

¹³² López-Vidriero M^a Luisa y Cátedra Pedro (Ed-), *El libro antiguo español. El libro en Palacio y otros estudios bibliográficos*. 1996.

Padre Nuestro Pico Mirandulano, Orden para oír y ayudar á misa, El confesionario de Santo Tomás de Aquino, Historia del reino de Nápoles, de Pandolfo Collenutio (Sevilla, 1584), *El novicio espiritual* (Madrid, 1587), *Arte y reglas para aprender à rezar el Oficio diuino las monjas, y otras persona que no saben latín: y para entender fácilmente la orden del Breviario Romano reformado* (Valladolid, 1605), *Foeminae illustres o Ylustres mujeres*, entre otros escritos.¹³³

2. 4 La Arqueología Experimental, creadora de la fuente material.

Siguiendo el planteamiento de partida de la tesis, el punto final de los objetivos que se plantearon era la experimentación de los procesos expuestos en los *Fachileratur* y fórmulas sueltas que se encontraban publicados o por publicar en la Península Ibérica. Es decir, llevar a cabo los procesos descritos en esas recetas, para conseguir un bien, ya sea una tinta, vidrio, pólvora, acabado de madera o curtición de pieles. Por lo tanto, se debía utilizar la Arqueología Experimental, disciplina que tiene como fin esencial comprobar si el conocimiento transmitido, en este caso por esos manuscritos, tiene una utilidad práctica. Es cierto que partía con ideas prefijadas por investigadores como Cyril Smith cuando planteaba, en la introducción a su estudio sobre el *Mappae Clavícula*, que estos escritos solían consistir en meras compilaciones de conocimientos científicos antiguos poco aplicados en la práctica laboral de la Edad Media. Los tratados de oficios conservados solo buscan poner por escrito el saber de un arte para que sirva de elemento didáctico, tanto al aprendiz como al maestro.¹³⁴ De igual forma Christopher de Hamel considera que pintar con los métodos descritos en estos manuales, en concreto los referentes a la iluminatura, sería difícil y que hay que tener cuidado al interpretarlos, pues para este investigador se trata únicamente de obras literarias.¹³⁵

¿Cómo podríamos conocer que estos tratados transmiten una información práctica aplicable? La metodología de la Arqueología Experimental llena ese vacío donde las fuentes no llegan. Esta metodología, que se encuentra dentro de la Ciencia Histórica, se puede considerar como algo novedoso, que ha surgido hace poco tiempo

¹³³ Sacado de la Enciclopedia Universal Ilustrada Europeo-Americana (Espasa), tomo 67 publicación anterior a 1937.

¹³⁴ Cifuentes, Lluís y Córdoba, Ricardo, *Tintorería y Medicina...*, pp. 9-39.

¹³⁵ Hamel, Christopher de., *Copistas e iluminadores...* p. 59. Los planteamientos que estos estudiosos han sido muchas veces la barrera que han presentado otros, haciendo participe durante estos años de investigación, considerando como poco serio o falta de cientificidad en los planteamientos propuestos.

en las universidades, pero la realidad es que no. El origen de esta técnica se encuentra en los inicios mismos del nacimiento de la Arqueología, es decir, surge de la mano de la disciplina en pleno siglo XIX. Concretamente fue Sven Nilsson en 1868,¹³⁶ de igual forma que lo fue Pitt-Rivers en Cranborne Chase¹³⁷ o los trabajos de manufactura lítica que llevó a cabo J. Evans y S. Nilsson.¹³⁸ Pero será a mediados del siglo XX cuando se empiece a dar forma a lo que se conoce como Arqueología Experimental, ocupando un lugar destacado en la investigación de época prehistórica y antigua.¹³⁹ Hay varios trabajos dedicados a esta materia, pero quizás destaca el libro de John Coles, *Archaeology by Experiment*, al hacer un repaso sintético de las diferentes corrientes de trabajo que existían en los años 70, en una obra de referencia donde se exponen las mismas líneas de trabajo que se han mantenido a lo largo del tiempo. Así, aspectos de la agricultura, construcción de edificios, textiles, preparación de alimentos, navegación, confección de cerámica y música abarcan su libro; algo muy válido las referencias bibliográficas que presenta, con trabajos desde el XIX, pasando por los años veinte, treinta, cuarenta y cincuenta del siglo XX.¹⁴⁰

Según Carlos González Fernández, la Arqueología Experimental en España no ha tenido la importancia que esta metodología ha presentado en otros países para el desarrollo de los estudios sobre Prehistoria y Antigüedad, solo algunos proyectos aislados han estado presentes en el panorama de los estudios arqueológicos. Es a partir de los años 80 cuando ciertos investigadores han apostado por ella, valorando las grandes posibilidades que este método ofrece para conocer aspectos que son de difícil apreciación en los registros arqueológicos. Donde más se ha desarrollado en nuestro país ha sido en el ámbito de la Prehistoria, como prueba la aparición del *Boletín de Arqueología Experimental* en 1997, puesto en marcha por Javier Baena Preysler¹⁴¹ y

¹³⁶ Alonso Alcalde, Rodrigo, Cuartero Monteagudo, Felipe y Terradillos Bernal, Marcos., II Jornadas de Arqueología Experimental. La experiencia como forma de conocimiento del pasado. *Revista Atlántica-Mediterránea Experimental, RAMPAS*, 7, 2004-2005, p. 253.

¹³⁷<https://www.britannica.com/biography/Augustus-Henry-Lane-Fox-Pitt-Rivers#accordion-article-history>

¹³⁸ Coles, John M., *Archaeology by Experiment*, New York, 1973, p. 14. Alonso Alcalde, Rodrigo. Cuartero Monteagudo, Felipe y Terradillos Bernal, Marcos., II Jornadas de Arqueología... p. 253.

¹³⁹ Alonso Alcalde, Rodrigo, Cuartero Monteagudo, Felipe y Terradillos Bernal, Marcos., "Crónica II Jornadas de... p. 253. García Vargas, E; Bernal Casasola, D; *et alii.*: "Confectio gari pompeiani. Procedimiento experimental para la elaboración de salsas de pescado romanas", *SPAL. Revista de Prehistoria y Arqueología*, N.º 23, 2014, pp. 65-82.

¹⁴⁰ Coles, John M., *Archaeology by Experiment*...

¹⁴¹ El catedrático Javier Baena Preysler es quizás uno de los mejores representantes de la Arqueología Experimental en este caso, en Prehistoria. Su labor en el uso de esta metodología, como herramienta de

Antoni Palomo Pérez, con la finalidad de divulgar todos aquellos trabajos que emplearan la Arqueología Experimental como instrumento de estudio.¹⁴²

En el caso de las recetas o fórmulas técnico-industriales, los planteamientos de actuación no consisten en efectuar una simple mezcla de ingredientes, como se puede pensar que se haría. Acercarse a esta técnica de trabajo es ante todo mantener el carácter riguroso del estudio, y por ahora aparece como la única vía para poder valorar los procedimientos científico-técnicos descritos en manuscritos y recetas. Incluso conocer la utilidad de artefactos de los que pocos datos se tienen y donde reinan las conjeturas. Un ejemplo para comprobar la utilidad que posee esta técnica de estudio está en los estudios realizados sobre una pieza arqueológica descubierta en la parroquia de Låshult, Suecia, en 1861, un artefacto con forma de cañón, parecido al representado en la iluminatura del manuscrito *De nobilitatibus, sapientii et prudentis regum* de Walter de Milemete, fechado entre 1326-1327. El cañón en forma de florero o jarro es para muchos anterior al XIV, aunque la cronología es discutida por los investigadores. Para comprobar si era o no igual al de Milemete, un grupo de científicos decidió realizar una réplica, por confirmar que era un cañón y saber que tipología de proyectiles podría lanzar. El experimento se llevó a cabo en un campo de tiro en Dinamarca, usando pólvora fabricada siguiendo las indicaciones de las recetas medievales pero con ingredientes modernos. Las investigaciones arrojaron que se trataba de un arma que tenía una operatividad excelente, estaba provista de una precisión muy buena, podía lanzar cualquier tipo de proyectil y alcanzar un blanco fijo a 200 metros. Los expertos concluyeron que su uso estaría vinculado con distancias cortas, pues los análisis del interior del arma descubrieron surcos y arañazos muy profundos, lo que demostraba que fue utilizado para lanzar metralla, que era más letal, aunque más imprecisa.¹⁴³

En el caso de la Península Ibérica podemos citar los trabajos realizados por el grupo de investigación coordinado por Inmaculada Ollich i Castanyer desde 1990, al desarrollar, junto a otros investigadores, como Manuel Riu y Peter J. Reynolds, director del Butser Ancient Farm (Petersfield, England), investigaciones de experimentación arqueológica. Los estudios han estado centrados en el campo de la agricultura, el

comprensión y estudio de periodos donde las fuentes suelen ser más escasas, es quizás una metodología esencial. Este autor posee una producción bibliográfica muy amplia y se convierte casi en referente.

¹⁴² Fernández González, Carlos., “De la incomunicación Arqueología-Sociedad: el posible papel de la Arqueología Experimental” *Nivel cero: revista del grupo arqueológico Attica*, Nº 8, 2000, p. 112.

¹⁴³ Andrade, Tonio., *La edad de la pólvora: Las armas de fuego en la historia del mundo*. Trad. Efrén del Valle, Barcelona, 2017, pp. 85-86.

almacenamiento de grano, la construcción de edificios y trabajos metalúrgicos, a partir de los datos obtenidos de intervenciones arqueológicas.¹⁴⁴ Los conocimientos que han desarrollado desde el punto del conocimiento tanto agrario, donde han combinado aspectos de arqueología clásica, es decir, excavación y sistematización de los datos del registro arqueológico, así como estudios históricos por historiadores e historiadores del Arte. Con estudios más tecnológicos donde han entrado en juego diferentes especialistas

¹⁴⁴ Existen varios trabajos donde se desarrollan los diferentes puntos de vista de estos estudios que realizaron Inmacula Ollich y su equipo. Ollich I Castanyer, Inmaculada, Reynolds, Peter J. y Rocafiguera I Espona, Montserrat de., “L' Earthwork de l'Esquerda. Un experiment en processos de formació” en *IV Congreso de Arqueología Espacial (Procesos Postdeposicionales)*. Teruel, Colegio, 1993 a, pp. 341-352. Ollich I Castanyer, Inmaculada, Reynolds, Peter J. y Rocafiguera I Espona, Montserrat de., “Agricultura medieval i arqueologia experimental: el projecte de l'Esquerda” a *IV Congreso de Arqueología Medieval Española*, Alicante, 1993 b, pp. 701-709. Ollich I Castanyer, Inmaculada, Reynolds, Peter J. Ocaña I Subirana, María y Rocafiguera I Espona, Montserrat de., “Experimentació arqueològica sobre sistemes de conreus medievals. Primers resultats del projecte de l'Esquerda” en *XIV Jornades d'Estudis històrics locals. La Mediterrània, àrea de convergència de sistemes alimentaris (s.V-XVIII)*. I.E.B, Palma de Mallorca, 1996, pp. 153-168. Ollich I Castanyer, Inmaculada; et alii., *Experimentació arqueològica sobre conreus medievals a l'Esquerda. 1991-1994*. Monografies d'arqueologia medieval i post-medieval, núm. 3, Barcelona, 1998. Giovanni Leonardi, Manuel García Heras, Rafael Micó Pérez, Maria Mercè Bergadà Zapata, Antonia Huyzanvueld-Arnoldus, María Carrillo Español, José Enrique Benito López, Antonio Martínez Cortizas, Francisco Burillo Mozota, Inmaculada Ollich i Castanyer., “Procesos postdeposicionales y arqueología experimental” *Arqueología espacial*, Nº 18, 1998, pp. 57-64. Ollich I Castanyer, I.: “Research and Teaching in Experimental Mediaeval Archaeology. L'Esquerda, a project about agriculture, tools and construction in Mediaeval Ages” en *IV European Symposium for Teachers of Medieval Archaeology* (Sevilla, november 1999), Universidad de Sevilla-Universidad de Córdoba. Valor Piechotta, Madalena and Carmona Ruíz, Antonia (ed.), Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Sevilla 2001, pp. 23-29. Ollich I Castanyer, Inmaculada, Reynolds, Peter J. y Rocafiguera I Espona, Montserrat de., “El poblament ibèric i medieval de l'Esquerda (Les Masies de Roda, Osona). De l'excavació a l'experimentació arqueològica”, en *Tribuna d'Arqueologia 1999-2000*, Departament de Cultura, Generalitat de Catalunya, Barcelona, 2003, pp. 115-133. Cubero Corpas, Carmen, Ollich I Castanyer, Imma., “La madera y las fibras vegetales en la vida cotidiana medieval. El ejemplo de la habitación 34 de l'Esquerda (Masies de Roda - Roda de Ter, Barcelona)” en *VII Congreso Ibérico de Arqueometría* (Madrid 8-10 octubre 2007), Salvador Rovira Llorens Manuel García-Heras Marc Gener Moret Ignacio Montero Ruiz (eds.) Madrid, 2008, pp. 180-189. Amblàs Novellas, Oriol, Molera, Judit e Ollich Castanyer Imma., “Estudio arqueometalúrgico: la herrería medieval de l'Esquerda, Siglos XII-XIII DC (Roda De Ter, Catalunya)” en *VII Congreso Ibérico de Arqueometría* (Madrid 8-10 octubre 2007), Salvador Rovira Llorens Manuel García-Heras Marc Gener Moret Ignacio Montero Ruiz (eds.) Madrid, 2008, pp. 500-509. Ollich-Castanyer, Imma, Rocafiguera, Montserrat de Ocaña, Maria, Cubero, Carme and Amblàs, Oriol., “Experimental Archaeology at L'Esquerda – Crops, Storage, Metalcraft and Earthworks in Mediaeval and Ancient Times” *Archaeology: New Approaches in Theory and Techniques*. Imma Ollich-Castanyer (Ed.) Rijeka, Croacia, 2012, pp. 205-228. Ollich Imma, Rocafiguera Montserrat de, Ocaña, Maria Cubero, Carme., “L'Esquerda, 20 anys de conreu experimental” *Experimentación en arqueología. Estudio y difusión del pasado*, Sèrie Monogràfica del MAC-Girona 25.2, Antoni Palomo, Raquel Piqué i Huerta, Xavier Terradas Batlle (ed.) Girona, 2013, pp. 347-354. Ollich i Castanyer, Inmaculda, Cubero i Corpas, Carmen, Ocaña i Subirana, María, Rocafiguera i Esponas, Montserrat de., “Arqueobotànica i arqueologia experimental. 20 Anys de recerca agrícola a l'Esquerda (Roda de Ter, Osona)” *Tribuna d'Arqueologia 2012-2013*, Barcelona, 2013, pp. 282-303. Ollich-Castanyer, Imma, Rocafiguera-Espona, Montserrat de, y Serrat, David., “The Origins of Experimental Archaeology in Catalonia. The Experimental Area of L'Esquerda” *Experiments Past. Histories of Experimental Archaeology*, Editors: Jodi Reeves Flores, Roeland Paardekooper, 2014, pp.205-214. Ollich-Castanyer, Imma, Rocafiguera, Montserrat de, Adell, Joan-Albert, Serrat, David, Ocaña, Maria., Amblàs, Oriol y Cubero, Carme., “L'Esquerda, archaeological experiments in medieval and ancient building techniques” *Playing with Time: Experimental Archaeology and Study of the Past*, Alonso Alcalde, Rodrigo, Baena Preysler, Javier y Canales, David (Ed.) Madrid, 2017, pp. 301-306.

como carpólogos, biólogos químicos, físicos y técnicos agrícolas, combinado a la vez con aspectos más prácticos como el arado tradicional, el aventado, la siega o actividades de forja de instrumental del periodo en cuestión, usando metodología de esa época. De igual modo, aspectos dedicados a la construcción de edificios dentro del yacimiento de l'Esquerda, que han permitido comprobar la utilidad y los procesos constructivos relacionados con el almacenaje de las cosechas, recolectadas en el campo experimental de dicho yacimiento. Esto ha permitido corroborar, al igual que en las temáticas anteriores dedicadas a la agricultura, las hipótesis sobre el almacenaje de granos en la Edad Media. Además, se llevó a cabo, en el marco de la reproducción de las actividades constructivas, la construcción de un horno para fundir metales, que enlaza con las actuaciones realizadas en el campo de la metalurgia. De esta forma se han podido comprender aspectos que no se pueden interpretar en los registros arqueológicos y que tampoco están referenciados en los documentos oficiales. Esto ha permitido avanzar en conocimientos desconocidos de las sociedades medievales que no son recogidos por las fuentes oficiales de esa altura.¹⁴⁵

Otro ejemplo se puede encontrar en las actividades que el equipo dirigido por Maria João Melo ha realizado en Portugal. Las investigaciones de este equipo de conservadores y restauradores de la Universidad Nova de Lisboa han permitido avanzar en el campo de la Iluminación medieval Ibérica. A partir del libro compuesto por un iluminador hebraico portugués entre los siglos XIV-XV, que se conserva en la Biblioteca Palatina de Parma, Italia, denominado *O livro de como se hazem as cores das tintas*,¹⁴⁶ estos investigadores han creado una línea de investigación en que realizan análisis de manuscritos iluminados portugueses combinando metodologías analíticas como la Espectrometría Raman, Colorimetría, Espectrometría de masas, Cromatografía Líquida de Alta Presión o Cromatografía Líquida de Alta Presión. A la que se suma la Arqueología Experimental, que denominan reconstrucción, de las recetas contenidas en *O livro de como se hazem as cores*, arrojando interesantes datos aplicados al mundo de la conservación y restauración. Pero lo que interesa aquí es demostrar que estas

¹⁴⁵ Consúltense la nota al pie anterior, para repasar las publicaciones científicas de este grupo de investigación.

¹⁴⁶ Urbano Alonso, Luís., "New developments in the study of *O livro de como se hazem as cores das tintas*" en Urbano Alonso, Luís (ed.) *The materials of the image. As materias da Imagem*. Lisboa, 2010, pp. 3-4.

fórmulas contenidas en este manuscrito tienen una aplicación práctica en la materia descrita, lo que abre aún más el conocimiento técnico y científico medieval.¹⁴⁷

En el país luso también han desarrollado experimentación arqueológica, en concreto usando el libro de Felipe Nunes, *Arte da Pintura* de 1615,¹⁴⁸ por parte de investigadores del Instituto Politécnico de Tomar, reproduciendo el blanco de plomo, lo que prueba la utilidad de esta receta y de la validez de los datos contenidos en este tratado del XVII, pero de clara influencia más antigua.¹⁴⁹ De igual forma Ricardo Córdoba realizó junto a Florian Tereygeol en el verano de 2005 en el Campo de Experimentación Metalúrgica de Melle (Deux-Sèvres, Francia) el ensayo de la plata que describe el *Libro que enseña ensayar cualquier moneda*, custodiado en la Colegiata de San Isidoro de León.¹⁵⁰

Como se ha podido comprobar, la Experimentación Arqueológica es una metodología válida, la única que en la actualidad se puede usar para comprobar que los conocimientos contenidos tienen una utilidad práctica. A diferencia de las actividades pioneras de Inmaculada Ollich y su equipo, que contaba con las fuentes materiales necesarias para plantear las hipótesis de trabajo de partida, en el caso de la presente investigación las hipótesis son los *fachliteratur*, para generar la muestra analizable y comprobar la veracidad y fiabilidad del proceso descrito. Debido a mi especialización en Humanidades, carecía de las herramientas formativas conceptuales en las que se puede basar la Arqueología Experimental y además, tras mi estancia de investigación en la Universidade Nova de Lisboa, pude comprobar que esta tipología de trabajos de

¹⁴⁷ Sirvan de ejemplo estas publicaciones: Miranda, Adelaida, Lemos, Ana, Miguel, Catarina y Melo, Maria João., “On Wings of Blue: The history, materials and techniques of the *Book of Birds* in Portuguese scriptoria” in Urbano Alonso, Luís (ed.) *The materials of the image. As materias da Imagem*. Lisboa, 2010, pp. 171-184. *The “book on how to make colours” O livro de como se fazem as cores das tintas todas medieval colours for practitioners*. Maria João Melo and Rita Castro editors, Lisboa, 2016. https://www.dcr.fct.unl.pt/sites/www.dcr.fct.unl.pt/files/ArquivoDigital/como%20fazer%20as%20cores%20cap%20livro/LKSK_full%20pdf.pdf

¹⁴⁸ Aunque se reconocen recetas más antiguas, el ejemplo más claro es la receta dedicada a la obtención de una tinta a base de palo de Brasil, donde se conseguirá un color rojo o rosa dependiendo de lo deseado. Es la misma receta que el Padre del Mármol compila en su recetario, fechado entre finales del XVI e inicios del XVII, que se remonta a la obra de Juan de Íciar de inicios del XVI, pero de clara influencia italiana de fines del XV.

¹⁴⁹ Gonçalves, Paula M; Pires, João; Carvalho, Ana P; Mendonça, Maria H; y Cruz, Antonio J., “Theory vs practice: synthesis of white lead following ancient recipes” in Urbano Alonso, Luís (ed.) *The materials of the image. As materias da Imagem*. Lisboa, 2010, pp. 185-200.

¹⁵⁰ Este breve tratado fue estudiado en profundidad por Caunedo y Córdoba 2000. En este trabajo se indica que fue descubierto por Guy Beaujouan, pero que fue el historiador Luis García Ballester, el que le puso sobre su pista. Las reproducciones se encuentran en Córdoba de la Llave, Ricardo., *Ciencia y técnica monetarias en la España bajomedieval*, Madrid, 2009. Córdoba de Llave, Ricardo., *Los Oficios Medievales...* p.23.

investigación resulta más compleja que la reproducción y su simple descripción. Por ello considero que es uno de los canales de esa tan necesaria interdisciplinariedad.

Así se ha visto reflejado en dos artículos presentados en esta tesis y ya publicados. El primero de ellos es el publicado juntamente con Teresa Palomar y la profesora Marcia Vilarigues, denominado “Pigments, vinegar, and blood: Interpretation and reproduction of glassy materials from the medieval manuscript H-490”. Ha permitido estudiar, interpretar, reproducir y analizar, las cuatro recetas sobre trabajo del vidrio publicadas por Ricardo Córdoba, arrojando interesantes resultados en los casos de las recetas de composición del vidrio verde y de la receta del vidriado.¹⁵¹ El siguiente es el trabajo conjunto que publiqué con los grupos de investigación de la Universidade Nova de Lisboa coordinado por Maria João Melo y de la Universidade de Porto dirigido por Victor Freitas. Su título es “New insights into iron’ gall inks through the use of historically accurate reconstructions” y en él, los análisis moleculares realizados a estas tintas nos acercan a procedimientos de composición muy depurados, que buscan un control de calidad al usar unos ingredientes concretos y no otros para obtener el color negro escriturario.¹⁵²

Esto hace que esta tipología de estudios ayude a conocer aspectos productivos de las sociedades medievales y modernas que no son registrados en la documentación que se conserva sobre las actividades productivas. Esto abre la posibilidad de mejorar los estudios en industria y en transmisión de la Técnica y la Ciencia durante estos periodos históricos. De igual forma, el estudio mediante esta metodología permite reconocer y realizar patrones de estudio para las restauraciones de objetos históricos, en el caso de las tintas que corroen los soportes donde se utilizaron y que implica muchas veces la pérdida de los textos y con ellos de la información que contienen. Por ello los objetivos de esta tesis buscan responder a una de las cuestiones que se han planteado numerosos investigadores de la ciencia y la técnica, sobre si los textos conservados tuvieron o no utilidad práctica en el desarrollo de los oficios artesanales, en la vida diaria. Pero además general las vías para que permitan realizar mejor los conocimientos previos a la restauración de piezas históricas.

¹⁵¹ Palomar, Teresa, Díaz Hidalgo, Rafael Javier, Vilarigues, Marcia., “Pigments, vinegar, and... Córdoba de Llave, Ricardo., “Un recetario técnico...

¹⁵² Díaz Hidalgo, Rafael Javier, Ricardo Córdoba, Paula Nabais *et al.*, “New insights into... pp. 2-15.

2. 5 Publicaciones científicas

Informe con el factor de impacto y cuartil del Journal Citation Reports (SCI y/o SSCI) o de las bases de datos de referencia del área de las publicaciones presentadas.¹⁵³

Díaz Hidalgo, Rafael Javier., “El curtido al alumbre de la piel de conejo según una receta del Libro de Los Oficios del Monasterio de Guadalupe”. *Norba. Revista de Historia, ISSN 0213-375X, Vol. 31, 2018, pp. 119-142.*

Díaz Hidalgo, Rafael Javier, “Experimental archaeology: spanish recipes on woodworking (16th century)” *Technical Knowledge in Europe: From Written Texts to archaeological evidences (13th- 16th centuries).* (En prensa)

Díaz Hidalgo R. J., Córdoba R., Nabais P., Silva V., Melo Maria J., Pina F., Teixeira N., Freitas V., “New insights into iron-gall inks through the use of historically accurate reconstructions” *Heritage Science.* 9 November 2018, pp. 2-15.

Palomar T, **Díaz Hidalgo R.J,** Vilarigues M., “Pigments, vinegar, and blood: Interpretation and reproduction of glassy materials from the medieval manuscript H-490” *International Journal of Applied Glass Science.* 4 January 2018, pp. 555 - 565.

Díaz Hidalgo, Rafael Javier., “El manuscrito de elaboración de pólvora de la Casa del Infantado. Un manual técnico de fines del XV e inicios del XVI” *Anuario de Estudios Medievales.* (En prensa)

Base de datos de Scopus¹⁵⁴:

Abbreviated Journal Title	ISSN	AÑO	DATOS EN SCOPUS					
			Total Cites	Impact Factor	4-Years Impact Factor	Immediacy Index	Cited Half.life	Quartile in Category
Norba	0213-375X	2018	-	-	-	-	-	-
Herit Sci	2050-7445	2018	91	2.250	2.363	0.67	14	Q1
Int J Appl Glass Sci	2041-1286	2018	97	2.021	2.281	0.47	28	Q2
Anuario	0066-5061	2018	76	0.118	0.355	0.12	7	Q3

¹⁵³ Se ha usado la plataforma <https://www.scimagojr.com>, consultado 22/10/2019.

¹⁵⁴ Se ha usado la plataforma <https://www.scimagojr.com>.

Base de datos de Clasificación Integrada de Revistas Científicas (CIRC).¹⁵⁵

Revista	ISSN	AÑO	CUARTIL EN CIRC
Norba	0213-375X	2018	D
Herit Sci	2050-7445	2018	A+
Int J Appl Glass Sci	2041-1286	2018	NO APLICA
Anuario	0066-5061	En prensa ¹⁵⁶	A

¹⁵⁵ <https://www.clasificacioncirc.es/>

¹⁵⁶ Dato de la revista actualmente.

**CAPÍTULO 3. El curtido al alumbre de
la piel de conejo según una receta del
Libro de los Oficios del Monasterio de
Guadalupe**

Este artículo fue aceptado para su publicación y está disponible online en Norba. Revista de Historia. Díaz Hidalgo, Rafael Javier., “El curtido al alumbre de la piel de conejo según una receta del Libro de Los Oficios del Monasterio de Guadalupe”· Norba. Revista de Historia, ISSN 0213-375X, Vol. 31, 2018, pp. 119-142. <http://dehesa.unex.es/handle/10662/9736>

El curtido al alumbre de la piel de conejo según una receta del *libro de los oficios* del monasterio de Guadalupe¹⁵⁷

The tanning of the rabbit skin alum according to a recipe from the *libro de los oficios* of the monastery of Guadalupe

Rafael Javier Díaz Hidalgo

Universidad de Córdoba

Resumen

El estudio de la industria medieval ha concentrado el interés hasta la actualidad en el análisis de oficios desde el punto de vista organizativo y social. Las fuentes científicas y técnicas de la Edad Media han permitido conocer gran parte de los procesos productivos sin llegar a comprender si lo descrito es un verdadero saber del oficio o si es simple literatura sin valor industrial. Tomando como ejemplo una receta de curtido relativa al oficio de pellejeros, se ha reproducido el proceso técnico descrito utilizando la metodología de la Arqueología Experimental.

Palabras clave: Pellejería, alumbre, curtido, industria, proceso experimental.

Abstract

The study of medieval industry has focused its interest until now on the analysis of trades from an organizational and social perspective. Scientific and technical medieval sources have allowed to know much of the production processes but without understanding if descriptions give a true knowledge of the trade or is simply literature without industrial value. Taking as an example a recipe for tanning related with tannery

¹⁵⁷ El presente trabajo ha sido realizado en el marco del proyecto HAR2015-67619-P, *Tecnología y conocimiento en la Península Ibérica (siglos XIII-XVI)*, financiado por la Subdirección General de Proyectos de Investigación del Ministerio de Economía y Competitividad.

trade, we reproduce the technical process using the methodology of experimental archeology.

Keywords: Pellejería, alum tanning industry, experimental process.

El objetivo del presente estudio es difundir los resultados obtenidos en una experimentación arqueológica, realizada en junio de 2014, a partir de datos contenidos en el *Libro de los Oficios* del Monasterio de Guadalupe.¹⁵⁸ Tomando como hipótesis de partida los procedimientos expuestos en este manual técnico de época medieval, se ha procedido a la curtición de la piel de un lagomorfo manteniendo su epidermis.¹⁵⁹

Para el desarrollo de esta investigación se ha optado por una metodología de trabajo que actualmente posee una larga tradición dentro de las disciplinas de Prehistoria e Historia Antigua, en cuyo seno fue creada. Se trata de la Arqueología Experimental, que se ha convertido en una valiosa herramienta para comprender algunos de los aspectos más escondidos de la Historia. En estas etapas históricas, especialmente en la Prehistoria, las fuentes son escasas y solo el registro arqueológico permite conocer cuestiones relativas a la vida diaria de los primeros homínidos y culturas.¹⁶⁰ Pero esta metodología de trabajo no es desconocida para el periodo medieval, como evidencian los trabajos llevados a cabo por Inmaculada Ollich i Castanyer al desarrollar, junto a otros investigadores y bajo el amparo de Manuel Riu, investigaciones de experimentación arqueológica en el campo de la agricultura a partir de los datos obtenidos de intervenciones arqueológicas.¹⁶¹

¹⁵⁸ *Libro de los Oficios del monasterio de Nuestra Señora de Guadalupe*, vol. I, dirigido y coordinado por María Luisa Cabanes Catalá, Badajoz, Ed., 2007, pp. 395-397.

¹⁵⁹ En concreto se trata de un *Oryctolagus cuniculus* o conejo de granja.

¹⁶⁰ Morgado Rodríguez, Antonio y Baena Preysler, Javier “Experimentación, Arqueología experimental y experiencia del pasado en la Arqueología actual”, en Antonio Morgado Rodríguez, Javier Baena Preysler y David García González (coords.), *La investigación experimental aplicada a la arqueología*, Granada, Departamento de Prehistoria y Arqueología de la Universidad de Granada, 2011, p. 21.

¹⁶¹ Existen varios trabajos donde se desarrollan los diferentes puntos de vista de estos estudios que realizaron Inmaculada Ollich y su equipo. Ollich I Castanyer, Inmaculada., REYNOLDS, P. J. y Rocafiguera I Espona, Montserrat de., “L’ Earthwork de l’Esquerda. Un experiment en processos de formació,” en *IV Congreso de Arqueología Espacial (Procesos Postdeposicionales)*, Teruel, Colegio Universitario de Teruel, 1993a, pp. 341-352; Ollich I Castanyer, Inmaculada, Reynolds, Peter J. y Rocafiguera I Espona, Montserrat de., “Agricultura medieval i arqueologia experimental: el projecte de l’Esquerda”, en *IV Congreso de Arqueología Medieval Española*, Alicante, 1993b, pp. 701-709; Ollich I Castanyer, Inmaculada, Reynolds, Peter J., Ocaña I Subirana, María y Rocafiguera I Espona, Montserrat de., “Experimentació arqueològica sobre sistemes de conreus medievals. Primers resultats del projecte de l’Esquerda”, en *XIV Jornades d’Estudis històrics locals. La Mediterrània, àrea de convergència de sistemes alimentaris (ss. V-XVIII)*, Palma de Mallorca, IEB, 1996, pp. 153-168; Ollich I Castanyer, Inmaculada, et al.: *Experimentació arqueològica sobre conreus medievals a l’Esquerda. 1991-1994*,

El origen de esta técnica se encuentra en los inicios mismos del nacimiento de la Arqueología en pleno siglo XIX, pero será a mediados del siglo XX cuando se empiece a dar forma a lo que se conoce como Arqueología Experimental, ocupando un lugar destacado en la investigación de época prehistórica y antigua.¹⁶² Este método ha sido recogido por el profesor Baena Preysler en uno de sus trabajos, donde enuncia los tres puntos fundamentales del desarrollo de esta ciencia auxiliar de la Arqueología. Una primera fase sería el planteamiento y formulación del objetivo de la prueba, planificándola en función de la hipótesis planteada en nuestra indagación. Una segunda es el desarrollo del ensayo. Por último, lleva a cabo el análisis de los datos obtenidos.¹⁶³ En nuestro caso el conocimiento es más amplio que en la Prehistoria y que en la Antigüedad, ya que disponemos de noticias sobre los procesos industriales medievales a partir de los libros de recetas.

Los recetarios técnicos-científicos monográficos o misceláneos conocidos como, *Fachliteratur*¹⁶⁴ se convirtieron en la forma más común de transmitir los conocimientos y procesos tecnológicos medievales. Son en sí un vehículo para formar a los diferentes iniciados en los variados ámbitos del saber de la época. Actualmente, son una herramienta esencial para conocer el avance de la Ciencia en la Edad Media. En ellos se transmiten los pasos y normas que se utilizaban, para conseguir unos resultados precisos en la producción de bienes materiales. En estos escritos, se exponen los métodos usados

Barcelona, Universitat de Barcelona (Monografies d'arqueologia medieval i post-medieval, n.º 3), 1998; Ollich I Castanyer, Inmaculada, Reynolds, Peter J. y Rocafiguera I Espona, Montserrat de., "El poblament ibèric i medieval de l'Esquerda (Les Masies de Roda, Osona). De l'excavació a l'experimentació arqueològica", en *Tribuna d'Arqueologia, 1999-2000*, Barcelona, Departament de Cultura, Generalitat de Catalunya, 2003, pp. 115-133; Ollich I Castanyer, Inmaculada, "Research and Teaching in Experimental Mediaeval Archaeology. L'Esquerda, a project about agriculture, tools and construction in Mediaeval Ages", en M. Valor y A. Carmona (eds.), *IV European Symposium for Teachers of Medieval Archaeology: Sevilla-Cordoba, 29th september-2nd october 1999*, Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Sevilla, 2001, pp. 23-29.

¹⁶² Alonso Alcalde, Rodrigo, Cuartero Monteagudo, Felipe y Terradillos Bernal, Marcos., "Crónica II Jornadas de Arqueología Experimental *La experiencia como forma de conocimiento del pasado*. Universidad de Burgos. Abril 2005", en *Revista Atlántica-Mediterránea de Prehistoria y Arqueología Social*, 7, Universidad de Cádiz, 2004-2005, p. 253; García Vargas, Enrique, Bernal Casasola, Darío, Palacios Macías, Víctor M. *et alii.*, "Confectio gari pompeiani. Procedimiento experimental para la elaboración de salsas de pescado romanas", *SPAL. Revista de Prehistoria y Arqueología*, n.º 23, 2014, pp. 65-82.

¹⁶³ Alonso Alcalde, Rodrigo, Cuartero Monteagudo, Felipe y Terradillos Bernal, Marcos., "Crónica II Jornadas... pp. 253-254; Baena Preysler, Javier., "Arqueología Experimental algo más que un juego", *Boletín de Arqueología Experimental*, 1, 1997, pp. 2-5.

¹⁶⁴ Nombre dado por los investigadores alemanes a la literatura científico-técnica de época medieval.

en los diferentes campos: industrial, médico, agrícola o artístico, a partir de recetas donde se presenta los componentes, cantidades y pasos para obtener un producto.¹⁶⁵

Estas pautas metodológicas, diseñadas por investigadores de la Prehistoria y de la Edad Antigua, constituyen la base de la formulación utilizada en el ensayo. La metodología de trabajo podría ser resumida en tres fases:

Una vez elegido el tema en cuestión, la curtición de un pellejo de conejo donde se mantenga la epidermis, tenemos que rastrear tanto el oficio que realizaba el trabajo, como conocer las recetas existentes acerca del tema.

En segundo lugar, debemos investigar la existencia de saberes técnicos similares en la actualidad o del pasado, indagando en libros o en documentos gráficos. Obtenidos estos testimonios, se puede dar el tercer paso.

En este se mantiene el trabajo de gabinete, como en los anteriores, y se procede a interpretar y estudiar la receta. Se ha de tener en cuenta que estos documentos describen procesos que hoy en día han desaparecido o no se conocen bien, de ahí la necesidad de llevar a cabo un análisis detallado y un vertido al castellano actual para desarrollarla. En este momento del trabajo surge la necesidad también de la búsqueda de los materiales y sustancias que serán empleadas, conocer sus propiedades y las reacciones químicas que se producen mediante su combinación. Este paso es fundamental ya que condiciona el siguiente.

El cuarto es el desarrollo del experimento en el laboratorio o en un lugar que nos permita realizar el trabajo con comodidad. En este momento se deben tener presentes muchos aspectos obtenidos antes y anotar todo aquello que sea curioso e importante durante el proceso para poder comprobar la veracidad de las recetas.

¹⁶⁵ Cifuentes I Comamala, Luís. y Córdoba de la Llave, Ricardo., *Tintorería y Medicina en la Valencia del siglo XV, El manual de Joanot Valero*, Barcelona, CSIC, 2011, pp. 9-39. Entre los muchos manuscritos técnico-científicos europeos destacan ejemplos como el famoso *Theophili qui et Rugerus. Presbiteri et monachi, De diversis artibus seu diversarum artium Schedules* (Opera et studio Hendrie, R. Murray, Johannes), Londres, 1847. El conocido *Mappae Clavícula. A little Key to the World of Medieval of Thecniques*, Filadelfia, 1974; Merrifield, Mary P.: *Medieval and Renaissance Treatises on the arts of Painting, Original Texts with English Translations*, Two volumes bound as one, Mineola (Nueva York), Dover Publications Inc., 1967; Pomaro, Gabriela., *I ricettari del fondo Palatino della Biblioteca Nazionale Centrale di Firenze*, Milán, Giunta Regionale Toscana/Editrice Bibliografica, 1991.

Por último, el quinto punto está dedicado a la documentación y análisis de los resultados ofrecidos por el proceso de experimentación. Esta metodología, que debe ser rigurosa sin saltar ningún paso, constituye el hilo conductor del presente trabajo.

3.1 EL OFICIO DE LA PELLEJERÍA

La manufactura del cuero fue, junto a la textil, la industria más importante durante la Edad Media.¹⁶⁶ En ella estuvieron presentes multitud de oficios que van desde los desolladores de los animales, hasta curtidores, zurradores y tintoreros, dedicados a la obtención de la materia prima, pasando por zapateros, cinteros, talabarteros, guanteros, odreros, silleros y otros, encargados de la confección de los productos de consumo.¹⁶⁷ Son los curtidores o *blanquers*, como son denominados en la Corona de Aragón,¹⁶⁸ los que junto a los zapateros más importancia reciben en los estudios, olvidando otros artesanos del mismo sector de igual transcendencia, como el pellejero, que desempeña a la vez varias actividades profesionales. Por una parte, como curtidor, realiza todos los trabajos de obtención de la materia prima, adobando los pellejos, y por otra es un artesano dedicado a la confección usando esas mismas pieles. De esta forma, la decisión de estudiar este proceso vino al comprobar la relativa poca atención que le ha prestado la historiografía, cuando es uno de los oficios que mayor importancia presenta porque este sector de la industria corioplástica estuvo dedicado principalmente a suministrar la materia prima necesaria para las prendas de abrigo.¹⁶⁹ Pero también a componer pieles finas para adornos de peletería.¹⁷⁰ Por ello hay que comenzar analizando qué se entiende por el oficio de pellejería en la Edad Media y quienes eran sus actores.

Es difícil hallar una definición del oficio en una fuente de la época, ya que no existen enciclopedias o diccionarios para periodos tan tempranos. En España contamos

¹⁶⁶ Diago Hernando, Máximo., “La Ciudad de Soria como centro manufacturero durante el periodo bajomedieval”, en *Espacio, Tiempo y Forma Serie III, H.ª Medieval*, tomo 22, 2009, p. 77. Para el caso de la región geográfica de la actual Andalucía durante los años 1483-89 su peso porcentual de la industria del cuero es del 24%, según indica Rodríguez Molina, José., “Tenerías de Andalucía a finales de la Edad Media”, en Ricardo Córdoba de la Llave (ed.), *Mil años de trabajo del cuero: actas del II Simposium de Historia de las Técnicas*, Córdoba, 2003, p. 10.

¹⁶⁷ Córdoba de la Llave, Ricardo., *La industria medieval de Córdoba*, Córdoba, 1990, pp. 160-183 y 209-217.

¹⁶⁸ Navarro Espinach, Germán., “El desarrollo de la Industria en Aragón en la Baja Edad Media”, en *Aragón en la Edad Media*, 17, 2003, p. 187.

¹⁶⁹ Martínez Martínez, María., *La industria del vestido en Murcia*, Murcia, 1988, p. 175.

¹⁷⁰ Córdoba de la Llave, Ricardo., *La industria medieval...* p. 200.

con el *Diccionario de Autoridades de la Real Academia* que, aunque datado en 1737, ofrece una definición que no debe estar muy alejada del significado medieval del término, más aún cuando la revolución industrial todavía no se había llevado a cabo y se mantenían planteamientos teóricos y normativos heredados del medievo. La definición de pellejería que recoge es “tienda o calle donde residen los que venden y adoban los pellejos”.¹⁷¹ Se trataría, pues, de una actividad diferenciada de cualquier otra, donde se curten pellejos, si bien *a priori* solo se transformarían esas pieles, pues no indica si la venta de pellejos se realizaba ya tratados o frescos. Ricardo Córdoba indica que los oficiales de pellejería se dedicaban además a la confección de zamarros.¹⁷² Es por ello que nos encontramos ante un profesional diferenciado de los curtidores, artesanos afines del mismo ramo productivo, pero de los que se diferencia en dos aspectos básicos.

El primero, y en el que reside la mayor importancia por adquirir de él su denominación, es que solo curte pieles de menor tamaño o de animales pequeños, lo que se denomina en las fuentes como pellejos. Estas pieles pueden o no conservar su pelo para utilizarlas como materia para la fabricación de prendas o elementos de adorno.¹⁷³ En cambio el curtidor se ocupa de pieles de animales grandes, principalmente vacunas, ovinas y caprinas, que nunca mantienen el pelo. La segunda es la utilización como curtiente del mineral de alumbre y la sal,¹⁷⁴ mientras que los curtidores usan los taninos contenidos en ciertas plantas. Las ordenanzas o *aviçaciones* incluidas en el Libro de los Oficios del monasterio de Guadalupe nos pueden proporcionar una idea clara de las múltiples labores llevadas a cabo en este sector de la industria del cuero, procesos tan dispares como el curtido de pieles, su acabado y tintura, y la confección de prendas de abrigo como las zamarras.¹⁷⁵ Quizás la definición dada por el Diccionario de la RAE para la peletería, como actividad que realiza el pellejero, resulte más certera: “Oficio de adobar y componer las pieles finas o de hacer con ellas prendas de abrigo, y también de emplearlas como forros y adornos en ciertos trajes”.¹⁷⁶

El papel de este artesanado fue importante en toda la Península Ibérica durante el período medieval, como se puede comprobar en el caso de Murcia. En el repartimiento

¹⁷¹ *Diccionario de Autoridades*, tomo V (1737).

¹⁷² Córdoba de la Llave, Ricardo., *La industria medieval...* p. 200.

¹⁷³ *Ibidem* pp. 156 y 199.

¹⁷⁴ La idea se observa en las recetas del oficio de la Pellejería del *Libro de los oficios* del monasterio de Guadalupe, *op. cit.*, pp. 395-404.

¹⁷⁵ *Libro de los Oficios...* pp. 395-425.

¹⁷⁶ <<http://lema.rae.es/drae/?val=peleteria>>.

de la misma ciudad de Murcia y de otras de este reino, como Orihuela y Lorca, se puede ver que un número considerable de pellejeros acuden a poblar obteniendo beneficios por su asentamiento; como apunta González Arce, en Orihuela se asentaron muchos trabajadores del cuero como resultado de la gran masa forestal que cubría el territorio que les proporcionaba materia prima suficiente, contabilizándose dieciséis pellejeros.¹⁷⁷ Esta consideración, la existencia de bosques y de monte bajo, se ha de extrapolar a otras regiones de la Península como Andalucía, que favorecieron la existencia de especies usadas por esos industriales.¹⁷⁸

Al igual que cualquier otro oficio, el de la pellejería solía disponer de un lugar para su ubicación. Así se comprueba al observar la existencia de calles o sectores con este nombre en ciudades como Pamplona, Estella o Teruel.¹⁷⁹ En Murcia consiguieron reubicar sus actividades en un cantón o barrio propio,¹⁸⁰ o la existencia de una torre con el nombre de estos artesanos, *Torre de los Pellejeros*.¹⁸¹ Esta organización en calles o barrios es común a cualquier ciudad de la Península, Alfonso X la realizó en Murcia para concentrarlos por especialidades en lugares limitados.¹⁸² La distribución en sectores definidos de las ciudades avala la idea de que se trata de un oficio independiente de los curtidores y de otros profesionales de la industria del cuero.

Es por esto que su actividad ocupó un lugar destacado como se desprende de que en el repartimiento de Murcia sean colocados en la calle principal, junto a cambistas y vendedores de telas finas.¹⁸³ El hecho de colocarlos junto a estos dos oficios parece conferirles una importancia superior a la de otros artesanos del cuero, ya que se trata de actividades que tradicionalmente proporcionan una alta rentabilidad económica en

¹⁷⁷ González Arce, José Damián., “El artesanado del reino de Murcia en tiempos de la conquista. Siglo XIII”, *Murgetana*, 96, 1997, pp. 18, 20 y 21.

¹⁷⁸ López Ontiveros, Antonio, Valle Buenestado, Bartolomé, y García Verdugo, Francisco R., “Caza y paisaje geográfico en las tierras béticas según el libro de la Montería”, en E. Cabrera (ed.), *Andalucía entre oriente y occidente (1236-1492): actas del V Coloquio Internacional de Historia Medieval de Andalucía*, Córdoba, 1988, p. 289; Cabrera Muñoz, Emilio., “El bosque, el monte y su aprovechamiento en la España del sur durante la Baja Edad Media”, en Francisco Javier Pérez Embid (ed.), *La Andalucía medieval: actas de las I Jornadas de Historia Rural y Medio Ambiente*, Huelva, 2002, pp. 249-272.

¹⁷⁹ Albizu, Juan., “El barrio de Las Pellejerías”, *Príncipe de Viana*, 21, 1945, pp. 647-686; Ramírez Vaquero, Eloísa., “La vida ciudadana de Estella (ss. XIII-XVI)”, *Príncipe de Viana*, 190, 1990 (ejemplar dedicado al IX Centenario de Estella), p. 385; Navarro Espinach, Germán., “El desarrollo de la Industria en Aragón en la Baja Edad Media”, *Aragón en la Edad Media*, 17, 2003, p. 199.

¹⁸⁰ González Arce, José Damián., “El artesanado del... p. 19; Torres Fontes, Juan., “La repoblación murciana en el siglo XIII”, *Murgetana*, 20, 1963, p. 14.

¹⁸¹ Martínez Martínez, María., “Oficios, artesanía y usos de la piel en la indumentaria (Murcia, ss. XIII-XV)”, *Historia. Instituciones. Documentos*, 29, 2002, p. 249.

¹⁸² Martínez Martínez, María., *La Industria del vestido...*, p. 173.

¹⁸³ González Arce, José Damián., “El artesanado del... p. 24.

virtud de los bienes y servicios que ofrecen.¹⁸⁴ Las telas finas, como las propias pieles, proporcionan un relieve social de importancia, han sido siempre un símbolo de estatus dentro de la sociedad, aunque se usasen desde la Antigüedad para cubrir los cuerpos para protegerlos del frío.¹⁸⁵ Es por ello que las jerarquías político-económicas se sirven de estos elementos para marcar la diferencia entre estados.¹⁸⁶ Esto se observa en las leyes promulgadas contra el uso de elementos suntuarios, que prohíben el uso de las pieles con pelo a miembros no pertenecientes a la élite; por ejemplo, en las Cortes de Madrigal de 1438 se veda su empleo a mujeres mudéjares, judías, mancebas y esposas de campesinos y pecheros.¹⁸⁷

Este oficio tuvo que tener, a la vista de los inventarios y tipología de ropas, un marcado peso dentro de la industria del curtido, ya que la utilización de pieles con su pelo para forros y adornos estuvo muy presente en la indumentaria medieval, como ha evidenciado María Martínez. Muchos de estas prendas eran consideradas en la época como un elemento de prestigio y distinción dentro de la sociedad, de ahí de nuevo se deduce el valor que tienen las prendas confeccionadas o adornadas con pieles.¹⁸⁸

3.2. LA FABRICACIÓN DEL PRODUCTO Y EL SABER TÉCNICO DEL OFICIO

Esta rama del trabajo de la piel ha estado poco presente en el estudio sobre los oficios del cuero. Tan solo aparece como parte de análisis de ordenanzas, donde se atiende más a su carácter gremial que a la parte técnica, o en el marco de los estudios sobre organización corporativa del artesanado y cofradías.¹⁸⁹ El trabajo del cuero, curtido de reses y zapatería, son los que priman dentro de los estudios de este subsector

¹⁸⁴ Pero no solo serían las pieles finas sino que su actividad también se centra en pieles de animales quizás más baratos, pero más rentables.

¹⁸⁵ Eiroa, Jorge Juan., *Historia de la Ciencia y de la Técnica. La prehistoria, Paleolítico y Neolítico*, I, Madrid, Akal, 1994, p. 40.

¹⁸⁶ Martínez Martínez, María., *La industria del vestido...* p. 354; Martínez Martínez, María., “Oficios, artesanía y usos de la piel en la indumentaria (Murcia, ss. XIII-XV)”, *Historia. Instituciones. Documentos*, 29, 2002, p. 276.

¹⁸⁷ Martínez Martínez, María., “Oficios, artesanía y usos... p. 271.

¹⁸⁸ Martínez Martínez, María., *La industria del vestido...* términos *pellote*, p. 372, *piel*, p. 372, *manto*, p. 374, *tabardo castellano*, p. 376, *hopa*, p. 377.

¹⁸⁹ González Arce, José Damián., “De la corporación al gremio. La cofradía de sastres, jubeteros y tundidores burgaleses en 1485”, *Studia historica. Historia medieval*, 25, 2007, p. 196; Collantes De Terán Sánchez, Antonio., “La formación de los gremios sevillanos: A propósito de unos documentos sobre los tejedores”, *En la España medieval*, 1, 1980, p. 95; Navarro Espinach, Germán., “Las cofradías medievales en España”, *Historia 396*, 1, 2014, pp. 107-133.

de la producción, ocupando la pellejería un lugar muy secundario.¹⁹⁰ Es por ello que al abordar el estudio de este sector económico medieval surge una serie de interrogantes a la que intentaremos dar respuesta a lo largo de estas páginas ¿Dónde se pueden encontrar las recetas sobre esta actividad industrial? ¿Qué tipo de pieles eran usadas? ¿Qué materiales curtientes eran empleados? ¿Qué procesos y pasos se llevaban a cabo para su curtido? Interrogantes que la investigación medievalista sobre la industria del cuero ha contestado de forma satisfactoria para curtidores y zapateros, pero no tanto en el caso de los pellejeros.

Son escasas las referencias al curtido del cuero en general y a su trabajo.¹⁹¹ Pero si resulta raro encontrar recetas técnicas sobre un oficio que ocupó el segundo puesto de la actividad industrial, después del textil, más extraño es encontrarlas sobre una de las ramas de esta actividad, la pellejería. Que, sin embargo, fue un oficio trascendental en la Edad Media al estar encargado de curtir y confeccionar prendas con pieles de animales de mediano y pequeño tamaño para su uso como materia para confeccionar abrigos y adornos.¹⁹²

Cono los datos técnicos que la historiografía presenta sobre este oficio son escasos, planteamos en qué conjunto documental era posible encontrar noticias sobre esta actividad. Al ser los gremios una institución reglada mediante ordenanzas de oficios parecía lógico que estas pudieran proporcionar alguna información, pero la búsqueda en estos *corpus* legales no provee, en la mayoría de los casos, de noticias sobre los aspectos técnicos del saber del oficio. Tras realizar un sondeo en las

¹⁹⁰ Aunque los estudios sobre el tema son numerosos, todos ellos consisten en artículos y capítulos de libros, no contando con una monografía de conjunto. Martínez Martínez, María., “Oficios, artesanía y usos de la piel en la indumentaria (Murcia, ss. XIII-XV)”, *Historia. Instituciones. Documentos*, 29, 2002, pp. 237-274; Villanueva Zubizarreta, Olatz, et al.: *El trabajo del cuero en la Castilla medieval: las curtidurías de Zamora*, Valladolid, Ediciones Castilla, 2011; Córdoba de la Llave, Ricardo., *La industria medieval de Córdoba*, Córdoba, 1990, pp. 145-217; Córdoba de la Llave, Ricardo., “Las técnicas preindustriales”, en L. García Ballester (ed.), *Historia de la ciencia y de la técnica en la corona de Castilla*, vol. 2, Valladolid, 2002, pp. 297-303; Córdoba de la Llave, Ricardo., (ed.): *Mil años de trabajo del cuero: actas del II Simposium de Historia de las Técnicas*, Córdoba, 2003; Diago Hernando, Máximo., “La Ciudad de Soria como centro manufacturero durante el periodo bajomedieval”, *Espacio, Tiempo y Forma Serie III, H.ª Medieval*, 22, 2009, pp. 65-89; Mendo Carmona, Concepción., “La industria del cuero en la Villa y tierra de Madrid a finales de la Edad Media”, *Espacio, tiempo y forma. Serie III, Historia medieval*, 3, 1990, pp. 181-212; Falcón Pérez, María Isabel., “La manufactura del cuero en las principales ciudades de la Corona de Aragón (siglos XIII-XV)”, *En la España medieval*, 24, 2001, pp. 9-46; Navarro Espinach, Germán., “El desarrollo industrial de Aragón en la Baja Edad Media”, *Aragón en la Edad Media*, 17, 2003, pp. 179-212; Navarro Espinach, Germán., “Las cofradías medievales en España”, *Historia 396*, 1, 2014, pp. 107-133.

¹⁹¹ Córdoba de la Llave, Ricardo., “Cuatro textos de literatura técnica medieval sobre el trabajo del cuero”, *Meridies: Revista de Historia Medieval*, Córdoba, 2002, p. 171.

¹⁹² Córdoba de la Llave, Ricardo., *La industria medieval...* pp. 199-200.

ordenanzas municipales de las ciudades de Córdoba, Sevilla, Toledo y Madrid, por ser cuatro urbes importantes dentro de la economía castellana y del trabajo de la piel, se comprobó que solo aparecían regulaciones del trabajo, pagos, penas en función de la mala calidad o el intento de falsificación, como se muestra en el caso de Córdoba con las ordenanzas de 1492,¹⁹³ las de Toledo de 1400,¹⁹⁴ o las de Madrid de 1503.¹⁹⁵ Solo las de Sevilla recogen una norma técnica mediante la curtición con sal de compás y harina, que puede considerarse un caso excepcional.¹⁹⁶ También dentro de la documentación oficial se ha encontrado un raro ejemplo ofrecido por María Martínez, quien en su libro sobre *La industria del vestido en Murcia* ofrece una receta de adobo para pellejos con su pelo recogida de los libros de Actas Capitulares del Archivo Municipal de Murcia. Esta receta técnica indica que las pieles se deben tratar previamente con zumaque y luego con baños de alumbre, obteniendo un curtido mixto.¹⁹⁷

La mayor fuente de conocimiento sobre el curtido en el sector de la pellejería lo encontramos en los libros centrados en la compilación de saberes.¹⁹⁸ En el caso hispano, la aportación fundamental procede del *Libro de los Oficios del Monasterio de Nuestra Señora de Guadalupe*. En sus páginas, y en el apartado conocido como *Ordenanzas de Pellejería*, encontramos tres recetas para adobar la piel con pelo, más una que no está claro si mantiene o no el pelo.¹⁹⁹ Sumadas a estas cuatro la encontrada en Murcia, conforman las cinco fórmulas recogidas para esta actividad. En nuestra investigación las hemos dividido en cuatro tipologías, las dos primeras dedicadas al curtido mediante grasa, la tercera la que muestra un sistema mixto de alumbre y zumaque, la cuarta la que utiliza el cloruro sódico como único curtiente, y la quinta y última la que combina el procedimiento del mineral y la grasa, que fue la utilizada en nuestro experimento.

¹⁹³ González Jiménez, Manuel., *et al.*, *Libro Primero de Ordenanzas del Concejo de Córdoba. Edición y estudio crítico*.

¹⁹⁴ Morollón Hernández, Pilar., “Las ordenanzas municipales antiguas de 1400 de la ciudad de Toledo”, *Espacio, Tiempo y Forma, Serie III, H.* Medieval, 18, 2005, pp. 369-371.

¹⁹⁵ Mendo Carmona, Concepción “La industria del cuero... pp. 189-190.

¹⁹⁶ Córdoba de la Llave, Ricardo., *La industria medieval...* p. 200.

¹⁹⁷ Martínez Martínez, María., *La industria del ...* p. 187.

¹⁹⁸ Casi todos de origen extranjero, como el *Manuscrito de Bolonia*, el *Mappae Clavicula* o el *Plictho* de Gioanventura Rosetti, y alguno de origen hispano como el Manuscrito H-490 de la Facultad de Medicina de Montpellier (Córdoba de la Llave, Ricardo., “Cuatro textos de literatura técnica... pp. 171-204).

¹⁹⁹ *Libro de los Oficios*, pp. 395-404 y 408-412.

3.2.1. Recetas del oficio

En el *Libro de los Oficios* del monasterio de Guadalupe se incluyen dos recetas sobre curtido mediante grasa utilizando aceite de oliva o unto de puerco.²⁰⁰ Se trata de uno de los métodos de conservación de pieles más antiguo y usado tal vez desde la Prehistoria,²⁰¹ un proceso químico-mecánico, donde se aplica mediante frotación una mezcla de una sustancia grasienta y de lejía para posteriormente exponerla al sol o al fuego.²⁰² En el caso de la segunda receta, se le añade harina, posiblemente para extraer la humedad de las pieles.²⁰³ Este método utiliza la oxidación de las grasas que contiene el aceite de oliva y la grasa del cerdo en un entorno caldeado y muy oxigenado, para que produzcan aldehídos²⁰⁴ que estabilizan la estructura de los pellejos.²⁰⁵ Se obtienen además con este sistema la impermeabilización y resistencia a la putrefacción, junto a flexibilidad de los cueros.²⁰⁶ El sistema puede resultar *a priori* bastante simple o primitivo, pero una vez estudiadas con detenimiento las reacciones químicas llevadas a cabo durante su transcurso, sorprende por el alto conocimiento técnico necesario para llegar a ese punto. No creemos oportuno desarrollar aquí un apartado amplio sobre la curtición al aceite, ya que merece un capítulo aparte y se sale de nuestra prioridad, el curtido al alumbre.

La segunda de las recetas pertenece a las Actas Capitulares de Murcia y fue recogida por María Martínez en su libro *La industria del vestido en Murcia*. La noticia en las actas murcianas de 1472 se refiere a la curtición de cueros menores, es decir, de animales que entran dentro de este oficio.²⁰⁷ Esta fórmula combina un sistema mixto mediante el uso del zumaque y del alumbre, proceso extraño y muy interesante. Parece que el *Libro de los Oficios* no indica que se tuviera como tradición el uso del zumaque, pero no lo prohíbe, solo se hace referencia a que *sean más enparejadas* (las pieles

²⁰⁰ *Libro de los Oficios*, pp. 396-397 y 411.

²⁰¹ Caballero Escribano, Cristóbal., *Historia de los curtidos de las pieles*, Alicante, 2013, p. 11; FAO, *Técnicas de curtición rural*, p. 150; Fuente Andrés, Francisco de la e Ylla-Català y Genís, Antoní., “Pellejería: el oficio de la pellejería” en *Libro de los oficios del monasterio de Nuestra Señora de Guadalupe*, Vol. 2, 2007, p. 295.

²⁰² *Libro de los Oficios*, pp. 396-397; FAO, *Técnicas de curtición...* p. 150.

²⁰³ *Libro de los Oficios*, p. 411.

²⁰⁴ Cada uno de los compuestos orgánicos ternarios que se forman como primeros productos de la oxidación de ciertos alcoholes. Diccionario de la Real Academia de la Lengua, versión digital: <http://lema.rae.es/drae/?val=aldeh%C3%ADdos>.

²⁰⁵ Fuente Andrés, Francisco de la e Ylla-Català y Genís, Antoní., “Pellejería... p. 293.

²⁰⁶ FAO, *Técnicas de curtición...* p. 151; Fuente Andrés, Francisco de la e Ylla-Català y Genís, Antoní., “Pellejería... p. 295.

²⁰⁷ Fuente Andrés, Francisco de la e Ylla-Català y Genís, Antoní., “Pellejería... p. 187.

curtidas con alumbre) *que no las que se curten con çumaque*.²⁰⁸ Esto se debe quizás a que esta planta realizaba un curtido muy ácido, pudiendo atacar al pelo, por eso su uso estaba prohibido en varios lugares.²⁰⁹ Aunque la receta es bastante corta y no tiene claridad, puede interpretarse igual de bien que las contenidas en el *Libro de los Oficios* pero, al igual que las anteriores, se necesitaría un capítulo dedicado a su análisis y quizás la realización de un experimento para comprobar si es o no una noticia veraz.

La receta que sigue al titulillo *Para teñir cueros de alumbre con amapolas* es la que se refiere al curtido mediante sal y harina y es muy parecida a la contenida en las ordenanzas de Sevilla.²¹⁰ En sus líneas no se indica ningún procedimiento para el teñido, sino que contiene una receta muy detallada para curtir pellejos. En ella no aparecen los aspectos relacionados con los trabajos de ribera dedicados a la depilación, más cuando dice que los cueros que se han de teñir con amapolas se tiñen por la carnaza. Además parece ser que la piel era introducida con su pelo en las tinajas donde se adobaba. Esta consideración se extrae de la indicación que hace el autor sobre la forma de saber si están bien curtidas, indicando que *si dan el pelo estarán bien curtidas*. El problema está en que en ningún momento se dice que el pelo se elimina después, por lo que subsiste la duda de saber si se trata de una receta para mantenimiento de la epidermis o por el contrario sufriría un proceso de depilado.

3.2.2. El caso experimentado

La quinta receta, contenida también en el *Libro de los Oficios*, es la que ha servido de base para la realización del experimento descrito en el siguiente apartado. La información contenida nos presenta un proceso donde entran en juego varias sustancias curtientes y donde la acción mecánica está muy patente. Una vez desollado el animal, se debe impregnar la parte de la carne con su sangre.²¹¹ Si atendemos a las indicaciones que se dan siempre para los trabajos de ribera, la piel debe ser bien lavada para eliminar la sangre que posee,²¹² de forma que desconocemos el porqué de esta operación, salvo que las propiedades del hierro que contiene la sangre actúen como curtiente o que su

²⁰⁸ *Libro de los Oficios*, p. 398.

²⁰⁹ Rodríguez Molina, José., "Tenerías de Andalucía... p. 45; Córdoba de la Llave, Ricardo., *La industria medieval...*, pp. 165-166.

²¹⁰ Córdoba de la Llave, Ricardo., *La industria medieval...* p. 200. *Libro de los Oficios*, pp. 408-411.

²¹¹ *Libro de los Oficios*, p. 395.

²¹² FAO, *Técnicas de curtición...* p. 26; Córdoba de la Llave, Ricardo., *La industria medieval...*, p. 161.

suerdo sirva para hidratarla.²¹³ Esta consideración es imposible comprobarla actualmente sin análisis químicos. Una vez se ha obtenido la piel, debe ser puesta a *enxugar*, es decir, secar y enfriarla. Posteriormente indica que se ha de introducir en un baño de agua para producir el descarnado, acción que se utiliza para limpiar el pellejo de barro, sangre o cualquier resto de suciedad que contenga el pelo y obtener la hidratación que la piel tuvo en vida del animal para eliminar la carnaza adherida a la dermis.²¹⁴ Se recomienda que permanezca en agua hasta que se reblandezca para que el pellejero realice el descarnado con el denominado cuchillo boto.²¹⁵ Las ordenanzas cometen, según hemos observado, un pequeño error al indicar

...e si estoviere blanda tórnela al agua, e otro día denle otro cuchillo, así como el día primero, y esto sea hecho hasta que la acaben de ablandar, e después que la piel estoviere blanda, escúrrale el agua...

Consideramos que falta, probablemente por olvido del propio copista, la palabra “no”, de forma que realmente la receta quiere decir *e si no estoviere blanda*. La piel no ha de estar mucho tiempo porque a continuación debe ser escurrida de toda el agua que posea usando unas herramientas cuyas denominaciones no se han conservado, aunque por analogías con otras recetas de pellejería se pueden suponer:

escúrrale el agua //^{220v} muy mucho en el [prensa] casi posible fuere por esta[r en]xuta e por la parte de la carne [denle] çerazo, e abriendo la piel con [el çerazo o palete], e [es]tirándola o con otro instrum[ento de] hierro o de palo, en manera que quede no del todo especialmente por la ca[rne], por esta manera estará la piel buena para reçebir cualquier adobo de los que aquí se siguen.

Como se puede observar en la hipótesis de reconstrucción de las palabras que faltan, se indicarían procesos muy parecidos a otras fórmulas utilizadas en el oficio de la Pellejería. Los posibles términos añadidos tras la investigación mostrarían un proceso en el que la piel debe ser escurrida de toda el agua sobrante. Quizás el dejar orear al aire, aunque fuese a la sombra, sería un proceso demasiado lento. Por ello el uso de una

²¹³ Los metales han sido usados como curtientes y mordientes en muchos procesos industriales, un ejemplo está en el alumbre. En el caso del hierro podría tratarse de igual forma. Cifuentes I Comamala, Luís y Córdoba de la Llave, Ricardo., *Tintorería y medicina...* p. 71.

²¹⁴ Córdoba de la Llave, Ricardo., *La industria medieval...*, p. 161; FAO, *Técnicas de curtición...* p. 26.

²¹⁵ *Libro de los Oficios*, p. 395.

prensa para escurrir las pieles se presenta como el mejor sistema. Aunque aparezca el determinante “el” antes del roto y todo haga pensar que se trata de una palabra de género masculino, creemos que debe ser un error. Para escurrir el agua, el mejor procedimiento puede ser el de torcer la piel entre dos personas o utilizar una prensa, siendo esta última técnica la más efectiva al permitir el empleo de mayor fuerza para comprimir.²¹⁶ En segundo lugar, en un apartado siguiente titulado *Avisaçión para adobar cueros çervunos, gamunos et cetera, de alunbre e huevos porque es el mejor de los adobos*,²¹⁷ se señala que tras el proceso del baño de afrecho, las pieles son puestas en la prensa para escurrir y que esto se ha dicho en una *aviçación* anterior; en ninguna parte anterior del texto de las *Ordenanzas de Pellejería* aparece la palabra prensa, salvo en esta *Avisaçión para adobar cueros*, y la misma regla indica que *después de sacarlos, s[roto] ponerlos en prensa como dize arriba*. En la única parte donde se pide que se escurra bien el agua es en la fórmula antes citada.²¹⁸

Una vez concluido el escurrido se llevarían a cabo las acciones mecánicas para preparar la piel antes de darle el curtido. Una vez prensada, se encontraría pegada sobre sí misma, por lo que se indica que debe ser abierta con un instrumento llamado çerazo o con cualquier herramienta de palo o de hierro.²¹⁹ Desconocemos, al igual que en el caso anterior, si el roto correspondía a la palabra çerazo o paleta, pero en este caso no cabe duda de que se trata de un utensilio para separar las pieles y estirar los pellejos unidos por la acción de la prensa. Mediante este se despegarían y a la vez se rasparía la carne para que el poro de la piel se abriese.

No hemos encontrado ningún instrumento que se identifique con el çerazo, ni descripción en ningún diccionario de algún útil usado en el pasado del que podamos conocer su morfología. En el caso del paleta, se trata de una rehorta, un útil compuesto de una hoja metálica en forma de media luna, con un vástago que se fija a un cepo madera puesto en el suelo. El uso está vinculado al ablandado y alisado de las pieles en los pasos finales de su preparación.²²⁰ Una vez realizadas estas acciones la piel se encuentra lista para recibir los curtientes.

²¹⁶ <http://lema.rae.es/drae/?val=prensa>

²¹⁷ *Libro de los Oficios*, p. 398.

²¹⁸ *Ibidem*, pp. 395-396.

²¹⁹ *Ibidem*, p. 395.

²²⁰ Fuente Andrés, Francisco de la e Ylla-Català y Genís, Antoní., “Pellejería... p. 297.

El proceso de adobado se realiza mediante la aplicación de dos disoluciones agrega-das mediante la acción mecánica de frotación. En primer lugar se describe una solución de sal y alumbre con un disolvente que puede ser agua, vino o vinagre. Las características de estos elementos condicionan en gran medida la curtición. Mucho se ha escrito sobre el alumbre, debido al peso que tiene en el comercio y en la industria medieval.²²¹ Centrándonos en sus propiedades curtientes, el alumbre es un sulfato doble de alúmina y potasa que actúa en la curtición gracias a la alúmina cuyo efecto consiste, junto a la adición de otras sustancias, en estabilizar la piel. Esa estabilidad viene dada por la formación de moléculas inorgánicas grandes que aumentan las cadenas polipeptídicas del colágeno de la dermis. Como esta sal tiene muy poca masa, la solución debe combinarse con cloruro de sodio para formar el líquido curtiente, junto a la harina, para dar suficiente consistencia a la piel. Como disolvente de esta mezcla pueden usarse tres elementos, agua, vino blanco o vinagre, que aportan distintos componentes; en el caso del agua puede añadirse cal o cualquier mineral que ayuda a estabilizar la piel; el vinagre y el vino se usan por sus composiciones químicas que rebajan la acidez y hacen el curtido suave.²²² La composición de estos dos elementos, el ácido acético, químicamente débil, y pequeñas cantidades de alcohol etílico,²²³ ayudan a una mejor curtición. El vino ha de ser blanco para impedir que el tinto coloree la dermis del pellejo.²²⁴ Para aplicar el tratamiento se ha de usar una vasija de cerámica vidriada que impide que el cobre de la caldera se introduzca en la fórmula y pueda alterarla de alguna manera o proporcionar color a la piel, lo que se indica de manera expresa en la receta titulada *Aviçación para labrar baldrés*.²²⁵

²²¹ Igual Luis, David., “La producción y el comercio del alumbre en los reinos hispánicos del siglo XV”, *Mélanges de l’Ecole française de Rome Moyen Âge*, 126-1, 2014, <http://mefrm.revues.org/1681>; Córdoba de la Llave, Ricardo., Franco Silva, Alfonso y Navarro Espinach, Germán., “L’alun de la Péninsule Ibérique durant la période médiévale (royaumes de Castille et d’Aragon)”, en P. Borgard, J.-P. Brun et M. Picon (dirs.), *L’alun de Méditerranée*, Nápoles, 2005, pp. 125-138; Córdoba de la Llave, Ricardo., “Técnicas de curtido y zurrado del cuero en Aragón y Castilla a fines de la Edad Media. Estudio comparativo”, en R. Narbona (ed.), *El món urbà a la Corona d’Aragó del 1137 als decrets de Nova planta, XVII Congreso de Historia de la Corona de Aragón*, vol. I, Barcelona, 2003, p. 135; Delumeau, J.: *L’alun de Rome (XVe-XIXe, siècle)*, *Revue économique*, vol. 15, n.º 2, París, 1964; Franco Silva, Alfonso “El alumbre murciano”, *Miscelánea medieval murciana*, 6, 1980, pp. 237-272; Franco Silva, Alfonso “El alumbre murciano”, *Actas de las I Jornadas sobre minería y tecnología en la Edad Media peninsular*, León, 1996, pp. 101-122; Franco Silva, Alfonso *El alumbre del Reino de Murcia: una historia de ambición intrigas, riqueza y poder*, Murcia, 1996.

²²² Fuente Andrés, Francisco de la e Ylla-Català y Genís, Antoní., “Pellejería...”, pp. 292-293.

²²³ Cifuentes I Comamala, Luís y Córdoba de la Llave, Ricardo., *Tintorería y medicina...*, p. 86.

²²⁴ *Libro de los Oficios*, p. 395.

²²⁵ *Ibidem*, p. 402.

Esta fórmula basada en el uso de alumbre, con sus diferentes añadidos, no estaría completa sin aportar una segunda solución de huevo y aceite, con la que se produce un curtido mixto, donde juegan todos los actores un papel primordial. La combinación de aceite y huevos, junto al agua, proporciona la necesaria lubricación de la piel.²²⁶ Además de la actuación anterior, la grasa reacciona químicamente al igual que en el curtido con grasa, de forma que al combinarse con el ácido y los alcoholes del vinagre/vino aumenta la cantidad de aldehídos para una mejor curtición.

Una vez preparados los curtientes se procede a impregnar la piel con la primera solución, esperando a que la absorba mediante movimientos de frotado con la mano como se indica en la receta.²²⁷ Tras esto se ha de añadir la segunda solución, que se ha mantenido tibia junto a una poca harina de trigo. De igual forma se da al pellejo hasta que la embeba toda. Los movimientos de aplicación que se hacen con la mano no son descritos, pero consideramos que debieron de ser contundentes para que se introdujese bien en su interior.

Una vez finalizado este proceso, la piel debe ser envuelta en ropas viejas durante tres días.²²⁸ Posiblemente la combinación con el aceite produjera una reacción oxidante que determinaba que los demás componentes de la mezcla se adhiriesen mejor a las fibras de colágeno. Una vez pasado el tiempo ha de ponerse a *enxugar*, no indicando si debe la piel ser secada al sol o a la sombra. Teóricamente la piel estaría ya curtida. Pero posiblemente pasaría por un proceso de ablandado similar al descrito en otras recetas que se encuentran en el Libro.²²⁹ Aunque el proceso puede ser descrito con la mera enumeración de acciones y su explicación química, algunas preguntas surgen de inmediato ¿Estas recetas son eficaces? ¿Fueron conscientes los contemporáneos de las reacciones químicas que se producen y de ahí las materias y cantidades empleadas? ¿Desarrollaron esta química industrial por casualidad o mediante un trabajo de experimentación? Si bien son cuestiones difíciles de contestar, tras el desarrollo del experimento se pudo comprobar que no solo son eficaces los procedimientos descritos, sino que el conocimiento de las reacciones químicas verificadas era elevado.

²²⁶ Fuente Andrés, Francisco de la e Ylla-Català y Genís, Antoní., “Pellejería...”, p. 293.

²²⁷ *Libro de los Oficios*, pp. 395-396.

²²⁸ *Ibidem*, p. 396.

²²⁹ *Ibidem*, pp. 397, 400, 402 y 404.

3.3. RECONSTRUCCIÓN EXPERIMENTAL DEL PROCESO

La mayor parte de los procesos de trabajo artesanal en la Edad Media se caracterizan por la lentitud de elaboración de cualquier manufactura. Esa ralentización, consecuencia del predominio de la energía humana sobre la mecánica, condicionó el desarrollo de los procesos industriales hasta la Revolución Industrial, donde la máquina impulsada por el vapor hizo que los tiempos de producción disminuyesen, así como sus costes. Al menos en casi todos los sectores, salvo quizás el de las aplicaciones de la energía hidráulica donde este proceso se experimentó con anterioridad. Es por ello que la experimentación arqueológica lleva implícita estos condicionantes, pues se pretende realizar la reconstrucción de la manera más veraz posible, a partir de las descripciones proporcionadas por la documentación de la época o por estudios etnográficos.

Antes de comenzar debemos ser conscientes de la existencia tanto de pasos dados en la actividad que aparecen descritos en los documentos, sino de otros que debieron realizarse y que no se encuentran descritos en el texto de la receta. Pero esos pasos iniciales o intermedios que los autores no recogieron (por ser, al igual que hoy día, conocidos) se deben reconstruir también para conocer la realidad del proceso productivo, siendo un punto trascendental comprobar la veracidad de estos saberes.

3.3.1. Los procesos iniciales: el descarnado y el fuego

Antes de pasar al curtido de una piel con pelo es necesario acometer una serie de actos encaminados al buen desarrollo de esta acción. Nos referimos a los trabajos de ribera, descritos en el *Libro de los Oficios*, pero también a una actividad que no consta en ningún texto de la época, como es la realizada para la obtención del fuego. Métodos esenciales e imprescindibles para lograr un buen desarrollo del proceso experimental y que se convierten en hitos básicos para conocer la técnica olvidada de primera mano a partir del experimento. Ambas acciones se llevaron a cabo al mismo tiempo, ya que para su realización conjunta no se estorban, pues mientras la piel se está *enxugando* y durante su posterior rehidratación, se puede atender al encendido del fuego, pero sobre estos pasos se han llegado a varias ideas que se desarrollan en las conclusiones.

3.3.1.1. *Obtención y preparación de la piel: procesos de desollado y descarnado*

El primer paso para la reproducción arqueológica de esta receta ha sido la obtención de la materia prima y el preparado de la muestra a adobar. Durante la Edad Media, la industria pellejera utilizó principalmente pieles de animales obtenidos en la actividad cinegética. Esto se debe a que la masa forestal en la época era más amplia que en la actualidad, llegando incluso a las puertas de ciudades y villas como describe el *Libro de la Montería* de Alfonso XI. La actividad realizada por cazadores y tramperos, contratados casi siempre de forma específica para la obtención de pieles, se convirtió en un oficio bien remunerado a juzgar por los precios pagados por unos pellejos que alcanzaron un elevado valor debido a su uso como elemento suntuario.²³⁰

La denominada en las fuentes como salvajina, era obtenida mediante el uso de varios procedimientos o técnicas de caza.²³¹ Considerando la importancia de que el cuero del animal no sufriera daño, posiblemente fuera atrapado vivo, para lo que en el Medievo existieron diferentes modos de procurar la caza, como se evidencia a través de los ejemplos gráficos ofrecidos por el *Libro de la Caza de Gastón Febus*, donde se contempla el uso del lazo o de la red para cazar conejos y liebres.²³² Posiblemente este sistema fuera también usado para otras especies como el zorro o la jineta. Estos métodos permitían la captura del animal vivo y sin que se produjeran daños en su piel. Una vez atrapado, sería golpeado contundentemente con una porra o un palo en la cabeza y quedaría listo para su venta. Habitualmente, los animales no eran desollados en el monte sino que se llevaban enteros a la ciudad. También se usaban para el trabajo del cuero las pieles de corderos pequeños con que se confeccionaban zamarras. Por lo que el abastecimiento de este sector era completo al aprovechar tanto pieles salvajes como domésticas.

La tipología de pieles utilizadas es muy amplia, gatos cervales, monteses y domésticos, zorros, jinetas, garduñas, gatos rabudos, liebres y conejos, martas grises,

²³⁰ Córdoba de la Llave, Ricardo., *La industria medieval...* pp. 150, 153-154; sobre la función simbólica de las pieles, Martínez Martínez, María., *La industria del vestido...* pp. 353-354.

²³¹ Gual Camarena, Miguel., *El vocabulario del comercio medieval*, Barcelona, 1976, p. 414; Rodríguez Molina, José “Tenerías de Andalucía...” p. 39. Interpretamos como salvajina solo los animales menores, ya que las pieles de ciervos y gamos corresponden a caza mayor por su tamaño (Córdoba de la Llave, Ricardo., *La industria medieval...* p. 158).

²³² *The Hunting Book of Gaston Phébus*, preface by C. de Longevialle, introduction and captions by C. D’Anthenaise, Madrid, 2002, pp. 89-94.

lobos, pequeños becerros, gamos y corzos.²³³ Entre todas ellas destaca la tipología denominada *conejuna*,²³⁴ muy presente en la actividad de los pellejeros, porque los conejos constituyen una especie muy abundante en el monte mediterráneo, tanto en la actualidad como en el período medieval.²³⁵ Y no solo por la extendida y numerosa presencia del conejo en los campos, donde llegaron incluso a constituir una plaga, sino porque su piel es suave, fuerte, cálida, muy duradera y fácil de trabajar.²³⁶ Su utilización se atestigua en esta época en ciudades como Córdoba o Murcia. En el caso de la ciudad andaluza, era la piel más usada por los pellejeros, vendida en conjuntos que alcanzaban la suma de 100 a 130 pellejos denominados “vestidos”, usada principalmente para forrar las prendas de abrigo.²³⁷ En el caso murciano da idea de la preponderancia de este animal la creación de una dehesa de conejos en tiempo de Alfonso X, o que se regulase la tarifa de prendas de abrigo confeccionadas con la piel sin tonsurar en 1313.²³⁸

En nuestro experimento se utilizó el pellejo de un conejo de granja, de unos 3 kg de peso y de unos 2 meses de vida.²³⁹ Nos inclinamos por este tipo de piel por ser, como se ha indicado, de las más usadas en la Edad Media. También por ser un animal que no se encuentra en peligro de extinción o protegido mediante leyes restrictivas.²⁴⁰ Aunque

²³³ *Libro de los Oficios*, p. 395; Córdoba de la Llave, Ricardo., *La industria medieval...* p. 158.

²³⁴ Córdoba de la Llave, Ricardo., *La industria medieval...* p. 200.

²³⁵ Actualmente sigue siendo una de las especies cinegéticas de mayor importancia, junto a la perdiz roja, cuyo interés reside en aspectos deportivos y de ocio, y muy pocas veces en el uso de su carne o piel. En muchos lugares se ha convertido en una auténtica plaga, aun así, se encuentra regulada la caza de la misma que protege a la especie en diferentes épocas del año. La diferencia con la Edad Media es significativa, ya que aunque existen leyes que restringen la caza este tipo de actividad estaba más centrada a la venta de su carne o de su piel. El ejemplo lo tenemos en esa configuración de una dehesa de conejos en Murcia por parte del Concejo de la ciudad (Martínez Martínez, María., *La Industria del vestido en Murcia*, p. 175). El aporte proteínico de su carne y el uso de su piel para las prendas de abrigo lo condicionan como uno de los productos de consumo de mayor importancia.

²³⁶ Roca, Toni., “El curtido casero de la piel de conejo”, *Boletín de Cunicultura*, 87, septiembre-octubre 1996, p. 32.

²³⁷ Córdoba de la Llave, Ricardo., *La industria medieval...* pp. 154, 158 y 201.

²³⁸ Martínez Martínez, María., *La industria del vestido...* p. 175; Gual Camarena, Miguel., *Vocabulario del comercio medieval...* p. 279.

²³⁹ Se trata del *Oryctolagus cuniculus*, mamífero del orden de los Lagomorfos, de unos cuatro decímetros de largo incluida la cola. Tiene el pelo espeso de color ordinariamente gris, orejas largas como la cabeza, patas posteriores más largas que las anteriores, aquellas con cuatro dedos y estas con cinco, y cola muy corta. Vive en madrigueras, se domestica fácilmente, su carne es comestible y su pelo se emplea para fieltros y otras manufacturas. <<http://lema.rae.es/drae/?val=conejo>>.

²⁴⁰ El conejo de monte se encuentra dentro de las especies denominadas como caza menor. Su explotación cinegética se halla bajo regulación, casi anual, de los períodos de captura. Actualmente está regulada mediante leyes emanadas de las Comunidades Autónomas. Para el caso de Andalucía: Orden de 10 de junio de 2014, por la que se modifica la Orden de 3 de junio de 2011, por la que se fijan las vedas y períodos hábiles de caza en el territorio de la Comunidad Autónoma de Andalucía (<<http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/pcp/menuitem.9d966dbc2efbd8ac5f4619105510e1ca/?vgnextoid=1e84516df4496410VgnVCM1000001325e50aRCRD&vgnnextchannel=d80584f81ba5c210>>).

no es un ejemplar obtenido de la actividad cinegética, las características son las mismas. Además, este proceso se llevó a cabo en un momento en que las vedas estaban en vigor, durante el mes de junio, cuando su caza está prohibida.²⁴¹ El animal fue adquirido cerca del lugar donde se realizó el experimento y fue entregado maniatado para impedir su huida. El sacrificio del animal se ejecutó por una persona experimentada,²⁴² mediante el sistema, especificado por Mario Castaño, de golpe en la nuca con un mango,²⁴³ en este caso el del cuchillo usado posteriormente para descarnar.

En el momento de propinar el golpe el animal ha de estar suspendido en el aire, cogiéndolo con la mano izquierda por los cuartos traseros. En el caso que nos ocupa, no se desangró al animal, se colgó en un gancho y se procedió a extraer la piel. El proceso es bastante simple *a priori*, aunque un profano en la materia cometería bastantes errores, de ahí la importancia que se da en las fuentes a que carniceros o desolladores sean oficiales experimentados que sepan realizar bien su trabajo.²⁴⁴ Los diferentes tajos y cortes realizados por nuestro desollador están reproducidos en el libro de Mario Castaño Quintero cuando explica:

*Corte en la región donde nace la cola; también se puede prescindir de este corte. Corte de la piel en los miembros desde el tarso (corva) hasta el ano. Sección de la piel alrededor de los tarsos. Desprendimiento de la piel de las extremidades posteriores. Separación de la piel del ano. Tracción hacia abajo de la piel hasta el cuello. Sección de los miembros anteriores por los carpos y codos. Cuando la cabeza deba permanecer unida al tronco, se cortan a ras los pabellones auriculares, se separa la piel alrededor de los ojos y se corta esta por debajo de la cabeza.*²⁴⁵

No hay que olvidar que hay que hacer presión hacia abajo tirando de la piel para extraerla del animal. Una vez obtuvimos el pellejo, decidimos realizar una acción

VgnVCM2000000624e50aRCRD&vgnnextfmt=PCP&lr=lang_es#apartadofd84516df4496410VgnVCM1000001325e50a>).

²⁴¹ Según la ley de la Comunidad Autónoma de Andalucía, los períodos de caza del conejo de monte son: media veda, 13 de julio a 7 de septiembre; período general, 12 de octubre a 30 de noviembre; prohibición de su captura, 30 de noviembre a 13 de julio. En el momento de nuestro experimento, mes de junio, se encontraba vigente dicha prohibición.

²⁴² Realizado por María del Carmen López Chacón, experimentada cocinera durante más de 40 años y que por su profesión conoce el método a la perfección.

²⁴³ Castaño Quinteri, M., *El conejo doméstico: manual de asistencia técnica n.º 14*, Bogotá (Colombia), Instituto Colombiano Agropecuario, 1974, p. 88.

²⁴⁴ Córdoba de la Llave, Ricardo., *La industria medieval...* pp. 152-153.

²⁴⁵ Castaño Quinteri, M., *El conejo doméstico...* pp. 90-91.

descrita por la persona que desolló el conejo que, aunque no aparece consignada en el *Libro de los Oficios* guadalupeño, seguro que se realizaba desde antiguo, como recoge Mario Castaño. Nos referimos al pegado de la piel en una pared para que no pierda la humedad que contiene porque la frialdad del muro hace de elemento conservante durante varias horas. En concreto la piel se mantuvo fresca usando este sistema desde las 10 de la mañana hasta las 17 de la tarde, en total unas siete horas, que permitieron conservar flexibilidad y humedad. Una vez retirada del paramento se colocó tendida a la sombra en una cuerda, usando unas pinzas de ropa convencionales, y de esta forma se reprodujo el sistema de *enxugado* descrito en la receta.²⁴⁶ Transcurridos diez minutos, pudimos comprobar que la piel había perdido toda su flexibilidad y que se encontraba quebradiza.²⁴⁷ Se evidenció también que se encontraba muy limpia debido a que el animal utilizado, un *gazapo*, se hallaba en una jaula sin suciedad debido al cuidado del granjero. No fue necesario mantenerla en remojo mucho tiempo para su lavado y ablandado, solo fue extendida en una mesa y rehidratada usando agua y una pequeña brocha para humedecerla. En menos de cinco minutos la piel volvió a tener la misma consistencia que antes.

²⁴⁶ *Libro de los Oficios*, pp. 395-396.

²⁴⁷ Martínez Martínez, María., *La industria del vestido...* p. 176.



Figura 3.1 Eliminación de la hipodermis (propiedad del autor)

Después de humedecida, se pasó un cuchillo por la parte interior o carne. Al no disponer del típico cuchillo boto descrito en la receta, se improvisó uno. Se optó por una navaja de cocina, usada para el untado de margarinas como se puede observar en la Figura 3.1, ya que posee un borde romo no cortante. Se realizaron movimientos rápidos y concisos desde la parte del lomo hacia fuera, como describe la obra de Castaño,²⁴⁸ y se comprobó que se extraía un tejido blanquecino y casi transparente de una textura viscosa, identificado con la hipodermis,²⁴⁹ se pudo apreciar ese tejido siendo extraído. Una vez retirada esta se pudo comprobar que la dermis era un tejido más fuerte y con un tacto rugoso. Se limpió con un poco de agua y se puso a escurrir de nuevo en la cuerda, a la sombra. Al no disponer de una prensa para escurrir, se procedió a presionar con un pequeño listón de madera de pino, usando un movimiento que comenzaba desde la parte por donde se sujeta a la cuerda del tendedero hacia abajo. De esta forma se consiguió extraer gran parte del líquido a lo largo de una hora, vigilando que no se produjese un secado rápido que pudiera ocasionar pérdida de flexibilidad y volver la piel quebradiza. Una vez se comprobó que no tenía exceso de humedad, estuvo lista para recibir las dos soluciones ya preparadas para su adobo.

²⁴⁸ Castaño Quintero, M.: *El conejo doméstico...* p. 95.

²⁴⁹ Como se puede observar en la Figura 3. 1

3.3.1.2. *Fabricación y uso del fuego*

Si la obtención de la materia prima es importante, más aún es conseguir el fuego que permitirá preparar la solución curtiente. Puede parecer absurdo explicar este paso, pero recordemos que se trata de una reproducción experimental donde se deben reproducir todos los pasos imitando los medios de la época y documentar incluso aquellos que no se recogieron en la receta. Durante la Edad Media, al igual que en otros periodos históricos, el empleo de la energía térmica estuvo presidido por el uso de leña y de carbón vegetal, hasta la invención de los carburantes derivados del petróleo.²⁵⁰ La utilización del carbón mineral no estuvo muy extendida en la industria medieval, ya que su poder calorífico era menor.²⁵¹

La leña es un subproducto obtenido de la tala de árboles y arbustos que fue utilizada de manera directa en los hogares para llevar a cabo labores industriales o domésticas, como calentar y cocinar en cualquier vivienda de la época. Su consumo en la industria debió de ser escaso en ciertas zonas, en concreto en lugares donde las masas boscosas eran poco abundantes, debido al alto precio que tiene la leña para consumirla y a que posee un poder calorífico menor al carbón, aunque se sabe que fue utilizada con carácter general en los hornos de pan, por ejemplo. Así pues, es el carbón vegetal en sus múltiples variantes el más usado en los ámbitos doméstico e industrial.²⁵²

El carbón presenta diferentes tipologías dependiendo de la madera de que esté hecho y en función de sus características se empleaba para unos u otros usos. Uno de los más citados en las fuentes es el *carbón de brezo*, consumido de forma preferente en las industrias metalúrgicas debido a su alto poder calorífico.²⁵³ Otro tipo es el denominado *carbón de humo*, realizado con leña de encina, usado en otras actividades artesanales al no alcanzar las cotas térmicas del anterior.²⁵⁴ Como la mayor parte de los procesos descritos en las recetas transcurren bien a temperaturas medias, en esta experimentación

²⁵⁰ Córdoba De La Llave, Ricardo., “Las técnicas preindustriales... pp. 285-287.

²⁵¹ Verna, Catherine., (eds.): *Le charbon de terre au Moyen Âge*, Turnhout, Brepols, 2011.

²⁵² Córdoba De La Llave, Ricardo., “Las técnicas preindustriales... pp. 285-287; López Rider, Javier., “La producción de carbón en el reino de Córdoba a fines de la Edad Media: un ejemplo de aprovechamiento del monte mediterráneo”, *Anuario de Estudios Medievales*, n.º 46, 2, 2016, pp. 819-858; Martín Gutiérrez, Emilio., “En los Bosques andaluces. Los carboneros a finales de la Edad Media”, en *Mundos medievales: espacios, sociedades y poder: homenaje al profesor José Ángel García de Cortázar y Ruiz de Aguirre*, Santander, Universidad de Cantabria, 2012, vol. 2, pp. 1561-1572.

²⁵³ Córdoba De La Llave, Ricardo., *La industria Medieval...* p. 224; López Rider, Javier., “La producción de carbón... pp. 821, 835-836.

²⁵⁴ Córdoba De La Llave, Ricardo., “Las técnicas preindustriales... pp. 285-286.

se utilizó *carbón de humo* de origen extremeño, conseguido en un centro comercial.²⁵⁵ Durante la Edad Media se obtuvo a nivel local, casi siempre en los amplios términos concejiles de villas o ciudades, aunque también existió un comercio de media distancia. Se documenta el transporte fluvial de carbón desde Cazorla y Segura, sierras donde se producían grandes cantidades de carbón, hasta Córdoba y Sevilla. El abastecimiento de los talleres se realizaba de forma directa por los carboneros, que previamente habían firmado un contrato de venta de las cargas de carbón solicitadas por un artesano.²⁵⁶

Una vez obtenido el combustible, se presenta el primer problema ¿Cómo obtenían o producían el fuego en la época? Cuestión trascendental a la que las fuentes de esta etapa, seguramente por su mismo carácter de actividad cotidiana, no prestan demasiada atención.²⁵⁷ Las ordenanzas del Barco de Ávila, de 1211, castigan al pastor que lleve yesca y pedernal consigo durante los meses de verano, al igual que hacen las de la villa de Belalcázar de 1481 al sancionar el uso de pedernal y yesca en los meses centrales del estío. Las ordenanzas de Agradá de 1500 indican que los pastores eran castigados con una severa pena si se les encontraban en el monte, entre los días de San Juan de junio y San Miguel de septiembre, con lumbre, yesca, eslabón y pedernal fuera del lugar donde tenían el hato.²⁵⁸

Todos estos testimonios permiten afirmar que el fuego podía hacerse mediante dos procedimientos: el uso de la lumbre, gracias al uso de brasas contenidas en algún recipiente y yesca sobre un montón de madera, que produciría una fogata de forma rápida; y el método del pedernal y el eslabón, que igualmente necesitaría de la yesca para la ignición. Para el desarrollo de nuestro experimento y al no contar con un fuego previo o lumbre, optamos por el sistema del pedernal y el eslabón. Este mechero tradicional, usado desde la Prehistoria, proporciona una chispa si es frotado contra una piedra que contenga un óxido de hierro o de otro metal, permitiendo así encender la yesca necesaria para comenzar la combustión.²⁵⁹

²⁵⁵ Fue adquirido en los supermercados MERCADONA. El lugar de fabricación no está contenido en la hoja técnica del carbón, como tampoco su poder calorífico.

²⁵⁶ López Rider, Javier., “La producción de carbón... p. 835.

²⁵⁷ Leguay, Jean-Pierre., *Le feu au Moyen Âge*, Rennes, Presses Universitaires de Rennes, 2008.

²⁵⁸ Martínez Ruiz, Enrique., *Manual de quemas controladas: El manejo del fuego en la prevención de incendios forestales*, Madrid, Ediciones Mundi-Prensa, 2001, pp. 10-11; Cabrera Muñoz, Emilio., “El bosque, el monte... p. 252.

²⁵⁹ Manzi Liliana, M. y Spikins, P. A.: “El fuego en las altas latitudes: Los Selk’nam de Tierra del Fuego como referente etnográfico para el Mesolítico europeo”, *Complutum*, 19, 2008, pp. 79-96. *Diarios de los*

En nuestro caso se llevó a cabo la construcción de un pequeño lecho de hierba seca y de paja de trigo, que servirá de yesca. Encima de esto se colocó una pequeña cantidad de carbón de encina, todo ello formando una pequeña pirámide. Se procedió a acercar el sílex y el trozo de hierro a la parte donde asomaba ese material de ignición. Cuando se consiguió la chispa necesaria, que sirvió de energía para la activación, se le añadió un poco más de combustible para empezar la oxidación del mismo. A lo largo de esta primera fase y hasta que el fuego se propagó se aumentó la entrada de comburente para que arda más rápidamente en combustible.²⁶⁰ Esto se realizó mediante toberas que introducían el oxígeno con auxilio de un fuelle aplicado a la parte baja que forma la pira para impedir que las cenizas o una cantidad de aire fuerte apaguen o muevan el combustible. Creemos que este procedimiento de obtención del fuego no debió de ser muy utilizado. Se necesita gran paciencia y esfuerzo para conseguir que las chispas prendan la yesca, que el material se inflame y consiga transmitir calor al combustible. Posiblemente se usó como recurso cuando no había lumbre, pues el mantenimiento de esta es el sistema más cómodo y rápido.

3.3.2. EL TRATAMIENTO DE LA MUESTRA: ELABORACIÓN DE LAS MEZCLAS Y PROCESO DE CURTIDO

La receta elegida para llevar a cabo la reproducción experimental se encuentra recogida, como se indicó anteriormente, en el *Libro de los Oficios* del Real Monasterio de Guadalupe.²⁶¹ Una vez se ha conseguido una piel limpia y el fuego necesario, se llevó a cabo la composición de las dos mezclas usadas en la curtición. En primer lugar, y siguiendo la receta de Guadalupe, se mezclaron agua, sal común de origen marino y alumbre, en una vasija de cerámica. Las cantidades para este tipo de piel no aparecen reseñadas en el manual de Guadalupe, pero optamos por seguir las instrucciones dadas para el adobo del zorro, teniendo siempre presente su mayor tamaño. Es por ello que tomamos solo la mitad de los materiales, una onza de alumbre, que equivale a 28,7 g, y dos huevos.²⁶² Tampoco se indican en la receta las cantidades de sal, de forma que por

yacimientos de la Sierra de Atapuerca. Arqueología experimental. 4 La producción de fuego. El misterioso y evocador fuego: <<http://www.diariodeatapuerca.net/Fuego.pdf>>.

²⁶⁰ Prada Pérez de Azpeitia, Fernando Ignacio de: “El fuego: química y espectáculo”, *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, n.º 2, 2006, p. 55.

²⁶¹ *Libro de los Oficios*, pp. 395-396.

²⁶² *Ibidem* p. 396. En esta regla se indica que para el curtido del zorro se utilicen dos onzas de alumbre y cuatro huevos (la onza castellana equivale a 28,7 g).

analogía nos basamos en una receta del Manuscrito de Bolonia donde se indica que, para adobar doce pieles con pelo, se usan 12 libras de alumbre y cuatro de sal.²⁶³

En nuestro caso la unidad usada es la onza y no la libra. Por tanto, tomando como modelo este sistema desarrollamos una serie de cálculos encaminados a la adecuación de las cantidades expuestas en el texto a las equivalencias actuales. En primer lugar, redujimos, a partir de una regla de tres simple, la cantidad de sal que se necesita para una libra de alumbre, teniendo que la proporción es de 12 libras de alumbre por 4 de sal, para una sola libra se necesitarán 0,333 de sal. Al ser periódico decidimos redondear al alza para obtener una cantidad entera fácil de pesar en la balanza, optando por utilizar 0,34 libras. El segundo paso es obtener las cantidades exactas pero en el actual sistema ponderal de base decimal. La onza de alumbre equivale a 28,7 g, como la libra está compuesta por 16 onzas, 0,34 libras equivaldrían a 5,44 onzas, y si una onza equivale a 28,7 g, 5,44 onzas son 156,128 g que redondeamos al alza utilizando 157 g. Considerando estas cantidades, la sal se convierte en el principal elemento curtiente, lo que contrasta con la indicación incluida en la misma receta de utilizar simplemente un poco de sal. Al ser una receta basada en el uso de alumbre y huevos, el cloruro sódico solo debe servir de apoyo a la solución química, por ello la receta proporcionada por el manuscrito de Bolonia resulta demasiado cargada, convirtiendo a la alúmina en un elemento secundario, motivo por el que descartamos esta solución.

Es por ello que se decidió optar por la adición de 27,3 g de sal y realizar una solución en que la cantidad de alumbre sobrepasara, aunque poco, la proporción del líquido curtiente ¿Por qué se usó esta cantidad? En algunas recetas se indica que se eche a las mezclas la cantidad de sal que coja en la mano, en el caso de la receta usada por nosotros se decidió coger un pequeño puñado de esta materia y pesarla en la balanza. Se realizó esta acción varias veces variando uno a dos gramos al medir en el peso, optando por la cantidad antes dicha por repetirse tres veces no consecutivas.

Al igual que ocurre con la proporción de cloruro sódico, no se indica qué porción de disolvente hay que añadir en la vasija para realizar la disolución. En el caso de nuestra reproducción se optó por la solución más económica, se tomó agua no tratada químicamente pero potable, donde la concentración de cal no era muy alta aunque se

²⁶³ Córdoba de la Llave, Ricardo., “Cuatro textos de literatura técnica... pp. 190-191.

hallaba presente. Se añadió a la vasija de cerámica 1200 ml de agua, suficiente para que no se convirtiera en una solución muy concentrada, al perder por evaporación el agua, o muy líquida donde los componentes se disgregarán. La cantidad de harina que se debe añadir antes de aplicar esta solución tampoco es mencionada. Como en el *Manuscrito de Bolonia* se indica que la mezcla quede como una pasta para freír,²⁶⁴ esta cantidad parece mucho más acorde que los datos obtenidos para la sal, pues en gastronomía el uso de la harina para freír no suele ser muy elevado, sino estar situado en torno a 100-200 g. En el caso de nuestro experimento optamos por emplear solo 100 g de harina refinada sin salvado, para obtener una mezcla más líquida que pastosa, para poder frotarla mejor sobre la piel llegado el momento.

Una vez incorporados alumbre y sal para introducir ambos elementos ya juntos en el disolvente, y habiendo puesto previamente a calentar agua en una vasija, se introdujeron ambos elementos en el agua para proceder a su disolución y obtener la segunda solución curtiembre. Durante el tiempo que debe estar en fuego se debe estar continuamente removiendo para que las dos sustancias se disuelvan bien sin que se depositen en el fondo. También debe controlarse que la temperatura mantenga un nivel constante, avivando el fuego para que no se pierda el calor necesario para fundir las sustancias e impidiendo que se produzca un aumento del hervido de la disolución. Una vez que se ha mezclado se mantiene en el fuego como se ha indicado anteriormente, manteniéndola tibia. Durante el tiempo que se está realizando la solución de alumbre, se efectúa la primera mezcla de huevo y aceite.

El ingrediente principal se consiguió en la misma granja donde se obtuvo el animal, dos huevos de gallina, denominada actualmente como campera, alimentada a base de trigo y de todo aquello que pueden conseguir en un corral sembrado de hierba en régimen de semi-libertad. La elección de este tipo de huevo se debe a que puede ser el más parecido al existente en la Edad Media. El régimen de alimentación y el estado en que se encuentra el animal es importante para que los componentes sean los más cercanos a los existentes en ese tiempo. Cada huevo pesaba 20 g. Se procedió a separar las yemas de la clara usando el mismo cascarón, se vertieron en un pequeño recipiente de cerámica vidriada como se observa en la figura 2 y añadieron 20 ml de aceite de oliva virgen y 5 ml de agua. Estas cantidades han sido consideradas a partir de un dato

²⁶⁴ Córdoba de la Llave, Ricardo., “Cuatro textos de literatura técnica...”, p. 191.

contenido en una receta parecida, en este caso europea.²⁶⁵ De nuevo es el Manuscrito de Bolonia el que nos ofrece alguna pista al decir que en la mezcla se eche un vaso más que menos de aceite. Normalmente un vaso suele tener 125 ml de capacidad. La fórmula aritmética de la regla de tres simple directa puede permitirnos obtener las proporciones más adecuadas. Si el Manuscrito de Bolonia indica que para 16 huevos se necesitan 125 ml de aceite, para 2 solo se necesitan 15,625 ml. En el caso de la receta europea se usan los huevos completos, en Guadalupe solo las yemas, por lo que se decidió echar 20 ml para compensar la pérdida. Aunque no se habla de la cantidad de agua a utilizar, se advierte que sea poca, por lo que solo se emplearon 5 ml de agua, en este caso se optó por la regla dada muchas veces en las recetas denominada “a ojo de oficial”.



Figura 3.2 Aplicación de la primera disolución (propiedad del autor)

²⁶⁵ Córdoba de la Llave, Ricardo., “Cuatro textos de literatura técnica... p. 191.

A continuación, se mezcló el compuesto con un palo de madera hasta conseguir una solución de color anaranjado muy fuerte, bastante líquida. Estas características pueden observarse en la Figura 3.2, donde la escudilla contiene esta solución, junto a la aplicación de la misma con la brocha. En este mismo recipiente se introdujo una brocha y se aplicó una primera vez la mezcla sobre la piel, frotando posteriormente con las yemas de los dedos en movimientos circulares. Se va añadiendo una segunda vez, pero ahora con las palmas de la mano se frota continuamente con fuerza por todas partes. Entre añadido y añadido, hay que esperar un poco, en torno a cinco minutos, antes de volver a verter una nueva porción de mezcla.

Con la solución descrita se realizaron seis frotaciones de la piel. Una vez transcurrido un tiempo prudente, en torno a 10 minutos, se retiró del fuego la solución curtiente de alumbre y sal. Mezclada la harina con el agua, usando un palo de madera, se procedió a realizar el mismo tratamiento, usando las palmas y movimientos circulares presionando fuertemente con las manos, a la vez que se añadía esta solución acuosa. De igual forma se procedió a dejar transcurrir cinco minutos para que la mezcla fuese absorbida. El número de pausas fueron siete, pero a diferencia de la aplicación del anterior adobo, la de este se realizaba a la vez que se hacían los movimientos y no tras un periodo de descanso. En ambos casos los movimientos parten siempre de la parte central del cuero hacia la parte exterior.

Tras esperar a que se absorbiera el líquido curtiente se procedió a envolver la piel en ropas y a colocarla en un lugar fresco y resguardado. Al cabo de tres días, se sacó de las ropas y se colgó a la sombra hasta que la piel perdió toda la humedad como se pudo comprobar en las Figura 3.3 y Figura 3.4. Una vez se retiró del lugar donde estuvo *enxugando*, se pudo comprobar que la piel se encontraba flexible y maleable, y que la epidermis se hallaba muy bien adherida a la dermis como queda demostrado en la Figura 3.4, por lo que el proceso se completó satisfactoriamente. Aunque la parte de la carne no presentaba la blancura que, según las fuentes, tendría que poseer para siempre, pues pasados unos días su coloración era bastante amarillenta; quizás la oxidación de las grasas vuelva amarillenta la parte por donde se aplicó el adobo. Aunque no se describe ningún proceso posterior al adobado, se ha de tener presente que posiblemente se llevara a cabo un reblandecimiento de la piel por medio de instrumentos especializados en este

tratamiento, como podrían ser la estira o la rehorta,²⁶⁶ o bien mediante el sistema de darle coces en el interior de un saco o pisarla continuamente para separar las fibras de las pieles. En el caso que nos ocupa, al no disponer de los citados instrumentos, se pasó el cuchillo usado para el descarnado con filo romo y posteriormente se introdujo en un saco y se procedió a pisar concienzudamente como se indica en la receta. La piel adquirió una consistencia más suelta o manejable.



Figura 3.3 Proceso de enjugado de la piel curtida (propiedad del autor)



Figura 3.4 Proceso de enjugado de la piel curtida (propiedad del autor)

3.4. CONCLUSIONES

El desarrollo del proceso descrito en la receta experimentada nos ha acercado a los conocimientos técnicos y científicos de la Edad Media, más allá de la investigación documental, mediante el uso de una metodología distinta de la habitualmente empleada en los estudios medievales. Como consecuencia del uso de este sistema de trabajo, cuyo punto esencial es la reproducción de las actividades industriales, hemos alcanzado varias conclusiones que podemos plantear, al menos a nivel de hipótesis.

²⁶⁶ Fuente Andrés, Francisco de la e Ylla-Català y Genís, Antoni., “Pellejería...”, p. 293.

La primera es que el análisis de la receta, previo a la experimentación, ha permitido el acercamiento a un sector industrial de suma importancia y muy presente en el marco urbano, el pellejero, integrado por artesanos dedicados al curtido y a la confección de pieles dedicadas a prendas de abrigo.

Hemos podido comprobar el avance, en época medieval, de la literatura técnica dedicada a la química industrial, representada principalmente en la compilación de fórmulas para la curtición. Los datos contenidos en la receta reproducida del *Libro de los Oficios* presentan las características que se despliegan a partir del siglo XII en Europa con respecto a la aparición de manuales especializados de los diferentes saberes. El contenido de la obra donde se contiene esta receta nos habla de la transmisión de un saber, posiblemente antiguo, adquirido de forma empírica y divulgado principalmente de forma oral, que los cambios producidos durante la Baja Edad Media respecto a las nuevas demandas culturales y formativas, hizo posible fijar por escrito.²⁶⁷ Para realizar de forma apropiada las actividades de cada sector fue necesario dominar la lectura y la escritura, así como la aritmética, cuyo empleo permitió afinar las cantidades consiguiendo que el producto resultante fuera de mejor calidad y tuviera mayor durabilidad. Aunque desconociera cómo interactúan las fórmulas químicas, quien escribió la receta sabía interpretar que la escasez o el exceso de ingredientes alteraban de forma considerable el resultado final.

La segunda, hace referencia a aquellos aspectos oscuros y desconocidos que han podido ser interpretados, aunque sean al nivel de meras hipótesis. Procedimientos tales como los trabajos de ribera, movimientos del curtidor, herramientas o cantidades de materias, se han intentado encontrar tanto en las recetas del oficio contenidas en el *Libro de los Oficios*, como en los trabajos técnicos actuales o saberes coetáneos. Esto permite recomponer el proceso casi en un 80%, pues por mucho que se quiera faltan datos perdidos, que aunque interpretados y razonados en estas páginas, no sabemos si son o no certeros. El experimento ha seguido una metodología rigurosa, empleada con frecuencia en investigaciones sobre la época prehistórica, pero que no es desconocida para el medievo español. La investigación ha permitido conocer y redescubrir aspectos sobre el uso del fuego, herramienta primordial en numerosos procesos técnicos de la

²⁶⁷ Córdoba de la Llave, Ricardo y Caunedo del Potro, Betsabé., “Oficios urbanos y desarrollo de la ciencia y de la técnica en la Baja Edad Media: La Corona de Castilla”, *Norba. Revista de historia*, 17, 2004, pp. 41-45; Cifuentes I Comamala, Luís y Córdoba de la Llave, Ricardo., *Tintorería y medicina en la Valencia del siglo XV*, pp. 9-39.

industria medieval. Es por ello que la utilización de este elemento debió generar conocimientos que no se han transmitido hasta nuestros días. Quizás en los tratados metalúrgicos o en los dedicados a la pólvora encontraríamos datos al respecto, pero actualmente son las ordenanzas municipales las que más luz están aportando a su conocimiento. Los datos que existen en los libros de recetas inciden principalmente sobre la fuerza que debe tener para cada proceso, es decir, si es un fuego fuerte o manso para el desarrollo de los trabajos. Es por ello que el taller se convierte en un lugar donde se alecciona al aprendiz convirtiéndolo, quizás, en el encargado de estas labores.²⁶⁸ En cualquier oficio siempre hay que comenzar desde abajo, eso es una norma que se ha mantenido desde antiguo y ha llegado hasta la actualidad. La manera de que alguien aprenda bien una actividad es mediante el dominio de cada recodo, en este caso del calor necesario para que la solución curtiente actúe con eficacia. El continuo cuidado y vigilancia de este elemento sería el inicio de su adiestramiento. Tras esto, comenzaría con los demás trabajos (ribera y curtido). La necesidad de un fuego acorde con las necesidades de la receta hace necesario una persona continuamente pendiente de él, para que no se apague ni se avive demasiado.

Pero quizás lo más importante, lo que da valor a este ensayo, es comprobar que los datos contenidos en manuales técnicos medievales son veraces. El planteamiento que se formuló en el inicio de este trabajo fue responder a una de las cuestiones que se han planteado numerosos investigadores de la ciencia y la técnica, la de si los textos conservados tuvieron o no utilidad práctica en el desarrollo de los oficios artesanales, en la vida diaria. Cyril Smith planteaba, en la introducción a su estudio sobre el *Mappae Clavicula*, que estos escritos solían consistir en meras compilaciones de conocimientos científicos antiguos poco aplicados en la práctica laboral de la Edad Media, y que la *Fachliteratur* siguió siendo, a lo largo de toda la época medieval, una recopilación de recetas de escaso valor práctico. Esta afirmación puede ser válida para algunos recetarios de carácter misceláneos, que se copiaron desde el período altomedieval hasta el XVIII, pero no para todos los manuales entonces redactados. Muchos de los tratados de oficios conservados solo buscan poner por escrito el saber de un arte para que sirva de elemento didáctico, tanto al aprendiz como al maestro.²⁶⁹

²⁶⁸ Goudsblom, J., *Fuego y civilización*, Chile, Editorial Andrés Bello, 1995, p. 207.

²⁶⁹ Cifuentes I Comamala, Luís y Córdoba de la Llave, Ricardo., *Tintorería y Medicina...*, pp. 9-39.

El trabajo realizado para la realización del experimento ha seguido al pie de la letra los datos contenidos en la receta utilizada, y suplido algunas de sus carencias acudiendo al contenido de otros manuales coetáneos y a la experimentación. Los datos obtenidos y el proceso llevado a cabo han permitido comprobar que su eficacia está más que probada y que la información contenida en sus páginas tiene un contenido práctico auténtico.²⁷⁰ Es decir, se trata de un conocimiento certero utilizado por los artesanos, en este caso frailes jerónimos, para la composición de las pieles destinadas a las prendas de abrigo. Se trata de la descripción de un saber productivo, que ha permitido recomponer aspectos perdidos no solo del oficio, sino que nos permite acercarnos a los métodos de enseñanza y ponernos en la piel del iniciado en estas labores. Sin apenas conocimientos previos sobre las labores que se deben acometer, con solo las indicadas en el *Libro de los Oficios* se puede desarrollar un proceso de curtición con éxito.

Pero no solo nos permite conocer la veracidad del conocimiento plasmado en estos manuales, sino que usando esta metodología de trabajo podemos acercarnos al avance de la incipiente química industrial de época medieval. El maestro pellejero es, además de un industrial, un químico que conoce ya sea por lectura de manuales o por experimentación empírica, las reacciones que se producen en las materias que trabaja y que permiten componer los bienes que produce. El ejemplo de ese conocimiento químico se expresa, en este caso, cuando la receta recomienda el uso del vinagre o del vino, o lo perjudicial que puede ser usar el tinto, pues afectaría coloreando la piel.

Consideramos, por tanto, que nos encontramos ante una metodología de trabajo rigurosa, que puede ayudar a recuperar saberes olvidados y ofrecer datos desconocidos para el conocimiento de la industria medieval. La Arqueología Experimental ya demostró su valía, para la reconstrucción de procesos agrarios, en los estudios de la profesora Inmaculada Ollich, y esa posibilidad se debe abrir también a los datos recogidos por los manuales que permiten la reproducción de procesos industriales. La necesidad de estos estudios nos hace avanzar en el conocimiento histórico, y nos permite reivindicar la necesaria y demandada interdisciplinariedad de las ciencias. El trabajo conjunto de las ciencias humanas y las experimentales permite avanzar en aspectos que se nos escapan a los historiadores, que por nuestra formación desconocemos, y por tanto divisar un panorama de mayor amplitud, descubrir

²⁷⁰ Después de un año no presenta signos de putrefacción, ni hongos y la epidermis sigue unida a la dermis.

parámetros que de otra manera pasaríamos por alto. Y permite, en suma, entender mejor el avance científico de la época, desterrar viejos tópicos y hacer más comprensible a la sociedad ese período incomprensiblemente tachado de ignorancia y oscuridad que fue la Edad Media.

3.5 BIBLIOGRAFÍA.

Albizu, Juan., “El barrio de Las Pellejerías”, *Príncipe de Viana*, 21, 1945, pp. 647-686.

Alonso Alcalde, Rodrigo, Cuartero Monteagudo, Felipe y Terradillos Bernal, Marcos., “Crónica II Jornadas de Arqueología Experimental *La experiencia como forma de conocimiento del pasado*. Universidad de Burgos. Abril 2005”, *Revista Atlántica-Mediterránea de Prehistoria y Arqueología Social*, 7, 2004-2005, pp. 251-256.

Baena Preysler, Javier., “Arqueología Experimental algo más que un juego”, *Boletín de Arqueología Experimental*, 1, 1997, pp. 2-5.

Caballero Escribano, Cristóbal., *Historia de los curtidos de las pieles*, Alicante, 2013.

Cabrera Muñoz, Emilio., “El bosque, el monte y su aprovechamiento en la España del sur durante la Baja Edad Media”, en Pérez-Embú, J.: (ed.), *La Andalucía medieval: Actas I Jornadas de Historia Rural y Medio Ambiente*, Huelva, 2002, pp. 249-272.

Castaño Quinteri, M., *El conejo doméstico: Manual de asistencia técnica N° 14*, Bogotá (Colombia), Instituto Colombiano Agropecuario, 1974.

Cifuentes I Comamala, Lluís y Córdoba de la Llave, Ricardo., *Tintorería y medicina en la Valencia del siglo XV. El manual de Joanot Valero*, Barcelona, 2011.

Collantes de Terán Sánchez, Antonio., “La formación de los gremios sevillanos. A propósito de unos documentos sobre los tejedores”, *En la España Medieval*, 1, 1980, pp. 89-104.

Córdoba de la Llave, Ricardo y Caunedo del Potro, Betsabé., “Oficios urbanos y desarrollo de la ciencia y de la técnica en la Baja Edad Media: La corona de Castilla”, *Norba. Revista de Historia*, 17, 2004, pp. 41-68.

Córdoba de la Llave, Ricardo., “Cuatro textos de literatura técnica medieval sobre el trabajo del cuero”, *Meridies: Revista de Historia Medieval*, 7, 2002, pp. 171-204.

Córdoba de la Llave, Ricardo., “Las técnicas preindustriales,” en L. García Ballester (ed.), *Historia de la Ciencia y de la Técnica en la Corona de Castilla*, Valladolid, 2002, vol. 2, pp. 297-303.

Córdoba de la Llave, Ricardo., “Técnicas de curtido y zurrado del cuero en Aragón y Castilla a fines de la Edad Media. Estudio comparativo”, en R. Narbona (ed.), *El món urbà a la Corona d'Aragó del 1137 als decrets de Nova planta*, XVII Congreso de Historia de la Corona de Aragón, Barcelona, Universitat de Barcelona, 2003, vol. 2, pp. 134-145.

Córdoba de la Llave, Ricardo., *La industria medieval de Córdoba*, 1990.

Córdoba de la Llave, Ricardo, Franco Silva, Alfonso y Navarro Espinach, Germán., “L'alun de la Péninsule Ibérique durant la période médiévale (royaumes de Castille et d'Aragon)”, en *L'alun de Méditerranée*, Philippe Borgard, Jean-Pierre Brun et Maurice Picon (dir.), Publications du Centre Jean Bérard, Nápoles, 2005, pp. 125-138.

Delummeau, Jean., *L'alun de Rome (XV^e-XIX^e, siècle)*, *Revue économique*, volume 15, n°2, París, 1964.

Diago Hernando, Máximo., “La ciudad de Soria como centro manufacturero durante el periodo bajomedieval”, *Espacio, Tiempo y Forma Serie III, H.^a Medieval*, 22, 2009, pp. 65-89.

Diarios de los yacimientos de la Sierra de Atapuerca. Arqueología experimental. 4 La producción de fuego. El misterioso y evocador fuego.
<http://www.diariodeatapuerca.net/fuego.pdf>

Eiroa, Jorge Juan., *Historia de la Ciencia y de la Técnica. La prehistoria, Paleolítico y Neolítico*, Madrid, 1994, vol. 1.

Falcón Pérez, María Isabel., “La manufactura del cuero en las principales ciudades de la Corona de Aragón (siglos XIII-XV)”, *En la España Medieval*, 24, 2001, pp. 9-46.

Franco Silva, Alfonso., “El alumbre murciano”, *Actas de las I Jornadas sobre minería y tecnología en la Edad Media peninsular*, León, 1996, pp. 101-122.

Franco Silva, Alfonso., “El alumbre murciano”, *Miscelánea medieval murciana*, 6, 1980, pp. 237-272.

Franco Silva, Alfonso., *El alumbre del Reino de Murcia: una historia de ambición intrigas, riqueza y poder*, Murcia, 1996.

Fuente Andrés, Francisco de la e Ylla-Català y Genís, Antoní., “Pellejería: el oficio de la pellejería”, en Cabanes, María Luisa (ed.), *Libro de los Oficios del monasterio de Nuestra Señora de Guadalupe*, Ed. Badajoz, 2007, vol. 2, pp. 290-301.

García Vargas, Enrique, Bernal Casasola, Darío, Palacios Macías, Víctor M. *et alii.*, “*Confectio gari pompeiani*. Procedimiento experimental para la elaboración de salsas de pescado romanas”, *SPAL. Revista de Prehistoria y Arqueología*, N.º 23, 2014, pp. 65-82.

González Arce, José Damián., “De la corporación al gremio. La cofradía de sastres, jubeteros y tundidores burgaleses en 1485”, *Studia historica. Historia medieval*, 25, 2007, pp. 191-217.

González Arce, José Damián., “El artesanado del Reino de Murcia en tiempos de la conquista (siglo XIII)”, *Murgetana*, 96, 1997, pp. 5-27.

González Jiménez, Manuel et allí., *El Libro Primero de Ordenanzas del Concejo de Córdoba. Edición y estudio crítico*, Córdoba, 2016

Goudsblom, J., *Fuego y civilización*, Chile, 1995.

Gual Camarena, Miguel., *El vocabulario del comercio medieval*, Barcelona, 1976.

Igual Luis, David., “La producción y el comercio del alumbre en los reinos hispánicos del siglo XV”, *Mélanges de l’Ecole française de Rome, Moye Âge*, 126-1, 2014, <http://mefrm.revues.org/1681>

Le charbon de terre au Moyen Age, Verna Catherin (eds.), Turnhout, Brepols, 2011.

Leguay, Jean-Pierre., *Le feu au Moyen Âge*, Rennes, 2008.

Libro de los Oficios del Monasterio de Nuestra Señora de Guadalupe, Volumen I, dirigido y coordinado por Cabanes Catalá, María Luisa Ed. Badajoz, 2007.

Libro de los Oficios del Monasterio de Nuestra Señora de Guadalupe, Volumen II, dirigido y coordinado por Hidalgo Brinquis, Carmen Ed. Badajoz, 2007.

López Ontiveros, Antonio; Valle Buenestado, Bartolomé y García Verdugo, Francisco R., “Caza y paisaje geográfico en las tierras béticas según el libro de la Montería”, en Cabrera Muñoz, Emilio (ed.), *Andalucía entre oriente y occidente, (1236-1492). V Coloquio Internacional de Historia Medieval de Andalucía*, Córdoba, 1988, pp. 281-308.

López Rider, Javier., “La producción de carbón en el reino de Córdoba a fines de la Edad Media: un ejemplo de aprovechamiento del monte mediterráneo”, *Anuario de Estudios Medievales*, Vol. 46, Nº 2, 2016, pp. 819-858.

Manzi Liliana, M. Y Spikins, P. A.: “El fuego en las altas latitudes: Los Selk’nam de Tierra del Fuego como referente etnográfico para el Mesolítico europeo”, *Complutum*, 19, 2008, pp. 79-96.

Mappae Clavícula. A little Key to the World of Medieval of Thecniques, (Edit. Smith, Cyril. S. y Hawthorne, J. G.), Filadelfia, 1974.

Martín Gutiérrez, Emilio., “En los Bosques andaluces. Los carboneros a finales de la Edad Media”, *Mundos medievales: espacios, sociedades y poder: homenaje al profesor José Ángel García de Cortázar*, Santander, 2012, vol. 2, pp. 1561- 1572.

Martínez Martínez, María “Oficios, artesanía y usos de la piel en la indumentaria (Murcia, Ss. XIII-XV)”, *Historia. Instituciones. Documentos*, 29, 2002, pp. 237-274.

Martínez Martínez, María., *La industria del vestido en Murcia*, Murcia, 1988.

Martínez Ruiz, Enrique., *Manual de quemas controladas: El manejo del fuego en la prevención de incendios forestales*, Madrid, 2001.

Mendo Carmona, Concepción., “La industria del cuero en la villa y tierra de Madrid a finales de la Edad Media”, *Espacio, Tiempo y Forma. Serie III, H.ª Medieval*, 3, 1990, pp. 181-211.

Merrifield, Mary P., *Medieval and Renaissance Treatises on the arts of Painting, Original Texts with English Translations*, Two volumes bound as one, Dover Publications, Inc., Mineola, Nueva York, 1967.

Mil años de trabajo del cuero: actas del II Simposium de Historia de las Técnicas, coord. por Córdoba de la Llave, Ricardo., Córdoba, 2003.

Morgado Rodríguez, Antonio y Baena Preysler, Javier., “Experimentación, Arqueología experimental y experiencia del pasado en la Arqueología actual”, en Morgado Rodríguez, Antonio; Baena Preysler, Javier y García González, David., (eds.), *La investigación experimental aplicada a la arqueología*, Granada, 2011, pp. 21-28.

Morollón Hernández, Pilar., “Las ordenanzas municipales antiguas de 1400 de la ciudad de Toledo” *Espacio, Tiempo y Forma. Serie III, Hª Medieval*, 18, 2005, pp. 265-440.

Navarro Espinach, Germán., “El desarrollo de la Industria en Aragón en la Baja Edad Media”, *Aragón en la Edad Media*, 17, 2003, pp. 179-212.

Navarro Espinach, Germán., “La industria del cuero en el Reino de Valencia y en el concejo de Teruel (siglos XIII-XIV)”, en Córdoba de la Llave, Ricardo., (ed.) *Mil años de trabajo del cuero: actas del II Simposium de Historia de las Técnicas*, Córdoba, 2003, pp. 201-230.

Navarro Espinach, Germán., “Las cofradías medievales en España”, *Historia 396*, 1, 2014, pp. 107-133.

Ollich I Castanyer, Inmaculada; Reynolds, Peter J y Rocafiguera I Espona, Montserrat de., “Agricultura medieval i arqueologia experimental: el projecte de l'Esquerda”, *IV Congrès d'Arqueologia Medieval Espanyola*, Alacant, 1993, pp. 701-709.

Ollich I Castanyer, Inmaculada; Reynolds, Peter J y Rocafiguera I Espona, Montserrat de., “El poblament ibèric i medieval de l'Esquerda (Les Masies de Roda, Osona). De l'excavació a l'experimentació arqueològica”, *Tribuna d'Arqueologia 1999-2000*, Barcelona, 2003, pp. 115-133.

Ollich I Castanyer, I., “Research and Teaching in Experimental Mediaeval Archaeology. L'Esquerda, a project about agriculture, tools and construction in

Mediaeval Ages”, en Valor, M. and Carmona A.: (ed.) *IV European Symposium for Teachers of Medieval Archaeology*, Sevilla, 2001, pp. 23-29.

Ollich I Castanyer, Inmaculada et alii., *Experimentació arqueològica sobre conreus medievals a l'Esquerda. 1991-1994*. Monografies d'arqueologia medieval i post-medieval de l'universitat de Barcelona, núm. 3, Barcelona, 1998.

Ollich I Castanyer, Inmaculada; Reynolds, Peter J y Rocafiguera I Espona, Montserrat de., “L' Earthwork de l'Esquerda. Un experiment en processos de formació”, *IV Congreso de Arqueología Espacial (Procesos Postdeposicionales)*, Teruel, 1993, pp. 341-352.

Ollich I Castanyer, Inmaculada; Reynolds, Peter J; Ocaña I Subirana, Maria y Rocafiguera I Espona, Montserrat de., “Experimentació arqueològica sobre sistemes de conreus medievals. Primers resultats del projecte de l'Esquerda”, en Barceló, M.: (ed.), *XIV Jornades d'Estudis històrics locals. La Mediterrània, àrea de convergència de sistemes alimentaris (s.V-XVIII)*, I.E.B, Palma de Mallorca, 1996, pp. 153-168.

Pomaro, Gabriela., *I ricettari del fondo Palatino della Biblioteca Nazionale Centrale di Firenze*, Milán, 1991.

Prada Pérez de Azpeitia, Fernando Ignacio de., “El fuego: química y espectáculo”, *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, Nº 2, 2006, pp. 54-59.

Ramírez Vaquero, Eloísa., “La vida ciudadana de Estella (s. XIII-XVI)”, *Príncipe de Viana*, 190, 1990, pp. 377-388.

Roca, Toni., “El curtido casero de la piel de conejo”, *Boletín de Cunicultura*, 87, septiembre-octubre, 1996, pp. 32-38.

Rodríguez Molina, José., “Tenerías de Andalucía a finales de la Edad Media”, en Córdoba de la Llave, Ricardo., (ed.), *Mil años de trabajo del cuero: actas del II Symposium de Historia de las Técnicas*, Córdoba, 2003, pp. 9-65.

FAO, *Técnicas de curtición rural*, 1961.

The hunting book of Gaston Phébus. Preface by Longevialle, C. DE.: Introduction and captions by d'Anthenaise, Claude, Madrid, 2002.

Theophili qui et Rugerus. Presbiteri et monachi, De diversis artibus seu diversarum artium Schemata, Opera et studio Hendrie, R; Murray, J.: Londres, 1847.

Torres Fontes, José., “La repoblación murciana en el siglo XIII”, *Murgetana*, 20, 1963, pp. 5-21.

Villanueva Zubizarreta, Olatz, *et alii*, *El trabajo del cuero en la Castilla medieval: las curtidurías de Zamora*, Valladolid, 2011.

**CAPÍTULO 4. Experimental
Archaeology: Spanish recipes on
woodworking (16th century)**

Este capítulo fue aceptado para su publicación en la futura publicación Technical Knowledge in Europe: From Written Texts to archaeological evidences (13th- 16th centuries). Díaz Hidalgo, Rafael Javier., “Experimental archaeology: spanish recipes on woodworking (16th century)” Technical Knowledge in Europe: From Written Texts to archaeological evidences (13th- 16th centuries).

Traducción al castellano Apendice 1, A.1

Experimental archaeology: spanish recipes on woodworking (16th century)²⁷¹

Rafael Javier Díaz Hidalgo.

Universidad de Córdoba.

Woodworking has been a feature of human life since prehistory, and it constitutes a field of frequent technological innovation. In the Late Middle Ages and the Early Modern Age, woodworking played a crucial role in many industrial and everyday activities.²⁷² Technical and technological knowledge related to woodworking was transmitted in many different ways, from oral learning and apprenticeship to textual sources, such as technical manuals. Why was wood so widely used during the period under examination? Was it because of its tolerance to humidity or because of its resistance to mechanical tension? When pressure is applied perpendicularly to the wood fibres, its resistance is comparable to that of the hardest types of stone, but when traction is applied longitudinally, the resistance of wood is ten times that of the hardest rock. Owing to these characteristics, wood is a suitable material for the construction of mechanical devices, and is also easy to work.²⁷³

In addition to this, before the deforestation caused by the Industrial Revolution occurred, wood was an abundant, cheap, convenient and easy-to-access material. Woodworking or carpentry has generally been viewed as an eminently urban activity, which is linked to forestry and the exploitation of forest resources. It is important to recognise that the forest was not only a source of wood, but also of vegetal resins and oils that were used for the preparation of varnishes, wax and other substances necessary

²⁷¹ The present work has been carried out within the framework of project HAR2015-67619-P, *Tecnología y conocimiento en la Península Ibérica (siglos XIII-XVI)*, funded by Subdirección General de Proyectos de Investigación, Ministerio de Economía y Competitividad. I would like to thank the Max Planck Society for the Advancement of Science for its support, through the Prince of Asturias Award Mobility Programme, in purchasing the materials used in the experiments reported in this paper. I would also like to thank the Gracias al Plan de Fortalecimiento de la Investigación, Universidad de Córdoba and my family, for lending me a space in which to carry out my experiments.

²⁷² Córdoba de la Llave, Ricardo., *La industria medieval en Córdoba*, Córdoba, 1990, p.270.

²⁷³ Córdoba de la Llave, Ricardo., “Las técnicas preindustriales” in *Historia de la ciencia y de la técnica en la corona de Castilla*. Luis García Ballester (Ed), Vol. 2, 2002. pp. 394.

for various woodworking activities.²⁷⁴ A high proportion of technical treatises related to woodworking deal with the supply of wood.²⁷⁵

Medieval carpentry has received little scholarly attention to date, especially from a technical point of view. In general, the study of technical trades in medieval Iberia is very uneven, and most studies have focused on those trades for which more evidence exists, namely tanning and weaving, which always played an important economic role.²⁷⁶ The small number of analyses that focus on woodworking in medieval Iberia tend to look at the matter from an art history perspective – for example, the descriptive analysis of *Mudejar* coffered ceilings²⁷⁷ – or, in general works, to pay special attention to wood supply and the role of joiners as foremen; some studies also examine the professional organisation of the trade, guilds and regulations from a legal perspective.²⁷⁸

²⁷⁴ Córdoba de la Llave, Ricardo., *La industria medieval...*p.270.

²⁷⁵ *Ibidem.* pp. 272-281. Izquierdo Aranda, M^a Teresa., *La fusteria a la València medieval. 1238-1520.* Valencia, 2014, pp. 239-281.

²⁷⁶ See, for example *Mil años de trabajo del cuero: actas del II Simposium de Historia de las Técnicas*, Córdoba, 6-8 May 1999. Ricardo Córdoba de la Llave (ed), 2003. Cifuenetes i Comamala, Lluís and Córdoba de la Llave, Ricardo., *Tintorería y medicina en la Valencia del siglo XV. El manual de Joanot Valero.* Madrid, 2011. Córdoba de la Llave, Ricardo. *La industria medieval...*, Córdoba de la Llave, Ricardo., “Cuatro textos de literatura técnica medieval sobre el trabajo del cuero” *Meridies: Revista de Historia Medieval*, Córdoba, 2002, pp. 171-204. Córdoba de la Llave, Ricardo., “Las técnicas preindustriales... pp. 297-303, Córdoba de la Llave, Ricardo., “Técnicas de curtido y zurrado del cuero en Aragón y Castilla a fines de la Edad Media. Estudio comparativo” in *El món urbà a la Corona d'Aragó del 1137 als decrets de Nova planta, XVII.* Congreso de Historia de la Corona de Aragón, Actas Volume I, Oficinas de Congresos, Universidad de Barcelona, 2003, pp. 309-322. Diago Hernando, Máximo., “La Ciudad de Soria como centro manufacturero durante el periodo bajomedieval” *Espacio, Tiempo y Forma Serie III, H.^a Medieval*, t. 22, 2009, pp. 65-89. González Arce, José Damián., “El artesanado del Reino de Murcia en tiempos de la conquista (siglo XIII)” *Murgetana*, N^o. 96, 1997, pp. 5-27. Martínez Martínez, María., “Oficios, artesanía y usos de la piel en la indumentaria: (Murcia, ss. XIII-XV)” *Historia. Instituciones. Documentos*, N^o 29, 2002, pp. 237-274. Martínez Martínez, María., *La industria del vestido en Murcia*, Murcia, 1988. Mendo Carmona, Concepción., “La industria del cuero en la Villa y tierra de Madrid a finales de la Edad Media” *Espacio, Tiempo y Forma. Serie III, H.^a Medieval*, t. 3, 1990, pp. 181-211. Navarro Espinach, Germán., “El desarrollo de la Industria en Aragón en la Baja Edad Media” *Aragón en la Edad Media*, n^o 17, 2003, pp. 179-212. González Arce, José Damián., *La industria de Chinchilla en el siglo XV.* Albacete, 1993, pp. 25-58 and 71-72. Villanueva Zubizarreta, Olatz., *El trabajo del cuero en la Castilla medieval: las curtidurías de Zamora.* Valladolid, 2011. Aparici Martí, Joaquín., “Materia prima para la manufactura. Su abastecimiento en Castelló a través de las actas del justicia (1416-1450)” *Millars*, XXXIV, 2011, pp. 23-40. Barrio Barrio, Juan Antonio., “Las reformas de la industria textil pañera en la ciudad de Orihuela en la primera mitad del siglo XV” *Miscelánea Medieval Murciana*, 2007, XXXI, pp. 39-68. Navarro Espinach, Germán., “La industria textil de Zaragoza antes de 1500” *Anuario de Estudios Medievales* 38/2, julio-diciembre de 2008, pp. 673-705. Iradiel Murugarren, Paulino., *Evolución de la industria textil castellana en los siglos XIII-XVI: Factores de desarrollo, organización y costes de la producción manufacturera en Cuenca.* Salamanca, 1974.

²⁷⁷ See for instance Silva Santa-Cruz, Noelia., “La taracea: una producción eboraria de lujo en la época de Juana de Castilla” in *Juana I en Tordesillas: su mundo, su entorno*, Miguel Ángel Zalama Rodríguez (ed.), Valladolid: Ayuntamiento de Tordesillas, 2010, pp. 383-394.

²⁷⁸ Córdoba de la Llave, Ricardo., *La industria medieval...*pp. 270-297. Córdoba de la Llave, Ricardo., “Las técnicas preindustriales... pp. 394-399. González Arce, José Damián., *La industria de...*pp. 81-83. Diago Hernando, Máximo., “La Ciudad de Soria...”, pp. 83-84.

To date, only two works have been published in which medieval carpentry is analysed from a technical perspective. One is a chapter in Ricardo Córdoba's *La industria medieval de Córdoba*. The chapter analyses the whole process, from the supply, origin and characteristics of the wood, to the different processes involved in its transformation from the moment the tree was felled. This is followed by a description of the tools and the division of labour within workshops, as well as the different techniques used by carpenters.²⁷⁹ The other work is a monograph, which is based on María Teresa Izquierdo Aranda's doctoral thesis, and it examines woodworking in the Kingdom of Valencia in the Middle Ages.²⁸⁰ The book studies the guild of *fusters* (the term used in Valencia to refer to carpenters and joiners), including the origins of the guild, as a support group, and its growth as an urban corporation with considerable powers to organise and control the trade. This study also examines the religiosity and domestic life of guild members, as well as their position in society, the location of their workshops, their tools and finally their techniques.²⁸¹

The historical study of medieval and Early Modern techniques is based on technical-scientific recipe books known as *Fachliteratur*. In the Late Middle Ages, these recipe books became a common medium for the transmission of technological and scientific knowledge. Their purpose was to instruct the reader on technical processes, and they have become a crucial source of scientific and technical knowledge in the Middle Ages. The recipes describe the steps that needed to be taken to manipulate different raw materials, as well as the ingredients that needed to be used, and in what quantities, in different fields: e.g. industrial, medical, agricultural and artistic.²⁸² In this context, while other economic sectors such as tanning,²⁸³ dyeing²⁸⁴ and minting,²⁸⁵ had

²⁷⁹ Córdoba de la Llave, Ricardo., *La industria medieval...* pp. 270-297.

²⁸⁰ Izquierdo Aranda, M^a Teresa., Tesis: *El Fuster, definició d'un ofici en la Valencia medieval*, Universitat de València, 2011. Izquierdo Aranda, M^a Teresa., *La fusteria...*

²⁸¹ Izquierdo Aranda, M^a Teresa., *La fusteria a la...* pp.181-281. Also, the author's unpublished PhD Thesis pp. 422-490.

²⁸² Cifuentes, Lluís and Córdoba, Ricardo., *Tintorería y Medicina en la Valencia del siglo XV, El manual de Joanot Valero*, Barcelona, 2011, pp. 9-39. The many medieval scientific-technical manuscripts include the famous *Theophili qui et Rugerus. Presbiteri et monachi, De diversis artibus seu diversarum artium Schedules*, Opera et studio Robert Hendrie, Johannes Murray, London, 1847; the famous *Mappae Clavicula. A little Key to the World of Medieval of Techniques*, (Edit. Cyril S. Smith and John G. Hawthorne), Philadelphia, 1974. Merrifield, Mary P., *Medieval and Renaissance Treatises on the arts of Painting, Original Texts with English Translations*, Two volumes bound as one, New York, 1967. Pomaro, Gabriella, *I ricettari del fondo Palatino della Biblioteca Nazionale Centrale di Firenze*, Giunta Regionale Toscana, Milan, 1991.

²⁸³ *Libro de los Oficios del Monasterio de Nuestra Señora de Guadalupe*, Volume I, dirigido y coordinado por María Luisa Cabanes Catalá, Ed. Badajoz, 2007. Fuente Andrés, Félix de la., "Zapatería:

their own technical manuals, no specific text dealing with woodworking techniques has been found to date. Such techniques as sawing, cutting, joining, gluing, varnishing and dyeing have left no trace in the written record, either because these techniques were only transmitted orally or because the relevant texts have not been preserved or found. There are, however, some isolated texts that describe woodworking techniques.

We know of several European recipes that deal with woodworking techniques, two of which may be found in Theophilus's 12th-century work *De diversis artibus seu diversarum artium Schedula*. One describes the production of varnish, and it is fruitful to examine this in relation to the recipe contained in Manuscript 9226, from the Biblioteca Nacional de España, which I have reproduced.²⁸⁶ The second recipe deals with the dyeing of doors in red, using cinnabar as colorant, linseed oil as solvent, and cinnabar dust as fixer.²⁸⁷ The Palatine Collection, in Florence, also holds works which describe two woodworking techniques: one explains how to dye wood in different colours (green, blue, red or yellow) using a solution of alum and 'five-point' grass for the preparation of the wood. The other recipe describes how to give wood the appearance of coral, using oils and resins, solvents and cinnabar.²⁸⁸

A note in the *Experimenta de Coloribus* explains, as do the recipes in the Palatine Collection in Florence, how to dye wood green, and not only wood, but also bone, knife handles, thread and linen.²⁸⁹ The green colour resulted from a mixture of vitriol and brass filings dissolved in vinegar, which acted as both solvent and mordant. Alum was probably used to increase the porosity of the wood. The Manuscript of Bologna instructs the reader how to dye crates black. Sulphur and oil must be applied

Oficio de la zapatería" pp. 218-238, in *Libro de los Oficios del Monasterio de Nuestra Señora de Guadalupe*, Volume II, Carmen Hidalgo Brinquis, (Ed). Badajoz, 2007.

²⁸⁴ Cifuentes I Comamala, Lluís and Córdoba de la Llave, Ricardo., *Tintorería y medicina...*

²⁸⁵ Córdoba de la Llave, Ricardo., *Ciencia y técnica monetarias en la España bajomedieval*. Madrid, 2009.

²⁸⁶ Theophilus. *On divers arts*. Translated by John G. Hawthorne & Cyril Stanley Smith. New York, 1979, pp. 28-29.

²⁸⁷ Libro II, Receta XX, "Del rojo para las puertas y el aceite de linaza" (*Theophili qui et Rugerus. Presbiteri et monachi, De diversis artibus seu diversarum artium Schedula*, Opera et studio R. Hendrie, Johannes Murray, London, 1847, p. 25.

²⁸⁸ Pal. 718 (sec. XIV), 'LXXXIII^a dar color a la madera por arriba', Pal. 866 (sec. XVI), 'Para hacer la madera u otra cosa que parezca coral', In Pomaro, Gabriella, *Ricettari del fondo Palatino della Biblioteca Nazionale Centrale di Firenze*, Giunta Regionale Toscana, Milan, 1991, pp. 155 and 156.

²⁸⁹ *Experimenta de Coloribus*, Receta 81, 'Si usted desea teñir los huesos, madera, tablones, mangos de cuchillo, hilo y telas de lino verdes', in Merrifield, M. P., *Medieval and Renaissance. Treatises on the arts of Painting, Original Texts with English Translations*, Two volumes bound as one, New York, 1967, p. 80.

and left to rest overnight, to give the mixture time to penetrate the wood, which is thereafter boiled; the material reacts and then turns black.²⁹⁰ Finally, the manual *Plictho dell'Arte dei Tintori de Gioaventura Rosseti*, dedicated to the dyeing of textiles, also makes some mention of the dyeing of hides, feathers and wood.²⁹¹

From the Iberian Peninsula come two miscellaneous texts which include technical references to woodworking, as well as other technical processes such as hide-tanning, metal-working, the use of cosmetics and the production of ink. The first of these texts is the *Libro de los oficios del monasterio de Guadalupe*, one of whose chapters describes the manufacture of wine casks.²⁹² The other is Manuscript 9226, held in the Biblioteca Nacional de España, which is described in the catalogue as *Papeles varios, escritos y recopilados por Juan Vázquez del Mármol*. As the title clearly states, the volume is a compilation of miscellaneous sources, including, in section III, the *Recetario sacado de D. Alejo Piamontes y de otros autores, y de otras muchas recetas que me han dado*.²⁹³ The manuscript contains several recipes for wood dyeing, and the formulae for two varnishes for furniture and musical instruments. We have taken two of these recipes, which deal with the dyeing and coating of finished wooden objects. The information contained in these recipes, which is not always explicit, has been complemented with other recipes, for the mixing of ink, writing oil and sumac water, as but some examples.

In the Middle Ages, furniture, wooden sculptures, door and window frames, and beams rarely preserved the wood's natural colour. Generally, wood was coated both to make it more durable and for aesthetic purposes. The coating was composed of dyes, oils and resins that gave the wood a more attractive colour while protecting it from humidity, dust and general wear. Each kind of wood and each sort of object needed a different kind of coating.

As previously noted, our evidence concerning woodworking techniques is scarce, and del Mármol's compilation is a welcome addition to the state of knowledge,

²⁹⁰ Manuscrito de Bolonia, Libro VIII, Receta 376, "Para teñir cajas de madera negras" in Merrifield, Mary P., *Medieval and Renaissance. Treatises on the arts of Painting, Original Texts with English Translations*, Two volumes bound as one, New York, 1967, p. 592.

²⁹¹ Edelstein S. M. and Borghetty H. C., *The Plictho of Gioaventura Rosseti*, Cambridge, Mass, London, 1969.

²⁹² *Libro de los oficios...* pp. 225-226 and 268-269.

²⁹³ Found and analysed by Teresa Criado Vega in her doctoral thesis: Criado Vega, M^a Teresa, *Tratados y recetarios de técnica industrial en la España medieval. La Corona de Castilla, siglos XV – XVI*, 2013.

especially with regard to the dyeing and coating of wood surfaces. Juan Vázquez del Mármol was born in Granada, probably during the first third of the 16th century. He was an ordained priest and was granted the position of chaplain in the Royal Chapel in Granada. A well-known intellectual, del Mármol was given official editorial responsibilities during the reigns of Philip II and Philip III. His work extended to numerous fields, such as palaeography, translation, book edition and literary criticism.²⁹⁴ In his position as book editor, Juan Vázquez del Mármol compiled different technical documents from a variety of sources; only one of these documents, an ink recipe written down by Father Palencia in 1594, has been dated with precision.²⁹⁵ The compilation, therefore, is from the period between two centuries, but also two epochs; it is at the turn of the Middle Ages and modernity. The two recipes selected for experimentation are ‘Varnish for wood’²⁹⁶ and ‘Dyeing pinewood and walnut tree wood the colour of ebony’.²⁹⁷

The first recipe is rather brief:

You will coat the wood with one layer of glue and saffron.
Afterwards, take some lavender oil, add a little writing oil,
and apply another coat to the wood.

This is probably the earliest Iberian recipe for varnish. If we compare it to that of Theophilus, dating to the second half of the 12th century, it seems there is little in common between the two.

Put some linseed oil into a small new pot and add some very finely ground resin, which is called fornix, and which looks like very clear frankincense except that when it is broken up it has a higher lustre. After putting it on the fire, cook it carefully without letting it boil, until a third of it has evaporated. Beware of flame, because the varnish is

²⁹⁴ Olmedilla Herrero, Carmen., “La ciencia paleográfica hispano-latina en el siglo XVI: edición y valoración de las *Abreviaturas* de Juan Vázquez del Mármol” *Cuadernos de filología clásica: Estudios latinos*, N° 4, 1993, p.192. González Rolan, Tomás and Saquero Suárez-Somonte, Pilar., “Sobre los avatares de la edición en el humanismo español: acercamiento a la actividad del granadino Juan Vázquez del Mármol como corrector general y crítico textual” *Cuadernos de filología clásica: Estudios latinos*, N° 3, 1992, p.28.

²⁹⁵ Biblioteca Nacional de España. Manuscrito. 9226. Fol.94. (hereafter BN. Mss.).

²⁹⁶ BNE. Mss. 9226. Fol.112.

²⁹⁷ BNE. Mss. 9226. Fol.94.

*extremely dangerous and, if it should catch fire, difficult to extinguish. Every painting that is coated with this gluten is made bright, beautiful, and completely lasting.*²⁹⁸

It is clear that these two recipes are referring to different processes. While Theophilus focuses on the paint, del Mármol is more concerned about the wood. Similarly, the components and steps prescribed are also different. This raises the following question: what was understood as varnish in the Middle Ages and the Early Modern Age? In general, a varnish is a transparent coating that is applied to surfaces in order to protect them from abrasion, the effects of time, sunlight, water, insects and use.²⁹⁹ Varnishes are artificial mixtures based on oils³⁰⁰ and resins,³⁰¹ which are subject to high temperatures and are applied to the wood to protect it. They were generally mixed and heated in pans made of copper, lead and manganese.³⁰²

Focusing on the recipe, the first step described involves giving the wood a coat of saffron and glue. *Crocus Sativus* or saffron is a bulbous plant with a long stem that finishes in a flower, commonly known as saffron rose. The flowers bloom in late summer and are cropped for their valuable yellow-orange stamens during the autumn. Saffron is an expensive commodity, owing to the small size of these stamens and the fragility of the plant.³⁰³ It has medicinal³⁰⁴ and industrial uses,³⁰⁵ and is consumed as food.

²⁹⁸ Theophilus. Op. cit. Cap. 21. pp. 28-29.

²⁹⁹ Mattrini, Mauro and Moles, Arcangelo., *La química en la restauración*. Guipúzcoa, 2001, p. 253. Bailey, Alton E., *Aceites y grasas industriales: obra indispensable a químicos e ingenieros interesados en la producción y fabricación de aceites y grasas*. Barcelona, Reverté, 1979, pp. 322 and 357.

³⁰⁰ Mixes of triglycerides (oleic, linoleic and linoleic acids) in the form of glycerine esters combined with unsaturated fatty acids. Saturated acids such as palmitic and stearic acid may also be present. The oxidation and polymerisation of these components, which occurs at temperatures over 100°C, is key for the formation of the varnish, owing to its ability to form transparent, protective films on the surfaces. Mattrini, Mauro and Moles, Arcangelo., *La química en la...*pp.128-133.

³⁰¹ Coniferous resins are particularly adept at forming an adhesive and impermeable film when correctly applied, and they have been a common ingredient in varnishes throughout history, as attested by numerous recipes. These resins are not soluble in water, and need to be combined with other solvents, such as linseed oil. Linseed oil belongs to the category of drying oils, and can be combined with resins without altering their physical-chemical characteristics. Mattrini, Mauro and Moles, Arcangelo., *La química en...*pp.201-202. Font Quer, Pio., *Plantas medicinales. El Dioscórides renovado*. Barcelona, 1961. 13th ed, 2013, pp. 77, 82-84.

³⁰² Bailey, Alton E., *Aceites y grasas...*p.336. Mattrini, Mauro and Moles, Arcangelo., *La química en la...*p.130.

³⁰³ Font Quer, Pio., *Plantas medicinales...*pp. 913-914.

³⁰⁴ *Ibidem*, pp. 914-916.

Glue, for its part, is a water-based solution with a high proportion of the protein collagen. Glue has been used since antiquity to consolidate paint and as an adhesive to bind light, porous materials. Glue is produced by boiling cartilage, tendons and skin in water,³⁰⁶ and has long been one of the key elements in the carpenter's toolkit. 'Carpenter's' glue differs from the so-called 'rabbit-skin glue', which is used by painters for imprimatura.³⁰⁷ Ms 9226 includes a recipe for the preparation of so-called 'parchment' glue,³⁰⁸ which I have followed for the purposes of the experiment. Strictly speaking, however, this first step is not related to the concoction of the varnish, but rather to the preparation of the wood.

The second step involves mixing lavender oil and writing oil. Lavender oil is an essential oil extracted from lavender flowers by distillation. Lavender oil also belongs to the category of drying oils, and it has a complex composition: oxygenated monoterpenes, sesquiterpenes, terpenic alcohol (linalool), linalyl acetate, camphor and ether, all of which are very volatile components.³⁰⁹ It is often used in varnishes, as solvent for the resin.

Concerning the so-called 'writing oil', this substance is defined in the *Diccionario de la Real Academia de la Lengua Española* as sandarac dust, which is used to prevent ink from seeping through writing paper or from running into freshly scraped areas of parchment. Mss. 9226 includes an entry which refers to the use of this oil by writers, and two recipes for its preparation.³¹⁰ One recipe simply prescribes adding the dust to the ink, and the second recommends boiling the sandarac resin in linseed oil. In addition, the manuscript includes a recipe for producing a similar substance using eggshell. Del Marmol copied the sections about writing oil from

³⁰⁵ Saffron was also used in tanning and dyeing, as well as in the manufacture of ink. See for example *Libro de los Oficios del Monasterio de Guadalupe*, recipe 'aviçacion para hacer cueros colorados', in which saffron is used to give hides an orange colour. pp. 351-52.

³⁰⁶ Peris Vicente, Juan., *Estudio analítico de materiales empleados en barnices, aglutinantes y consolidantes en obras de arte mediante métodos cromatográficos y espectrométricos*. Universitat de Valencia Servei de Publicacions, Valencia, 2008, pp.18-20. Mattrini, Mauro and Moles, Arcangelo., *La química en la...*pp. 105-107.

³⁰⁷Casas, Narciso., *Técnicas y secretos en dibujo - pintura y restauración*. Madrid, 2012, p. 205.

³⁰⁸ Mss. 9228, "Cola de Pergamino", fol. 58.

³⁰⁹ Font Quer, Pio, *Plantas medicinales...*p. 655. Peris Vicente, Juan., *Estudio analítico...*, p.52.

³¹⁰ Mss. 9228, "Grassa para escribir muy buena y de poca costa" fol. 23. An indication in the left margin of the page, namely 'A' followed by 'p' and '330', could mean that the recipe was taken from page 330 of Alejo's manual.

Secretos del reverendo don Alejo Piamontés.³¹¹ At any rate, the role of writing oil in the varnish recipe is unclear, as the text is not particularly explicit in this instance. Is the writing oil that the recipe refers to merely the resin (which must be mixed with lavender oil) or the result of boiling the resin in linseed oil? It is likely that del Mármol was himself confused about this, as he appears to express some frustration (*saber lo mas de...*).

In the experiment, I decided to adopt what seems to be the most logical strategy, and what is probably also prescribed in the recipe. *Luego toma azeyte de espliego y echale un poco de grassa de escribir* is mentioned; the lavender oil is, therefore, an additive to writing oil. I presumed that, by ‘writing oil’, the author of the recipe is referring to the mixture of sandarac resin and linseed oil, which was a common combination in the production of varnishes. Sandarac resin is a natural oleo-resinous polymer exuded by the bark of the sandarac tree.³¹² The sandarac tree belongs to the conifer family, and as such, produces adhesive, impermeable resins. Linseed oil is obtained from the seed of *Linum usiatissimum*; the oil, which belongs to the groups of the drying oils, is intensely amber-coloured and has a characteristic smell. The combination of linseed oil and juniper resin formed the base of historical varnishes until the introduction of alcohol in the mid-16th century.

For the reproduction of the recipe, I tried to be guided by historical procedures as far as possible. Most of the ingredients were purchased from an online store that sells materials for painters and restorers.³¹³ I started by manufacturing the glue for the saffron imprimatura, following a recipe included in del Mármol’s manual. The only departure from the recipe was that, instead of using tendons, cartilage or skin, which were hard to come by, I used ‘rabbit-skin’ glue. Also, this sort of glue, rather than ‘carpenter’s glue’ is generally recommended for imprimatura. The ingredients were not mixed in the same

³¹¹ Two editions of this book have been consulted. That held at the Spanish National Library was edited in Toledo in 1570, signatura U/8847, Libro quinto pp. 131 r-v. <http://bdh.bne.es/bnsearch/CompleteSearch.do?field=todos&text=Alexo&showYearItems=&exact=on&extH=&advanced=false&completeText=&pageSize=1&pageSizeAbrv=30&pageNumber=11> That held by Burgos central library was published in 1624. Sig 6773, Libro quinto pp.136 r-v. <http://bibliotecadigital.jcyl.es/i18n/consulta/registro.cmd?id=7905>

³¹² Both the *Diccionario de la Lengua de la Real Academia* and *Plantas medicinales* claim that sandarac and juniper resin are the same substance (from the Thuja tree) and are from the same category. In *La química en la restauración*, in contrast, they are considered different. It can be argued that, as resins being exuded by conifers, their properties are similar. For the experiment I used the sandarac commercialised by Kremer Pigments.

³¹³ <http://kremer-pigmente.de/es>

quantities indicated in the recipe, but the proportions prescribed in the text were strictly followed. The first step was the mixing of 300 g of glue and 1000 ml of rainwater inside a pan made from glazed clay. Rainwater is purer than tap water, which is treated with different chemicals that can alter the mix. The glue-water mix was boiled for two hours to ensure that everything was fully blended. The heat came from a bonfire fuelled with olive wood, and it had been lit using flint and kindling for tinder – a method described in different forestry regulations.³¹⁴ It required boiling for two hours due to the low calorific power of the fuel used, and the need to ensure that water evaporates slowly and evenly. After cooling, the mixture, which needs to be re-heated before it is applied, acquired a gelatinous and viscous texture.

Once the solvent was ready, I proceeded to add 0.6 g of saffron, which I had previously ground in a granite mortar. The saffron dust was added to 100 g of glue in a glass beaker and stirred. The resulting mix had a soft orange colour, and a viscous consistency.

The wood used in the experiment was a pinewood board 18.5 cm long and 13.3 cm wide. The wood was first sanded down with coarse and fine sandpaper. The pigmented glue was applied with a coarse tow brush. At this point, it became clear that the glue was too thick, which made it hard to apply, and the resulting coat was deep and uneven, perhaps indicating that the mixture was not adequate for the purpose at hand. In *Estudio analítico de materiales empleados en barnices, aglutinantes y consolidantes en obras de arte mediante métodos cromatográficos y espectrométricos*, Juan Peris suggests diluting the glue in water to make it more malleable and uniform,³¹⁵ an idea that del Marmol also suggests in his recipe for varnishing desks, harps and mandolins – a process which also used saffron as colorant.³¹⁶ The addition of water results in a much lighter glue that can be absorbed better by the pores in the wood. This is what cabinetmakers call ‘pore blocking’, and its purpose is to prepare the wood to absorb the paint.³¹⁷

³¹⁴ Martínez Ruiz, Enrique., *Manual de quemas controladas: El manejo del fuego en la prevención de incendios forestales*, Madrid, 2001, pp. 10-11.

³¹⁵ Peris Vicente, Juan., *Estudio analítico...*, p.13, 14.

³¹⁶ Mss. 9228, “*Para dar color a la madera como los escritorios de Flandes y harpas y vihuelas*” fol. 45.

³¹⁷<http://www.restaurarmuebles.es/temas-tecnicas-y-procesos-de-restauracion-de-muebles-y-maderas/tapaporos-o-fondo-para-el-mueble/>

For this mixture, I used 100 g of glue, 0.6 g of saffron and 300 ml of rainwater. Once stirred, the mix was runnier than the previous one, and it was easier to apply. An identical wooden board and brush (both new) were used. The result was a thin, homogenous coating, intensely orange in colour. In both cases, the coating was left to dry for a whole day, to ensure that it did so evenly and fully (some areas may have dried faster than others). The resulting coating was much smoother, and even smoother than that obtained using the undiluted glue.

The last phase of the experiment involved mixing the varnish. I decided to use writing oil, following the recipe that prescribes boiling juniper resin in linseed oil and mixing the resulting combination with essential lavender oil. I decided on this course of action because lavender oil, although it is a cheap product today, used to be quite expensive in the past owing to the laborious process involved in its manufacture. Therefore, it seems plausible that it was used sparingly, mixed with the cheaper linseed oil.

Unfortunately, del Mármol's book does not specify the quantities, and I decided to use 1 l of linseed oil (equivalent to 2 *cuartillos*) and 113.4 g (4 ounces) of resin. The characteristics of linseed oil were important for the operation at hand. This oil needs to be cold-extracted; that is, the toasted seed must be left to cool down before pressing, and no further heat should be administered. The linseed oil was acquired from a herbalist and the resin (from Morocco) was purchased, once more, from Kremer Pigments.

Linseed oil and juniper resin, which had been ground in a granite mortar, were mixed inside a pan made with glazed clay. The mixture was heated over an olive-wood fire and gently stirred for four full hours. At this point, the smell coming from the pan was very pungent, and reminiscent of the smell of oil used to fry fish. The temperature that needs to be reached for the sandarac to blend is 135° according to Matteini and Moles,³¹⁸ and 160° according to Kremer Pigments.³¹⁹ Although temperatures could not be calculated exactly (I lacked the necessary equipment), the resin seemed to blend well into the solution, and no concentrations or lumps were visible at the end of the process. Unlike modern varnishes, which are generally highly viscose, almost gel-like, the mix

³¹⁸ Mattrini, Mauro and Moles, Arcangelo., *La química en...*p.210.

³¹⁹ http://www.kremer-pigmente.com/media/files_public/60100e.pdf

was a clear liquid of low viscosity. This may have been caused by erroneous proportions of oil/resin; the addition of more resin should increase the viscosity. Also, it is possible that the temperature needed for the melting of the sandarac was not reached; the fact that powdered sandarac was used makes it harder to assess with the naked eye whether the resin adequately blended into the solution. Finally, it is possible that the use of metal pans affected the mixture, reducing its viscosity. In any case, we must keep in mind that del Marmol's writing oil recipe describes the resin-oil mixture as a liquid.³²⁰ It is also worth pointing out that the resulting mix was a turbid whitish-yellow colour.

After the mixture had cooled down sufficiently, 50 ml was extracted and placed inside a glass beaker, to which 50 ml of lavender oil was added. The beaker was then gently shaken in a circular motion for three minutes to ensure that the mixture and the lavender oil were fully blended. The colour of the mix was identical to that of the first, unsuccessful, varnish prepared. The resulting substance was placed inside a bowl and applied with a tow brush. The varnish did not penetrate the wood, but stayed on the surface, and became a very shiny, saffron-coloured gloss. The varnish, which smelled mostly of lavender oil, was left to dry for 12 hours, after which a second coating was applied.

A basic test was then conducted to ascertain whether the varnish was effectively protecting the wood. A few drops of water were poured over the varnished wood and, indeed, the water ran off leaving the wood unaffected.

The second recipe, '*Para dar color de evano al nogal, pino y otras maderas*', is also divided into several steps:³²¹

In order to give pinewood, walnut tree wood and other woods the colour of ebony, we must first sand down the wood thoroughly. Then apply two or three layers of sumac water, and once it dries, apply two or three layers of good ink, and after it has dried apply a little wax and oil and rub hard with a piece of cloth. I was told this by father Diego de Madrid Benefitillo.

³²⁰ Mss. 9228, "*Grassa para escribir muy buena y de poca costa*" fol. 23.

³²¹ BNE. Mss. 9226. Fol.94.

The initial steps are mechanical, and were geared at preparing the wood, with a plane first, and with sandpaper later. This should smooth out the wood in preparation for the different coatings. This part of the recipe is significant because, as previously noted, there is very little evidence for woodworking apart from texts on the felling of trees and the sawing of timber.³²² In our case, there was no need to carry out these operations (indeed our wood only required a little work with fine sandpaper), because the wood was prepared at the warehouse.

The next step was to treat the wood with sumac water. The recipe does not specify exactly what this ‘sumac water’ is, and it could be either a solution or an infusion of sumac in water. Also, there is no indication concerning the role that this ‘sumac water’ plays in the process. These questions cannot be answered on the basis of del Mármol’s text, and other sources have been consulted with as little success. Sumac or *rhus coriaria* is a bush that can reach 3 m in height, and it belongs to the *terebinthinae* genus; it generally inhabits arid and calcareous regions. Sumac was abundantly used in medieval and modern industrial activities, especially tanning and dyeing, because of the high tannin content of its leaves and bulbs.³²³

The preparation of sumac water began with the collection of the leaves and branches of the plant. They were collected in late August in the vicinity of the Chapel of Our Lady of the Angels in Baena, Córdoba. These leaves and branches were left to dry in a sheltered spot for three weeks. After this, the finer fibres were extracted and ground thoroughly in a bronze mortar. The resulting powder was poured onto a flat stone and ground even further with a rolling pin.

The two aforementioned formulae (the solution and infusion) were then tested. First, I mixed 1 ounce of ground sumac (28.75 g) with 250 ml of rainwater in a glass beaker. The mixture was stirred and left to rest for two hours, after which time the water

³²² Córdoba de la Llave, Ricardo., *La industria medieval...* pp. 272-280. Izquierdo Aranda, M^a Teresa., *La fusteria...* pp.252-254 and 265-270.

³²³ Some publications have concentrated on the cultivation of sumac and its uses in medieval and modern industrial activities. Córdoba de la llave, Ricardo., “El zumaque, planta mediterránea, curtiente y tinte de la España medieval” in *Castilla y el mundo feudal. Homenaje al profesor Julio Valdeón I*, Valladolid, 2009, pp.455-468. Laca Menéndez de Luarda, Luis Ramón and García Sánchez, Expiración., “Sebastén y Zumaque, dos frutos importados de Oriente durante la Edad Media” in *Anuario de estudios medievales*, N^o 31, 2, 2001, pp. 867-882. Fernández López, José Manuel and García Gómez, Enrique., “El zumaque: un arbusto abandonado” *Medio ambiente Castilla-La Mancha*, N^o. 12, 2004, pp. 36-42. González Cobo, Francisco José and Mongil Manso, Jorge., “Aprovechamiento tradicional del Zumaque (*Rhus Coriaria* L.). El caso de dos municipios de Valladolid” *Revista de folklore*, N^o 209, 1998, pp. 147-150; Font Quer, Pio., *Plantas medicinales...* pp.444-445.

was sieved. The water had not changed colour substantially, and was simply a little turbid. The ‘sumac water’ was then applied to the wood with a tow brush, and left to dry for 30 minutes. This treatment had no effect whatsoever on the wood, which was exactly the same colour as it was before the treatment. The second formula was identical to the first, but in this case the water/sumac mixture was brought to the boil for three minutes. After the mixture had cooled to room temperature, the water, which had acquired a green colour, was sieved and applied to the wood with a tow brush. After leaving the coating to dry for 30 minutes, the wood had changed colour slightly to a more brownish-green tone. It seems clear that the function of this first treatment was to cover the pores of the wood and optimise absorption, rather than change its appearance substantially. This, however, is purely speculative because the recipe does not specify the role played by ‘sumac water’ in the process. Perhaps chemical analysis could be used to answer this question.

After this first coating, the wood was ready to receive the ink. Iron gall ink was the most important writing ink between the 12th and the 19th centuries. In the 19th century, it was discovered that its combination of plant tannins and metallic salts resulted in the oxidation and corrosion of both the ink and the paper or parchment on which it had been used.³²⁴ For this part of the experiment, I decided to produce my own iron gall ink, following a recipe from Córdoba’s provincial archive (Sección de Protocolos Notariales), which has been dated to 1474:³²⁵

In order to make good ink, take a pan that can hold one asunbre and put in three quartillos of water and two ounces of chopped galls and one ounce of pomegranate skin, preferably of the bitter kind (but the sweet kind will also do), and leave this mixture to brew for eight days. Afterwards, heat on a very mild fire, and take away from the fire the moment it starts boiling. Leave to cool down, squeeze the galls and put away. Take two ounces of ground asiche, cover in water until it has dissolved, add the water that we have brewed with the galls and sieve

³²⁴ Peiró Prades, Sara., “Metodología de análisis de las tintas ferrogálicas” *MoleQla: revista de Ciencias de la Universidad Pablo de Olavide*, N°. 18, 2015, p.1.

³²⁵ Archivo Histórico Provincial de Córdoba, Sección Protocolos Notariales, Legajo 13665P, Cuaderno 5, fol. 58v.

well. Add one ounce of gum, and in two days the ink will be ready.

Following these instructions, I mixed three *cuartillos* of rain water (1.536 l),³²⁶ 2 ounces of galls (57.4 g),³²⁷ which had been previously ground in a mortar, and 1 ounce of sweet pomegranate skin (28.7 g). The pomegranate skin was dried because fresh fruit was not available at the time of the year when the experiment was carried out. This mix was left to brew for eight days, without stirring, although other recipes indicate that the brew must be stirred every day and with a fig-tree branch. During that time, a skin-like crust formed on the surface of the water. The visible face was covered with a sort of greyish down, while the underside was smooth and tough. The crust was removed and the pan placed on an olive wood fire, brought to the boil and then set aside to cool down. Afterwards, the liquid, which had acquired a deep red colour, was poured through a funnel and a sieve, to separate the liquid from the solid particles.

The main component in this liquid is gallic acid, extracted from the tannins of oak galls and also from the pomegranate skin. As previously noted, these tannins had important industrial uses, especially in the tanning and dyeing sectors. Concerning the production of ink, the gallotannic acid is broken up by means of a solvent, which can be either water, as is the case in the recipe that we are following, or white wine.³²⁸

The next ingredient mentioned in the recipe is copperas, a natural iron, zinc or copper sulphate, that has been used in the medical, copper and dyeing industries throughout history.³²⁹ In our case, we used 57.5 g (2 ounces) of ground green iron sulphate.³³⁰ The recipe specifies that the copperas must be introduced inside an unknown kind of container called a *haltanna*. The word is absent from the *Diccionario de Autoridades de la Real academia de la Lengua*, which suggests that the word was local to Córdoba. It is not even known whether the container had to be of metal or clay. The fact that the recipe says the copperas must be merely covered in water could

³²⁶ One *azumbre* in Castile is equivalent to 2.02 litres.

³²⁷ Round excrescence that forms on oaks, cork oaks and other trees as a consequence of the bite of some insect species and the attack of microorganisms. <http://dle.rae.es/?id=12nt1M0>

³²⁸ Peiró Prades, Sara., “Metodología de análisis...p. 1. See, for example *El libro de los Oficios de Guadalupe. Regla para hazer tynta* (fols. 201r-v). *Recebeta para hazer tinta sin fuego para el papel o pergamino delgado* (fols. 202r-v-230). *Recebeta para hazer tinta sin fuego para letra y punto grueso en pergamino*. pp. 368-370.

³²⁹ <http://dle.rae.es/?id=7I5s5OD>.

³³⁰ This component is currently on sale as a fertiliser and can be bought in any garden centre.

indicate that the container was an open, shallow one similar to a plate. For this reason, I used an open pan made of glazed clay, in which I placed the copperas and poured 250 ml of rain water. The mixture was left to rest for 12 hours, to ensure that the copperas was fully dissolved in the water. Once both solutions were mixed, the metallic ions reacted with the gallic acid, tinting the mixture a deep colour.³³¹

After leaving the mixture to rest for 24 hours, the gum, which acted as a binder, was added. Gum, a kind of polysaccharide composed of a sequence of monomers of single sugars, and sometimes carboxylic acid groups with calcium, manganese and potassium, is segregated by different types of acacia, and is soluble in water.³³² There is no need to heat the water to dissolve the gum, but a period of two days is necessary to ensure that the gum is fully dissolved. I used 1 ounce (27.4 g), of an intense amber colour. The final mixture, 1.53 l of ink, was sieved through a sheepskin cloth. Finally, two layers of ink were applied to the wood, with an interval of one hour between. The final result is heavily reminiscent of African ebony.

The last step described in the recipe involves protecting the wood with a varnish made from an unspecified oil and beeswax. As previously mentioned, vegetal oils are often used as varnishes to protect wood. Although linseed oil is the most common, I decided to use extra virgin olive oil instead, because if the recipe required linseed oil, the author would have made it more explicit. For this reason, it is understood that other sorts of oil will have the same effect, although olive oil has less drying qualities than linseed oil and does not oxidise quite so fast, because of its lower content of linoleic acid, which makes it more stable.³³³

Beeswax is the secretion of *Apis mellifica* or the common bee. Beeswax has been used for multiple artistic, domestic and industrial purposes since antiquity. The chemical composition of beeswax includes saturated esters (75%), fatty acids (11%), hydrocarbons (13%) and a mixture of alcohols, colorants, resins and pollens (1%). Because of its high degree of saturation, beeswax does not oxidise or polymerise, which makes it highly impervious to chemical alteration. Archaeology has recovered uncorrupted wax from ancient Egyptian contexts. Analysis has found this wax to be virtually identical to the types that we use nowadays. Moreover, the impermeability of

³³¹ Peiró Prades, Sara., “Metodología de análisis ...p. 1.

³³² Mattrini, Mauro and Moles, Arcangelo., *La química en...*pp.125-126.

³³³ Bailey, Alton E., *Aceites y grasas...*p.128.

beeswax has made it a highly coveted material for industrial uses: for example, for the preparation of varnishes.³³⁴

The recipe does not indicate that wax and oil must be boiled together, but only that oil must be heated so that it can melt the wax and both ingredients can be mixed and applied together. In this case, the recipe is again silent on quantities. I decided to use 7 gr. of unrefined wax, which is generally yellowish in colour, and 100 ml of extra virgin olive oil. Both ingredients were warmed in a glazed clay pan to a temperature of 60-70 °C (the melting point for wax),³³⁵ stirred together and poured into a glass beaker. At this point, the consistency of the oil/wax mixture was thin, but it was not entirely liquid. After cooling down, the mixture was semi-solid. The recipe does not indicate how exactly to apply this mixture when it is in a semi-liquid or a semi-solid-state, so I decided to try both using a sheep's wool cloth to apply the mixture on the wood surface.³³⁶ When the mixture is in a semi-liquid state, the process is inefficient and wasteful; too much of the mixture is absorbed by the cloth. In contrast, in a semi-solid state, the product can be applied more easily and efficiently.

In both cases, immediately after application, the surface presented a glossy appearance which, after a couple of days, had receded somewhat. This did not greatly affect the colour, which is dominated by the intense black of the ink. The impermeable qualities of this new coat were tested successfully.

The experiment has, therefore, resulted in several interesting conclusions concerning the recipes at hand – conclusions that could not have been reached by merely examining the text. Experimentation and reproduction of technical and industrial activities are key to understanding past technological processes and for the development of new working hypotheses.

In this specific case, we have examined a crucially important urban economic sector. In Mss. 9226, BN, characteristics of the technical recipes disseminated from the 12th century onwards can be noted. It is likely that these recipes put down in writing

³³⁴ Mattrini, Mauro and Moles, Arcangelo., *La química en...* pp. 244-247.

³³⁵ *Ibidem.* p.246.

³³⁶ BNE. Mss. 9226. Fol.94.

very old knowledge, which was otherwise transmitted orally.³³⁷ The new approach to knowledge included not only literacy skills, but also knowledge of arithmetic, which allowed for proportions and amounts to be calculated more accurately and, ultimately, better quality products, even in the absence of a detailed knowledge of the chemical reactions that were taking place.

It is worth stressing that the recipe is not always as eloquent as we might wish. For example, the preparation of the wood for the application of the ink, the preparation of the varnish, and the quantities needed were not always well described in the recipe, and I have tried to find complementary information in other analogous recipes. This meant that blanks had to be filled, but the interpretive, sometimes speculative, nature of this exercise must always be made explicit. Otherwise, the experiment has tried to follow the steps described in the recipe as faithfully as possible; this sort of experiment is particularly common among prehistorians, but is slowly becoming also part of the toolkit of the medievalist.

Perhaps the most important conclusion reached is that, in general, medieval technical recipes were accurate. One of my main goals was to contribute to answering one of the key historiographical questions concerning these late medieval technical recipes: were they written down with a practical purpose, in order to be of help in the daily undertakings of the professions involved? In his introduction to the *Mappae Clavicula*, Cyril Smith suggested that these compilations of technical knowledge had little bearing on practical undertakings, and that the purpose of *Fachliteratur* was purely academic. This may be true of some of the recipe books compiled between the Late Middle Ages and the 18th century, but not all. Some recipe books were written to contribute to the practices of both masters and apprentices.³³⁸

The experiment has followed the instructions contained in the recipe step by step, filling in some of the 'blanks' with the aid of other analogous texts. The experiment has demonstrated that the sequence prescribed in the recipe is perfectly sound in practical terms – that is, that the information conveyed by del Mármol must have been originally collected from artisans who were well acquainted with the

³³⁷ Cifuentes, Lluís. and Córdoba de la Llave, Ricardo., *Tintorería y medicina...*, pp. 9-39. Córdoba, Ricardo and Caunedo, Betsabé., "Oficios urbanos y desarrollo de la ciencia y de la técnica en la Baja Edad Media: La Corona de Castilla" *Norba. Revista de historia*, 17, 2004, pp. 41-45.

³³⁸ Cifuentes, Lluís and Córdoba, Ricardo., *Tintorería y Medicina...*, pp. 9-39.

processes described. The recipe also suggests that the medieval woodworker had good knowledge of practical chemistry, which was perhaps the result of reading or of empirical experimentation.

It is, in my opinion, quite clear that experimental work is a crucial methodology for the recovery of past technologies and knowledge. This approach yielded interesting results in the field of agricultural techniques; see, for example, the pioneering work of Professor Inmaculada Ollich. Now, we also have the opportunity to tap into the manuals that describe technical processes, and to push multidisciplinary approaches as the only way forward. The combination of the humanities and the sciences allows us to develop our knowledge beyond a basic understanding of the classic historical sources and to shed some light on medieval technical technology, thus contributing to rescue the Middle Ages from the traditional indictment of ignorance and obscurity.

BIBLIOGRAPHY:

Aparici Martí, Joaquín., “Materia prima para la manufactura. Su abastecimiento en Castelló a través de las actas del justicia (1416-1450)”, *Millars*, XXXIV, 2011, pp. 23-40.

Arce, José Damián., “El artesanado del Reino de Murcia en tiempos de la conquista (siglo XIII)” *Murgetana*, Nº. 96, 1997, pp. 5-27.

Bailey, Alton E., *Aceites y grasas industriales: obra indispensable a químicos e ingenieros interesados en la producción y fabricación de aceites y grasas*. Barcelona, 1979.

Barrio Barrio, Juan Antonio., “Las reformas de la industria textil pañera en la ciudad de Orihuela en la primera mitad del siglo XV”, in *Miscelánea Medieval Murciana*, 2007, XXXI, pp. 39-68.

Casas, Narciso., *Técnicas y secretos en dibujo - pintura y restauración*. Madrid, 2012, p. 205.

Cifuenetes i Comamala, Lluís y Córdoba de la Llave, Ricardo., *Tintorería y medicina en la Valencia del siglo XV. El manual de Joanot Valero*. Madrid, 2011.

Córdoba de la Llave, Ricardo., “Cuatro textos de literatura técnica medieval sobre el trabajo del cuero” in *Meridies: Revista de Historia Medieval*, Córdoba, 2002, pp. 171-204.

Córdoba de la Llave, Ricardo., *La industria medieval en Córdoba*, Córdoba, 1990.

Córdoba de la Llave, Ricardo., “Las técnicas preindustriales” in *Historia de la ciencia y de la técnica en la corona de Castilla* / coord. por Luis García Ballester, Vol. 2, 2002.

Córdoba de la Llave, Ricardo., “Técnicas de curtido y zurrado del cuero en Aragón y Castilla a fines de la Edad Media. Estudio comparativo” in *El món urbà a la Corona d'Aragó del 1137 als decrets de Nova planta, XVII. Congreso de Historia de la Corona de Aragón, Actas Volumen I, Oficinas de Congresos, Universidad de Barcelona, 2003, pp. 309-322.*

Córdoba, Ricardo and Caunedo, Betsabé., “Oficios urbanos y desarrollo de la ciencia y de la técnica en la Baja Edad Media: La Corona de Castilla”, *Norba. Revista de historia*, 17, 2004, pp. 41-45.

Córdoba de la llave, Ricardo., “El zumaque, planta mediterránea, curtiente y tinte de la España medieval” in *Castilla y el mundo feudal. Homenaje al profesor Julio Valdeón I*, Valladolid, 2009, pp.455-468.

Córdoba de la Llave, Ricardo., *Ciencia y técnica monetarias en la España bajomedieval*. Madrid, 2009.

Criado Vega, M^a Teresa., *Tratados y recetarios de técnica industrial en la España medieval. La Corona de Castilla, siglos XV – XVI*. (Universidad de Córdoba, Servicio de Publicaciones, 2013).

Diago Hernando, Máximo., “La Ciudad de Soria como centro manufacturero durante el periodo bajomedieval” in *Espacio, Tiempo y Forma Serie III, H.^a Medieval*, t. 22, 2009, pp.65-89.

Edelstein S. M. and Borghetty H. C., *The Plictho of Gioaventura Rosseti*, Cambridge, Mass, London, 1969.

Fernández López, José Manuel and García Gómez, Enrique., “El zumaque: un arbusto abandonado.” *Medio ambiente Castilla-La Mancha*, N°. 12, 2004, pp. 36-42.

Fuente Andrés, Félix de la., “Zapatería: Oficio de la zapatería”, in *Libro de los Oficios del Monasterio de Nuestra Señora de Guadalupe*, Volumen II, dirigido y coordinado por Carmen Hidalgo Brinquis, Ed., Badajoz, 2007, pp. 218-238

González Arce, José Damián., *La industria de Chinchilla en el siglo XV*. Albacete, 1993, pp. 25-58 and 71-72.

González Cobo, Francisco José and Mongil Manso, Jorge., “Aprovechamiento tradicional del Zumaque (*Rhus Coriaria L.*). El caso de dos municipios de Valladolid”, in *Revista de folklore*, N° 209, 1998, pp. 147-150.

González Rolan, Tomás and Saquero Suárez-Somonte, Pilar., “Sobre los avatares de la edición en el humanismo español: acercamiento a la actividad del granadino Juan Vázquez del Mármol como corrector general y crítico textual” *Cuadernos de filología clásica: Estudios latinos*, N° 3, 1992, pp. 23-38.

Iradriel Murugarren, Paulino., *Evolución de la industria textil castellana en los siglos XIII-XVI: Factores de desarrollo, organización y costes de la producción manufacturera en Cuenca*. Salamanca, 1974.

Izquierdo Aranda, M^a Teresa., *La fusteria a la València medieval. 1238-1520*. Universitat Jaume I. Servei de Comunicació i Publicacions, Valencia, 2014.

Izquierdo Aranda, M^a Teresa., Tesis: *El Fuster, definició d'un ofici en la Valencia medieval*, Universitat de València, 2011.

Laca Menéndez de Luarda, Luis Ramón and García Sánchez, Expiración., “Sebestén y Zumaque, dos frutos importados de Oriente durante la Edad Media” in *Anuario de estudios medievales*, N° 31, 2, 2001, pp. 867-882.

Libro de los Oficios del Monasterio de Nuestra Señora de Guadalupe, Volumen I, dirigido y coordinado por María Luisa Cabanes Catalá, Ed., Badajoz, 2007.

Mappae Clavícula. A little Key to the World of Medieval of Techniques, (Edit. Cyril S. Smith and John G. Hawthorne), Philadelphia, 1974.

Martínez Martínez, María., “Oficios, artesanía y usos de la piel en la indumentaria: (Murcia, ss. XIII-XV)” in *Historia. Instituciones. Documentos*, Nº 29, 2002, pp. 237-274.

Martínez Martínez, María., *La industria del vestido en Murcia*, Murcia, 1988.

Martínez Ruiz, Enrique., *Manual de quemas controladas: El manejo del fuego en la prevención de incendios forestales*, Madrid, 2001.

Mattrini, Mauro and Moles, Arcangelo., *La química en la restauración*. Guipúzcoa, 2001.

Mendo Carmona, Concepción., “La industria del cuero en la Villa y tierra de Madrid a finales de la Edad Media” in *Espacio, Tiempo y Forma*. Serie III, H.^a Medieval, t. 3, 1990, pp. 181-211.

Merrifield, Mary P., *Medieval and Renaissance Treatises on the arts of Painting, Original Texts with English Translations*, Two volumes bound as one, New York, 1967.

Mil años de trabajo del cuero: actas del II Simposium de Historia de las Técnicas, Córdoba, 6-8 de mayo de 1999, coord. por Ricardo Córdoba de la Llave, 2003.

Navarro Espinach, Germán., “El desarrollo de la Industria en Aragón en la Baja Edad Media.” In *Aragón en la Edad Media*, nº 17, 2003, pp. 179-212.

Navarro Espinach, Germán., “La industria textil de Zaragoza antes de 1500”, in *Anuario de Estudios Medievales* 38/2, julio-diciembre de 2008, pp. 673-705.

Olmedilla Herrero, Carmen., “La ciencia paleográfica hispano-latina en el siglo XVI: edición y valoración de las *Abreviaturas* de Juan Vázquez del Mármol”. *Cuadernos de filología clásica: Estudios latinos*, Nº 4, 1993, p. 191-232.

Peiró Prades, Sara., “Metodología de análisis de las tintas ferrogálicas” in *MoleQla: revista de Ciencias de la Universidad Pablo de Olavide*, Nº. 18, 2015, pp.1-3.

Peris Vicente, Juan., *Estudio analítico de materiales empleados en barnices, aglutinantes y consolidantes en obras de arte mediante métodos cromatográficos y espectrométricos*. Valencia, 2008.

Pomaro, Gabriella., *I ricettari del fondo Palatino della Biblioteca Nazionale Centrale di Firenze*, Milan, 1991.

Silva Santa-Cruz, Noelia., “La taracea: una producción eboraria de lujo en la época de Juana de Castilla”, in *Juana I en Tordesillas: su mundo, su entorno*, Miguel Ángel Zalama Rodríguez (dir.), Valladolid, 2010, pp. 383-394.

Theophili qui et Rugerus. Presbiteri et monachi, De diversis artibus seu diversarum artium Schemata, Opera et studio Robert Hendrie, Johannes Murray, London, 1847.

Theophilus., *On divers arts*. Translated by John G. Hawthorne & Cyril Stanley Smith. New York. 1979, pp. 28-29.

Villanueva Zubizarreta., Olatz, *El trabajo del cuero en la Castilla medieval: las curtidurías de Zamora*. Valladolid, 2011.

**CAPÍTULO 5. New insights into
iron-gall inks through the use of
historically accurate reconstructions**

Este artículo fue aceptado para su publicación y está disponible online en *Heritage Science* **Díaz Hidalgo R. J.**, Córdoba R., Nabais P., Silva V., Melo Maria J., Pina F., Teixeira N., Freitas V., “New insights into iron-gall inks through the use of historically accurate reconstructions” *Heritage Science*. 9 November 2018, pp. 2-15. <https://heritagesciencejournal.springeropen.com/articles/10.1186/s40494-018-0228-8>

Traducción al castellano Apendice 2, A 2.2

New insights into iron-gall inks through the use of historically accurate reconstructions

Rafael Javier Díaz Hidalgo¹, Ricardo Córdoba¹, Paula Nabais^{2,3}, Valéria Silva², Maria J. Melo^{2,3}, Fernando Pina², Natércia Teixeira⁴ and Victor Freitas⁴³³⁹

Abstract

Iron-gall inks have been described as complexes of iron ions with gallic or tannic acids, available in gall extracts. To assess this working hypothesis, we have prepared medieval inks using ingredients and methods appropriate to the fifteenth to seventeenth centuries. The five historical inks studied were selected based upon research into Iberian written sources of medieval techniques. Results are supported by comparison with iron complexes with a well-characterized phenol counterpart: gallic, ellagic, and tannic acids as well as digalloyl and pentagalloyl glucose; as either precipitates or prepared as inks by adding gum arabic. Raman and infrared spectroscopies show that medieval writing inks could not have been represented solely by iron complexes with gallic acid. Overall, writing inks display the infrared signature of gallotannins, indicating that complexes of Fe³⁺- polygalloyl esters of glucose are also formed. Our results also show that the commercial tannic acid solution is far more complex than the gall extracts, and cannot be used to represent a gall extract (as described in historic written sources). High-performance liquid chromatography–electrospray ionisation, HPLC–ESI–MS, reveals that the concentration of gallic acid varies in the gall extracts, depending on the extraction method and ink recipe. Importantly, in certain recipes,

³³⁹ 1 Departamento de Ciencias de la Antigüedad y de la Edad Media, Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Córdoba, Córdoba, Spain. 2 Department of Conservation and Restoration and LAQV-REQUIMTE, Faculty of Sciences and Technology, Universidade NOVA de Lisboa, 2829-516 Monte da Caparica, Portugal. 3 IEM, Faculty of Social Sciences and Humanities, Universidade Nova de Lisboa, Avenida de Berna 26-C, 1069-061 Lisbon, Portugal. 4 QUINOA-LAQV-REQUIMTE, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre, 687, 4169-007 Porto, Portugal. Funding Portuguese Science Foundation, FCT-MCTES: project PTDC/QUIOUT/ 29925/2017; post-doctoral scholarship FOOD-RL1-PHD-QUINOA-01-02, CORES PhD programme for PD/BD/105895/2014; scientific infrastructures RECI/QEQ-MED/0330/2012, REM2013 and the Associated Laboratory for Sustainable Chemistry—Clean Processes and Technologies—LAQV, which is financed by national funds from FCT/MEC (UID/QUI/50006/2015) and co-financed by the ERDF under the PT2020 Partnership Agreement (POCI- 01-0145-FEDER-007265). Support was also given by the Calouste Gulbenkian Foundation award ‘Estímulo à Investigação 2016’ (146301). FEDER funds through COMPETE, POPH/FSE, QREN. The Spanish Ministry of Economy and Competitiveness & the European Regional Development Fund for project HAR2015-67619-P.

gallic acid is found as a minor compound, when compared with the galloyl esters of glucose.

Keywords: Iron-gall inks, Iberian written sources, Polygalloyl esters of glucose, Gallotannins, Reconstructions.

5.1 INTRODUCTION

Degradation of manuscripts catalysed by iron-gall inks is a major conservation issue in heritage collections, posing a serious threat to world written heritage. In Europe, iron-gall ink recipes are profusely described in medieval treatises that mention the use of plant extracts such as *Quercus infectoria* that were combined with iron salts [1–3], Figure 5.1. The result of this mixture was an iron-polyphenol complex, to which a polysaccharide such as gum arabic was usually added [4–8]. This writing ink recipe replaced, in part, carbon black inks that were more prone to detachment [9]. Iron-gall inks were rendered obsolete in the twentieth century [9].

5.1.1 The chromophore in iron-gall inks

5.1.1.1 *Iron-polyphenol complex: the metal ion*

Although the black colour is central to its use as a writing ink, we know little of the origin of its colour as well as the way it turned brown over time. The fact that iron ions absorb in any region of the visible spectrum, depending on the iron-coordination, only makes this subject more complex [4, 5]. In the phenolic compounds, the catechol ring with 2 hydroxyl or galloyl with 3 hydroxyl groups, provide binding sites for metal ions to chelate [4, 6, 7], Figure 5.2. Because polyphenol ligands strongly stabilize Fe^{3+} over Fe^{2+} , catecholate and gallate complexes of Fe^{2+} rapidly oxidize in the presence of O_2 to give Fe^{3+} polyphenol complexes [4, 8]. This oxidation of Fe^{2+} is well documented in food & health research, although the chemistry of iron binding and redox processes is still not completely known [8]. Recently, Dangles *et al.* found evidence for the mechanism depicted in Scheme 3.1. [8]. In this mechanism (at neutral pH), the fast first step, the binding of Fe^{2+} to the catechol, leads to its deprotonation. The large metalbinding stability constants displayed by Fe^{3+} are the driving force in the second

step, where Fe^{2+} is converted into Fe^{3+} [4]. In turn, Fe^{3+} may be reduced, forming quinone or semiquinone species [4]. Based on this model, from these redox reactions no ester hydrolysis is expected, and consequently, no release of gallic acid to the solution is foreseen.

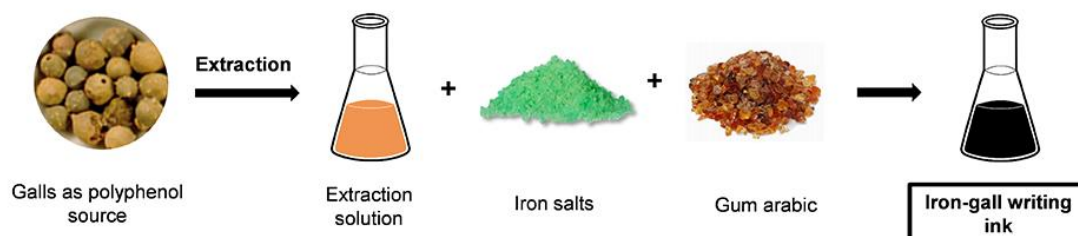


Figure 5.1 Main step and ingredients in the production of Iron-gall ink.

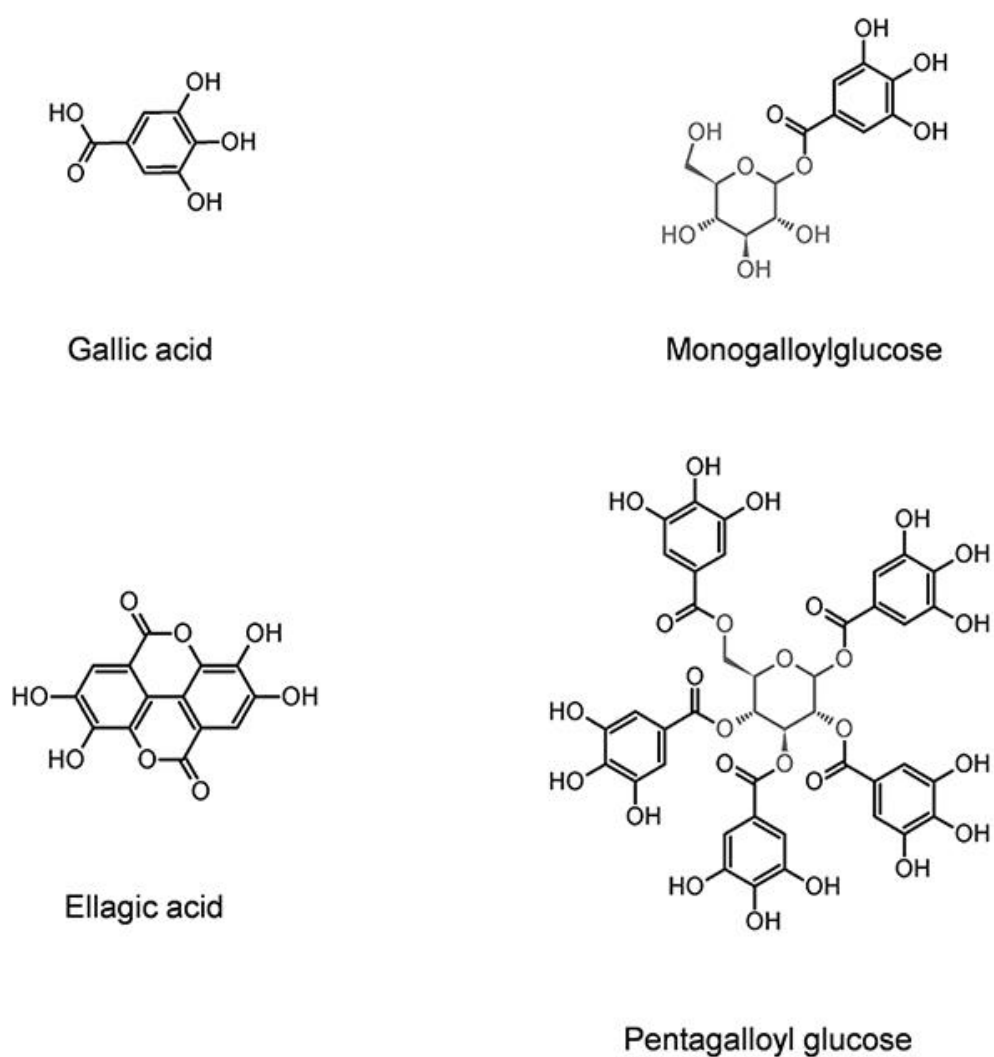
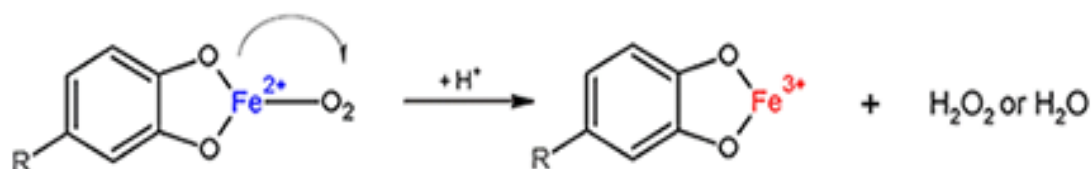


Figure 5.2 Molecular structures for gallic and ellagic acids; monogalloyl glucose and pentagalloyl glucose.



Scheme 5.1 Electron transfer from Fe^{2+} leads to the formation of Fe^{3+} -phenol complexes, adapted from Dangles *et al.* [8].

5.1.2 Polyphenol metal ion complex: the ligands

From polyphenol research, it has been shown that “tannins” are found in galls largely as polygalloyl esters of glucose depicted in Figure 5.2. [10], however the models used by the scientific community to describe the iron complexes assume that gallic or tannic acids are available in the gall extracts to bind iron [6, 11–15] (Figure 5.2 and appendix A2.1: Figure S1). In fact, until 2016, the heritage community was using a structure for the IGI complex that was proved incorrect by Ponce and co-workers [6], Figure 5.3. This group, using a reference prepared with gallic acid and iron (II) sulphate, proposed a new Fe^{3+} gallate structure $[\text{Fe}(\text{C}_7\text{O}_5\text{H}_3) \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, $x = \sim 1.5\text{--}3.2$, in which Fe^{3+} binds to the carboxylic acid and three OH groups in the ligand (i.e., the acid and two of the three OH groups are deprotonated) [6]. More recently, relevant contributions into Fe^{3+} coordination were made by Lerf and Wagner using Mössbauer spectroscopy [15]; these authors proved that Fe^{3+} -gallate complexes, binding through the carboxylate group cannot be formed at the pH found in ink preparation which is between 2 and 3. They propose that the iron center is best represented by iron oxyhydroxides and that these nanoparticles are “covered by a shell of polymerized oxidation products of the phenols” [15]. Iron (II) sulphate was also detected in the precipitates, using both “balanced” and “unbalanced” inks,³⁴⁰ as described by Neevel [16].

³⁴⁰ "It assumes that there is an ideal molar ratio of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and TA 3.6:1, for a good, i.e., balanced ink. Other ratios are called unbalanced inks and supposed to have inferior properties and be more harmful to the paper on which the ink is written" [15].

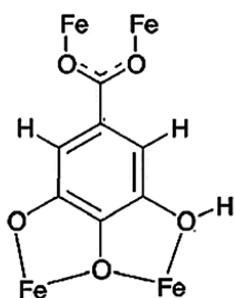


Figure 5.3 Basic unit of the structure for the Fe^{3+} -gallate complex, proposed by Ponce *et al.* [6].

In this work, we measure the concentration of gallic acid in gall extracts prepared from medieval recipes from selected written sources described in the next section, through high-performance liquid chromatography with a diode-array detector (UV–VIS) and with electrospray ionisation-mass spectrometry, HPLC–DAD and HPLC–ESI–MS, respectively. This will allow us to verify if gallic or tannic acids can be used as standards for gall extracts.

5.1.3 Iron-gall inks in technical written sources and references for the colour center.

Medieval recipes typically contained the three basic ingredients described in Figure 5.1: Fe^{2+} obtained from an iron sulphate salt, a phenolic extract (tannins), and gum arabic [2, 9]. Additives, such as other metal ions and pigments, and different extraction conditions are described in medieval technical texts as exemplified in Table 5.1 and appendix A2.1: Table S1 [2, 9, 17–21]. A rationale for the different procedures and ingredients that are called for the making of the inks will be discussed in this work. Following a methodology already developed in our critical edition of “The book on how to make all the colour paints for illuminating book” [22], we prepared medieval inks using the recipes that provide the ingredients and methods appropriate to their period [23]. The choice of writing inks is the result of research into selected Iberian written sources of medieval techniques [17–21]. In this work, these medieval inks were analysed, in situ, by colorimetry, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Raman microscopy. Selected historical ink reproductions are compared with standards prepared complexing iron with gallic, ellagic and tannic acids as well as with digalloyl and pentagalloyl glucose, with and without gum arabic, Figure 5.1 and Table 5.2. In addition, the simple model commonly used in literature for “balanced” iron-gall systems is also included: “*The ink can be described as a suspension of an Fe(III) gallate*

precipitate in an aqueous solution containing iron sulphate, gallic acid and gum Arabic (9 g/L gallic acid monohydrate; 40 g/L FeSO₄·7H₂O; 80 g/L gum Arabic: 1: 4,4:8,9).”
[16, 24].

Table 5.1 Main steps and ingredients of the recipes in Iberian treatises (15th-17th centuries); pH and gallic acid concentration of final extracts

Manuscript	FeSO ₄ ³⁴¹	CuSO ₄	Galls :FeSO ₄ :Gum arabic ³⁴²	Extraction	Filtration step 1 ³⁴³	Galls processing ³⁴⁴	Binder processing	FeSO ₄ processing	Filtration step 2 ³	Final ink pH	Gallic acid in the extracts / mg/ml ³⁴⁵	La* a* b*
<i>Braga</i> cx. 31	<i>Azeche</i>	<i>n.a.</i>	1:4:0.5	Water & white vinegar; boiling & reduced to 2 parts	<i>no</i>	<i>Quebrantar</i> crushed	<i>n.a.</i>	<i>Peneirado</i> sift	<i>no</i>	1.47	1.8 ± 0,6	19.52, 0.84, -3.94
<i>Montpellier</i> fol. 233v	<i>Acije</i>	<i>n.a.</i>	1:0.6:0.6	- Water, 3 days, RT -Heated & reduced to ¼.	▼	<i>Romper</i> crushed	Pour into the solution	<i>n.a.</i>	▼	2.38	19 ± 4	24.44, 1.06, -5.61
<i>Córdoba</i> Legajo 13665, cx. 5, fol. 58v	<i>Asiche</i>	<i>n.a.</i>	1:1:0.5	- Water, 8 days, RT - heated <i>ca.</i> 100°C	▼	<i>Quebrantar</i> crushed	Pour into the solution	<i>Cobildo en agua</i> dilute in water	▼	2.00	4.3 ± 0,8	26.70; 1.00; -5.54
<i>Guadalupe</i> fol. 201r-v	<i>Azige</i>	<i>Caparros</i> <i>o</i>	1:0.6:0.3	-Water & white wine; 6 days, RT -heated <i>ca.</i> 60°C	▼	<i>Partidas</i> broken	dilute	<i>No eches la tierra</i> don't pour the dirt	▼	2.14	2 ± 1	19.97; 1.03; -4.80
<i>Madrid</i> Ep. 3 fol.192r-v	<i>Caparrosa</i>	<i>n.a.</i>	1:1:1	White wine; 9 days, RT	▼	<i>Quebrantadas</i> crushed	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	<i>no</i>	1.95	0,33 ± 0,04	27.26; 1.40; -5.80

³⁴¹ Names given in the original recipes

³⁴² The ratio is represented in weight and was normalized for the gall mass; in the simple descriptive model commonly described in literature: "9g/L gallic acid monohydrate; 40g/L FeSO₄.7H₂O; 80g/L gum Arabic: 1: 4,4:8,9"

³⁴³ ▼ *Step 1*, reference to filtration after extraction; *Step 2* reference of a final filtration, after the addition of FeSO₄

³⁴⁴ In italic the original term for the processing of galls, binder and iron salt, followed by its English translation

³⁴⁵ Average value, please see experimental section for more details; the reference proposed in literature, prepared with gallic acid, displays a concentration of 9 mg/ml

Table 5.2 Preparation of the references for the iron-polyphenol complexes

	Water / mL	Polyphenol	FeSO ₄	Gum arabic ³⁴⁶	Polyphenol :FeSO ₄ ³⁴⁷	Final pH
Gallic acid	40	2.35 mmol 0.442 g	2.35 mmol 0.65 g	- 0.221 g	1:1	1.66
Ellagic acid	40	2.35 mmol 0.710 g	4.67 mmol 1.3 g	- 0.355 g	1:2	2.21
Digalloyl glucose	1.75	0.103 mmol 0.005 g	0.103 mmol 0.028g	- 0.002 g	1:1	2.86
Pentagalloyl glucose	2.24	0.132 mmol 0.0125 g	0.264 mmol 0,073g	- 0.006 g	1:2	2.09
Tannic acid	20	1.16 mmol 1.99 g	2.35 mmol 0.65 g	- 0.65 g	1:2	1.49

5.2 METHODS/EXPERIMENTAL

Except for the galls and gum arabic, all reagents used were of analytical grade. Spectroscopic or equivalent grade solvents and Millipore water were used for all the chromatographic and spectroscopic studies. Gallnuts (“oak apples from *Quercus infectoria*”) and gum arabic in grains from *A. senegal* were purchased from Kremer. The phenolic compounds used to prepare references were: gallic acid (Aldrich), tannic acid (Aldrich), pentagalloyl glucose (Sigma), digalloyl glucose (Extrasynthese). Except for tannic acid, all compounds were pure. As discussed in detail in “Quantification of gallic acid by HPLC–DAD and HPLC–ESI–MS”, tannic acid proved to be a very complex mixture of phenols, in which gallic acid was also present. Pomegranate was purchased in a local supermarket and a branch was taken from a fig tree in the Caparica Campus. White wine vinegar and organic white wine were acquired in a local organic supermarket.

5.2.1 Preparation of historic ink reconstructions

The inks were prepared following the medieval treatises mentioned previously, Table 5.1 and appendix A2.1: Table S1. The translations may be found as appendix A2.1: Table S1b. Unit conversion was based on “Equivalencias entre las pesas y

³⁴⁶ The ratio of gum arabic was based on the medieval treatises, where the galls:gum arabic ratio is mainly 1:0.5.

³⁴⁷ The ratio is in molarity and was normalized for the polyphenol concentration

medidas usadas antiguamente en las diversas provincias de España y las Legales del Sistema Métrico-Decimal”, 1886 and on “Memória sobre os pesos e medidas de Portugal, Espanha, Inglaterra e França”, 1838 [25, 26]. This directory describes the units as used in the different cities, appendix A1.2: Table S2.

5.2.2 Preparation of the references (iron-polyphenol complexes)

The iron-polyphenol complexes were prepared according to Ponce *et al.* [6], using the quantities described in Table 5.2. The polyphenols were completely dissolved in Millipore water, in an ultrasound bath, at 40 °C. Subsequently, Fe (II) sulphate heptahydrate was added to the stirred phenol solution. The latter was then divided in two: (a) to one half, gum arabic was added to prepare an ink that was continuously stirred for a week as indicated in Ponce *et al.* [6], until the pH dropped to ca. 1.8, indicating the gallic acid was deprotonated as it reacted with the iron ion; (b) the other half, was used to obtain the precipitate, hence no gum arabic was added. After a week, the precipitate was separated by centrifugation at a speed of 12,000 rpm, for 15 min, at 4 °C. The precipitate was collected and washed with water and centrifuged to remove unreacted starting materials and impurities. The precipitate was left to dry at room temperature, ground in an agate mortar, and then dried under vacuum. Precipitates were analysed as powders. The historic inks were applied on filter paper, to be analysed by Raman spectroscopy and colorimetry, and glass slides, to be analysed by infrared spectroscopy, with the aid of a Pasteur pipette (ca. 50 µL per 1 cm²). The historic inks were prepared and measured five times each to assess reproducibility.

5.2.3 Colourimetry

L*a*b* coordinates were measured using a Microflash mobile colorimeter DataColor International with a Xenon lamp, over an 8 mm-diameter measuring area. CIELAB system was used defining the D65 illuminant and the 10° observer. The instrument was calibrated with a white tile and a black trap, and the measurements were performed on top of filter paper. The described values are the average value of three measurements, which proved to be sufficient to guarantee reproducibility.

In the Lab* cartesian system, L*, relative brightness, is represented in the z-axis. Variations in relative brightness range from white (L* = 100) to black (L* = 0). In the redgreen y-axis, a* is usually found between - 60 (green) and + 60 (red). In the yellow-blue x-axis, b* ranges from - 60 (blue) to + 60 (yellow). The (a*, b*) pair represents the hue and chroma of the object.

5.2.4 Micro-Fourier transform infrared spectroscopy

Infrared analyses were performed using a Nicolet Nexus spectrophotometer coupled to a Continuum microscope (15 × objective) with an MCT-A detector. The spectra were collected in transmission mode, in 50 μm² areas, resolution setting 4 or 8 cm⁻¹ and 128 scans, using a Thermo diamond anvil compression cell. CO₂ absorption at ca 2400–2300 cm⁻¹ was removed from the acquired spectra (4000–650 cm⁻¹). To improve the robustness of the results, at least two spectra were acquired from different sample spots.

5.2.5 Raman microscopy

Raman microscopy was carried out using a Horiba Jobin–Yvon LabRAM 300 spectrometer, equipped with a diode laser with an excitation wavelength of 785 nm and a maximum laser power of 37 mW measured at the sample. Spectra were recorded as an extended scan. The laser beam was focused with a 50x Olympus objective lens and the spot size is of 4 μm. The laser power at the sample surface was between 9.5 and 0.37 mW. No evidence of ink degradation was observed during spectra acquisition. More than three spectra were collected from the same sample. A silicon reference was used to calibrate the instrument.

5.2.6 HPLC–DAD and HPLC–ESI–MS

HPLC–DAD: Merck-Hitachi Elite Lachrom with DAD L-2455; HPLC–ESI–MS: Finnigan Surveyor Plus HPLC fitted with a PDA Plus detector, an auto-sampler Plus and an LC quaternary pump plus coupled to a Finnigan LCQ Deca XP Plus mass detector equipped with an ESI source and an ion trap quadrupole. The mass spectrometer was operated in the negative-ion mode with the source, with a capillary

temperature of 275 °C and capillary voltages of 4.5 kV. The mass spectra were recorded between 250 and 2000 m/z.

The stationary phase was a 150 × 4.6 mm i.d., 5 µm pore size reversed-phase C18 column (Merck) thermostated at 25 °C. The mobile phase was composed by solvent A, 1% (v/v) formic acid, and solvent B, 100% (v/v) acetonitrile. The flow rate was 0.50 mL/min and the gradient method started with a linear gradient ranging from 90% A to 65% A in 50 min, then reaching 100% B in 5 min, a final isocratic gradient of 100% B during 7 min and a final re-equilibration isocratic gradient of 90% A for 5 min.

The historic inks, reproduced five times each, were analysed three times each. All gall extracts and full ink samples were filtered through a syringe filter of 0.45 µm pore size prior to HPLC/DAD–ESI/MS analysis. Reference phenols were also injected, dissolved in water, and the detection was carried out at 280 nm. The compound quantification was achieved through a calibration curve. This calibration curve was obtained by injecting a standard gallic acid (Sigma-Aldrich) with a concentration range of 0.253 to 0.00253 mg/mL and linear calibration curve ($r^2 = 0.9985$). Each sample was prepared in duplicate and injected in triplicate. Unknown concentrations were determined from the regression equation and the results were expressed as mean ± standard deviation and presented as mg mL⁻¹ equivalents of gallic acid.

A study of the repeatability of this method from extraction to HPLC analysis, used commonly in our laboratory, gave a coefficient of variation of less than 5%. The detection (LOD) and quantification (LOQ) limits were 0.0000891 and 0,000267 mg mL⁻¹ respectively, and they were determined as reported elsewhere [27, 28].

5.3 RESULTS AND DISCUSSION

5.3.1 Selection criteria for Iberian medieval recipes dated from fifteenth to seventeenth centuries

Four Spanish and one Portuguese ink recipes, dated between fifteenth and seventeenth centuries, were chosen and are shown in Table 5.1. These recipes are representative of different institutions where the use of the writing ink was essential, such as universities, notaries, chanceries and the monastic world. The information found

in these texts is critical for advancing the history of technique and the study of manuscript cultures. The first of the recipes, in chronological terms (1464), is described in *Chancelaria de Braga* cx. 31 (Chancellery of the Archiepiscopate of Braga) and stands out for being the oldest found in Portugal [17]. From the manuscript in the Faculty of Medicine of Montpellier, *Montpellier H-490*, completed between 1469–1480 and studied by Ricardo Córdoba [18], we reproduced the one recipe described for a writing ink (fol. 233v). A single writing ink recipe is also found in the *Archivo Histórico Provincial de Córdoba, Sección de Protocolos Notariales de Córdoba* (1474; cx. 5, fol. 58v), a text studied by E. Rodríguez [19], and directly related to the world of writing. On the other hand, in “*Libro de los Oficios*” of the Monastery of Santa Maria de Guadalupe, Cáceres, three iron-gall ink recipes are presented (fol. 201r-v). Studied by Kroustallis [20], this manual from the end of the fifteenth century contains scriptural knowledge linked to the monastic world. The fifth recipe is collected in the *Recipe Book Ms. 9226* (fol. 192r-v) composed by Juan Vázquez del Mármol, a priest and book corrector of the Hispanic monarchy, between the sixteenth and the seventeenth centuries [21]. This manuscript covers a wide range of subjects, including woodworking, medicine, candle manufacture, and others. It also assembles a great number of recipes dedicated to writing inks [21]. Henceforth, the manuscripts and respective recipes will be designated as *Braga, Montpellier, Córdoba, Guadalupe, and Madrid*, respectively.

5.3.2 Preparation of iron-gall inks and reference compounds

The ingredients and the steps to prepare the iron-gall inks and references are summarized in Table 5.1 and Table 5.2, together with the pH of the dispersion. Colour coordinates are presented in Table 5.3. All the recipes share three common raw materials: gall nuts, iron sulphate (in historical recipes named *azije* and/or *caparrosa*), and gum arabic. The galls and the metal ion produce dark inks, perceived as black, while the agglutinant facilitates its use as a written vehicle (by maintaining the complex dispersed in solution), Table 5.3. For all the ink recipes, a decrease in the pH was observed following the addition of iron sulphate, likewise in the references, Table 5.1 and Table 5.2. This was expected considering that, in a very fast first step, Fe^{2+} binds to the catechol ring; this binding implies a deprotonation and with it an increase in the concentration of H^+ [8].

In the fifteenth century written sources, the term *caparrosa* has been used both for iron or copper sulphate, indistinctly. *Caparrosa* is mentioned in two recipes; in *Oficios* it is used together with *azije*, and in the sixteenth to seventeenth centuries *Madrid* as the only source for metal ions. Our experimental results proved that copper sulphate alone cannot produce a dark ink.³⁴⁸ So, in the seventeenth century recipe *caparrosa* possibly indicates a mineral containing iron sulphate or admixed with copper sulphate [29]. In all the recipes, the galls are broken into pieces (*partidas*) or crushed (*quebrantadas*) and not ground (*moídas*). According to the “Diccionario de la lengua Española from the Real Academia Española” [30], *partir* means to open or divide something into two or more parts, which differs from *quebrar*, which means to reduce to smaller fragments without grinding. Two cases mention the purification of *caparrosa*: one by placing it in solution to separate it from dirt (*Guadalupe: no echar la tierra*) and in *Braga*, where the iron sulphate is to be sifted to separate it from dirt (*peneirado*). Usually, following the formation of the black colour, the solution is filtered; only two recipes do not mention a final filtration step, *Braga* and *Madrid*. The ingredients ratio in Table 5.1 show that the *Braga* recipe uses the highest quantity of *azije*; the amount of gum arabic is constant in all the recipes (ca. half of the galls in weight) except for *Madrid*, which presents a similar polyphenol:metal ion:gum arabic ratio, Table 5.1.

In the selected inks, the polyphenols could be extracted using water, vinegar mixed with water, white wine, or white wine mixed with water; the latter two resulted in the darkest inks, Table 5.1. The *Madrid* recipe clearly indicates the use of white wine to prepare the ink, while the selected recipe in *Guadalupe* only specifies the use of wine. Since more recipes of the same manuscript clearly indicate white wine, the latter was chosen for both the *Madrid* and the *Guadalupe* recipes.

Regarding additives, two recipes mention their use: *Córdoba* (fifteenth century), where pomegranate peel is added to the galls extraction, and *Madrid* (fifteenth to seventeenth centuries), with *añil* (indigo), refined sugar and alum. The latter was the

³⁴⁸ This was easily verified with the naked eye and Lab* coordinates were also obtained but are not shown in this work.

easiest to apply on the support, the ink being more fluid, darker and the shiniest, when compared with the other selected inks which do not have the presence of additives.

Art technological source research carried out as part of the InkCor project shows that, in most of the 253 recipes analysed (written or printed between 1000 and 1900), the iron (II) sulphate: gall nuts ratio varies between 1:4 and 4:1 in weight, with “an emphasis on proportions 6:6, 6:4, 6:3, 6:2” [2]. In this project, two historically representative model inks were proposed, based on “Aleppo” gall nuts with a low and a high copper content [2]. The first model ink displays the following ratio 1:1:0.5 for gall: *vitriol*: gum arabic in weight; in the *vitriol*, the copper sulphate, admixed with iron (II) sulphate is present in 0.01% in weight [2]. The Iberian recipes proportions are in agreement with this data, and the closest to the model historical ink with lower copper content is, possibly, *Braga*'s.

5.3.3 Multi-analytical characterization of iron-gall inks

5.3.3.1 Colorimetry

Colour coordinates $L^*a^*b^*$, in Table 5.3 show that the Iberian reconstructions are perceived as darker inks when compared to the standards (lower L^* values). Iberian inks are characterized by negative b^* values (blue) and close to zero, positive a^* values (red axis), being perceived as a very dark bluish colour. Overall, these inks display similar Lab^* values, with *Braga* and *Guadalupe* being the darker ones, with Lab^* values of (19.52; 0.84; 3.94) and (19.97; 1.03; - 4.80), respectively, Table 5.3.

Iron-pentagallate and iron-tannate inks display the same hue, but are not as dark as the Iberian inks. Irongallate is characterized by very low a^* and b^* values and may be described as an achromatic colour grey, with $L^* = 50$. Inks prepared with ellagic acid and digalloyl glucose differentiate from all the others because b^* is found in the yellow axis. The higher L^* values observed in the references may be related to a lower polyphenol concentration, compared with the reconstructions; this will be investigated in future work.

Table 5.3 L*, a*, b* colour coordinates for inks applied on filter paper

Inks based on	L*	a*	b*	final colour
Gallic acid	50.54	-0.04	-1.48	dark bluish
Ellagic acid	49.89	-2.34	3.18	dark yellowish-green
Digalloyl glucose	68.35	0.32	9.14	dark yellow
Pentagalloyl glucose	48.09	1.16	-4.70	dark bluish-red
Tannic acid	33.53	0.92	-5.02	dark bluish-red
<i>Braga</i> (1464)	19.52	0.84	-3.94	very dark bluish-red
<i>Montpellier</i> (1469-1480)	24.44	1.06	-5.61	very dark bluish-red
<i>Córdoba</i> (1474)	26.70	1.00	-5.54	very dark bluish-red
<i>Guadalupe</i> (15 th c.)	19.97	1.03	-4.80	very dark bluish-red
<i>Madrid</i> (16 th – 17 th c.)	27.26	1.40	-5.80	very dark bluish-red

5.3.3.2 Raman microscopy

The spectra obtained for the ink reconstructions and for the iron-gallate, tannate, di- and penta-gallate based inks are represented in Figure 5.4 and Figure 5.5, respectively. The single iron-gallate and tannate precipitates were also analysed and their spectra are available in appendix A2.1: Figure S2. Due to its fluorescence, it was not possible to obtain good S/N spectra for the iron-tannate precipitate and for this reason the bands are unresolved.

The first conclusion is that all spectra for the inks produced display the fundamental pattern of an iron-gall ink as described by Lee *et al.* [31]. These authors considered that the main four Raman bands used for a positive identification of iron-gall inks, in historic documents, are found around 1470 cm⁻¹, between 1315 and 1350 cm⁻¹, 490–640 cm⁻¹ (broad) and at 400 cm⁻¹ Table 5.4. A closer examination of the region between 1315 and 1580 cm⁻¹, shows a well-resolved envelope characterized by two intense bands (ca 1325–36 and 1464–70 cm⁻¹) and two medium–low intensity peaks at (1422–1430 cm⁻¹ and 1569–77 cm⁻¹), the latter is found in many spectra as a shoulder.

We do not have theoretical predictions for vibrational spectra of iron-galloyl complexes, and this is the reason why we will support a first discussion of the Raman data on the study of Huguenin *et al.* on the acid–base equilibria of gallic acid [32]. In

this publication, based on theoretical predictions [33], Raman band assignments for gallic acid (LH_4) and its deprotonated species (LH_3^- , LH_2^{2-} , LH^{3-} , L^{4-}) are discussed [32]. The Raman spectrum presented by Huguenin *et al.* compares well with the measured spectra, in solution, presented by Biles *et al.* [33].

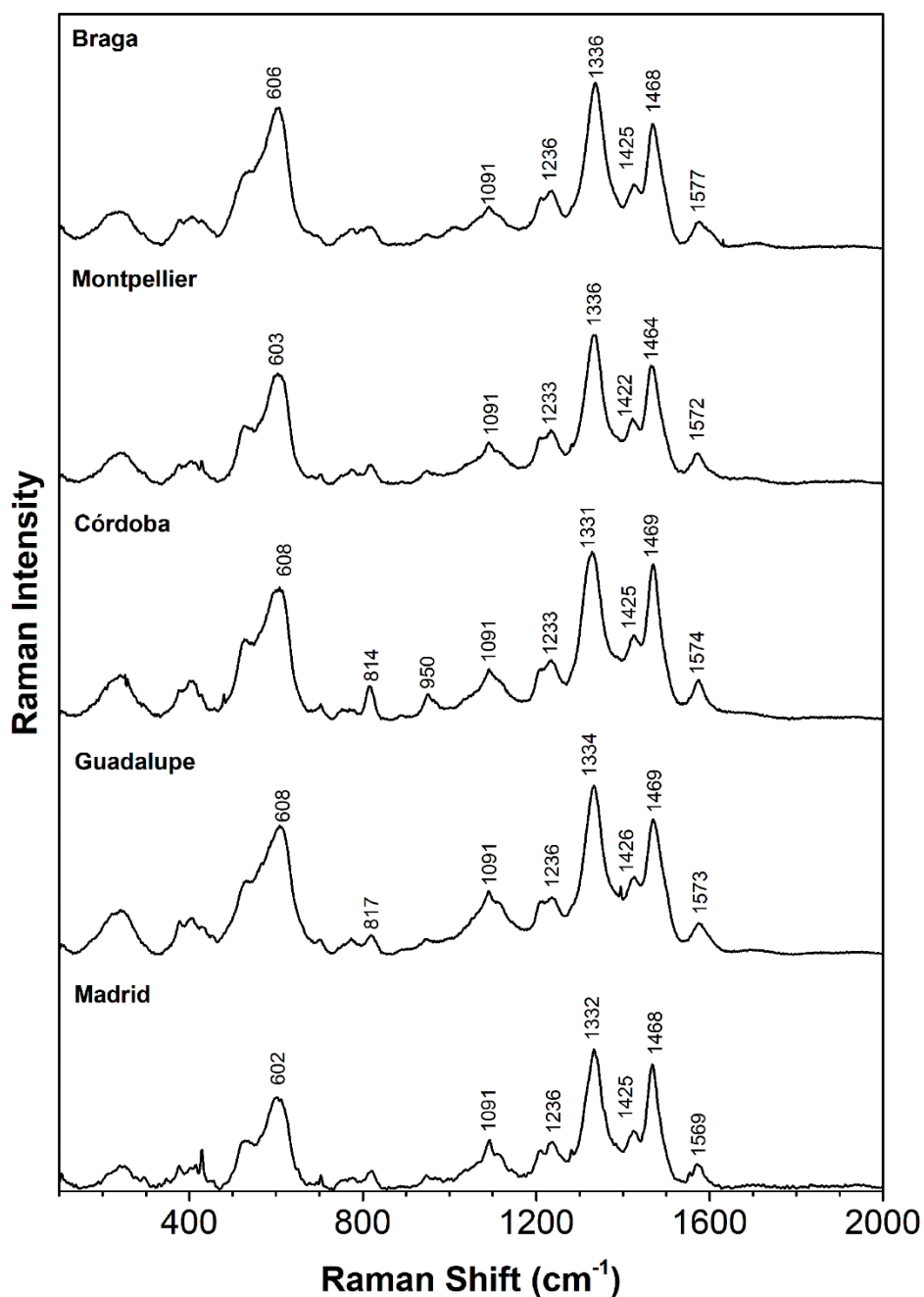


Figure 5.4 Raman spectra for the ink reconstructions, applied on filter paper, $\lambda = 785 \text{ nm}$

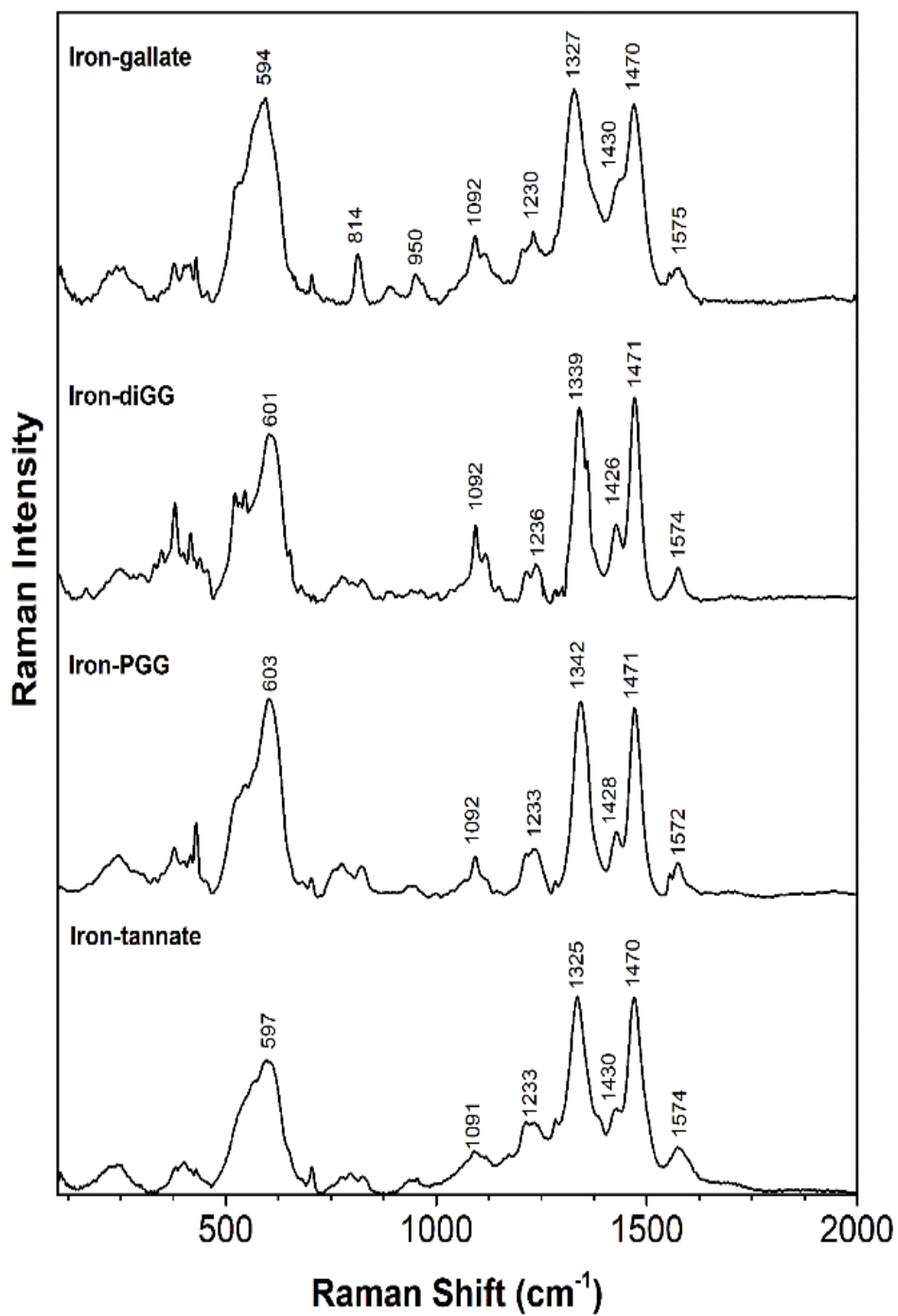


Figure 5.5 Raman spectra for the iron-gallate, di-, penta-gallate and tannate based inks, applied on filter paper, $\lambda = 785 \text{ nm}$.

The spectrum is dominated by two main bands at 1681 cm⁻¹ and 1612 cm⁻¹, the latter being the more intense. Based on Biles *et al.*³⁴⁹ calculated values for this spectrum (presented as supplementary material in the original paper for the neutral, full protonated gallic acid ligand, LH₄ [33]), Huguenin *et al.* attributes the “vibrational band at 1681 cm⁻¹ to the C=O stretch of the carboxylic groups” and “the most intense band located at 1612 cm⁻¹ to the symmetric C–C stretching vibrations of the aromatic compound” [32]; the latter is slightly shifted during deprotonation of the phenol hydroxyl groups to 1604–7 cm⁻¹. As expected, the 1681 cm⁻¹ band is absent in all deprotonated forms, and is substituted by the carboxylate stretching at 1399 cm⁻¹, and by a new broad band with maxima between 1376 and 1383 cm⁻¹, which is a signature band for all deprotonated species; the fully deprotonated form, L⁴⁻, also displays a distinctive OH deformation vibrational mode at 1249 cm⁻¹. More recently, Garrido *et al.* carried out DFT³⁵⁰ predictions and described the SERS spectra for the first mono-protonated form LH₃⁻; it displays a different fingerprint when compared with what published Huguenin *et al.* As we did not use SERS, we will not discuss this work any further [34]. Thus, based on Huguenin, Biles and co-workers’ assignments, and hypothesising that for the gallate complex we expect an LH₃⁻ based structure, we would expect to observe the 1612 cm⁻¹ C–C stretching in the aromatic ring and a shift in the broad band at 1376 cm⁻¹. This is not the case; although we still find two main bands at circa 1470 cm⁻¹ and a second in a variable interval 1325– 1345 cm⁻¹. Presently, we cannot explain these very large shifts.

For iron-gallate, Ponce *et al.* proposed the following assignments: C–C ring vibrations at 1470 cm⁻¹ and COO⁻ and C–O stretching modes between 1315 and 1350 cm⁻¹. The two medium–low intensity bands, at circa 1430 cm⁻¹ and 1579 cm⁻¹, were attributed to the symmetrical and asymmetrical vibrations of a coordinated –COO⁻, to a metallic ion in their iron-gallate precipitate, stating that “*the peak positions and separations (≈ 149 cm⁻¹) are also consistent with the bridging carboxylate functionality*”

³⁴⁹ Biles *et al.* present a thorough discussion of the calculated vibrational modes, but we think this discussion falls outside the scope of this work [33]; however, we would like to stress that: (i) their calculated Raman spectra showed an “over expression” of C–H and O–H vibrational modes; (ii) they could “regard the vibrational bands at the 1695 and 1635 cm⁻¹, respectively as vibrational modes characterized by CO stretch coordinates of the carboxylic groups”, but “all other internal coordinates are distributed between lots of vibrational modes and cannot be regarded as bases of characteristic vibrational modes”.

³⁵⁰ *Density Functional Theory.*

observed in the crystal structure” [6]. Considering that Lerf and Wagner were not able to detect these type of bindings (with carboxylate) in their recent publications [15], we think that further research is necessary to extract more complete and consistent information from the iron-gallate Raman spectra.

Piantanida *et al.* presents band assignments for ink reconstructions [35]. However, in this publication the proposed assignments are largely based on the papers by Biles and Garrido; i.e., on gallic acid and not on galloyliron complexes. Considering that we will show that gallic acid is a minor component in most of our gall extracts (“Quantification of gallic acid by HPLC–DAD and HPLC–ESI–MS”) as well the contradictory assignments present in literature, we prefer to not assign vibrational modes to the bands observed in this work, Table 5.4. At this point, we think it is better to use the signature bands for iron-gall inks as proposed by Lee *et al.* [31], and to discuss the spectral patterns found. When we compare the historical inks with the iron-gallate reference, we observe that 2 of the 3 strong signature bands for iron-gall inks display shifts: The band at 1327 cm^{-1} for iron gallate, is found in an interval between 1332 and 1336 cm^{-1} for the historical ink reconstructions; likewise, the signature broad band at 594 cm^{-1} for iron-gallate is shifted to higher wavenumbers, displaying maxima in an interval between 601 and 608 cm^{-1} . Considering both references and gall inks, the bands that possibly display the higher variability are the signature band at 1325 – 1336 cm^{-1} and the band found between 1577 and 1569 cm^{-1} ; the more stable, is the signature band at 1468 – 1471 cm^{-1} .

Table 5.4 Raman band positions for Iberian inks and iron-polyphenol references; Raman bands used for a positive identification of iron-gall inks are shaded in blue, in historic documents, occurred around 1470 cm⁻¹, between 1315 and 1350 cm⁻¹, 490-640 cm⁻¹ (broad) and 400 cm⁻¹. br., broad; m, medium; s, strong; sh, shoulder; w, weak; vw, very weak.

Iron-gallate	Iron-tannate	Braga	Montpellier	Córdoba	Guadalupe	Madrid	Lee et al. [31]
401 w	378 w	404 w	403 m	403 m	403 m	-	400 w
525 sh	-	537 sh	528 sh	530 sh	528 sh	530 sh	
594 s	597 s	606 s	603 s	608 s	608 s	602 s	500-600 br
-	796 br	773 w	771 w	-	773 w	-	710 w
814 m	-	818 w	818 w	814 m	817 w	820 w	815 w
950 m	940 w	952 w	947 w	950 m	-	947 w	960 w
1092 w	1091 m	1091 m	1091 m	1091 m	1091 m	1091 m	1095 w
1112 sh	1115 sh	-	-	-	-	-	-
1206 sh	1211 w	-	-	-	-	1211 w	-
1230 m	1233 m	1236 m	1233 m	1233 m	1236 m	1236 m	1230 w
1327 s	1325 s	1336 s	1336 s	1331 s	1334 s	1332 s	1315 s
1430 sh	1430 w	1425 m	1422 m	1425 m	1426 m	1425 m	1425 s
1470 s	1470 s	1468 s	1464 s	1469 s	1469 s	1468 s	1470 s
1575 m	1574 m	1577 m	1572 m	1574 m	1573 m	1569 m	1575 s

Overall, the best match between the references prepared and the historical iron-gall inks lies in-between the spectral fingerprint of iron-PGG and iron-DiGG. This means that the spectra are better described by molecular structures that are characterized by an ester bond and not by a carboxylate group.

5.3.3.2 MicroFTIR spectroscopy

In Figure 5.6 a representative historical reconstruction, the Braga ink, is compared with the iron-gallate, digallate, pentagallate and tannate precipitates. The infrared spectra of all ink reproductions are presented in appendix A2.1: Figure S3. Care must be taken with iron (II) sulphate, as its presence was observed by Lerf and Wagner in their Mossbauer studies of the precipitates [15]. On the other hand, we do not expect gum arabic to interfere with the final fingerprint, as it was added in a low 0.5% in weight solution.

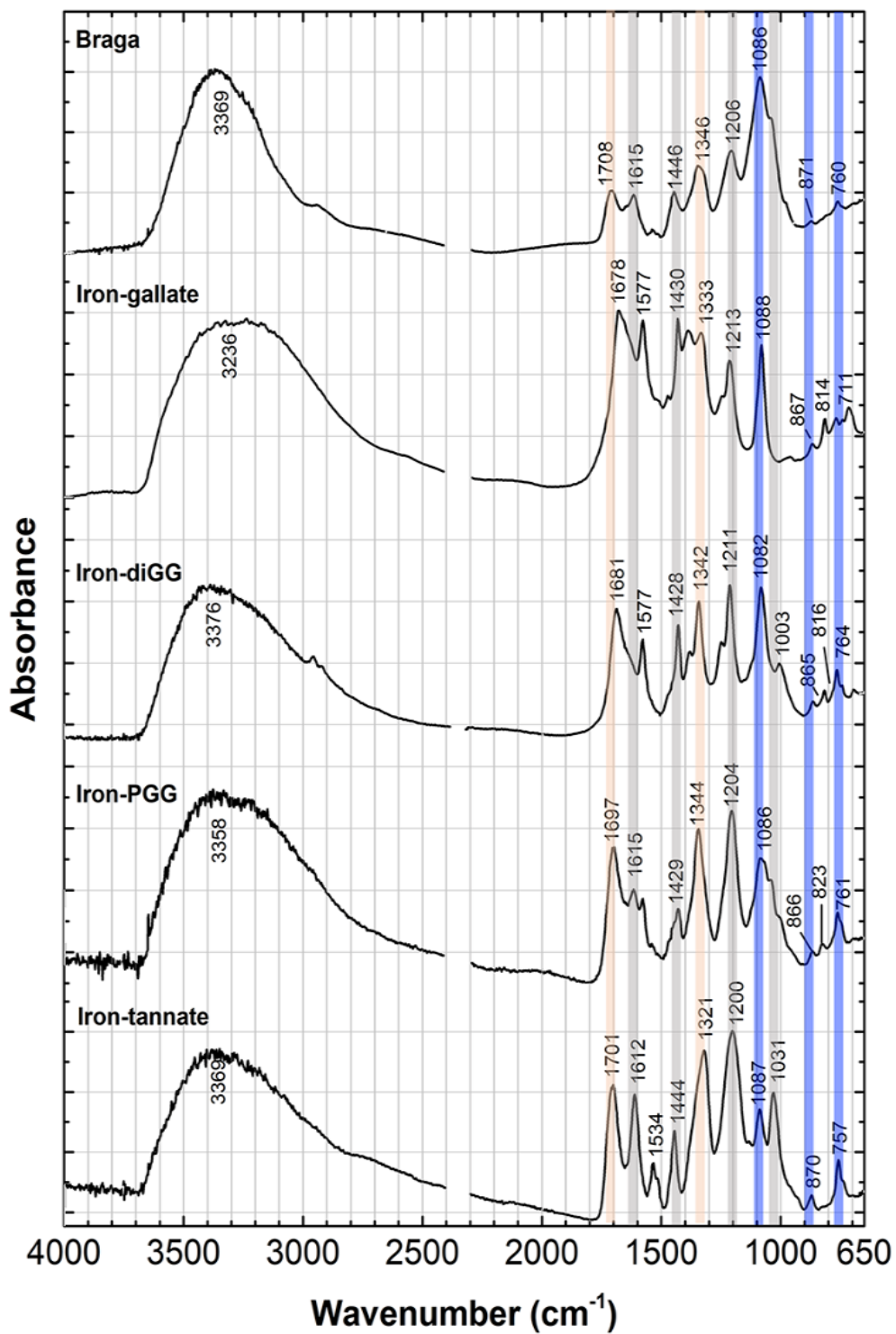


Figure 5.6 Infrared spectrum of Braga ink compared with the spectra of iron-gallate, di-gallate, penta-gallate and tannate precipitates (for the meaning of the colour bars, please see Table 5).

Contrary to the Raman discussion, the discussion of the infrared signature will be straightforward, because we rely on the research published by Falcão and Araújo on the characterization by infrared spectroscopy of “tannins”, extracted from several vegetal sources, used to dye leather [36, 37]. Spectra were acquired in ATR, but this will not be an obstacle to its use (small shifts and higher bands intensity will be expected on the lower wavenumber part of the spectra). In the nomenclature used by these authors [36, 37], our polyphenol extracts are described as hydrolysable tannins based on the galloyl unit. For gallotannins the following infrared pattern is proposed:³⁵¹ (i) 4 common strong bands shared with all the other “tannins” (1615–1606 cm^{-1} ; 1442–1446 cm^{-1} ; 1211–1196 cm^{-1} ; 1043–1030 cm^{-1}); (ii) 2 characteristic bands of hydrolysable tannins (1731–1704 cm^{-1} ; 1325–1317 cm^{-1}); (iii) 3 distinctive bands for gallotannins, that are described as marker bands (1088–1082 cm^{-1} ; 872–870 cm^{-1} ; 763–758 cm^{-1}). As clearly evidenced in Figure 5.6 and depicted in Table 5.5, our iron-gall precipitates are characterized by these 9 bands together with the broad O–H stretching around 3340–70 cm^{-1} . Both hydrolysable and gallotannins are characterized by the ester functional group. Although the tentative band positions presented in Table 5.5 are assigned based on the findings of Falcão and Araújo and not DFT calculations, the sound work and clear reasoning of these authors enable us to prove that the infrared spectra of our iron-gall inks display bound gallotannins as the main molecular fingerprint. This is in perfect agreement with the results on the gall extracts characterization that we will discuss in "Quantification of gallic acid by HPLC–DAD and HPLC–ESI–MS", and wherein we found gallic acid largely as a minor compound. This also agrees with the Raman data previously discussed in this study.

From the analysis of the infrared spectra depicted in Figure 5.6, it is possible to distinguish between the four reference complexes. The well-resolved peaks observed in the fingerprint region, although characterized by an overall similar pattern, display distinctive features, which will be explored in a future work. Again, in agreement with Raman conclusions, the best match for the iron-gall ink precipitate is with iron-pentagalloyl glucose; but, in this case, the C=O ester stretching mode is shifted to lower wavenumbers, Table 5.5.

³⁵¹ In brackets are indicated the spectral intervals where the bands may be found.

In agreement with Lerf and Wagner [14, 15], the data gathered show that the main chromophore in the iron-gall inks we reproduced is not based on a carboxylate-iron binding, as suggested in previous literature, including the recent work by Ponce *et al.* [6, 11, 12]. As an alternative to iron-carboxylate binding, colour may be developed through the catechol ring, with 2 OH or galloyl with 3 OH groups providing binding sites for metal ions to chelate, as has already been proposed in different scientific areas of research [38; also see 4, 7, 8, 13]. Finally, comparing the spectral features of our spectra with the sumac spectrum presented by Falcão and Araújo [36], observing the much higher intensity of the band at 1088–1082 cm⁻¹, we may conclude that we have a relevant amount of iron (II) sulphate in all ink samples.

5.3.3.3 Quantification of gallic acid by HPLC–DAD and HPLC–ESI–MS

Due to a large variability in the phenolic compound concentration in the first HPLC–DAD analysis, the historic inks were each reproduced five times. This variability is easily explained by the nature of the phenolic and polyphenolic compounds that are naturally produced by plants as a response to external aggressions. In this case, galls are produced in response to the presence of insects. The phenolic composition of each gall, on each tree, may depend on climate, weather, time of the year, irrigation conditions, etc. The main compounds found by HPLC are free gallic acid and derivatives of gallic acid such as galloyl glucose, digalloyl glucose, trigalloyl glucose, tetragalloyl glucose, pentagalloyl glucose, hexagalloyl glucose and heptagalloyl glucose. Gallic acid concentration in the gall extracts is presented in Table 5.1 and in Figure 5.7 a representative chromatogram of the species distribution found in all ink recipes is given using the *Braga* ink (appendix A2.1: Figure S4).

Table 5.5 Infrared bands for Iberian inks and the iron-gallate and tannate precipitates

Fe-gallate	Fe-tannate	Fe-PGG	<i>Braga</i>	<i>Montpellier</i>	<i>Córdoba</i>	<i>Guadalupe</i>	<i>Madrid</i>	Assignments
711 <i>w</i>	-	-	-	-	-	-	700 <i>vw</i>	n.a.
763 <i>w</i>	757 <i>w</i>	761 <i>w</i>	760 <i>w</i>	761 <i>w</i>	762 <i>vw</i>	759 <i>w</i>	765 <i>vw</i>	marker gallotannins
814 <i>w</i>	-	823 <i>w</i>	-	-	-	-	-	
867 <i>w</i>	870 <i>vw</i>	866 <i>w</i>	871 <i>w</i>	870 <i>w</i>	872 <i>w</i>	867 <i>w</i>	870 <i>vw</i>	marker gallotannins
965 <i>w</i>	-	1000 <i>sh</i>	978 <i>sh</i>	977 <i>w</i>	977 <i>w</i>	977 <i>w</i>	983 <i>w</i>	n.a.
-	1031 <i>m</i>	1041 <i>sh</i>	1042 <i>sh</i>	1042 <i>sh</i>	1038 <i>sh</i>	1035 <i>sh</i>	1040 <i>sh</i>	C-O str vib
1088 <i>s</i>	1087 <i>m</i>	1086 <i>m</i>	1086 <i>s</i>	1087 <i>s</i>	1091 <i>s</i>	1085 <i>s</i>	1080 <i>s</i>	marker gallotannins
1213 <i>sh</i>	1200 <i>s</i>	1204 <i>s</i>	1206 <i>m</i>	1207 <i>m</i>	1208 <i>sh</i>	1207 <i>m</i>	1216 <i>sh</i>	C-O str vib
1333 <i>m</i>	1321 <i>s</i>	1344 <i>s</i>	1346 <i>m</i>	1346 <i>m</i>	1340 <i>w</i>	1336 <i>m</i>	1345 <i>m</i>	C-O sym str (ester)
1430 <i>w</i>	1444 <i>m</i>	1429 <i>w</i>	1446 <i>m</i>	1446 <i>m</i>	1448 <i>w</i>	1448 <i>w</i>	1448 <i>w</i>	aromatic st vib
-	1534 <i>w</i>	-	1538 <i>w</i>	1540 <i>w</i>	1540 <i>vw</i>	1532 <i>w</i>	1540 <i>sh</i>	n.a.
1577 <i>m</i>	-	1578 <i>w</i>						
-	1612 <i>m</i>	1615 <i>m</i>	1615 <i>m</i>	1616 <i>m</i>	-	1616 <i>m</i>	1624 <i>m</i>	aromatic str vib
-	-	-	-	-	1643 <i>m</i>	-	-	
1678 <i>m</i>	1701 <i>s</i>	1697 <i>s</i>	1708 <i>m</i>	1700 <i>m</i>	1697 <i>sh</i>	1701 <i>m</i>	1685 <i>sh</i>	C=O str (ester)
-	-	-	2943 <i>sh</i>	2941 <i>sh</i>	2950 <i>sh</i>	2948 <i>sh</i>	2945 <i>sh</i>	C-H str (polyphenols; gum arabic)

These are characterized by complex highperformance liquid chromatography elution patterns, which include gallic acid but also di- to hepta-polygalloyl esters of glucose. A more detailed analysis of the molecular structure for the polygalloyl esters will be presented in future work. HPLC–DAD and HPLC–ESI–MS data reveals that the percentage of gallic acid varies in the gall extracts, depending on the extraction method and ink recipe, from ca. 0.3 to 1.8 g/L.

This data also shows that, except for the *Braga* ink, iron (II) sulphate is found in very low amounts when compared with the 9 g gallic acid to 40 g iron (II) sulphate proposed for a balanced ink, in literature. *Córdoba* and *Montpellier* inks display the highest content of gallic acid; the other three recipes *Braga*, *Madrid* and *Guadalupe*

have similarly low values. We still have not found a reason that could explain the differences found in acid gallic concentration.

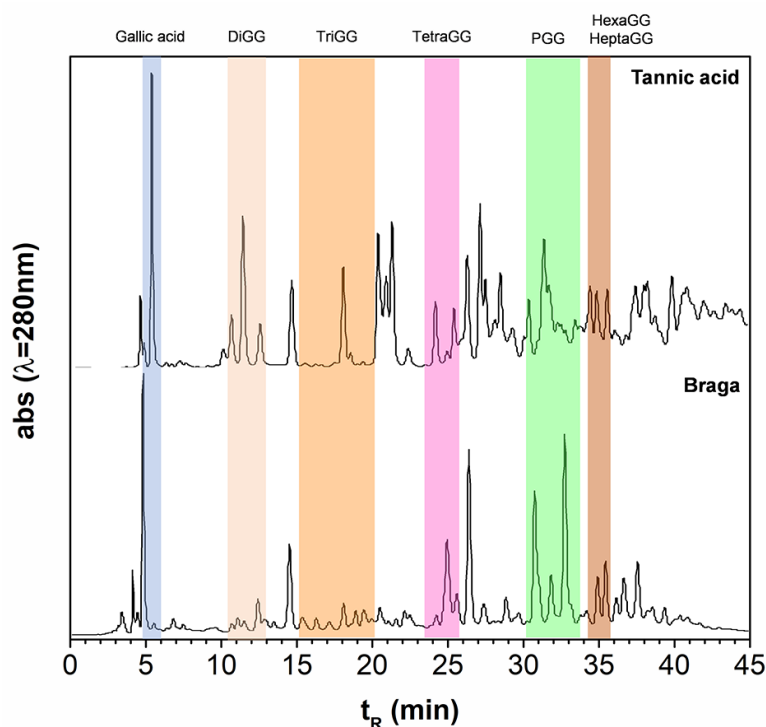


Figure 5.7 HPLC–DAD chromatograms of a commercial tannic acid solution and the Braga extract. Gallic acid is the high intensity peak that elutes at ca. $t_R = 5$ min.

The gall extracts chromatographic profiles are very interesting, where HPLC–ESI–MS clearly shows the presence of a dominant fraction of polygalloyl esters of glucose, Figure 5.7. The results obtained from the aqueous solution of commercial tannic acid surprised us, and for that reason, the chromatogram obtained is presented in Figure 5.7. We were expecting a maximum of two peaks, corresponding to some fraction of gallic acid and a broad band for the isomers of decagalloylglucoses [39]. Instead, the chromatographic profile is much more complex than the gall extracts obtained following fifteenth to seventeenth centuries recipes. Definitely, commercial tannic acid cannot be described, as depicted in the commercial catalogues, as penta-m-digalloyl-glucose (*meta*-depsidic 1,2,3,4,6 pentakis-*O*-digalloyl- β -d-glucopyranose), paring a reference medieval iron-gall ink. As described by Quideau *et al.* [39], commercial tannic acid is in fact “a complex and varying mixture of different gallotannins and simpler galloylglucoses”. This could have been anticipated as tannic acid is described in literature as being extracted from gall-nuts “by boiling ground-up

nuts in acidic aqueous solution” [40]. In the future, we plan to study “true” iron-decagalloylglucoses complexes, but we anticipate it will not be an easy task since these molecular structures equilibrate into meta/para-depsidic isomeric mixtures in solution [39].

5.4 CONCLUSIONS

Based on a multi-analytical research of 5 iron-gall ink reconstructions from 5 historical recipes made on the Iberian Peninsula between fifteenth and seventeenth centuries as well as five different reference precipitates/ inks (standards), we show that iron-gallate or tannate complexes do not accurately represent the chromophores present in medieval iron-gall inks. Reference precipitates/ inks were made combining iron sulphate with different polyphenols (tannic, gallic and ellagic acid, as well as di- and pentagalloyl glucose). Colourimetry, microRaman spectroscopy, microFTIR and HPLC–DAD/ESI–MS were jointly used to characterize the reconstructed and reference inks.

Quantification of gallic acid both by HPLC–DAD and HPLC–ESI–MS show that it is a minor compound in most of the gall extracts prepared following Iberian recipes; these extracts are characterized by complex high performance liquid chromatography elution patterns, which include gallic acid as well as the derivatives of gallic acid in the form of polygalloyl esters of glucose also named gallotannins (mono- to hepta-galloyl glucose structures were identified). This agrees with the results of Raman and infrared spectroscopies. In fact, based on the study of vegetable tannins used to transform animal skins into leather [36], it was possible to show that the infrared spectra display the fingerprint of an ester-based polyphenol, more precisely a gallotannin. On the other hand, Raman band assignments published in the literature refer largely to gallic acid or to iron-gallate complexes and therefore could not be fully exploited in this work. Raman and infrared spectra, acquired in this work, indicate that iron-pentagalloyl based ink/precipitate best represent medieval inks.

Overall, historically accurate reconstructions of medieval inks and knowledge on the chemistry of polyphenolic compounds used to produce leather, since ancient times, have been crucial to bringing new insights into iron-gall inks complex structure and

compounds formed within it, which will advance future preparations of model inks. Quality and representative model ink are critical for studies of iron-gall ink behaviour or when testing new conservation treatments.

Further research characterizing a wider number of medieval recipes, from different geographic provenances, is necessary, but this work and its methodology have already had an impact on our fundamental knowledge on a medieval iron-gall ink molecular composition and its conservation. The paradigm must shift from model compounds acid gallic-based to polygalloyl ester-based. In alternative to iron-carboxylate binding, we argue that colour may be developed through the catechol ring, with 2 OH or galloyl with 3 OH groups providing binding sites for metal ions to chelate. This issue will be addressed in future research.

5.5 REFERENCES

1. Quideau S, Deffieux D, Douat-Casassus C, Pouységu L. Plant polyphenols: chemical properties, biological activities, and synthesis. *Angew Chem Int Ed.* 2011; 50:586–621.
2. Stijnman A. Iron-gall inks in history: ingredients and production. In: Kolar J, Strlič M, editors. *Iron-gall Inks: on manufacture, characterization, degradation and stabilization.* Ljubljana: National and University Library; 2006. p. 25–167 (and Appendix 4).
3. Vivas N, Bourgeois G, Vitry C, Glories Y, Freitas V. Determination of the composition of commercial tannin extracts by liquid secondary ion mass spectrometry (LSIMS). *J Sci Food Agric.* 1996; 72:309–17.
4. Perron NR, Brumaghim JL. A review of the antioxidant mechanisms of polyphenol compounds related to iron binding. *Cell Biochem Biophys.* 2009; 53:75–100.
5. Bartecki A, Burgess J. *The colour of metal compounds.* 1st English ed. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers; 2000.
6. Ponce A, Brosto LB, Gibbons SK, Zavalij P, Viragh C, Hooper J, Gaskell KJ, Eichhorn B. Elucidation of the Fe (III) Gallate Structure in Historical Iron-gall Inks. *Anal Chem.* 2016;88: 5152–8.

7. Andjelković M, Van Camp J, De Meulenaer B, Depaemelaere G, Socaciu C, Verloo M, Verhe R. Iron-chelation properties of phenolic acids bearing catechol and galloyl groups. *Food Chem.* 2006;98(1):23–31.
8. Nkhili E, Loonis M, Mihai S, El Hajji H, Dangles O. Reactivity of food phenols with iron and copper ions: binding, dioxygen activation and oxidation mechanisms. *Food Funct.* 2014; 5:1186–202.
9. Zerdoun-Bat Yehounda M. *Les encres noires au Moyen Âge (jusqu'à 1600)*. 1st ed. Paris: CNRS Éditions; 2003.
10. Han J, Wanrooij L, van Bommel M, Quye A. Characterisation of chemical components for identifying historical Chinese textile dyes by ultra high performance liquid chromatography–photodiode array–electrospray ionisation mass spectrometer. *J Chromatogr A.* 2016; 1479:87–96.
11. Wunderlich CH. *Geschichte und Chemie der Eisengallustinte*. *Restaur.* 1994; 6: 414–21.
12. Krekel C. The chemistry of historical iron-gall inks: understanding the chemistry of writing inks used to prepare historical documents. *Int J For Doc Exam.* 1999; 5: 54–8.
13. Feller RK, Cheetham AK. Fe (III), Mn (II), Co(II), and Ni(II) 3, 4, 5-trihydroxybenzoate (gallate) dihydrates; a new family of hybrid framework materials. *Solid State Sci.* 2006;8(9):1121–5.
14. Wagner FE, Lerf A. Mössbauer spectroscopic investigation of FeII and FeIII 3, 4, 5-trihydroxybenzoates (Gallates)—proposed model compounds for iron-gall inks. *Z Anorg Allg Chem.* 2015;641(14):2384–91.
15. Lerf A, Wagner FE. Model compounds of iron-gall inks—a Mössbauer study. *Hyperfine Interact.* 2016;237(1):36.
16. Neevel JG. Phytate: a potential conservation agent for the treatment of ink corrosion caused by iron-gall inks. *Restaurator.* 1995;16(3):143–60.

17. Azevedo Santos MJ. Da Visigótica à Carolina a escrita em Portugal de 882–1172: Aspectos Técnicos e Culturais. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian: Junta nacional de investigação científica e tecnológica; 1994. p. 303–8.
18. Córdoba de la Llave R. Un recetario técnico castellano del siglo XV: el manuscrito H490 de la Facultad de Medicina de Montpellier. En la España medieval. 2005; 28: 7–48.
19. Rodríguez Díaz EE. Técnicas de escritura y del libro manuscrito. In: García Ballester L, editor. Historia de la Ciencia y de la Técnica en la Corona de Castilla, vol. 2. Valladolid: Junta de Castilla y León, Consejería de Educación y Cultura; 2002. p. 590.
20. Kroustallis S. El oficio de Pergaminería y el Reglamento del Scriptorium del Monasterio de Ntra. Sra. de Guadalupe. In: Brinquis MS, Cabanes ML, editors. Libro de los Oficios del Monasterio de Nuestra Señora de Guadalupe, vol. 2. Badajoz: Secretaría General Técnica del Ministerio de Cultura, Subdirección General de Publicaciones, Información y Documentación, Junta de Extremadura, Consejería de Cultura y Turismo y Monasterio de Guadalupe; 2007. p. 246–7.
21. Criado Vega MT. Tratados y recetarios de técnica industrial en la España medieval. La Corona de Castilla, siglos XV–XVI. Córdoba: Universidad de Córdoba: Servicio de Publicaciones; 2013.
22. Melo MJ, Castro R, editors. *The “Book on How to Make Colours”, o livro de como se fazem as cores das tintas todas. Medieval Colours for Practitioners*; 2016. <http://www.dcr.fct.unl.pt/LivCo moFaz emCor es>. Accessed 21 Aug 2017.
23. Vitorino T, Melo MJ, Carlyle L, Otero V. New insights into brazilwood lake pigments manufacture through the use of historically accurate reconstructions. *Stud Conserv*. 2016;61(5):255–73.
24. Rouchon V, Belhadj O, Duranton M, Gimat A, Massian P. Application of Arrhenius law to DP and zero-span tensile strength measurements taken on iron-gall ink

impregnated papers: relevance of artificial ageing protocols. *Appl Phys A*. 2016; 122: 773.

25. Equivalencias entre las pesas y medidas usadas antiguamente en las diversas provincias de España y las legales del sistema métrico decimal, publicadas de Real Orden Dirección General del Instituto Geográfico y Estadístico. Madrid: Imp. de la Dirección General del Instituto Geográfico y Estadístico; 1886.

26. Barreiros JF. Memória sobre os pesos e medidas de Portugal, Espanha, Inglaterra e França: que se empregão nos trabalhos do corpo de engenheiros e da arma de artilheria. Lisboa: Typog. da Acad. Real das Sciencias; 1838.

27. FDA. Guidance for industry—studies to evaluate the metabolism and residue, kinetics of veterinary drugs in food-producing animals: validation of analytical methods used in residue depletion studies. Washington: U.S. Department of Health and Human Services; 2015.

28. García-Estévez I, Escribano-Bailón MT, Rivas-Gonzalo JC, Alcalde-Eon C. Validation of a mass spectrometry method to quantify Oak Ellagitannins in Wine samples. *J Agric Food Chem*. 2012;60(6):1373–9.

29. Nabais P, Melo MJ, Castro R, Sousa L, Videira Lopes G. Singing with light: an interdisciplinary study on the medieval Ajuda Songbook. *JMIS*. 2016;8:283–312.

30. Real Academia Española. Diccionario de la lengua Española; 2017. <http://dle.rae.es/?w=diccionario>. Accessed 27 Aug 2018.

31. Lee AS, Mahon PJ, Creagh DC. Raman analysis of iron-gall inks on parchment. *J Vib Spectrosc*. 2006;41(2):170–5.

32. Huguenin J, Saad O, Bourson P. Monitoring deprotonation of gallic acid by Raman spectroscopy. *J Raman Spectrosc*. 2015;46(11):1062–6.

33. Billes F, Mohammed-Ziegler I, Bombicz P. Vibrational spectroscopic study on the quantum chemical model and the X-ray structure of gallic acid, solvent effect on the structure and spectra. *Vib Spectrosc*. 2007;43(1):193–202.

34. Garrido C, Diaz-Fleming G, Carcamo JJ, Campos-Vallette MM. Surface enhanced Raman scattering and theoretical characterization of the gallic acid anion silver surface interaction. *Vib Spectrosc.* 2017; 93: 12–6.
35. Piantanida G, Menart E, Strlic M. Classification of Iron-based Inks by means of micro-Raman spectroscopy and multivariate data analysis. *J Raman Spectrosc.* 2013;44(9):1299–305.
36. Falcão L, Araújo MEM. Tannins characterization in historic leathers by complementary analytical techniques ATR-FTIR, UV-Vis and chemical tests. *J Cult Herit.* 2013; 14: 499–508.
37. Falcão L, Araújo MEM. Vegetable tannins used in the manufacture of historic leathers. *Molecules.* 2018; 23: 1081.
38. Rahim MA, Kempe K, Muellner M, Ejima H, Ju Y, van Koevorden MP, Suma T, Braunger JA, Leeming MG, Abrahams BF, Caruso F. Surface-confined amorphous films from metal-coordinated simple phenolic ligands. *Chem Mater.* 2015;27(16):5825–32.
39. Sylla T, Pouységu L, Da Costa G, Deffieux D, Monti JP, Quideau S. Gallotannins and tannic acid: first chemical syntheses and in vitro inhibitory activity on Alzheimer's amyloid β -peptide aggregation. *Angew Chem Int Ed.* 2015; 54: 8217–21.
40. Giorgi R. Inorganic nanomaterials for the deacidification of paper. In: Baglioni P, Chelazzi D, editors. *Nanoscience for the conservation of works of art.* Cambridge: The Royal Society of Chemistry; 2013. p. 396–429.

**CAPÍTULO 6. Pigments, vinegar, and
blood: interpretation and reproduction
of glassy materials from the medieval
manuscript H-490**

*Este artículo fue aceptado para su publicación y está disponible online en Journal of Applied Glass Science. Palomar T, **Díaz Hidalgo R.J**, Vilarigues M., “Pigments, vinegar, and blood: Interpretation and reproduction of glassy materials from the medieval manuscript H-490” International Journal of Applied Glass Science. 4 January 2018, pp. 555 - 565. <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/ijag.12354>*

Pigments, vinegar, and blood: Interpretation and reproduction of glassy materials from the medieval manuscript H-490³⁵²

Teresa Palomar,³⁵³ Rafael Javier Díaz Hidalgo,³⁵⁴ Marcia Vilarigues³⁵⁵

Abstract

The research on manuscripts provides useful information about the artistic/technical production and the scientific development in the past. However, the reproduction of the ancient recipes is difficult because most of them are described generally or they hide essential information to preserve the production secrets. In this study, four different recipes from the medieval Manuscript H-490 (École de Médecine of Montpellier University, France) were reproduced. The raw materials and the production process of each recipe were discussed from the point of view of the glassmaking, and the final products were characterized. The recipe (31) indicated the preparation of a white glaze, similar to Islamic frits. The recipes (32) and (33) explained the preparation of an “unbreakable” glass; however, the characterization of the final products showed that no changes in the hardness of the glass were obtained. And the recipe (34) described the preparation of a green glass which was successfully obtained.

Keywords glassmaking, manuscript H-490, medieval recipes.

³⁵² Funding information Ministerio de Economía y Competitividad, Grant/Award Number: Predoctoral grant ref. BES-2013-063096, Project ref. HAR2012-37357, Short stays for predoctoral students; Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Grant/Award Number: Postdoctoral grant ref. SFRH/BPD/108403/2015, Project ref. UID/EAT/ 00729/2013.

³⁵³ Unidade de Investigação VICARTE Vidro e Cerâmica para as Artes, Campus de Caparica, FCT UNL, Caparica, Portugal.

³⁵⁴ 2Departamento de Ciencias de la Antigüedad y Edad Media, Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Córdoba, Córdoba, Spain.

³⁵⁵ Unidade de Investigação VICARTE Vidro e Cerâmica para as Artes, Campus de Caparica, FCT UNL, Caparica, Portugal. Departamento de Conservação e Restauro, Campus de Caparica, FCTUNL, Caparica, Portugal.

6.1 INTRODUCTION

Glass is one of the fine arts most appreciated throughout History. Consequently, secrecy around glass production was a common practice to ensure the success of the local industry. The most prominent example was Venetian glass manufacturing, whose production center was located in the island of Murano to avoid disclosure of production secrets. Nevertheless, from the Middle Age, technical recipes describing the raw materials and the technical processes for glass production began to be written down. They normally appear in treatises or compilations about different technical issues, together with leather tanning, cheese production, or preparation of inks and pigments. Also, brief recipes copied in separate sheets can be located usually in private, regional, and governmental archives, or in books from medicine, alchemy, merchandise, or arithmetic. The libraries from convents and cathedrals can also keep these technical and scientific manuscripts.

Concerning glassmaking, the first written information was found on Assyrian clay tablets from the 8th century BC, which had been preserved in the Library of King Assurbanipal, in the palace of Nineveh (668-627 BC). These sources, featuring cuneiform writing,¹ confirmed that glass could be obtained by melting a mixture made of quartz stone and ash.²

Later, Pliny the Elder (23-79 AD) described the glassmaking techniques, which called for crushed quartz or rock crystal to obtain a very pure variety of glass, alkaline salts such as nitre or natron as a fluxing agent, copper as a coloring agent and manganese as a decolorant, as well as the addition of shells to the glass mixture. Pliny also described how the melting process took place in the past.³

During the Middle Age and Renaissance, a significant number of texts related to the production of glass were published. Interest in these texts dates back to the late 13th century, when the treatise by the Theophilus Presbyter, titled *De Diversis Artibus*, written during the 12th century, was first translated. This manuscript is considered to be the first example of a technical treatise that uses a rational and well-ordered structure.³ The treatise *De Diversis Artibus*, and one written in the 14th century by Anthony Pisa, *Secreti per lavorar li vetri secondo la dottrina de Maestro Antonio da Pisa, singolare in*

tal Arte, are the most significant treatises on the art and techniques for the production of stained glasses in the 14th century. In the following centuries, many other manuscripts have been published and translated. Of particular note is the anonymous 16th century manuscript of Montpellier, *Recette per fare vetri colorati et smalti d'ogni sorte havute* in Murano (1536). It includes recipes dealing with colored glasses, glasses for imitating precious stones, chalcedony glass, enamels, and mosaic glass. An important 17th century source, *L' Art Vetraria* was written by Antonio Neri and published in 1612. The author provides detailed information regarding glass and *crystallo* making, as well as different procedures for producing color. The original treatise of Neri was translated into English with comments by Christopher Merret (1662) and into German by the chemist Johann Kunckel (1679).

In the Iberian Peninsula, Medieval glass recipes were spread in different technical treatises.⁴ Among them, the Manuscript H-490 is one of the most prominent.⁵ Juan de Celaya, the supposed author, worked in the University of Salamanca, the oldest university in Spain and the third oldest university in the world, and he could have made the compilation between 1460 and 1480. The manuscript is a miscellaneous collection of texts, and most of them deal with medical and botanical recipes from previous physicians such as Arnau de Vilanova and Guillermo de Mallorca.⁵ There are also recipes from alchemy, astrology, and metallurgy, including a copy of a text about the location of different gold and silver mines from the Hispano-Islamic author Andallo Abensaron, and another one to identify mineral rocks and the metallurgical operations to obtain pure metal from them, similar to the *Lapidario* (~1250) from Alfonso X of Castile. The manuscript also compiled some technical recipes for artisanal manufacturing, such as the preparation of inks, pigments or glass, and how to preserve wine.⁵

During the 18th century, there were several translations, with notes and revisions, according to the new technologies available. An English 18th century source, *The Handmaid to the Arts* was published in 1758 by Robert Dossier, which discussed the works of Neri and the translations by Merret and Kunckel. Pierre Le Vieil wrote comments in his edition of Dossier and included translations into French of these same authors, as well as comments on the work of Andre Felibien, *Les Principes de*

l'Architecture, de la Sculpture, de la Peinture et des Autres Arts qui en Dependent (1676). Furthermore, the treatise of Pierre Le Vieil, *L'Art de la Peinture sur verre et de la Vitrierie* (1774) included a section devoted to the origin of glass, and its antiquity and utility since ancient times, including paintings and glass for churches.

The industrial revolution and the emergence of glass factories brought a new concept of recipe books for making glass, the batch books. The term batch refers to the pot of glass produced after combining all components. Some recipes include notes on equipment, labor, drawings of furnaces, and other useful information. Batch books are commonly notebooks in which glassmakers wrote their chemical recipes for different types and colors of glass. The books vary in size and length, some are handwritten in ink and carefully preserved, while others are written in pencil and have become smudged by everyday use by the glassmaker.⁶

The reproduction of glasses from the recipe compilations and the batch books usually is difficult because most of the ancient recipes are described generally or they hide essential information to preserve the production secrets in case the book was stolen. However, the research on manuscripts and historical annotations, and the resulting physical reconstructions provide information on the historical recipes that lead to a high-quality final product and allow us to evaluate the reasons for failure for those that did not work. At the same time, this enables us to relate the choice of raw materials and production techniques with developments in science and technology, and thus, the interaction between the glassmaking and the scientific communities in the past.

The interest in the investigation of historical written sources describing the materials and technology of the glass production and decoration techniques has been growing in the last years.⁷⁻¹⁴ These studies are mainly focused on translations and interpretations, and the relationship between reconstructions and the chemical composition of historical objects. Nevertheless, they have rarely explored the reproductions of the recipes. Some previous studies reproduced Mesopotamian glasses from ancient recipes^{2,15} and different procedures from the 14th century treatise by Antonio de Pisa.⁷ By contrast, a recipe from the treatise *Epistola Abbreviatorum*, written by Don Christóforo of Soto Mayor in the 16th century, was attempted but not successfully reproduced.⁴

The main objective of this work was the interpretation, reproduction, and characterization of the four recipes for glass from the Manuscript H-490 preserved in the l'École de Médecine of Montpellier University (France). These experiments bring new insights into the technique of medieval glass production, demonstrating the high impact of such a transdisciplinary methodology for the study of historical materials.

6.2 EXPERIMENTAL

6.2.1 Recipes reproduction

The recipes (31), (32), (33), and (34) of the Manuscript H- 490 from the l'École de Médecine of Montpellier University were scientifically interpreted and reproduced in the laboratory with current chemical products, commercial white-wine vinegar, and commercial chicken blood. No animal was harmed during this study because the blood samples were bought in a butcher shop.

The glass used as a precursor of the recipes (32), (33), and (34) was a potash-lime silicate glass produced in the laboratory with the typical chemical composition of Iberian medieval glass Table 6.1.^{16,17}

The reproductions were made in a Bottom Loading Furnace from Termolab—Fornos eléctricos, Lda. with a power of 8 kW and a maximum operating temperature of 1700°C.

6.2.2 Characterization techniques

Glass samples were characterized by the following techniques: micro-energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (μ -EDXRF), reflectance UV-vis spectroscopy, μ -Raman spectroscopy, and Vickers hardness test.

Qualitative analysis of the glass surface was performed by μ -EDXRF using a portable μ -XRF spectrometer ArtTAX (Bruker). The spectrometer was equipped with a molybdenum target X-ray tube and an electrothermally cooled silicon drift detector. The primary X-ray beam diameter was of approximately 70 μ m and focused by means of polycapillary X-ray optics. Spectra were acquired under the following conditions:

voltage 40 kV, intensity 0.6 mA, live time 360 seconds, and helium atmosphere. The spectra were normalized to the molybdenum peak (17.4 keV).

Chromatic analyses were undertaken by UV-vis spectroscopy in reflectance mode using the AvaSpec-2048-SPU spectrophotometer with an AvaLight-HAL Tungsten Halogen as a light source (Avantes). The AvaSoft software controlled the acquisition of the spectra in the 200-1100 nm range. Measurements were performed using a 2 ms integration time and with 10 accumulations.

The μ -Raman spectroscopy analyses were performed with a Labram 300 Jobin Yvon spectrometer, equipped with a He-Ne laser of 17 mW power, operating at 633 nm. The laser beam was focused either with a x 50 magnification Olympus objective lenses. The analyses were the result of 5 accumulations of 10 seconds carried out with a D0.1 filter. Analyses were performed on the surface of the glasses. Spectra were recorded as an extended scan.

The Vickers hardness of the glass samples was measured using a ZHV μ Micro Vickers hardness Tester with 4.9 N indentation load for 15 seconds of dwell time. Measurements of the indentation diagonals were made by an optical microscope connected with a CCD camera and image analysis software. Three indentations were performed for each glass sample and average measurements were calculated.

6.3 GLASS REPRODUCTION

6.3.1 Recipe (31): *Para fazer vidriado*

*“Para fazer vidriado. Toma 3 partes de genolí e vna depiedra guija blanca e muélelo todo bien. E desque bien molido ponlo en vna olla bien tapada e lodada e ponla en el forno de los olleros que le dé bien el fuego. E quando sacaren las sus ollas saca la tuya e fallarás vidrio valenciano”.*⁵ The recipe indicates that to produce a glassy material it is necessary to mix three parts of *genolí* and one part of white pebbles. After grinding the ingredients, they should be put inside a vessel closed by mud and it should be placed inside a pottery kiln. When the pottery pieces were cooked, the material called *Vidrio Valenciano* was obtained.

6.3.1.1 Interpretation

The recipe indicated the use of two ingredients: the pebbles and the *genolí*. The quartz pebbles were used since ancient times to produce glass because it is a very pure source of silica (SiO₂).¹⁸ However, the second ingredient, the *genolí*, was an unknown material. The “*Diccionario de la Lengua española de la Real Academia Española*” (*Dictionary of Spanish Language of the Royal Spanish Academy*)¹⁹ gathers the term *génoli or genolí* (in feminine) and *génuli or genulí* (in masculine) as the light yellow color used in paintings. Córdoba de la Llave also indicated that it is a yellowish paste used in paintings, but there is not more information about its chemical composition.⁵

A similar word, *jenolí*, appeared also in different antique dictionaries. The “*Diccionario castellano: con las voces de ciencias y artes y sus correspondientes en las tres lenguas, francesa, latina é italiana*” defines the *jenolí (or jenulí)* as a white yellowish gum which is produced by Big junipers (*Juniperus communis*) or by Prickly junipers (*Juniperus oxycedrus*).²⁰ And the “*Enciclopedia moderna Diccionario Universal de literatura, ciencias, artes, agricultura, industria y comercio*” gathers the term *jenolí* as a resin in form of tears, with yellowish or whitish color, without smell or taste, with glassy fracture and which breaks by bite; it is also called sandarac.²¹ Sandarac is a vegetable substance which is hard, powdery, resembling gum in outward appearance, slightly soluble in alcohol without the application of heat. The chemical composition is difficult to define because usually it is a mixture of resin acids; however, it contains much carbon, little oxygen, and no nitrogen.²² The sandarac was used in several recipes from the 12th to the 18th centuries on painting materials, mainly as varnish of paintings in oil.²³ Sandarac meets the definition of the Dictionary of Spanish Language of the Royal Spanish Academy; however, it is not scientifically significant because the boiling temperature of the organic material is too low in comparison with the silica from the pebbles. Physically, sandarac would disappear before the fusion of the quartz.

Table 6.1 PIXE chemical composition of the potash-lime glass (wt. %)

Oxide	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CuO	SnO ₂	PbO
Glass	0.10	1.96	4.16	57.14	1.76	0.01	17.56	16.64	0.06	0.01	0.12	0.01	0.45	0.01

The “*Diccionario de Materias*” from the “*Tesoros del Patrimonio Cultural de España*”²⁴ indicated that in Spain the lead-tin-yellow was commonly known *genuli* or *genulí*, although it was also applied for the lead-yellow or masiscote. The “*Artists’ Pigments: A Handbook of their History and Characteristics*” indicated also that *génuli* is an obsolete Spanish term for the lead-tin-yellow.²⁵ From the glass science point of view, the lead-tin-yellow (Pb_2SnO_4) facilitates the melting temperature of the silica and also induces the glass opacification due to the formation of stannates in the final glaze.^{26,27} For these reasons, the most probable meaning of *genolí* was the lead-tin-yellow (Pb_2SnO_4).

This pigment was applied between about 1300 and 1750, and more frequently in the 15th, 16th, and 17th centuries.²⁵ As the Manuscript H-490 was dated in the 15th century, it was possible to date this recipe around the 14th-15th century. Nevertheless, the use of lead-tin oxides as opacifier for glass and ceramic glazes were known before the 14th century.²⁵ Medieval treatises by Abu l’Qasim (ca. 1301)²⁸ and Cipriano Piccolpasso (ca. 1557)²⁹ described the preparation process of tin-opacified glazes in a similar process to the Recipe (31) (Section 6.3.1). Lead and tin were processed to the Recipe (31) (Section 6.1). Lead and tin were calcined and cooled prior to their mixture with salt and sand. This mixture was put in a ceramic kiln and fired along with the ceramic objects, and then again cooled and ground for applying as glaze frit.^{27,30} It is also interesting that the final product of this recipe was called *Vidrio Valenciano*, when several frits from a 13th century ceramic workshop in Paterna (Valencia, Spain) were a mixture of lead, tin and sand,³¹ similar to raw materials of this recipe.

Regarding the production process, the recipe did not give specific temperature or time; however, it indicates that the firing regime is the same that for pottery pieces. Pottery is normally fired at 700-900°C for ancient ceramics, nevertheless, in medieval time, the firing temperature could go up to 1200°C.³² The recipe also indicates that is necessary to close the vessel to induce a reducing atmosphere with low content of oxygen.

6.3.1.2 Reproduction

Pure chemical products were used to have more control on the reproduction of the glaze. Following the recipe, 0.993 g of silicon dioxide, SiO₂, was used instead of white pebbles and 2.956 g of lead-tin yellow as *genolí*. The raw materials were mixed and put in an alumina crucible covered by a mullite fragment. Then, it was melted at 1050°C for 3 hours and one more hour at 1100°C Table 6.2. The result was a white opaque glaze Figure 6.1A.

Table 6. 2 Ingredients and procedures used to reproduce the recipes.

Recipe		Ingredients	Procedure
[31]	Test 1	1 g + 3 g of lead-tin yellow	Ingredients mixture + 1050 °C (270 min) + 1100 °C (60 min)
[32][33]	Test 1	Fragment of glass + 3 ml of blood + 2 ml of vinegar	Ingredients mixture + 150 °C (30 min)
	Test 2	1 g of glass powder + 3 ml of blood + 2 ml of vinegar	Ingredients mixture + 150 °C (30 min)
	Test 3	1 g of glass powder + 3 ml of blood + 2 ml of vinegar	Ingredients mixture + 150 °C (30 min) + 900 °C (60 min) + 1300 °C (180 min)
[34]	Test 1	0.25 g verdigris + 0.25 g alum + 0.25 g sal ammonia + 2.5 g glass + 1 ml vinegar	Ingredients mixture + 150 °C (90 min) + 1100 °C (180 min)
	Test 2	0.25 g verdigris + 0.25 g alum + 0.25 g sal ammonia + 2.5 g glass + 1 ml vinegar	Ingredients mixture + 150 °C (90 min) + 1100 °C (180 min) + 1300 °C (270 min)

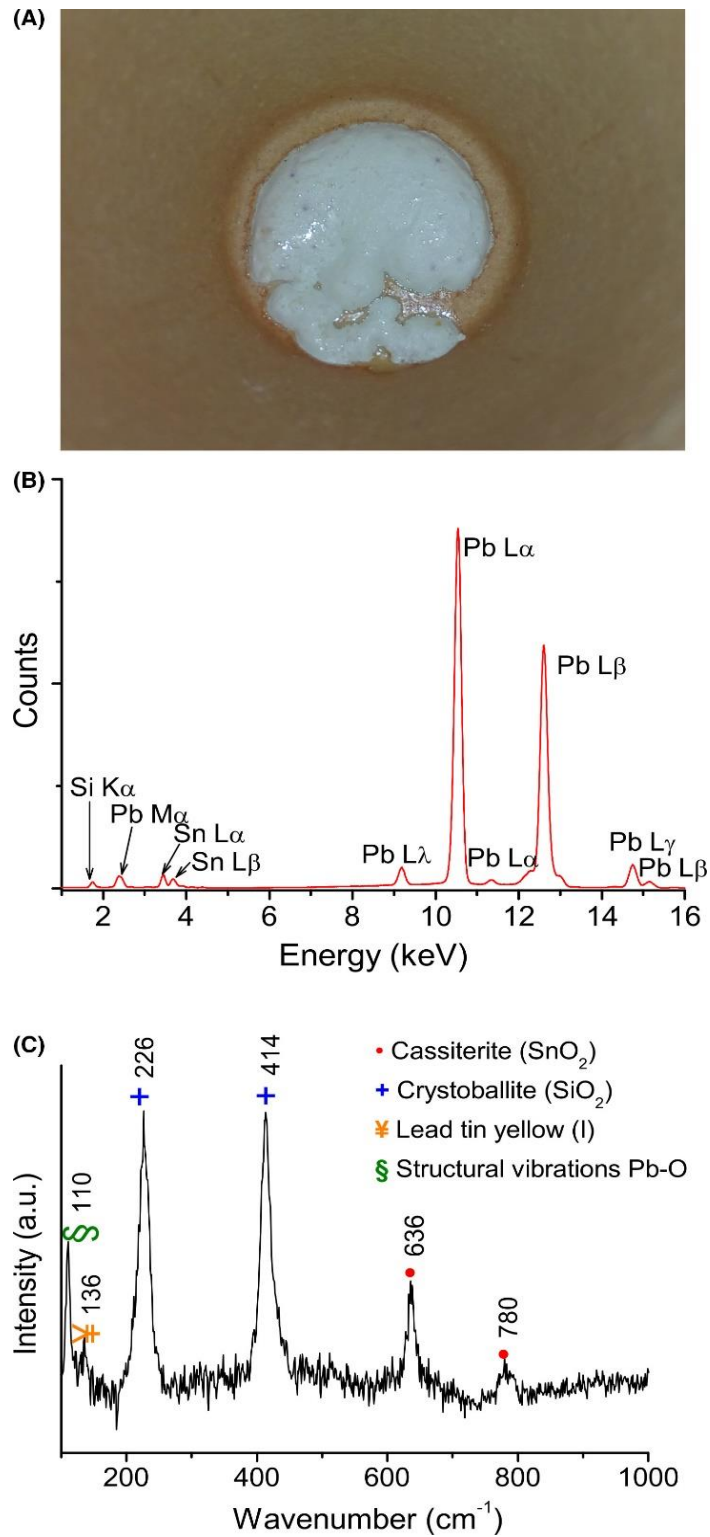


Figure 6.1 A, Glass produced following the recipe (31); B, 1-EDXRF spectrum of the glaze; C, 1-Raman spectrum of the glaze.

The chemical analysis of the glass surface identified the presence of lead, tin and silicon Figure 6.1B, which were the elements of the chemical compounds put in the crucible. The opacity of the glass was due to the presence of several white crystals in the glass matrix. The analysis of these crystals by I-Raman spectroscopy showed the formation of cassiterite (SnO_2) Figure 6.1C. The crystallization of SnO_2 begins immediately after the fusion of the raw materials and continues during either heating or cooling until the temperature is sufficiently low or the tin supply is exhausted.³³ The formation of cristobalite, which is a high-temperature polymorph of silica, was also observed. Its formation is related to the presence of areas enriched in SiO_2 and/or the presence of unmelted particles.²⁶ It is possible that the formation of the SnO_2 particles in the melt induced the coprecipitation of the cristobalite. A band around 110 cm^{-1} Figure 6.1C was also detected, which was due to the presence of Pb^{2+} ions in the glass structure.³⁴⁻³⁶ Finally, a band attributed to the lead-tin yellow Figure 6.1C,³⁷ revealing that the raw materials did not react completely, was observed.

6.3.2 Recipe (32) and (33): *De vitro*

The recipes (32) and (33) explain how to prepare an “unbreakable” glass. The recipe (32) says “*R. sanguinem yrci cum aceto et cum succo senatoris et simul cum vitro, bulliatur et habebis vitrum molle. Et di que vasa ex eo facta possunt ad parietem iactan nequaquam frangentur*” and the recipe (33) “*Alia secundum Albertum Magnum et est quasi idem. Accipiatur sanguis yrci cum tepido aceto et cum vitro, buliatur reddet vitrum mole ut pasta metalica, et potit proici in terra vel inicti ad parietem et non frangetur*”.⁵

They are very similar to each other and indicate that to prepare an “unbreakable” glass, it is necessary to add male goat blood and vinegar or *succo senatoris* to the glass and to boil them together to transform it into a “soft glass”. This material can be thrown to the floor and it does not break.

These recipes are not original; they are based on ancient ones. Keller³⁸ pointed that the malleable glass is a legend from the ancient Rome in which an artisan, to impress the Emperor Tiberius, created a wonderful glass vessel and threw it to the court ground in front of the Emperor where it bent but did not shatter; after that, the glass

returned to its original shape. Then, Tiberius ordered the death of the artisan and the destruction of the studio to prevent the possibility that this material could become more valuable than gold and silver.³⁸ Recipes for malleable glass appeared often in different European manuscript recipe collections, mainly in English and German.³⁸ The book “Philological Studies in Ancient Glass” by M.L. Trowbridge gathered the belief that the goat’s blood is suitable for producing carved glass, and referred the works of Heraclius and Theophilus Presbyter.³⁹

The chapter CII “*De sculptura vitri*” of the work “*Diversarum artium schedula*”, by Theophilus, explained that for engraving glass, it was necessary to seek gross worms, vinegar, and the warm blood of a lusty goat, which should be careful placed under the roof for a short time, and bound with a strong ivy plant. The worms and vinegar should be infused then with the warm blood; the whole vessel should be anointed with the mixture and sculpted with pyrites.⁴⁰ It also referred to a recipe from Heraclius (6-7th century). The focus of this recipe was to facilitate the carving of the glass, which is a different purpose of the recipes (32) and (33) from the Manuscript H-490. However, the preparation of an “unbreakable” glass could be related to an improvement in the glass carving process to avoid object breakage. This different meaning could be due to a mistake in a translation, a misunderstanding in the oral/written transmission, a bad copy of the recipe or the combination of the recipe with the legend of the malleable glass.

6.3.2.1 Interpretation

These recipes include goat blood, vinegar, *succo senatoris*, and glass. The use of goat blood could come from the ancient idea that it has an extraordinary power, capable of breaking iron after being steeped in fresh and still warm blood, except the best anvils and iron hammers.⁴¹ Even, some ancient texts pointed to that goat blood facilitates the cutting of diamonds, which is the hardest mineral in the Moh’s scale.⁴² According to traditional knowledge, the addition of mild vinegar to fresh blood prevents its coagulation.⁴³ The presence of vinegar in the recipe therefore indicates that fresh blood should be used. Regarding the *succo senatoris*, its meaning is not clear. Córdoba de la Llave indicated that it could be senna tea (*Senna alexandrina*) but no other reference to it was located.⁵ Its use was not required for achieving the “unbreakable glass” because

the recipe (33) did not refer to it. Finally, the recipes do not give any reference to the chemical composition of the glass used as a precursor. Through history, the chemical composition of glass has varied in function of their origin and its access to the raw materials. The analysis of Medieval stained glass windows from Spain showed that they are, in general, potash-lime silicate glasses,^{16,17} so this type of glass was used for the recipe reproduction Table 6.2.

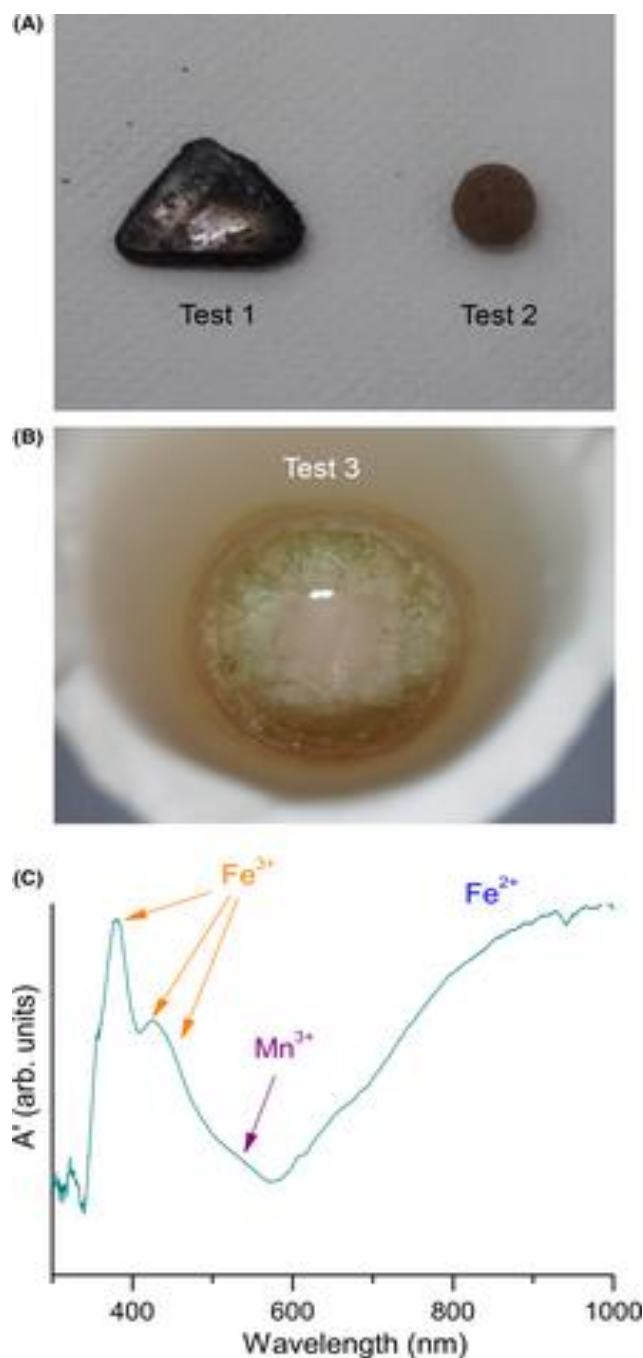


Figure 6.2 A, B, Glasses produced following the recipe (33). C, UV spectrum of the Test 3 glass. [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

Regarding the production process, the recipe indicated that is necessary to mix the ingredients and to boil them to obtain a “soft glass”. This sentence can be interpreted in different ways. The first option was to boil the final object with the blood and the vinegar as a ritual; the second option was to boil the glass powder with the blood and the vinegar to form a moldable paste; and the third possibility was to fuse the glass powder with the blood and the vinegar to obtain a glass. A fourth possibility was considered, fusing the final glass object with the blood and the vinegar, but it was rejected because both it has no sense to fuse a final glass object and similar results than with glass powder would be obtained.

6.3.2.2 Reproduction

Instead of the goat blood, commercial chicken blood was used. The content of hemoglobin in goat blood is 6-14 g/mL⁴⁴ and in chicken blood is 9-12 g/mL,⁴⁵ so they have similar hemoglobin contents. The chicken blood used in this experiment had the acidity regulator E-260, which is acetic acid.⁴⁶ Commercial white-wine vinegar has a content of around 5% acetic acid.⁴⁷ Taking into account this content of acetic acid, 3 mL of chicken blood and 2 mL of vinegar were mix with a fragment of glass (Test 1, Table 6.2) or 3 g of glass powder (Test 2, Table 6.2). Both samples were boiled at 150°C. After 30 minutes, water and low-mass organic compounds were volatilized. The Test 1 glass looked “dirty” Figure 6.2 A. The chemical composition of its surface was similar to that of the original glass; nevertheless, a slight increase in the potassium and calcium content was observed on the surface Figure 6.3. The Test 2 was not a correct interpretation of the recipe, because the result was a ball of glass powder with blood as coagulant Figure 6.2 A, and it broke with low pressure. The Test 3 fused the glass powder with the blood in the furnace at 1300°C Table 6.2. The result was a glass with a pale greenish hue Figure 6.2B. The analysis of the greenish hue was carried out with a spectrophotometer. This hue was due to the chromatic effect of the redox pair $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ and the Mn^{3+} ions Figure 6.2C. In addition, a completely different chemical composition was detected Figure 6.3. The potassium experienced a significant decrease in its content because the re-fusion of the glass favored the volatilization of the alkaline ions.²⁶ In addition, iron and manganese contents significantly increased due to the iron

from the hemoglobin and the manganese diluted in the chicken blood and the vinegar.^{45,48}

The hardness of the glasses from the Test 1 and Test 3 was measured by the Vickers hardness Test.⁴⁹ The material obtained with the Test 2 was not possible to measure because it was destroyed by a low pressure. The hardness of the glasses from the Test 1 and Test 3 was similar to the original glass Table 6.3. These results confirmed that neither of the tests increased the hardness of the glass.

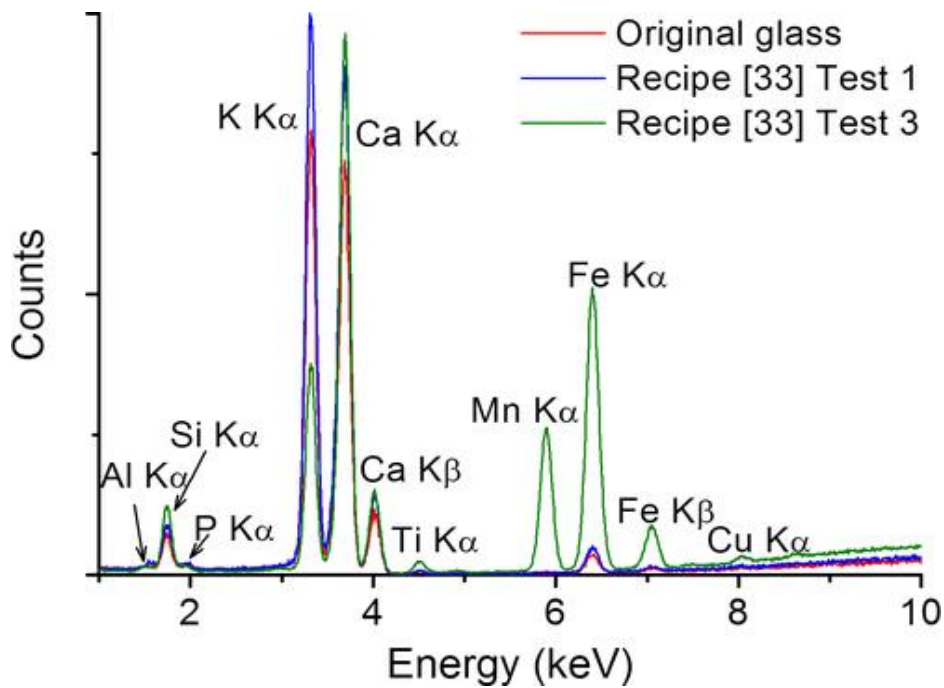


Figure 6.3 μ -EDXRF spectra of the original glass and the glasses produced following the recipe (33). [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

Table 6.3 Average distance of the diagonals of the indentation mark (d1 and d2) and the Vickers hardness measured under 0.5 kg during 15 s (HV0.5)

	d1 (μm)	d2 (μm)	HV _{0.5}
Original glass	42.3 \pm 0.6	41.2 \pm 1.8	533.3 \pm 27.9
Test 1 glass	43.2 \pm 0.3	42.3 \pm 1.3	508.7 \pm 16.2
Test 3 glass	40.1 \pm 2.6	42.9 \pm 4.5	540.3 \pm 32.9

6.3.3 Recipe (34): *Para fazer vidro verde*

The recipe (32) says “*Para fazer vidro verde toma vinagre e echa dentro cardenillo e vn poco de alum e vn poco de sal armoniaco poluorizado e echado dentro el vidrio fase que sea bien verde*”.⁵ The recipe indicates that to produce green glass, it is necessary to mix vinegar, cardenillo, alum and sal ammoniac, and put them inside the glass.

6.3.3.1 Interpretation

The cardenillo is the Spanish name of the verdigris pigment.⁵ According to Medieval recipes, the production of verdigris was made attaching copper strips to a wooden block containing acetic acid. After some weeks, the verdigris was formed and it was recovered by scraping the copper strips.²⁵ Due to this scraping, metallic particles of copper could also be put inside the crucible. Copper has a melting temperature similar to usual temperature for fusing glass (1085°C⁵⁰), so if small metallic particles of copper were in the batch, they could not be dissolved in the glass and they appeared as metallic inclusions. Probably for this reason, vinegar (~ 5% acetic acid⁴⁷) was added to favor the formation of copper acetate before the glass fusion. The alum and the sal ammoniac are not usual components for glass making. Alum was used as a mordant for dyes, and both compounds, alum and sal ammoniac, together with verdigris and white-wine vinegar were used for dyeing bone, horn or ivory with a green color.^{51,52} Maybe the recipe (34) is an adaptation of this recipe.

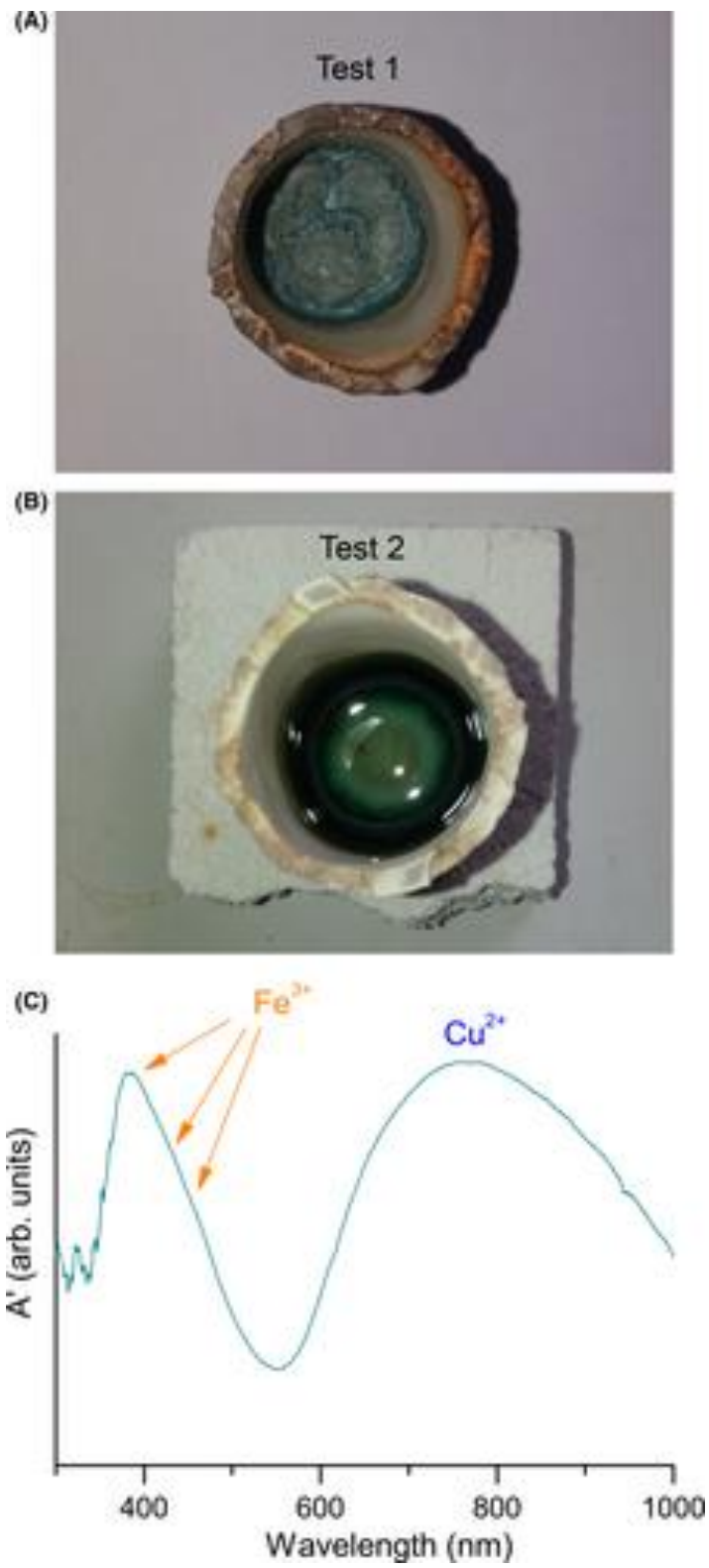


Figure 6.4 A, B Glasses produced following the recipe (34). C, UV spectrum of glass from the Test 2.

Regarding the production technique, the sentence “*echado dentro el vidrio*” could have three different meanings: put the mixture in the glass before, during, and after the fusion. The addition of these compounds before fusion as raw materials is the most logical option. The addition during the fusion is a dangerous option because the vinegar in contact with the fused glass could produce a very fast evaporation, possibly resulting in a small explosion, which could damage to the artisan. In addition, it was necessary to mix the raw materials with the silica melt to be homogeneous. The last option is to mix these compounds with glass after the fusion; however, these components are soluble in water and they could be removed easily and, also, they could not change the color of the glass.

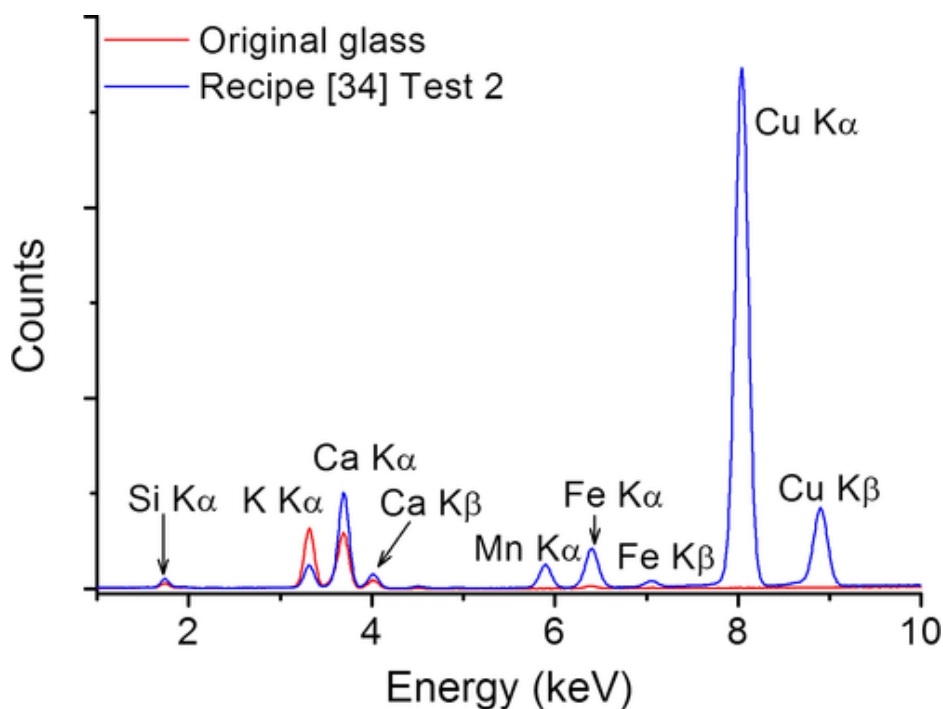


Figure 6.5 μ -EDXRF spectra of the original glass and the glass produced following the recipe (34). [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

6.3.3.2 Reproduction

There is no indication about the quantity of the raw materials, so the same quantity of raw materials was used (0.25 g each of verdigris, alum, and sal ammonia) and 2.5 g of glass powder. To mix the ingredients, 1 mL of white-wine vinegar, was added. The mixture was put in a crucible and it was maintained for 90 minutes at 150°C to evaporate the vinegar, and 180 minutes at 1100°C to fuse the mixture. The result was an opaque material but not a glass Figure 6.4A. The mixture was put in the furnace again at 1300°C during 270 minutes. The result was a green glassy material Figure 6.4B.

The glass presented a chemical composition similar to the original glass with a higher content of iron and manganese, due to the re-fusion of the glass and the addition of vinegar, and a very high content of copper, due to the verdigris Figure 6.5. This high content of copper also modified the color of the glass. The final greenish color was due to the mixture of the bluish coloration induced by the copper ions (Cu^{2+}) and the yellowish from the Fe^{3+} ions Figure 6.4C.

6.4 DISCUSSION

The Manuscript H-490 (École de Médecine of Montpellier University, France) was a typical medieval technical treatise which compiled medical, botanical, alchemical, metallurgical, and artisanal recipes.⁵ The glass recipes included in the manuscript were not original but were based on earlier procedures. The historical evolution of the glassmaking procedures was slow and, in the majority of the cases, it was based in previous successful recipes usually by the addition or subtraction of one or more ingredients. An example is the recipe (31) for making *Vidrio Valenciano* which was similar to Islamic recipes to prepare frits, but with the use of the lead-tin yellow pigment instead of calcination of lead and tin together.^{28,29} The adaptation of recipes from other arts was also a common practice, such as the recipe (34) for a green glass which was similar to the procedure for dyeing bone, horn, or ivory with a green color.^{51,52} Luckily, this adaptation was successful. Nevertheless, the glassmaking evolution was not always related to a scientific evolution, mysticism and rituals were also present in the production centers, mainly in the ancient ones, and particularly

related to the most difficult processes or to obtain magnificent properties in the final product. An example was the recipes (32) and (33) to prepare an “unbreakable” glass. As it was demonstrated, the glass hardness between the original and final products was similar. This result strengthened the idea of the ritual recipe more than a real production recipe.

The reproduction of the glasses from the Manuscript H-490 showed that medieval recipes are reproducible with enough knowledge of glass science because of the vague description of the production processes. Normally, the person who wrote the recipe was not the artisan; it was a cultured person who transcribed the information of the artisan but did not know the glassmaking process. For this reason, mistakes could appear in the transcribed recipes. Also, the glass artisan could not describe basic steps considering them essential information for the glassmaking or could hide them to avoid the disclosure of the production secrets. The use of a local terminology can also make understanding of the recipe difficult, such as the term “*genoli*” which has two different meanings (Section 6.3.1.1) or the “*succo senatoris*” which is a still unknown product (Section 6.3.2.1). In addition, the copy of the recipes and their translation to different languages can introduce modifications. In the present study, a misunderstanding could change the purpose of the recipes (32) and (33). The ancient recipes from Heraclius and Theophilus Presbyter described a procedure for carving glass^{39,40}; however, the recipe of the manuscript explained a procedure to prepare an “unbreakable” glass.

Despite these troubles, the three glassy materials were prepared successfully. However, it was not possible to conclude that the recipes were correctly interpreted because no medieval objects with similar chemical composition were analyzed and compared.

6.5 CONCLUSIONS

The four glass recipes from the Manuscript H-490 were interpreted according to the historical perspective and the current knowledge on glass production. The recipe (31) was the most detailed recipe. It was also found in other medieval treatises for the preparation of glaze frit. The final glass presented a high content of lead and SnO₂ as opacificant. The recipes (32) and (33) to prepare an “unbreakable” glass were based on

ancient ones from Heraclius and Theophilus Presbyter; however, their purpose was different from the ancient ones. Three different interpretations were prepared, although just two were successful. The Vickers hardness Test confirmed that neither of the tests increased the hardness of the glass. The recipe (34) was similar to one for dyeing bone, horn or ivory with a green color. Three different interpretations were discussed but just one recipe was prepared. A green glass with a high content of copper was obtained.

6.6 REFERENCES

1. Oppenheim AL, Brill RH, Barag D, Saldern A. Glass and Glassmaking in Ancient Mesopotamia: An Edition of the Cuneiform Texts Which Contain Instructions for Glassmakers, With a Catalogue of Surviving Objects. Corning, NY: Corning Museum of Glass; 1970.
2. Brill RH. Some chemical observations on the Cuneiform glassmaking texts. In: Annales du 5e Congres de L'Association Internationale Pour L'Histoire du Verre. Liege, Belgium: Edition du Secretariat General; 1972:329-351.
3. Moretti C, Hreglich S. Raw materials, recipes and procedures used for glass making. In: Janssens K, ed. Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass. West Sussex, UK: John Wiley & Sons, Ltd; 2013:23-47
4. Govantes-Edwards DJ, Duckworth CN, Córdoba R. Recipes and experimentation? The transmission of glassmaking techniques in Medieval Iberia. *J Mediev Iber Stud*. 2016; 8: 176-195.
5. Córdoba de la Llave R. Un recetario técnico castellano del siglo XV: el manuscrito H490 de la Facultad de Medicina de Montpellier. *En la España Medieval*. 2005; 28:7-48.
6. Corning Museum of Glass. *Glass Cooks and their Recipes* [Online], 2015. Available at <http://blog.cmog.org/2015/04/07/glass-cooks-and-their-recipes/>, Accessed April 13, 2018

7. Lautier C, Sandron D. Antoine de Pise, L'Art du Vitrail Vers 1400. Paris, France: Comité des travaux historiques et scientifiques; 2008.
8. Caen J. The Production of Stained Glass in the County of Flanders and the Duchy of Brabant From the 15th to the 18th Centuries: Materials and Techniques. Antwerp, Belgium: Brepols; 2009.
9. Verità M, Zecchin S. Thousand years of Venetian glass: the evolution of chemical composition from the origins to the 18th century. In: Janssens K, Degryse P, Cosyns P, Caen J, Van't dL, eds. Annales de L'Association Internationale Pour L'Histoire du Verre 17, Antwerp 2006. Antwerp, Belgium: Antwerp University Press Antwerp; 2009:602-613.
10. Clarke M. The Medieval Painter's Materials and Techniques: The Montpellier Liber Diversarum Arcium. London, UK: Archetype Books; 2011.
11. Moretti C, Toninato T. Glass Recipes of the Renaissance: Transcription of an Anonymous Venetian Manuscript. Barnet, UK: Watts Pub; 2011.
12. Delgado J, Vilarigues M, Ruivo A, Corregidor V, da Silva RC, Alves LC. Characterisation of medieval yellow silver stained glass from Convento de Cristo in Tomar, Portugal. *Nucl Instrum Meth B*. 2011; 269: 2383-2388.
13. Machado A, Vilarigues M. Cobalt blue - reproduction and characterisation of blue enamel recipes from The Handmaid to the Arts by Robert Dossie. *Glass Technol-Part A*. 2016;57: 131-140.
14. Fors H, Principe LM, Sibum HO. From the library to the laboratory and back again: experiment as a tool for historians of science. *Ambix*. 2016; 63: 85-97.
15. Brill RH. The chemical interpretation of the texts. In: Oppenheim AL, Brill RH, Barag D, Saldern AV, eds. Glass and Glassmaking in Ancient Mesopotamia. Corning, NY: The Corning Museum of Glass; 1970:105-128.

16. Vilarigues M, Redol P, Machado A, Rodrigues PA, Alves LC, da Silva RC. Corrosion of 15th and early 16th century stained glass from the monastery of Batalha studied with external ion beam. *Mater Charact.* 2011; 62:211-217.
17. Palomar T. Chemical composition and alteration processes of glasses from the Cathedral of León (Spain). *Bol. Soc. Esp. Ceram.* 2018; in press <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2017.10.001>.
18. Freestone IC. Glass production in Late Antiquity and the Early Islamic period: a geochemical perspective. *Geol Soc Spec Publ.* 2006; 257: 201-216.
19. Real Academia Española. *Diccionario de la lengua española (electronic version)*, 23rd edn. [Online] In, Madrid: Real Academia Española; 2017. Available at <http://dle.rae.es/> Accessed April 13, 2018.
20. de Terreros y Pando PE. *Diccionario Castellano: Con las Voces de Ciencias y Artes y sus Correspondientes en las Tres Lenguas, Francesa, Latina é Italiana.* Madrid, Spain: Imprenta de la Viuda de Ibarra, Hijos y Compañía; 1786.
21. Mellado FP. *Enciclopedia Moderna: Diccionario Universal de Literatura, Ciencias, Artes, Agricultura, Industria y Comercio.* Madrid, Spain: Establecimiento de Mellado; 1855.
22. Dieterich K. *The Analysis of Resins, Balsams, and Gum Resins.* London, UK: Scott, Greenwood & Son; 1920.
23. Merrifield MP. *Original Treatises, Dating From the XIIth to XVIIIth Centuries on the Arts of Painting, in oil, Miniature, Mosaic, and on Glass; of Gilding, Dyeing, and the Preparation of Colours and Artificial Gems.* London, UK: John Murray; 1849.
24. Ministerio de Educación Cultura y Deporte. *Diccionario de Materias.Tesoros del Patrimonio Cultural de España* [Online]. Madrid, Spain: Ministerio de Educación, Cultura y Deporte; 2017. Available at <http://tesoros.mecd.es>. Accessed April 13, 2018.
25. Kühn H. Lead-Tin Yellow. In: Roy A, ed. *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics.* Washington, DC: National Gallery of Art; 1993:83-112.

26. Fernández Navarro JM. El Vidrio, 3rd edn. Madrid, Spain: Consejo Superior de Investigaciones Científicas; 2003.
27. Coentro S. An Iberian Heritage: Hispano-Moresque Architectural Tiles in Portuguese and Spanish Collections. PhD Thesis, Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa, 2017.
28. Allan JW. Ab_u'l-Q_asim's Treatise on Ceramics. *Iran*. 1973; 11: 111-120.
29. Piccolpasso C. The Tree Books of Potter's Art (Il Tre Libri Dell'Arte Del Vasaio) - A Facsimile of the Manuscript in the Victoria and Albert Museum [Translated by Alan Caiger-Smith]. London, UK: Scholar Press; 1980.
30. Molera J, Pradell T, Merino L, *et al.* La tecnología de la cerámica Islámica y Mudéjar. *Caesaraugusta*. 1997; 73: 15-41.
31. Molera J, Pradell T, Salvad_o N, Vendrell-Saz M. Lead Frits in Islamic and Hispano-Moresque glazed productions. In: Shortland AJ, Freestone I, Rehren T, eds. From Mine to Microscope: Advances in the Study of Ancient Technology. Oxford, UK: Oxbow Books; 2009:1-10.
32. Rice PM. Pottery Analysis: A Sourcebook, 2nd edn. Chicago, IL: University of Chicago Press; 2015.
33. Molera J, Pradell T, Salvad_o N, Vendrell-Saz M. Evidence of tin oxide recrystallization in opacified lead glazes. *J Am Ceram Soc*. 1999; 82: 2871-2875. 34. Worrell CA, Henshall T. Vibrational spectroscopic studies of some lead silicate glasses. *J Non-Cryst Solids*. 1978; 29: 283-299.
35. Pan Z, Morgan SH, Long BH. Raman scattering cross-section and non-linear optical response of lead borate glasses. *J Non- Cryst Solids*. 1995; 185: 127-134.
36. Sigaev VN, Gregora I, Pernice P, *et al.* Structure of lead germanate glasses by Raman spectroscopy. *J Non-Cryst Solids*. 2001; 279: 136-144.

37. Burgio L, Clark RJH. Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 2001; 57: 1491-1521.
38. Keller V. Storied objects, scientific objects, and renaissance experiment: the case of malleable glass. *Renaiss Q.* 2017; 70: 594-632.
39. Trowbridge ML. *Philological Studies in Ancient Glass* (PhD dissertation), University of Illinois, Illinois, 1922.
40. Hendrie R. *An Essay Upon Various Arts in Three Books by Theophilus Called Also Rugerus.* London, UK: Johannes Murray; 1847.
41. Pliny the Elder. *Natural History, Books 36-37* (Translated by D. E. Eichholz). Cambridge, MA: Harvard University Press; 1962.
42. Whitney E. *Medieval Science and Technology, Greenwood Guides to Historic Events of the Medieval World.* Westport, CT: Greenwood Publishing Group; 2004.
43. Richardson BW. *The Cause of the Coagulation of the Blood.* London, UK: John Churchill; 1858.
44. Houchin OB, Graham WR, Peterson VE, Turner CW. The chemical composition of the blood of the dairy goat. *J Dairy Sci.* 1939; 22: 241-250.
45. Holmes AD, Pigott MG, Campbell PA. The hemoglobin content of chicken blood. *J Biol Chem.* 1933; 103: 657-664.
46. Barros Santos C. *Los Aditivos en la Alimentación de los Españoles y la Legislación que Regula su Autorización y uso.* Madrid, Spain: Editorial Visión Libros; 2008.
47. Farràs RP, Giménez AJ. *Bioquímica de los microorganismos,* Reverté, 1997.
48. Dobrzański Z, Korczyński M, Chojnacka K, Ghórecki H, Opaliński S. Influence of organic forms of copper, manganese and iron on bioaccumulation of these metals and zinc in laying hens. *J Elementol.* 2008; 13: 309-319.

49. ASTM C1327-03. Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics. 2003.
50. Lide DR. CRC Handbook of chemistry and physics, Internet version 2005, CRC Press, Boca Raton, Florida. 2005 URL: [http:// www.hbcnetbase.com](http://www.hbcnetbase.com), Accessed April 14, 2018.
51. Rees A. The Cyclopaedia or Universal Dictionary of Arts, Science and Literature. London, UK: Longman, Hurst, Rees, Orme, & Brown; 1819.
52. Porter R. A new Collection of Genuine Receipts, for the Preparation and Execution of Curious Arts, and Interesting Experiments. . . To Which is Added, a Complete and Much Approved System of Dyeing, in all its Varieties. Boston, MA: Charles Gaylord; 1831.

**CAPÍTULO 7. El manuscrito de
elaboración de pólvora de la Casa del
Infantado. Un manual técnico de fines
del XV e inicios del XVI**

*Este artículo fue aceptado para su futura publicación la revista Anuario de Estudios Medievales **Díaz Hidalgo, Rafael Javier.**, “El manuscrito de elaboración de pólvora de la Casa del Infantado. Un manual técnico de fines del XV e inicios del XVI” Anuario de Estudios Medievales, (En prensa)*

El manuscrito de elaboración de pólvora de la Casa del Infantado. Un manual técnico de fines del XV e inicios del XVI.³⁵⁶

The elaboration gunpower manuscript of House “Infantado”. A technical testimony from the 15th- 16th centuries.

Rafael Javier Díaz Hidalgo.

Universidad de Córdoba

Resumen: El estudio de la pólvora en la Castilla medieval ha contado hasta el momento con un exiguuo conocimiento sobre su proceso de fabricación. Con el presente trabajo se pretende dar a conocer y analizar un manuscrito datado en época de los Reyes Católicos y conservado en el Archivo Histórico de la Nobleza, Casa del Infantado, dedicado a la escopeta. Así como aportar luz sobre los procesos técnicos relacionados, refinado del salitre y el azufre y composición del carbón.

PALABRAS CLAVE: *pólvora, escopeta, salitre, azufre, carbón, guerra medieval, procesos técnicos medievales.*

Abstract: The study of gunpowder in medieval Castile has so far had a meager knowledge of its manufacture. With the present work we intend to present and analyze a manuscript treatise, from the time of the Catholic Monarchs, contained in the Archive of the Nobility, belonging to the House of the Infantado, dedicated to the shotgun. As well

³⁵⁶ El presente trabajo ha sido realizado en el marco del proyecto HAR2015-67619-P, *Tecnología y conocimiento en la Península Ibérica (siglos XIII-XVI)*, financiado por la Subdirección General de Proyectos de Investigación del Ministerio de Economía y Competitividad. Archivo Histórico Provincial de Córdoba, Sección Protocolos Notariales, (AHPCor.) Legajo (leg.) Archivo Histórico Nacional (AHN), Archivo General de Simancas (AGS), Cámara de Castilla (CCA), Portal de Archivos españoles en red (PARES), Cédulas (CED), Caja (C.), Protocolo Notarial (PN), Sección, (Secc.), Cuaderno (Cuad.), Documento (D.), Folio (Fol.), Recto (r.) y Vuelto (v.)

as providing light on related technical processes, nitrate refining and sulfur and coal composition.

Keywords: *gunpowder, shotgun, saltpeter, sulfur, coal, medieval warfare, medieval technical processes.*

7.1 INTRODUCCIÓN.

Los testimonios sobre el saber científico-técnico de época bajomedieval y de inicios de la Modernidad en los reinos hispanos suelen ser escasos en comparación con la gran cantidad de tratados y noticias existentes en Italia.³⁵⁷ La clave de esta carencia la proporciona Ricardo Córdoba en su artículo *Un recetario técnico castellano del siglo XV: el manuscrito H490 de la Facultad de Medicina de Montpellier* al afirmar que esa ausencia se debe, principalmente, a la gran dificultad para la localización en fondos archivísticos y bibliográficos peninsulares de este tipo de datos.³⁵⁸ La naturaleza de estas fuentes es muy amplia, pueden aparecer como tratados dedicados a un conglomerado de temas diversos, que comprenden y abarcar procesos para el curtido de la piel, elaboración de queso, colores, tintas o administración de propiedades. Un claro paradigma de estos textos podría ser el *Libro de los Oficios* del Monasterio de Guadalupe.³⁵⁹ Una segunda forma suelen ser recetas breves, copiadas en manuales que nada tienen que ver con la técnica, sino con medicina, alquimia, libros de mercadería o aritmética. También existen ejemplos contenidos en documentos aislados en los archivos, como los hallados en el Archivo de la Nobleza de Toledo, el Archivo General de Simancas o el Archivo Histórico Provincial de Córdoba. En este caso, suelen tratarse de simples hojas sueltas, como las de los fondos nobiliarios,³⁶⁰ asientos en libros de cédulas³⁶¹ o anotaciones en libros de protocolos notariales.³⁶² De ahí la dificultad que

³⁵⁷ Como los tratados editados por Mary Merrifield en 1849 en su magnífico estudio, *Medieval and Renaissance Treatises on the Arts of Painting: Original Texts with English translations*.

³⁵⁸ Córdoba de la Llave, Ricardo., “Un recetario técnico castellano del siglo XV: el manuscrito H490 de la Facultad de Medicina de Montpellier”. *En la España Medieval*, 28, 2005, pp. 8-9.

³⁵⁹ Cabanes Catalá María Luisa (dir.), *Libro de los Oficios del Monasterio de Nuestra Señora de Guadalupe*, vol. 1 y vol. 2, Badajoz, 2007.

³⁶⁰ AHN, Griegos, C. 2, D.1., Receta de Tinta. AHN Luque, C. 605, D. 181. Templar hierro y ablandar marfil. Aunque las recetas del Marquesado de Casal de los Griegos y las del Fondo de Luque son escritas en siglos posteriores al Medievo, los procedimientos descritos son copias de actividades medievales.

³⁶¹ AHN, AGS, CCA, CED, 8, 125, 3. Se trata de una receta de tinta.

³⁶² AHPCor, Sec. PN, Leg. 13665P, Cuad. 5, fol. 58v. 1474.

para el historiador de la ciencia medieval conlleva obtener información para seguir progresando.

Se puede considerar que el primer escrito de contenido técnico medieval conocido para la Península Ibérica fue el *Libro que enseña ensayar cualquier moneda*, custodiado en la Colegiata de San Isidoro de León.³⁶³ Se trata de un breve tratado, dedicado al procedimiento para determinar la ley de la moneda de plata mediante ensayo al fuego, que se encuentra inserto entre las hojas de un libro de aritmética comercial dedicado a la enseñanza de los mercaderes. De forma posterior a éste, el propio Ricardo Córdoba analizaría y editaría las recetas técnicas del manuscrito H-490 de l'École de Medicine de la Universidad de Montpellier. De materia médica, agrupa recetas de diversas temáticas industriales, como el teñido de pieles de diversos colores, metalúrgicas, fabricación de tintas, colores, elaboración del vidrio y vidriado de la cerámica. Contiene una recopilación de minerales, a modo del *Lapidario* de Alfonso X, describiendo las acciones metalúrgicas para obtener metales, y un libro dedicado a la búsqueda de tesoros y minas.³⁶⁴ Unos años más tarde fue estudiado uno de los manuales técnicos hispanos de mayor importancia entre los editados hasta el momento, el *Libro de los Oficios del Monasterio de Santa María de Guadalupe*.³⁶⁵ La relevancia de este manuscrito, datado en las últimas décadas del siglo XV, viene dada no solo por su extensión, sino también por la información que transmite sobre diferentes ramos de la artesanía. En sus folios se compilan capítulos enteros consagrados a diferentes oficios, como el curtido de pieles, fabricación de prendas, velas, tintas, colores, toneles y cuerdas. Junto a esto aparecen reglas sobre la fabricación de vino, tocino, pan, mezcladas con indicaciones sobre labores agrícolas y de administración de las propiedades o el funcionamiento del monasterio. Posteriormente, de nuevo Ricardo Córdoba realizó, junto a Lluís Cifuentes, la edición y análisis del *Manual de tintorería de Joanot Valero*.³⁶⁶ Labor fundamental, ya que en sus páginas no solo se edita el

³⁶³ Córdoba de la Llave, Ricardo., “Un recetario técnico... p. 8-9. Este breve tratado fue estudiado en profundidad por Córdoba de la Llave, Ricardo y Caunedo del Potro, Betsabé., “Oficios urbanos y desarrollo de la ciencia y de la técnica en la Baja Edad Media: La Corona de Castilla”, *Norba. Revista de historia*, 17, 2004, pp. 41-68. En este trabajo se indica que fue descubierto por Guy Beaujouan, pero que fue el historiador Luis García Ballester, el que le puso sobre su pista.

³⁶⁴ Córdoba de la Llave, Ricardo., “Un recetario técnico... p. 10.

³⁶⁵ Cabanes Catalá María Luisa (dir.), *Libro de los... ..*

³⁶⁶ Cifuentes i Comamala, Lluís y Córdoba de la Llave, Ricardo., *Tintorería y medicina en la Valencia del siglo XV el manual de Joanot Valero*, Madrid, 2011.

primer manual de tintorería medieval conocido para la Península Ibérica sino también, posiblemente, las primeras normas sobre seguridad laboral. Se debe destacar el excelente resumen contenido en dicha obra sobre la Ciencia y la Técnica en la España medieval, así como el análisis de los diversos aspectos relacionados con la tintorería medieval abordados a través del contenido del manuscrito. Por último, la tesis doctoral inédita realizada en 2012 por M^a Teresa Criado se centró en examinar varios recetarios contenidos en las Bibliotecas Nacional de España y del Palacio Real de Madrid.³⁶⁷ Se une a estos textos el Manuscrito polvorista de la Casa del Infantado, conservado en el Archivo de la Nobleza de Toledo, que conforma otro pequeño hito dentro del estudio de la Historia de la Ciencia y de la Técnica Española.

7.2 BREVE APROXIMACIÓN A LA HISTORIOGRAFÍA DE LA PÓLVORA EN LOS REINOS HISPÁNICOS.

Como indicó la Real Academia de la Historia en la nota que dedicó a la obra de Arantegui en 1887, y como ha resaltado de nuevo Alastrué, el estudio de la pólvora en la Península Ibérica resulta muy controvertido.³⁶⁸ Los monográficos dedicados exclusivamente a pólvora o manuscritos relacionados con ésta, en la actualidad, son casi inexistentes dentro del cuerpo de los estudios bajomedievales y altomodernos, en la Península Ibérica si se compara con Europa.³⁶⁹ Destaca un trabajo de Julio Sánchez Gómez, centrado en el abastecimiento y desabastecimiento de esta sustancia, en cuyas

³⁶⁷ Criado Vega, María Teresa., *Tratados y recetarios de técnica industrial en la España Medieval. La Corona de Castilla, siglos XV-XVI, Córdoba, (Tesis inédita) 2012.*

³⁶⁸ Arántegui y Sanz, José., *Apuntes históricos sobre la artillería española en los siglos XIV y XV.* Madrid, 1887. pp.1-18 y Alastrué Funes, Joaquín., *Inventando la pólvora, fabricando la pólvora. El Fargue y la Fábrica de Granada,* Granada, 2016. p. 11.

³⁶⁹ Sirvan de ejemplos los siguientes trabajos que argumentan el interés por la temática en Europa: de Tonio Andrade, que ha sido traducido al castellano recientemente, *La Edad De la Pólvora,* 2017. Aunque de carácter histórico universal, posee una parte amplia dedicada al periodo histórico al que circunscribe el manuscrito del Infantado. *The Artillery of the Dukes of Burgundy 1363-1477,* Smith, DeVries 2005, es sin duda un trabajo interesante sobre la implantación de la artillería, en este caso del Ducado de Borgoña. Pero centrado en artillería y su peso en las batallas, así como en los ejércitos de los diferentes duques borgoñones de la época tratada. El libro generado del congreso sobre pólvora en la Universidad de Bath, Buchanan 1996. En esta obra se reúnen diferentes aportaciones que van desde el papel juzgado por los mongoles en su transmisión hacia Occidente, pasando por los análisis que hacen del manuscrito alemán de *Feuerwerkbuch* o del Royal Armouries. De igual forma, Hall 1997, aunque más centrado en la artillería en general dedica pequeños apartados la pólvora en sí. Lo interesante del libro es que al presentar el mismo organizando los capítulos por siglos se puede conocer mejor la evolución de la pólvora, aunque no haya una parte muy específicamente desarrollada a la misma. Por último, Chase 2008, *Firearms: A Global History to 1700,* es una obra también de carácter general dedicada a la artillería desde su nacimiento a su evolución. En el estudio se aborda la pólvora, pero al igual que en el libro de Smith, DeVries 2005, siempre está vinculado al tema del tren de artillería.

páginas no hay información técnica, sino más bien desde el punto de vista de las cifras y de la producción.³⁷⁰ Más recientemente, Joaquín Alastrúe ha publicado un libro sobre la historia de la fábrica de pólvora de Granada dónde recoge un capítulo inicial acerca del origen, difusión europea y peninsular.³⁷¹ Pero, aunque parece que ha existido un desierto sobre el tema, se puede considerar que se lleva buscando realizar el intento de una aproximación al conocimiento a la pólvora, de una u otra forma. Jorge Vigón, en su obra *Historia de la Artillería española* sitúa a fines del del XVIII las primeras recopilaciones de datos antiguos por Vicente de los Ríos.³⁷² Con los datos de su maestro el Marqués de la Escalonias, Tomás Morla, confeccionara un *Tratado de artillería para el uso de la Academia de caballeros cadetes*, recogiendo en él datos de su maestro.³⁷³ Toma, este tratado, el testigo de los antiguos escritos de los artilleros que tanto abundaron en los siglos XVI-XVII y que algunos posee la Biblioteca Nacional de España como el de Hernando del Castillo.³⁷⁴

Los primeros estudios en España los encontramos en dos autores decimonónicos. El iniciador es el Conde de Clornad, en su obra *Historia orgánica de las armas de infantería y caballería españolas. Desde la creación del ejército permanente hasta el día*³⁷⁵. Este autor dedica un capítulo a estudiar esta mezcla explosiva que será determinante para el desarrollo del ejército moderno, siendo quizás la base para la siguiente obra, que es de vital importancia. Me refiero a los *Apuntes históricos sobre la Artillería española en los siglos XIV-XV*, de José Arántegui, que ofrece en varios de sus capítulos informaciones interesantes; el debate sobre las diferentes teorías relacionadas con el primer uso de la pólvora en el solar hispano y los tratados europeos y castellanos conocidos que contienen información para la fabricación de la mistura.³⁷⁶

³⁷⁰ Sánchez Gómez, Julio., “Abastecimiento y desabastecimiento de pólvora en España en el s. XVI”. *Studia historica. Historia moderna*, Nº 3, 1985, pp. 55-62.

³⁷¹ Alastrúe Funes, Joaquín., *Inventando la pólvora...*

³⁷² Éste, el marqués de las Escalonias, catedrático de artillería, que en sus clases se dedicó a la pólvora negra, la metalurgia los armamentos, los puentes o la táctica, fue el primer investigador que parece ser que comenzaría a reunir datos y materiales antiguos para sus clases. <http://dbe.rah.es/biografias/4406/vicente-gutierrez-de-los-rios-y-galvez> [Consulta: 07/10/2014]

³⁷³ Vigón Suero-Díaz, Jorge., *Historia de la Artillería española*. Madrid, 1947, p. 12

³⁷⁴<http://bdh.bne.es/bne/search/CompleteSearch.do?field=todos&text=Hernando+del+castillo&showYearItems=&exact=on&textH=&advanced=false&completeText=&pageSize=1&pageSizeAbrv=30&pageNumber=4> [Consulta: 07/10/2014]

³⁷⁵ Sotto, Serafín María de., *Historia orgánica de las armas de infantería y caballería españolas. Desde la creación del ejército permanente hasta el día*. Tomo I Madrid 1851.

³⁷⁶ Arántegui y Sanz, José., *Apuntes históricos sobre...*

Interesante y continuador de esta ardua labor del estudio de la Artillería fue Jorge Vigón *Historia de la Artillería española*. En su obra recoge un estudio más pormenorizado y actualizado para la época, 1947, de aspectos y datos nuevos, así como bibliografía más actual que la usada por los autores anteriores. Aunque en el caso de la pólvora es el único que no dedica un espacio extremadamente amplio como los dos anteriores, marcando quizás los futuros trabajos.³⁷⁷

Durante las últimas décadas del siglo XX e inicios del XXI, los trabajos sobre artillería durante la Edad Media han estado principalmente centrados en analizar el peso de las armas y la tipología principal del tren de asedio. Cuando se trata de esta mezcla explosiva, aparecen de forma breve y secundaria, sin que apenas se haya circunscrito en la búsqueda del origen, la producción y los responsables. Por lo tanto, la pólvora aparece casi siempre junto a visiones generales armamentísticas y desde el punto de vista de los combatientes.³⁷⁸ Entre las escasas noticias sobre el mundo de los artilleros y polvoristas medievales, destaca un artículo dedicado a una mujer, Catalina Alonso, “Maestra de facer pólvora”,³⁷⁹ que muestra a esta mujer en un mundo de hombres, en el escalafón más alto de un gremio, la maestría. A lo largo de estas páginas se comprueba cómo estos industriales manejaban aspectos variados, que van desde el refinado y preparación de los ingredientes, pesos, cálculos... aspectos que se comprueban en el manuscrito polvorista de la Casa del Infantado.

³⁷⁷ Vigón Suero-Díaz, Jorge., *Historia de la...* En el caso de la pólvora en la Edad Media solo dedica una página la número 45.

³⁷⁸ Entre ellos se puede citar desde obras generales Contamine, Philippe. (1984) “Las compañías de aventureros. La artillería y la pólvora. Los ejércitos permanentes (comienzos del siglo XIV-finales del XV)”, Contamine, Philippe. (Coord.) *La guerra en la Edad Media*, Barcelona, pp. 154-222.

Keen, Maurice., “Armas de fuego, pólvora y ejércitos permanentes”, *Historia de la guerra en la Edad Media*, ed. Maurice Keen, (1º Ed. 1999) Madrid, 2005, pp. 347-368. Parker, Geoffrey., *Historia de la Guerra*. Madrid, 2009. A obras de temática española Medina Ávila, Carlos J., “La Artillería Española en el Reinado de los Reyes Católicos. La Época de los artilleros empíricos y el despertar de un arma”, en Valdés, Aurelio (coord.): *Artillería y Fortificaciones en la Corona de Castilla durante el reinado de Isabel la Católica 1474-1504*. Madrid, 2004, pp. 113-155, Sáez Abad, Rubén (2007) *Artillería y poliorcética en la Edad Media*, Madrid, 2007, Alaustré, Joaquín., *Inventando la pólvora...*

³⁷⁹ Ríos de la Llave, Rita., “Catalina Alfonso: una “maestra de fazer pólvora” durante el reinado de Los Reyes Católicos”. *GLADIUS Estudios sobre armas antiguas, arte militar y vida cultural en oriente y occidente*. XXXV, 2015, pp. 105-116.

7.3 EL MANUSCRITO POLVORISTA DE LA CASA DEL INFANTADO. UN TRATADO PARA UN ARMA PORTÁTIL ENTRE LA EDAD MEDIA Y LA MODERNIDAD.

El vaciado de fondos archivísticos proporciona a los investigadores en numerosas ocasiones verdaderas sorpresas, y para la Historia de la Técnica mucho más al hallarse algún tratado de tal naturaleza. Como se ha indicado anteriormente, las fuentes técnicas son ya de por sí escasas, y más aún lo son las dedicadas a la fabricación de pólvora. Hasta el momento, antes de la aparición de este manuscrito, toda la información técnica concerniente a la fabricación de pólvora en la España medieval se hallaba contenida en libros decimonónicos como el de José Arantegui.³⁸⁰ O en simples recetas, como la encontrada en la Biblioteca de la Universidad de Salamanca.³⁸¹ Sin embargo, en el catálogo del Archivo de la Nobleza de Toledo se contenía la referencia a una receta de pólvora que daba a entender que se trataría de una referencia breve, parecida a la de la Biblioteca de Salamanca, pero que al ser consultada se pudo comprobar que se trataba de un auténtico manuscrito técnico sobre la fabricación de la pólvora. Es por ello que este escrito se convierte en el primer tratado castellano de confección de pólvora conservado para fechas finales del siglo XV e inicios del siglo XVI.

Antes de que se produjera este descubrimiento se tenía constancia de dos fuentes tratadísticas referentes a esta temática. La primera de ellas, cuya autoría se atribuye al marqués Enrique de Villena, se halla depositada en la Biblioteca del monasterio de San Lorenzo del Escorial, y fue citada tanto por el conde de Clornad como por Arantegui.³⁸² Pero posiblemente se trate de una copia del manuscrito alemán *Feuerwerkbuch* editado en 2001.³⁸³ La segunda es un supuesto manual, que se encuentra perdido desde el siglo XVIII, denominado *Tratado de toda la artillería*, en cuyas páginas se expondría todo lo referente a la composición y fabricación de la pólvora y defensa de plazas fuertes del artillero. El autor sería Tomás Bárbara, caballero maltés que redactó la obra en el siglo

³⁸⁰ Arantegui y Sanz, José., *Apuntes históricos sobre...*

³⁸¹ Criado, M^a Teresa., *Tratados y recetarios...*

³⁸² Sotto, Serafín María de., *Historia orgánica de* pp. 74 y 91. Arantegui y Sanz, José., *Apuntes históricos sobre...* pp. 367-371.

³⁸³ Kramer, Gerhard. W., Leibnitz, Klaus., *The Firework Book: gunpowder in Medieval Germany*. London 2001, p. 13.

XV, según indica José Salas en su *Historia de la ciencia y la técnica. España en los siglos XV y XVI*, en una referencia que posiblemente tomó del libro de José M^a López Piñero, *Ciencia y técnica en la sociedad española de los siglos XVI y XVII*.³⁸⁴

Por tanto, los conocimientos sobre el tema eran, hasta la fecha, bastante escasos por lo que supone una verdadera novedad el hallazgo de este pequeño tratado dedicado a la fabricación de pólvora, y más concretamente centrado en un tipo de arma concreta, la escopeta.³⁸⁵

¿Pero a quién perteneció el tratado y dónde se encontraba? Su localización actual puede ayudar a responder tanto a su origen como a su autoría. El documento se halla en el Archivo de la Nobleza de Toledo, sección del Archivo Histórico Nacional, en el fondo perteneciente a la Casa de Osuna y en el subfondo de la Casa del Infantado.³⁸⁶ Tanto la pertenencia a este archivo como a dicha Casa atiende a uniones de las dos familias en el siglo XIX, que condicionó que se incluyese posteriormente dentro de los

³⁸⁴ Sala 1992, p. 23. Referente a este manuscrito, se debe indicar que al consultar los diferentes autores que lo citan desde el siglo XVII al siglo XIX, con la intención de encontrarlo para su estudio, se han comprobado algunos datos extraños que hacen pensar que no se trataría de un texto medieval. Al analizar la primera cita, correspondiente a la obra manuscrita de Tomás Tamayo de Vargas, autor de *Junta de libros la mayor que ha visto España en su lengua hasta el año 1624*, en dos tomos y depositada en la BNE. En ella se comprueba que además de la información sobre el autor y el tratado, aparece un numeral no citado por casi ninguno de los siguientes que referencian esta obra. Así la cifra que aparece en el original conservado en la Biblioteca Nacional de España es 1599. Al analizar las demás entradas de esta obra, se comprueba que aparecen casi siempre numerales que hacen referencia a la data de la composición (BNE, MSS/9753 V.2. f. 95 r-v). Junto a esto los demás autores que citan este trabajo, Nicolás Antonio (Nicolás 1672), Vicente García de la Huerta (García de la Huerta 1760), Félix Torres-Amat (Torres-Amat 1836) o Fernández de Navarrete (Fernández de Navarrete 1851), no indican que fuese de origen medieval, no haciendo caso a este numeral, lo que hace pensar en que su data no es medieval. En ningún momento se indica que fuera confeccionado en el siglo XV, por lo que se debe pensar que esta cifra es la verdadera cronología. Por eso se debe desterrar la idea de que se trate de un libro de artillería medieval. Al igual que su fecha, que es contradictoria, el lugar de depósito de esta obra tampoco aparece en la primera mención. Tamayo no indica su localización, que se presupone en la Biblioteca del Marqués del Carpio. A partir del siglo XVIII, cuando Vicente García de la Huerta compone su *Bibliotheca militar española* en 1760, es cuando indica que se encontraba en este depósito nobiliario, copiando esto los demás. (García de la Huerta 1760) Es extraño que asegure esto ya que para esas fechas ya hacía casi un siglo que este título estaba en la Casa de Alba. Lo más lógico sería pensar que hablase de la Biblioteca del Duque de Alba, título más antiguo y de más renombre que el marquesado del Carpio. Se debe considerar que si ese manuscrito existió como tal fuera compuesto en los años finales del siglo XVI y que su lugar de depósito fuese otro diferente al que indica García de la Huerta. (García de la Huerta 1760)

³⁸⁵ AHN, Secc. Nobleza, Osuna, C. 2188, D. 10. Véase el Apéndice 2 de la tesis para consultar la transcripción total del texto.

³⁸⁶http://pares.mcu.es/ParesBusquedas/servlets/ControlServlet?accion=3&txt_id_desc_ud=3940449&frograma=N [consulta: 09/10/2014]

fondos del Archivo Histórico Nacional.³⁸⁷ Los duques del Infantado y Marqueses de Santillana fueron una de las familias más importantes de Castilla, concentrando en sus manos grandes extensiones de tierra y huestes. Sumado a esto, se trató de una dinastía famosa por su mecenazgo y sus intereses intelectuales, basta con citar a don Iñigo López de Mendoza que reunió una biblioteca verdaderamente impresionante. Por ello no es de extrañar que en el círculo que rodeaba a estos nobles se gestara este manuscrito, para satisfacer las necesidades de abastecimiento de los soldados a su cargo. Cronológicamente, el documento no posee una data concreta, aunque hay algunos indicios para acercarse a ella.

Tipológicamente se trata de una unidad simple, confeccionada en dos pliegos de papel, junto a un folio suelto ubicado entre el 2v y el 4r, presentando en general todo el manuscrito un estado de conservación bastante bueno. Las características de la letra que presenta, en casi todo el escrito, se sitúa a caballo entre la cortesana y la procesal bastante bien realizada, no posee muchas abreviaturas a la hora de la escritura. La grafía cambia en el folio 3, cuya letra es más descuidada y su trazo es más del tipo cortesana.

El contenido de las recetas, en este caso las denominaciones y las cantidades mostradas en sus proporciones, sitúan este tipo de fórmulas en el reinado de los Reyes Católicos. Es decir, entre los siglos XV y XVI. Las diferentes composiciones que presenta son similares a los datos que contienen algunos legajos del Archivo de Simancas fechados en la horquilla cronológica propuesta. La nomenclatura de *pólvara buena* o *fina* está recogida en documentos del reinado de dichos monarcas, así lo prueban los registros de Simancas. Por ello, y junto a la grafía que posee todo el tratado, se puede afirmar que se trata de un manuscrito bajomedieval.³⁸⁸

³⁸⁷ El mismo portal PARES aporta información de cómo se integró este considerable registro de actividad de la Familia Mendoza.

http://pares.mcu.es/ParesBusquedas/servlets/Control_servlet?accion=3&&txt_tipo_busqueda=dl&txt_busqueda=&txt_correo=S&txt_id_desc_ud=3907726 [consulta: 04/04/2017]

³⁸⁸ Medina Ávila, Carlos J., “La Artillería Española... p. 132.

7.4 EL MANUSCRITO POLVORISTA DE LA CASA DEL INFANTADO: ESTUDIO DE LOS PROCESOS TÉCNICOS DE LA COMPOSICIÓN DE LA PÓLVORA.

El manuscrito conservado en el Archivo Nacional de la Nobleza es, como se ha indicado, muy rico en la información que proporciona sobre el desarrollo de los procesos de elaboración (carbón) y refinado de los materiales necesarios (salitre y azufre) para la confección de la pólvora. Junto a esto aparecen seis recetas para la confección de la mezcla explosiva, en concreto cinco dedicadas a la confección de pólvora fina y una para hacerla granada.

7.4.1 El refinado del salitre y el uso del azufre según el manuscrito Osuna C-2118-D 10.

Uno de los tres elementos esenciales para que se pueda componer la pólvora es la sal pétrica o sal de China, materia comúnmente denominada como salitre. La composición básica es, principalmente, nitrato cálcico, potásico y magnésico, varios sulfatos y cloruros de los mismos componentes.³⁸⁹ Pero lo que interesa de esta mezcla, y lo que los procesos que se contienen en el manuscrito pretenden, es aislar el nitrato potásico. Este elemento es un sólido cristalino e incoloro soluble en glicerina, alcohol y agua caliente. Posee un gran poder oxidante, ya que aporta el oxígeno necesario para la combustión de la pólvora y ha sido usado desde la Antigüedad para multitud de utilidades en el campo industrial.

Su obtención tradicional ha sido de paredes de establos, casas, cuevas o en el fondo de lagunas endorreicas, una vez secas. También se llevaban a cabo acciones para conseguirlo de forma artificial al mezclar estiércol, materia orgánica en descomposición, orina y tierra salitrosa.³⁹⁰ El salitre era obtenido, en la Península Ibérica, principalmente en la zona del Priorato de San Juan, siendo Tembleque el centro neurálgico, aunque existían otras zonas como Daroca, Lérida o Atienza.³⁹¹ En otros

³⁸⁹ López Moreno, Miguel Ángel., “La alquimia del salitre en el manuscrito alemán *Das Feuerwerkbuch* (hacia el año 1400)”. *SPIN CERO. Cuadernos de Ciencia*. Nº 10, 2006, p. 41. Prada 2012, p.276. <http://dle.rae.es/?id=QX3NXJ9> [consulta: 08/05/2017]

³⁹⁰ Williams A. R., “The production of Salpêtre in the Middle Age” en *Ambix* Vol. 22 Part 2 July. 1975, p. 131. López Moreno, Miguel Ángel., “La alquimia del...” p. 41.

³⁹¹ Sánchez Gómez, Julio., “Abastecimiento y desabastecimiento...” p. 58.

lugares, como el Reino de Navarra, se obtenía de la importación exterior como el caso de las ciudades de Bayonne y Cherbourg (Francia).³⁹² Normalmente el mineral obtenido de la tierra o de las paredes contenía multitud de impurezas que alteraban la composición del mismo, por ello era necesario refinarlo. Se trataba de un proceso muy laborioso y lento,³⁹³ donde tras llevar ebullición para deshacer y extraer las impurezas de mayor tamaño, se pasaba por tamices para separar las partículas más finas de suciedad y se dejaba reposar para cristalizar el salitre. El primer procedimiento de refinado de esta sal está descrito en el libro de Hasan al-Rammah de 1270-1280,³⁹⁴ siendo en Europa el primero el *Feuerwerkbuch*.³⁹⁵ Se unen ahora a estos dos textos, los dos procedimientos descritos en el manuscrito del Infantado contenidos entre el fol. 1r y el fol. 1v, uno mucho más largo y otro más corto con la adición de orina en el fol. 3r del tratado artillero.

El primero de los procesos descritos es bastante clásico y consiste en aislar el nitrato potásico mediante la solubilidad de la sal pétrica en agua caliente, para conseguir separar los demás integrantes y provocar una recristalización del compuesto para identificarlo y extraerlo. El salitre que llegaba a las manos del artillero presentaba impurezas que impedían su buena efectividad, como observa el mismo autor al indicar *Toma el salitre si estuviera algo suçio*.³⁹⁶ Por ello el primer paso para conseguir una sustancia óptima para la fabricación de pólvora consistía en limpiarla de cualquier cosa que la alterase. En el manuscrito se aprecian diferentes pasos a seguir para conseguirlo. Inicialmente se procedía a separar las partes solubles de las insolubles utilizando un sistema sencillo, pero eficaz, añadir agua caliente a la sal para que se disolviera. Si se usase fría o a temperatura ambiente solo se eliminaría la sal común y el nitrato cálcico, dejando tanto el nitrato potásico como las otras sales sin disolver, lo que implica que no se procedería a refinar correctamente.³⁹⁷ Con esta forma se separaba, en un inicio, las

³⁹² Fernández de Larrea y Rojas, Jon Andoni., “La artillería pirobalística en el reino de Navarra (1478-1450)”. En Bazán Díaz, Iñaki (coord.) *Estudio en Homenaje al profesor César González Mínguez*. Bilbao, 2015, p. 79.

³⁹³ Sánchez Gómez, Julio., “Abastecimiento y desabastecimiento... pp. 57-58. López Moreno, Miguel Ángel., “La alquimia del... p. 41.

³⁹⁴ Alaustré, Joaquín., *Inventando la pólvora...* p. 14.

³⁹⁵ López Moreno, Miguel Ángel., “La alquimia del salitre... pp. 40-44. Alaustré, Joaquín., *Inventando la pólvora...* p. 21.

³⁹⁶ AHN, Secc. Nobleza, Osuna, C. 2188, D. 10, fol. 1 r.

³⁹⁷ López Moreno, Miguel Ángel., “La alquimia del salitre... pp. 43-44.

partes orgánicas como ramas, hojas secas y restos pétreos como guijarros, que eran descartadas de forma rápida y eficaz usando para ello un paño. Una vez pasado este primer filtrado, el líquido resultante era colocado al fuego y calentado, cuidando de que no llegara hervir. Una vez se alcanzará la temperatura idónea, se volvería a filtrar utilizando un lienzo, de esta manera se excluirían todas aquellas partículas insolubles no eliminadas antes. El manuscrito recomienda que este proceso se repita tres veces, colocando de nuevo la disolución y volviéndola al fuego tras cada acto, que iba encaminado a que *disecho todo el salitre en olla y pasado por el paño porque toda la tierra quedara en el paño.*³⁹⁸

Una vez filtrada la solución, se colocaría de nuevo en el hornillo y se procedería a hervirla, haciendo hincapié en que cuando la proporción de líquido se redujera a la mitad, donde está la sal disuelta, sea apartada del fuego. A lo largo de toda la ebullición se generarían impurezas producidas por las otras sales en la parte superior e inferior. Por ello el autor atiende bastante a que se limpien las espumas superficiales mediante el auxilio de una cuchara horadada o espumadera, y las precipitadas en el fondo utilizando un método un poco más sofisticado ya que se encuentran mezcladas con otras sales.³⁹⁹ El proceso estaba completado, y en teoría se había conseguido una buena sustancia, cuando el encargado de la operación realizaba un control de calidad específico, consistente en extraer una simple gota de compuesto para, una vez seca, comprobar que la apariencia que transmitía era la de una gota de sebo, pues al perder disolvente se produce una recristalización de la sal. El procedimiento descrito por el *Feuerwerkbuch* consiste en lanzar unas gotas sobre carbones encendidos y comprobar que la llama obtenida era de color azul.⁴⁰⁰

Una vez comprobado que el afinamiento se ha llevado a cabo bien, se debe conseguir el nitrato potásico, pues éste aún se encuentra disuelto. Al igual que en el ensayo que se ha hecho anteriormente, se debe enfriar y posteriormente eliminar el agua. Se conseguirá con la cristalización y precipitación de la sal pétreo, que como se ha indicado anteriormente no se disuelve en agua fría. La descripción proporcionada consiste en asentar esta disolución en una vasija, presumiblemente no muy profunda

³⁹⁸ AHN, Secc. Nobleza, Osuna, C. 2188, D. 10, fol. 1 r

³⁹⁹ Ibidem.

⁴⁰⁰ López Moreno, Miguel Ángel., “La alquimia del salitre... p. 43-44.

para que la superficie sea amplia y la acción del aire ayude para que se produzca, lo que la receta llama *que se yeje* el salitre, es decir, la recristalización de la sal.⁴⁰¹ Este sistema aparece descrito en el libro artillero alemán del siglo XIV, cuando se indica que se producen carámbanos como los de hielo.⁴⁰² El tiempo para que se origine este efecto debe ser de un día completo, generándose también la evaporación del disolvente. La desaparición no era muy efectiva, de ahí que el recipiente fuese volcado para extraer toda el agua restante y con ella todas las sustancias innecesarias.

Posiblemente en esa agua restante fuesen restos de nitrato potásico, por ello el artillero indica que el líquido resultante sea llevado a ebullición para extraerlo. Pero este sistema no sería idóneo, pues al evaporarse el diluyente se mezcla con todo lo demás. Así pues, se generó una forma para recuperarlo, separándolo del resto de componentes, acción durante la cual las sustancias o impurezas que alteran el salitre se precipitaban al fondo, según se indica en el manuscrito. Por ello, una vez eliminado el que estuviera en la parte superior, el restante era vertido en un recipiente metálico y llevado al fuego. En el escrito artillero se describen los diferentes estados por los que pasa la materia. De una apariencia de piedra dura que está siendo quemada —quizás debida a que con la pérdida de la humedad las diferentes sales se unen formando enlaces más fuertes entre sí—, se pasa a la fusión de todas ellas, con un aspecto diluido. En este estado se vuelve a observar la aparición de espumas que son eliminadas con espumaderas y aplicando azufre como purificador. Ese azufre encendido se encargaría de terminar el refinado, eliminando la suciedad y dando al compuesto apariencia de agua clara.⁴⁰³ De esta forma se conseguiría recuperar el nitrato potásico y confeccionar la pólvora.

Pero el manuscrito del Infantado describe otro proceso, mucho más corto, pero también muy interesante, referenciado en el fol. 3r. El análisis de este método da a entender que quién lo compiló conocía procesos que se obvian, principalmente el lavado y recristalización del nitrato potásico. Posiblemente lo que le interesaba era poner por escrito solo la parte consagrada al refinado del salitre. Tras el lavado, filtrado y cocción de sal pétrea, ésta era precipitada y secada, ya que para refinarla se debía moler. A partir de aquí comienza la diferencia con el método anterior pues a la mezcla se le adicionaba

⁴⁰¹ AHN, Secc. Nobleza, Osuna, C. 2188, D. 10, fol. 1 r.

⁴⁰² López Moreno, Miguel Ángel., “La alquimia del salitre... p. 43.

⁴⁰³ AHN, Secc. Nobleza, Osuna, C. 2188, D. 10, fol. 1v.

orina y sarmientos, para en teoría refinar el salitre resultante de los primeros pasos. El uso de la orina ha estado presente en la fabricación de la sal p etra de forma artificial porque, como indica A. R. Williams, el or n contiene gran cantidad de urea que al ser hidrolizada se transforma en amoniac; y aunque éste por sí solo no aporta nada, ayudado por las bacterias nitrificadoras se oxida generando salitre, consumiendo los nitratos cálcico y magnésico, y aislando el que verdaderamente interesa, el potásico.⁴⁰⁴ El calor haría que la reacción fuese más rápida permitiendo que las bacterias depurasen la mezcla y generaran nitrato potásico. Solo con esto la nota tendría sentido, pero la receta añade unos sarmientos a la mezcla. Esta aplicación de madera no tendría sentido, en ningún procedimiento que se conozca se usan ramas, puesto que éstas no aportan nada que pueda ayudar al refinado. Se abren así una serie de cuestiones a la luz de la química,  y si el autor se equivocó y copi  mal?⁴⁰⁵  Y si lo que quería decir era que se introdujese ceniza de sarmiento? Estas hipótesis tienen sentido debido a que las cenizas son ricas en carbonato potásico, elemento que aumenta la extracción del nitrato potásico. Cuando eran vertidas en un medio alcalino, toman contacto y producen una reacción química en la que todo el carbonato cálcico y el de magnesio se precipitan al fondo y el nitrato potásico aparece en la disolución. Esto queda comprobado ya que el *Feuerwerkbuch* describe el uso de éstas en el refinado del salitre.⁴⁰⁶ Por último, parece ser que de nuevo se necesitaba pasarlo por el sistema de depuración descrito en el primer proceso, el cocer en seco junto al azufre para que, según el manuscrito, *coma la espuma y viscosidad que tuviere*.⁴⁰⁷ Tras esto se consigue un salitre refinado para escopetas.

El segundo de los elementos que conforman la pólvora es el azufre, un elemento sólido de color amarillo que se encuentra en abundancia en la corteza terrestre de forma nativa y también en sulfuros. Su utilización a lo largo de la Historia ha estado vinculada a las industrias sederas, para el blanqueamiento, la farmacéutica, la espartera, la artillera y como insecticida. El uso de este mineral en el compuesto pirotécnico tiene por objeto

⁴⁰⁴ Williams A. R., "The production of Salpêtre in the Middle Age" en *Ambix* Vol. 22 Part 2 July. 1975, p. 131.

⁴⁰⁵ Pues no sería raro pensar esto ya que si observa el original se encuentra una tachadura en esta receta y los errores a lo largo de todo el manuscrito son comunes.

⁴⁰⁶ López Moreno, Miguel  ngel., "La alquimia del salitre..." p. 44. Alastr , Joaquín., *Inventando la pólvora...* p. 14.

⁴⁰⁷ AHN, Sección Nobleza, Osuna, C.2188, D.10, fol. 3 r.

facilitar la combustión, debido a que su temperatura de ignición es baja (250 C°), pues aumenta la velocidad de la misma y ayuda a estabilizar la mezcla. En la Península Ibérica se obtenía por importación, principalmente del Reino de Nápoles, de Sicilia y de Flandes, hasta el descubrimiento de las minas de Hellín.⁴⁰⁸ Al igual que el salitre, debía ser refinado para impedir que la suciedad o tierra pudiera alterarlo. En el manuscrito indica como depurarlo (fol. 2 r-v).⁴⁰⁹ Una vez que se ha conseguido el azufre, se debe reducir a polvo y se moltura en grandes morteros de piedra. Realizada esta operación, se diluye en agua y se lleva a ebullición, para conseguir sacar todas las partículas insolubles y restos orgánicos de mayor tamaño. Tras esto, se pasa por un tamiz, para filtrar y decantar la solución, depositándola a continuación en un recipiente en cuyo fondo se produce la precipitación del salitre. Después solo hay que eliminar el disolvente y secarlo, estando listo para su uso.

7.4.2 la fabricación del carbón para escopeta.

El último de los ingredientes es el carbón vegetal, obtenido de la calcinación de la madera y utilizado en esta mixtura pirotécnica como combustible. Este material fue muy utilizado en la Edad Media, época para la que cuenta con multitud de estudios debido a la importancia capital que tuvo. Esto se debe a que ha sido el carburante más utilizado, por su alto poder calorífico y la facilidad de obtención. Tradicionalmente se ha considerado, por parte de los investigadores militares, que el carbón usado para la fabricación de la pólvora era el denominado *de humo* y el mismo para todas las armas.⁴¹⁰ En la Península Ibérica no se cuenta, como se ha indicado, con ningún tratado

⁴⁰⁸ Medina Venegas, Pedro Manuel., “El azufre un elemento elemental”. *MoleQla*: revista de Ciencias de la Universidad Pablo de Olavide, N.º. 9, 2013, pp. 18-20. Sánchez Gómez, Julio., “Abastecimiento y desabastecimiento... p. 58. Fernández de Larrea y Rojas, Jon Andoni., “La artillería pirobalística... p. 274. Cardoso, João Luís, Quintela, António de Carvalho, Mascarenhas, José Manuel, André, Maria da Conceição., *A fábrica da pólvora de Barcarena e os seus sistemas hidráulicos*. Oeiras, Portugal, 1995, pp. 31-34. <http://dle.rae.es/?id=4hCFVx4>.

⁴⁰⁹ AHN, Sección Nobleza, Osuna, C.2188, D.10, 2.r-v

⁴¹⁰ Se denomina de humo por estar compuesto de maderas de diferentes árboles, principalmente la encina. Para la producción del carbón en la Edad Media véase el interesante y completo artículo de Javier López Rider, que analiza la producción y distribución de este combustible en el antiguo reino de Córdoba. López Rider, Javier “La producción de carbón en el reino de Córdoba a fines de la Edad Media: un ejemplo de aprovechamiento del monte mediterráneo”, *Anuario de Estudios Medievales* N.º 46, 2, 2016, pp. 819-858.

medieval para la preparación de la pólvora y los únicos datos que se poseen de las fuentes documentales indican simplemente carbón.⁴¹¹

La interpretación de las escasas fuentes que se poseen de origen medieval, como el caso del *Feuerwerkbuch*, presenta la utilización de maderas de tilo, abeto blanco y álamo, en ambos casos muy ligeras e idóneas para su preparación. El manuscrito de la Casa del Infantado aporta datos de los diferentes carbones utilizados, todos los cuales, retamo, avellano, raíz de sauco y berza, reúnen características iguales a las del escrito alemán.⁴¹² Pero ¿por qué usar maderas blandas y livianas para su obtención? Sencillamente por la molturación, que es más fácil de realizar, por dejar muy pocos residuos en el cañón del arma y además por aportar mucho más carbono.⁴¹³

La preparación del carbón para escopeta se menciona en los fol. 1v y 2r, donde se exponen los pasos a seguir para fabricarlo. La madera usada era la de avellano, un arbusto silvestre que se cría en las montañas, principalmente en las umbrías, cañadas y barrancos de casi toda la Península Ibérica; es muy cultivado en Cataluña y Valencia ya que su fruto, la avellana, es muy utilizado en gastronomía.⁴¹⁴ Las ramas recogidas deben tener un grosor máximo, no superior al diámetro de un dedo meñique, procediendo a quitar la corteza para secarla. Se hace hincapié en que estén blancas y limpias de toda sustancia, para proceder a cortarlas en pequeños trozos de no más de tres dedos, que deben ser secados en un horno o colocados al sol. Esta operación es importante, ya que si no están suficientemente secos no se carbonizarán bien. Para elaborar el carbón tradicional se realizaban en los claros de los montes las denominadas *carboneras*.⁴¹⁵ En el caso de esta fórmula la carbonera era un simple recipiente de cerámica sin vidriar. En

⁴¹¹ Así lo presentan multitud de autores, que simplemente se limitan a hablar de carbón vegetal, indicando que era muy fácil de obtener. Mas, posiblemente, tanto para las armas portátiles, como para las de grandes dimensiones, se usó maderas ligeras y porosas que ayudarían a una mejor mezcla. Pero la falta de estudio o referencias sobre la pólvora medieval hace imposiblemente de considerar que se existiesen diferentes tipos de esta mistura realizada por especies vegetales diferentes. Sánchez Gómez, Julio., “Abastecimiento y desabastecimiento... p. 57. Cardoso, João Luís, Quintela, António de Carvalho, Mascarenhas, José Manuel, André, Maria da Conceição., *A fábrica da...* p. 28. Medina Ávila, Carlos J., “La Artillería Española... p.132. Fernández de Larrea y Rojas, Jon Andoni., “La artillería piroballística... p. 277. López Rider, Javier “La producción de... p. 41.

⁴¹² AHN, Sección Nobleza, Osuna, C.2188, D.10, fol. 3 r.

⁴¹³ Mellado, Francisco de Padua., *Enciclopedia Moderna. Diccionario Universal de literatura, ciencias, artes, agricultura, industria y comercio*. Tomo 34, Madrid, 1855, p. 1083.

⁴¹⁴ Font Quer, Pio., *Plantas medicinales. El Dioscórides renovado*. Decimotercera edición, (2013), Barcelona, 1961, pp. 101-103.

⁴¹⁵ Sobre las carboneras y la fabricación del carbón véase. López Rider, Javier “La producción de... pp.836-842.

su interior se alternaban varias capas, sin que se conozca su cantidad exacta, pero posiblemente no más de un dedo de grosor. La primera en el fondo era de azufre, encima una de palos y así se iban alternando hasta llegar a la parte superior, recomendando hacer una capa de azufre en la parte central. La utilización de este mineral se explica porque sirve de combustible para producir la carbonización del avellano.

A partir de aquí, se muestran los diferentes procesos que se realizarán una vez que se ha colocado la olla tapada en el fuego. A lo largo de todo el transcurso los vapores del azufre inundarían el ambiente.⁴¹⁶ La exposición de este recipiente al fuego lo tornaría de color negro, debido al hollín, pero pasado un tiempo la mitad presentaría un color blanquecino, señal para proceder. Al comprobar ese cambio de tonalidad en la olla, se descubría y se introducía un tizón encendido para que el azufre combustionara. Se debe tener en cuenta que ese encendido debía producirse tan solo durante un tiempo muy corto, en concreto recitar la profesión de fe cristiana dos veces, para posteriormente volver a cubrir eliminando el oxígeno.⁴¹⁷ Esta operación de encendido y apagado quedaba a ojo del fabricante, que repetiría varias veces antes de retirar esta olla y dejar reposar una noche.⁴¹⁸

7.5 LA FABRICACIÓN DE LA PÓLVORA SEGÚN EL MANUSCRITO DEL INFANTADO.

En la parte final del manuscrito se compilan una serie de consideraciones y recetas de fabricación de la pólvora, que lo hacen verdaderamente interesante. Antes de pasar a describir las diferentes prescripciones de manufactura, el polvorista debe tener presentes unas acciones fundamentales. En primer lugar, los materiales debían ser molturados y reducidos a polvo, usándose para ello grandes almireces o morteros de piedra. Esta actuación resultaba imprescindible ya que, tras los procesos de refinado, los diferentes componentes tenían unas dimensiones sumamente grandes, resultandos inservibles para

⁴¹⁶ Así se apreció en la experimentación arqueológica que se realizó sobre este proceso. Véase el Segundo apéndice.

⁴¹⁷ La duración de esta atendería a la rapidez o la lentitud del recitador y a la fórmula: Apostólica o de Nicea

⁴¹⁸ AHN, Sección Nobleza, Osuna, C.2188, D.10, fol. 2 r. Véase el apéndice 3 donde se recoge el trabajo de experimentación sobre una receta de pólvora del manuscrito del Infantado, en donde se reproduce el carbón de escopeta siguiendo la receta.

una mezcla apropiada. Este paso largo y tedioso se alivió gracias al uso de los molinos, cuando la producción se realizó a gran escala y era necesario pulverizar las sustancias y mezclarlas mucho más rápido. La segunda era el paso de ese polvo por tamices y cribas para conseguir granos homogéneos que permitieran un buen conglomerado.

Tras estos estadios el industrial está preparado para fabricar la pólvora. En este apartado la aritmética es la reina y sin ella no se podría hacer una composición que verdaderamente fuese efectiva. Desde que Robert Bacon, en 1267, enunció una de las primeras noticias europeas sobre las cantidades a mezclar, concretamente seis de salitre, cinco de carbón y cinco de azufre,⁴¹⁹ la composición se mantuvo variable a lo largo del tiempo. No será hasta fines del siglo XV e inicios del siglo XVI cuando se desarrolle una fórmula, más o menos constante, integrada por seis o siete partes de salitre, una o una y media de carbón y una o una y media de azufre.⁴²⁰ Si se comprueba en la tabla se observarán diferentes denominaciones, lo que prueba el desarrollo de diferentes saberes generados por varios autores.

Este tratado presenta seis fórmulas para elaborar pólvora para escopeta,⁴²¹ cinco de ellas de pólvora negra clásica y la última para confección de la pólvora granada.⁴²² En la Tabla 7.1, se expresan las diferentes composiciones, parecidas a las que se muestran en otros trabajos sobre la pólvora y que, por lo tanto, se pueden datar a caballo de finales del XV e inicios del XVI. Se suma a esto la denominación de *buena*, que permite considerar que se pudieron compilar en época de los Reyes Católicos.⁴²³ Como se aprecia, la manera de indicar las cantidades no es igual que las representaciones usadas para las medidas de masa de la época, como puede ser onza o libra. La manera de representarlas está en las denominaciones como *partes*, *pesos* o *cargas*. Posiblemente atiendan a las diferentes denominaciones usadas en varias regiones o quizás a una forma diferente de compilar el saber polvorístico. Se puede comprobar que las proporciones son casi homogéneas aunque con unas pequeñas alteraciones. En el caso del carbón, se

⁴¹⁹ Cardoso, João Luís, Quintela, António de Carvalho, Mascarenhas, José Manuel, André, Maria da Conceição., *A fábrica da...* p. 22.

⁴²⁰ Contamine, Philippe., “Las compañías de aventureros...” pp. 249-250. Medina Ávila, Carlos J., “La Artillería Española...” p. 57. Medina Ávila, Carlos J., “La Artillería Española...” p. 132 Bennett, Maurice., (Ed.) *Historia de la...* p.203. Ríos de la Llave, Rita., “Catalina Alfonso: una...” p. 110.

⁴²¹ Se hayan repartidas entre los fol. 2 v y 3 r.

⁴²² AHN, Sección Nobleza, Osuna, C.2188, D.10, fol. 4r

⁴²³ Medina Ávila, Carlos J., “La Artillería Española...” p. 132.

mantienen igual casi todas ellas, solo varían las dos primeras y ligeramente en la de *Castaneda*. De igual forma se puede comprobar que la cantidad de salitre varía ligeramente en la receta de *yas yas* y en *la incompleta*.

El azufre posee una presencia casi inmutable hasta la receta *incompleta*. Esto hace pensar que para las fechas que se realizó el tratado, las mezclas, en este caso para esta arma portátil, estaban más que asentadas. Se observa que la información que describen estas fórmulas se realiza simplemente con las cantidades, porque posiblemente se tratase de adiciones al texto inicial. Esta consideración viene dada por el carácter de este folio, fuera de los pliegos principales y en la zona donde están las indicaciones de confección de las recetas. Aunque existe una excepción, la denominada del *Soldado*, que hace una indicación sobre las cantidades de azufre y carbón según la estación.

Tabla 7.1 Relación de recetas y sus cantidades

Denominación de la receta	Carbón	Azufre	Salitre
Pólvora fina ⁴²⁴	2 pesos	1 peso	7 pesos
Pólvora granada	2 pesos	1 peso	7 pesos
Receta de <i>Castaneda</i>	1,5 carga	1 carga	7 carga
Receta del <i>Soldado</i> ⁴²⁵	1 carga	1 carga	7 carga
Receta <i>yas yas</i> ⁴²⁶	1 partes	1 partes	6 partes
Incompleta	1 parte	¿1,4 partes?	7,5 ¿partes?

Esta forma de representar las recetas podía llegar a ser casi un código, como es el caso de la denominada como *yas yas*, que se presenta en esta forma *La meytad de cada cosa el seis yas yas*.⁴²⁷ Toda esta información presenta a un industrial especializado, con formación en aritmética y que sabía leer y escribir, con una manera

⁴²⁴ En este caso la receta de pólvora granada posee las mismas que la de escopeta, ya que las indicaciones del autor dan a entender que las proporciones son las mismas que para la fina.

⁴²⁵ En esta se indica que en invierno se eche más azufre y en verano más carbón.

⁴²⁶ Obsérvese que dice la mitad de cada cosa.

⁴²⁷ AHN, Sección Nobleza, Osuna, C.2188, D.10, fol. 3 r.

de transmisión compleja. Quizás existía un código que podía mantener el conocimiento de la fabricación en un círculo pequeño. No se debe olvidar que estos artesanos poseían un elevado salario y eran muy codiciados por la Corona.⁴²⁸ Aspecto que cambiaría tras la aparición de los tratados impresos en el siglo XVI y la monopolización del refinado del salitre y la pólvora en el mismo siglo.⁴²⁹

Junto a estas diferentes recetas se compila, en la parte final del folio 4r, el proceso técnico de la pólvora granada. Este procedimiento, que se descubre en el siglo XV, consiste en mezclar el explosivo con alcohol para unir más fuertemente los diferentes gránulos y proporcionar una propulsión mucho más fuerte.⁴³⁰ En el caso de este tratado, se utilizan tres líquidos, agua de río, orina y aguardiente, que servirían para unir las partículas. Al añadir cualquiera de ellos se crearía una pasta que sería llevada a un cedazo provisto de orificios de un determinado grosor, en concreto *como de confites o un gujero de agujeros muy pequeños e nerla por allí toda*,⁴³¹ que probablemente no fuese demasiado grande. Resulta complicado saber qué calibre tendrían los granos, ya que el autor referencia un segundo paso, donde se vuelven a pasar por otro cedazo, reduciendo así el tamaño. Posiblemente el diámetro final sería como el de un grano de azúcar.⁴³²

Como cualquier manufactura, ésta debía de tener un control de calidad. A lo largo de las páginas de este manuscrito se han podido comprobar que el escritor referenció varios métodos para saber si los procesos se realizaban o no bien. En el tema de la composición de la pólvora negra fina, las indicaciones son suficientemente claras. Los ingredientes, en las proporciones indicadas en las recetas anteriores, eran molidos por separado y luego mezclados en un almirez. El manuscrito incide muchísimo en que *Esta pólvora se a de moler muy mucho porque as de saber que todo el bien de ella está en forma bien molida*.⁴³³ Cuando se encuentran bien fusionados, se debe comprobar mediante dos fórmulas de tipo colorimétricas. La primera consistía en prender una pequeñísima cantidad y contemplar que la llama *saliese muy pesta e junta arriba syn se*

⁴²⁸ Sobre este tema véase el artículo de Ríos de la Llave, Rita., “Catalina Alfonso: una... pp. 105-116.

⁴²⁹ Sánchez Gómez, Julio., “Abastecimiento y desabastecimiento... p. 58.

⁴³⁰ Bennett, Maurice., (Ed.) *Historia de la...* p. 203. Parker, Geoffrey., *Historia de la...* p.109.

⁴³¹ AHN, Sección Nobleza, Osuna, C.2188, D.10, fol. 4 r.

⁴³² <http://dle.rae.es/?id=AG2D9V0> [consulta: 08/05/2017]

⁴³³ AHN, Sección Nobleza, Osuna, C.2188, D.10, fol. 2 v.

es partir y, si esta quema proporciona un fuerte humo blanco y ningún residuo en el suelo, donde se hiciese la prueba, la mezcla será perfecta⁴³⁴. La segunda consistía en tomar lo que el documento denomina como *casco de los del suelo del almirez*, y rallarlo con un cuchillo. De nuevo el color vuelve a ser la clave para saber si la mezcla está completa, pues si se observan granitos blancos, es señal de que no se procedió correctamente, *en aquella raedura parecerá algunos granicos blancos por muy pequeños que sean no está molida con ansi que como dicho todo el bien está en molerse mucho e quanto más molida mas fuerte e mas presta e mas fyna*. Queda así lista para usarse en la escopeta.⁴³⁵

7.6 CONCLUSIONES.

Como se ha comprobado a lo largo de este estudio, los trabajos dedicados a la producción de pólvora en Castilla son relativamente escasos. Esto se debe a la dificultad de hallar fuentes de información apropiadas en sus archivos. Por ello la importancia que posee el descubrimiento de un tratado de composición de pólvora es que arroja un poco de luz al oscuro panorama de la industria artillera previa al siglo XVI. Este escrito para la confección de pólvora para un arma portátil permite conocer la inclusión de ésta en el panorama de la guerra bajomedieval⁴³⁶. La riqueza descriptiva que presenta permite conocer aspectos de la industria salitrera y del azufre en los territorios hispanos anteriores al Quinientos. De igual forma, el proceso descrito para la confección del carbón sitúa en entredicho las ideas que se tenían sobre la composición de este elemento, abriendo posibles vías para futuras investigaciones. Este documento monográfico tiene un marcado carácter práctico, está enfocado a mostrar todos los pasos y cantidades para la confección de la pólvora. Por lo tanto, parece que el autor que lo redactó era un industrial que conocía la aritmética necesaria para realizar las proporciones, sabía leer y escribir y estaba en contacto con los conocimientos científicos y técnicos que circulaban por la Península. Así pues, este documento muestra una industria aún más especializada de lo que se pensaba.

⁴³⁴ AHN, Sección Nobleza, Osuna, C.2188, D.10, fol. 2 v.

⁴³⁵ Véase los apéndices 3 y 4 para consultar el texto original y la reproducción de la receta de pólvora.

⁴³⁶ Frontela Carreras, Guillermo., “La bombardera madre de todas las armas de fuego”. *Ejército de tierra español*, Año LXXIII, Nº 854, 2012, pp. 85-88. Almirante, José., *Diccionario Militar Etimológico, histórico, tecnológico*. Madrid, 1869, pp. 414.

7.7 BIBLIOGRAFÍA.

Andrade, Tonio (2017), *La edad de la pólvora: Las armas de fuego en la historia del mundo*, traductor Efrén del Valle, Barcelona, Crítica.

Alaustré, Joaquín (2016), *Inventando la pólvora, fabricando la pólvora. El Fargue y la Fábrica de Granada*, Granada, Publicaciones de Diputación Provincial de Granada.

Almirante, José (1869), *Diccionario Militar Etimológico, histórico, tecnológico*, Madrid, Imprenta y Litografía Depósito de la Guerra.

Antonio, Nicolás (1672), *Biblioteca Hispana Antigua o de los escritores españoles que brillaron desde Augusto hasta el año de Cristo de MD.*
<http://bdh.bne.es/bnearch/CompleteSearch.do?field=todos&text=Nicol%C3%A1s+Antonio&showYearItems=&exact=on&textH=&advanced=false&completeText=&pageSi ze=1&pageSizeAbrv=30&pageNumber=21> [consulta: 11/10/2014]

Arántegui y Sanz, José (1887), *Apuntes históricos sobre la artillería española en los siglos XIV y XV*, Madrid, Establecimiento tipográfico de Fortanet. Impresor de la Real Academia de la Historia.

Bennett, Maurice (ed.) (2010), *Historia de la guerra en la Edad Media*, Tres Cantos, Akal.

Buchanan, Brenda J. (ed.) (1996), *Gunpowder: The History of an International Technology*, Bath, Bath University.

Cabanes Català, M.^a Luisa Coord. (2007) *Libro de los Oficios del Monasterio de Nuestra Señora de Guadalupe*, Volumen I, Secretaría General Técnica del Ministerio de Cultura, Subdirección General de Publicaciones, Información y Documentación, Junta de Extremadura, Consejería de Cultura y Turismo y Monasterio de Guadalupe, Badajoz.

Caunedo, Betsabé; Córdoba, Ricardo (eds.) (2000), *El arte del algarismo. Un libro castellano de aritmética comercial y de ensayo de moneda del siglo XIV*, Valladolid, Junta de Castilla y León.

Cifuentes, Lluís; Córdoba de la Llave, Ricardo (2011), *Tintorería y medicina en la Valencia del siglo XV. El manual de Joanot Valero*, Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Institución Milá y Fontanals.

Clornad, conde de. (1851), *Historia orgánica de las armas de infantería y caballería españolas. Desde la creación del ejército permanente hasta el día*. Tomo I, Madrid, Imprenta D. B. González, Calle de la madera. Nº 8.

Contamine, Philippe (1984), *Las compañías de aventureros. La artillería y la pólvora. Los ejércitos permanentes (comienzos del siglo XIV-finales del XV)*, en Contamine, Philippe (coord.), *La guerra en la Edad Media*, Barcelona, Labor, pp. 154-222.

Córdoba de la Llave, Ricardo (2005), *Un recetario técnico castellano del siglo XV: el manuscrito H490 de la Facultad de Medicina de Montpellier*, “En la España Medieval” 28, pp. 7-48.

Criado, M.^a Teresa (2012), *Tratados y recetarios de técnica industrial en la España medieval. La Corona de Castilla, siglos XV-XVI*, Universidad de Córdoba (tesis doctoral).

Díaz Hidalgo, Rafael Javier (en prensa), *Experimentación arqueológica de una receta de pólvora de escopeta de fines del XV e inicios del XVI*.

Fernández de Larrea y Rojas, Jon Andoni (2015), *La artillería pirobalística en el reino de Navarra (1478-1450)*, en Bazán Díaz, Iñaki (coord.), *Estudio en Homenaje al profesor César González Mínguez*, Bilbao, Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea, pp.73-81.

Fernández de Navarrete, Martín (1851), *Biblioteca Marítima española*. Imprenta de la Viuda de Calero, Madrid.

Font Quer, Pio (1961), *Plantas medicinales. El Dioscórides renovado*, Barcelona, Península. [Decimotercera edición, 2013].

Frontela Carreras, Guillermo (2012), *La bombardarda madre de todas las armas de fuego*, “Ejército de tierra español” 854, pp.82-93.

García de la Huerta, Vicente Antonio (1760), *Biblioteca militar española, con un discurso sobre el arte de la guerra*, Madrid, <http://bdh.bne.es/bnearch/Search.do?>
[consulta: 11/10/2014]

Hall, Bert S. (1997), *Weapons and Warfare in Renaissance Europe: Gunpowder, Technology, and Tactics*, Baltimore, John Hopkins University.

Hidalgo Brinquis, M^a del Carmen Coord. (2007), *Libro de los Oficios del Monasterio de Nuestra Señora de Guadalupe*, Volumen II, Secretaría General Técnica del Ministerio de Cultura, Subdirección General de Publicaciones, Información y Documentación, Junta de Extremadura, Consejería de Cultura y Turismo y Monasterio de Guadalupe, Badajoz.

Keen, Maurice (2005), *Armas de fuego, pólvora y ejércitos permanentes*, en Keen, Maurice (ed.), *Historia de la guerra en la Edad Media*, Boadilla del Monte, Madrid, Antonio Machado libros - México, Océano, pp. 347-368.

Kramer, Gerhard. W.; Leibnitz, Klaus (2001), *The Firework Book: Gunpowder in Medieval Germany*, Londres, Arms & Armour Society.

López Moreno, Miguel Ángel (2006), *La alquimia del salitre en el manuscrito alemán Das Feuerwerkbuch (hacia el año 1400)*, “Spin cero. Cuadernos de ciencia” 10, pp. 40-41.

López Rider, Javier (2016), *La producción de carbón en el reino de Córdoba a fines de la Edad Media: un ejemplo de aprovechamiento del monte mediterráneo*, “Anuario de Estudios Medievales” 46/2, pp. 819-858.

Medina Ávila, Carlos J. (2004), *La Artillería Española en el Reinado de los Reyes Católicos. La Época de los artilleros empíricos y el despertar de un arma*, en Valdés, Aurelio (coord.), *Artillería y fortificaciones en la Corona de Castilla durante el reinado de Isabel la Católica 1474-1504*, Madrid, Ministerio de Defensa - Ediciones del Umbral, pp. 113-155.

Medina Venegas, Pedro Manuel (2013), *El azufre un elemento elemental*, “MoleQla: revista de Ciencias de la Universidad Pablo de Olavide” 9, pp. 18-20.

Mellado, Francisco de Padua (1855), *Enciclopedia Moderna. Diccionario Universal de literatura, ciencias, artes, agricultura, industria y comercio*, tomo 34, Madrid, Establecimiento de Mellado.

Merrifield, Mary (1849), *Medieval and Renaissance Treatises on the Arts of Painting: Original Texts with english traslations*, Nueva York, Dover Publications.

Parker, Geoffrey (2009), *Historia de la Guerra*, Madrid, Akal.

Partington, James Riddick (1960), *A History of Greek Fire and Gunpowder*, Baltimore - Londres, [Johns Hopkins University Press](https://www.jhu.edu/) [edition 1999].

Prada Pérez de Azpeitia, Fernando Ignacio de (2012), *Fundamento científico de los artificios pirotécnicos*, “Revista Eureka sobre Enseñanza y Divulgación de las Ciencias” 10/2, pp. 273-281.

Quintela, António de Carvalho; Cardoso, João Luís; Mascarenhas, José Manuel; André, Maria da Conceição (1995), *A fábrica da pólvora de Barcarena e os seus sistemas hidráulicos*, Oeiras, Câmara Municipal de Oeiras.

Reinaud, Joseph Toussaint (1848), *De l'art militaire chez les Arabes au Moyen-Âge*, París, Impr. nationale.

Ríos de la Llave, Rita (2015), *Catalina Alfonso: una “maestra de fazer pólvora” durante el reinado de Los Reyes Católicos*, “Gladius” 35, pp. 105-116.

Sáez Abad, Rubén (2007), *Artillería y poliorcética en la Edad Media*, Madrid, Almena.

Sala Catalá, José (1992), *Historia de la Ciencia y de la Técnica. España en los siglos XV y XVI*, Volumen 14, Móstoles (Madrid), Akal

Sánchez Gómez, Julio (1985), *Abastecimiento y desabastecimiento de pólvora en España en el s. XVI*, “Studia historica. Historia moderna” 3, pp. 55-62.

Smith, Robert Douglas; DeVries, Lelly (2005), *The Artillery of the Dukes of Burgundy 1363-1477*, Woodbridge, Boydell Press.

Sotto, Serafín María de (1851), *Historia orgánica de las armas de infantería y caballería españolas. Desde la creación del ejército permanente hasta el día*, tomo I Madrid, [s.n.].

Torres-Amat, Félix (1836), *Memorias para ayudar a formar un diccionario crítico de los escritores catalanes y dar alguna idea de la antigua y moderna literatura de Cataluña*, Barcelona, Imprenta de J. Verdager.
<http://www.cervantesvirtual.com/obra/memorias-para-ayudar-a-formar-un-diccionario-critico-de-los-escritores-catalanes-y-dar-alguna-idea-de-la-antigua-y-moderna-literatura-de-cataluna--0/> [consulta: 11/10/2014]

Valdés Sánchez, Aurelio (coord.) (2004), *Artillería y fortificaciones en la Corona de Castilla durante el reinado de Isabel la Católica: 1474-1504*, Madrid, Ministerio de Defensa - Ediciones del Umbral,

Vigón Suero-Díaz, Jorge. (1947), *Historia de la Artillería española*, Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Instituto Jerónimo Zurita.

Wei, Zhuang (1980), *Cuatro grandes inventos en la antigüedad China*, Pequín, Lenguas Extranjeras.

Williams, Alan R. (1975), *The production of Salpetre in the Middle Age*, "Ambix" 22/2, pp. 125-133.

CAPÍTULO 8. Conclusions and future perspectives

The experimental reproduction of the recipes studied throughout the construction of this thesis and the scientific publications had led to the conclude with some considerations:

The analysis of these secrets helps to approach to the different industrial sectors of the time, noting the evolution for both technics and specialization. On this way, technical literature has characteristics that spread in Europe at the beginning of the XII century with specialized manuals on different topics. Normally, the content of these textbooks, including recipes, provides the transmission of the know-how, mostly ancient, innovative, acquired by empirical way or spread orally, but rarely it was written for educative proposes. Although, the cultural and educational demand in the late Middle Ages made possible the publication of many information.

The recipes reproduction has revealed that in order to properly perform the activities in each sector, it was necessary to master the reading and writing. Similarly, the mastery of the arithmetic provided an accurate measure of the amounts achieving a higher quality on the products. The writer might do not know anything about chemical reactions but knew how the amounts of each ingredient changed considerably the final result.

To ascertain that the information in medieval technical manuals is truthful, in other words, if the texts provide detailed instructions to reproduce a recipe, is maybe the essential contribution of this thesis. At the beginning of this research, the motivation was to offer an answer to the questions made from many researchers during the last decades about the science and the technique, whether the medieval texts were particularly useful on the traditional artisan crafts development. At the end of the research, is possible to assert that the recipes, which reproductions were already published, are trustworthy, they include useful notes and the results are quite good, with the exception of the recipe for unbreakable glass making. Therefore, is important to take seriously the study of the formulations described in the *Fachliteratur*, as many texts dismissed to be considered alchemist or magic ideas can be hide interesting information.

The methods followed on this thesis are rigorous, just on this way is possible to understand not only the knowledge transmission and its development in the medieval production technical areas, but also construct bridges and walk thought the

interdisciplinary sciences. With the publications “Pigments, vinegar, and blood: Interpretation and reproduction of glassy materials from the medieval manuscript H-490” and “New insights into iron-gall inks through the use of historically accurate reconstructions”- the joint work between chemist, conservators and restoration experts resulted reinforced. The human and experimental sciences contribute in the progress of historical researches, providing ideas that the historians could overlook because of their educational background. This joint working methods let to understand the scientific advances of the age, eradicate old beliefs and bring to the present-day society valuable information about the medieval age, classified as dark and full of ignorance.

In the work “El curtido al alumbre de la piel de conejo según una receta del Libro de los Oficios del Monasterio de Guadalupe” the leather industry, with presence in the urban framework, was involved. This craft, integrated by artisans dedicated to leather tanning and clothing, had not a detailed medieval study, enabling the possibility to look into this topic, starting from some Hispanic leather tanning recipes.

The technical data offers different processes that can be applied from the chemical point of view. Perhaps the most glaring example is the recipe reproduced on this scientific paper, where the use of wine or vinegar is proposed, and the use of red wine is not recommended because it could affect the leather dyeing. The experimental archeology allows to test the practical utility of these recipes on the transmission of industrial knowledge. In that way, the data in the *Fachileteratur* can be tested and classified as training or informative material.

The unpublished work *Technical Knowledge in Europe: From Written Texts to archaeological evidences (13th- 16th centuries)* reveal several considerations. At the beginning the most relevant fact was the existence of multiple recipes about wood ended and wood imitation techniques during the medieval and modern times. Specifically, the recipe book in the manuscript 9226 from National Library of Spain, dated in the second half of the XVI century but with clear signs of be part of ancient technical secrets. This indicate the existence of technical information in different types of documents, in this case a miscellaneous recipe book, here the importance to move beyond formal concepts. Thanks to the interest of this religious many formulas can be tested by means of the experimental archeology. The reproduction of the recipes

showed that, although they are in the artisanal context, have procedures for wood crafting and use of raw materials that, excluding the varnish manufacture, are easy to combine and use with good results sought by the carpenter/joiner. During the varnish reproduction was noted a complex process with a lot of ingredients, large time of preparation and temperature controls. Without the application of the experimental archeology these recipes would be just unproved data, without utility to understand the carpentry/joinery technical aspects during the medieval and modern times.

In the paper “New insights into iron-gall’ inks through the use of historically accurate reconstructions”, with high scientific impact, five reproductions of Iberian historic recipes of iron-gall inks from the XV to XVII centuries were obtained. The study of these iron-gall inks, which was used to transmitting knowledge from the XII to the XIX century, is essential not only as proof of technical evolution replacing the carbon based inks used since immemorial times, but also because its study can slow down the considerable worsening suffered by the most of the documents written with this material. The tannic components and polyphenols were determined, no gallic acid was detected, but a mixture of its derivatives as glucose poligaloyl esters, also called gallotannins were part of the iron-gall inks. The resulting ink following the instructions on the recipe, with high concentrations of iron is darker than the commercial inks. The characterization of analytic and historic inks was possible thanks to the use of techniques as colorimetry, spectroscopy, microRaman, microFTIR and HPLC-DAD/ESI-MS. All the inks can be used to write, the differences are centered on the scriptural base or in the iron sulfate concentration in the mixture, when it is higher an intense dark blue is observed.

The paper “Pigments, vinegar, and blood: Interpretation and reproduction of glassy materials from the medieval manuscript H-490” as well as the last one with iron-gall inks, was developed with a multidisciplinary and multi analytical point of view, addressing relevant considerations. The four recipes of the manuscript H-490 from the Faculty of Medicine of Montellier were reproduced, three of them have technical applications on glass and glaze for ceramic body manufacture and not to produce unbreakable glass as is written on the recipe. The development of this study helps to spotlight that the data published on miscellaneous texts can be applicable to the glass manufacture. The interesting results obtained showed a high content of SnO₂ on the

glaze for ceramic body as opacifying agent. The green glass recipe, comparable with one dedicated to leather, bone or ivory dyeing, had a high copper concentration, with good results on the glass. Only on the ancient recipes for unbreakable glass, identified with the ones provided by Herclio and Theophilus in their manuals, some inconsistencies were observed; the hardness of Vickers test proved that the glass was not “unbreakable”. Without the reproduction of these ancient Hispanic recipes, its use for glass manufacturing can not be proved, as well as giving the lie to those recipes of fantastic nature which uses goat blood on their formulations.

Finally, the article “The manuscript for the elaboration of gunpowder from Casa del Infantado. A technical manual from the end of the XV and the beginning of the XVI” has allowed the study of an unpublished source to be addressed. The publication and study of unknown recipes and technical manuals, as in the case of this work, help us to deepen the analysis of the technical and scientific knowledge available during the Middle Ages and the beginning of Modernity. Taking the investigation a step beyond the documentary research itself, the verification through the experimental route of the content of the texts serves to understand and assimilate the know-how of the craftsmanship of the time much better than by any theoretical analysis. This writing for the preparation of gunpowder for a portable weapon has led to knowing its inclusion in the panorama of the late medieval war, since the descriptive wealth that it presents helps to know aspects of the nitrate and sulfur industry in the Hispanic territories before the Five Hundred. In the same way, the process described for the preparation of coal puts in doubt the ideas that were had on the composition of this element, opening possible avenues for future research.

This monographic text has a strong focus on practical applications, with detailed steps and exact ingredient amounts for powder manufacture. Therefore, it appears that the writer was an industrialist that knew about arithmetic, was literate and in touch with the technical and scientific knowledge circulating around the peninsula. Thus, this text shows an industry more specialized than was imagined. In Appendix 3 the proof of the applicability of this manuscript is presented, both for the carbon production and for the powder manufacture. Only using the methodologies of the experimental archeology is possible to prove the early approaches and realize that the last Middle Age and modern technical manuscripts contain plausible data.

This thesis has generated good future perspectives on the research. The first one is that the documentary and experimental studies of the Iberic peninsula recipes are worthy to be analyzed, with these procedures will be possible to increase the knowledge of the technical aspects developed by the different industrial occupations. The second one, the need of continue the search of *Fachliteratur* in regions where no relevant studies have been made. This is the importance to create networks with these regions, as in the case of Portugal. A third one is the need to know and recognize the sources and the origins of the technical recipes between Spain, Portugal and the rest of Europe. Finally, something important to notice is the quality of work achieved when multidisciplinary techniques are involved, where it is well documented that individual works are much more limited. In order to improve the knowledge of the medieval science and technics, as well as the effectiveness on transferred data in technical books, it is necessary a joint work between historians, chemists, restaurateurs, botanist, geologist, etc. whom add their work methodologies to carry out high quality researches, which results go one step further on the conclusions got in this work and propose new directions to be studied.

CAPÍTULO 9. Conclusiones y perspectivas futuras

La reproducción experimental de los procesos descritos en las recetas estudiadas en las diferentes publicaciones, que se presentan en esta tesis, ha permitido concluir varias consideraciones:

La primera de ellas es que la publicación y el estudio de recetas y manuales técnicos inéditos, como sucede en el caso del trabajo “El manuscrito de elaboración de pólvora de la Casa del Infantado. Un manual técnico de fines del XV e inicios del XVI”, permiten profundizar en el análisis de los conocimientos técnicos y científicos disponibles durante la Edad Media e inicios de la Modernidad. Llevando la investigación un paso más allá de la propia investigación documental, la comprobación por la vía experimental del contenido de los textos ha permitido comprender y asimilar el *know-how* del artesanado de la época mucho mejor que mediante cualquier análisis teórico. El uso de una metodología diferente a la habitualmente empleada en los estudios medievales, la Arqueología Experimental, ha permitido establecer con total firmeza que los datos transmitidos en los recetarios y manuales técnicos bajomedievales presentan una efectiva operatividad, es decir, que las recetas reproducidas contienen indicaciones válidas que fueron aplicadas de manera real en las actividades productivas llevadas a cabo durante ese periodo histórico.

Los análisis de estos *secretos* ayudan a realizar un acercamiento a los diferentes sectores industriales de la época, comprobando que existe un avance tanto en las técnicas como en la especialización. Así se puede observar cómo la literatura técnica presenta características que se despliegan a partir del siglo XII en Europa con respecto a la aparición de manuales especializados de los diferentes saberes. Normalmente el contenido de estas obras, donde se contienen estas recetas, nos habla de la trasmisión de un saber, en ocasiones antiguo, en otras innovador, adquirido de forma empírica y divulgado principalmente de forma oral, pero que en no pocas ocasiones se puso por escrito por necesidad formativa. Aunque hay que tener en cuenta que es a partir de los cambios producidos durante la Baja Edad Media respecto a las nuevas demandas culturales y formativas, lo que hizo posible fijar por escrito muchos datos.⁴³⁷

⁴³⁷ Córdoba de la Llave, Ricardo y Caunedo del Potro, Betsabé., “Oficios urbanos y... pp. 41-45. Cifuentes i Comamala, Luís y Córdoba de la Llave, Ricardo., *Tintorería y medicina...* pp. 9-39.

El desarrollo de cada una de estas recetas ha permitido comprobar que para realizar de forma apropiada las actividades de cada sector fue necesario dominar la lectura y la escritura. De igual modo la aritmética, cuyo empleo permitió afinar las cantidades consiguiendo que el producto resultante fuera de mejor calidad y tuviera mayor durabilidad. Aunque desconociera cómo interactúan las fórmulas químicas, quien escribió la receta sabía interpretar que la escasez o el exceso de ingredientes alteraban de forma considerable el resultado final.⁴³⁸

Comprobar que los datos contenidos en manuales técnicos medievales son veraces, es decir, que tienen una aplicación práctica en la generación o transformación de productos, es quizás la aportación esencial de esta tesis. El planteamiento que se formuló en el inicio de la investigación fue responder a una de las cuestiones que se han planteado numerosos investigadores de la ciencia y la técnica a lo largo de las últimas décadas, la de si los textos conservados tuvieron o no utilidad práctica en el desarrollo de los oficios artesanales, en la vida diaria. En el estado actual de las investigaciones, creo que resulta posible afirmar que las recetas experimentadas en las publicaciones que integran la tesis son veraces, incluyen noticias de utilidad y ofrecen buenos resultados reales a excepción quizás de una de ellas, la de fabricación del vidrio irrompible. Por lo tanto, es necesario no tomar a la ligera el estudio de las fórmulas descritas por la *Fachliteratur*, ya que muchos saberes desdeñados por ser ideas alquímicas o mágicas pueden encerrar datos interesantes.

Esta metodología de trabajo tiene un carácter riguroso, pues solo mediante dicho rigor se puede comprender no solo la transmisión del conocimiento y su avance en el terreno técnico de la producción medieval, sino tender puentes y caminar hacia la interdisciplinariedad de la Ciencia. De este modo, a través de dos de las publicaciones referenciadas –“Pigments, vinegar, and blood: Interpretation and reproduction of glassy materials from the medieval manuscript H-490” y “New insights into iron-gall inks through the use of historically accurate reconstructions”— se ha comprobado que, trabajando juntamente con químicos, conservadores y restauradores, resulta posible obtener datos que no se obtendrían de manera individual. El trabajo conjunto de las ciencias humanas y las experimentales permite avanzar en aspectos que se nos escapan

⁴³⁸ Cifuentes i Comamala, Luís y Córdoba de la Llave, Ricardo., *Tintorería y medicina...* pp. 9-39.

a los historiadores, que por nuestra formación desconocemos, y por tanto divisar un panorama de mayor amplitud, descubrir parámetros que de otra manera pasaríamos por alto. Y permite, en suma, entender mejor el avance científico de la época, desterrar viejos tópicos y hacer más comprensible a la sociedad actual un período incomprensiblemente tachado de ignorancia y oscuridad.

En la publicación de “El curtido al alumbre de la piel de conejo según una receta del Libro de los Oficios del Monasterio de Guadalupe” se ha conseguido el acercamiento a un sector industrial de suma importancia y muy presente en el marco urbano, el pellejero. Este oficio, integrado por artesanos dedicados al curtido y a la confección de pieles dedicadas a prendas de abrigo, no poseía un estudio completo hasta el momento, lo que ha permitido conocer esta sección de la industria del cuero, desde el punto de vista productivo y productivo. Además se han presentado diferentes recetas hispanas de curtición de este ramo de la producción corioplástica.

Los diferentes datos técnicos representados ofrecen una variada cantidad de procesos que se vuelcan en los conocimientos químicos prácticos. El ejemplo más claro es el de la receta reproducida en este artículo, pues recomienda el uso del vinagre o del vino, o lo perjudicial que puede ser usar el tinto, pues afectaría coloreando la piel. La experimentación de una de ellas, desde el punto de la Arqueología experimental, ha permitido comprobar la utilidad práctica que estas recetas tenían como transmisoras del conocimiento industrial. Comprobando que sin el paso de la disciplina experimental no podremos conocer si los datos contenidos en los *Fachileteratur* eran formativos y divulgativos.

El trabajo que se publicará en *Technical Knowledge in Europe: From Written Texts to archaeological evidences (13th- 16th centuries)* puso de manifiesto varias consideraciones. En un primer momento lo relevante de la existencia de varias recetas técnicas sobre el acabado e imitación de la madera en época medieval y moderna. En concreto en el recetario de la Biblioteca Nacional de España, contenido en el Manuscrito 9226 y fechado en la segunda mitad del siglo XVI, pero con claros indicios

de tratarse de secretos técnicos antiguos.⁴³⁹ Lo que permite mostrar que existen saberes técnicos contenidos en diferentes tipologías de documentos, en este caso en un recetario misceláneo, por lo que se hace necesario procurar muchas veces más allá de las concepciones formales. Gracias al interés de este religioso se contienen diferentes fórmulas que se han llevado a la práctica gracias a la Arqueología experimental.

Su desarrollo experimental ha puesto de manifiesto que, aunque fuera del contexto artesano, contienen procedimientos de trabajo de la madera y nos acercan a procesos donde entran en juego materiales naturales que, salvo el proceso de fabricación del barniz, presentan unas posibilidades de combinación y aplicación bastante sencillas y generan el resultado buscado por el ebanista/carpintero. Solo en el caso del barniz se ha podido comprobar, durante el experimento, que la obtención era un proceso complejo donde entran en juego tanto las cantidades de materias, tiempo de preparación y las temperaturas. Esto hará que el producto resultante sea de utilidad para la protección de la madera. Sin la aplicación mediante la Arqueología experimental, estas recetas pasarían a ser meros datos sin constatación y seguirían sin tener la utilidad para conocer los aspectos productivos de la Carpintería/Ebanistería bajomedieval y moderna.

En el caso del artículo “New insights into iron-gall’ inks through the use of historically accurate reconstructions”, cuya repercusión a nivel científico ha sido muy considerable, se ha podido realizar la base multi-analítica de cinco reconstrucciones de recetas históricas de tinta ferrotánica de la Península Ibérica, cuya cronología abarca desde el siglo XV al siglo XVII. El estudio de la tinta ferrotánica, que fue el medio usado para la transmisión del conocimiento desde el XII hasta el XIX, es esencial no solo por la muestra de la evolución técnica, sustituyendo las tintas de base de carbón que se usaban desde tiempos inmemoriales, sino porque su estudio permitirá frenar el considerable deterioro sufrido por la mayoría de documentos que han sido escritos con esta sustancia.

Este trabajo ha permitido determinar que los componentes tánicos, los polifenoles, no son ácido gálico de baja concentración, sino una conjunción se

⁴³⁹ Publicado por la doctora Teresa Criado Vega en su tesis doctoral: Criado Vega, M^a Teresa, *Tratados y recetarios de técnica industrial en la España medieval. La Corona de Castilla, siglos XV – XVI*. (Universidad de Córdoba, Servicio de Publicaciones, 2013)

derivados del ácido gálico en forma de ésteres de poligaloyl de la glucosa, también llamados galotaninos. De igual forma, se ha comprobado que la tinta elaborada siguiendo las indicaciones de las recetas cuya composición posee más hierro, presenta una tonalidad mucho más negra, es decir, un cromóforo más oscuro. Todo esto se llevó a cabo gracias a la combinación de técnicas tanto históricas como analíticas, como la colorimetría, la espectroscopía microRaman, microFTIR y HPLC–DAD/ESI–MS, técnicas que fueron utilizadas conjuntamente para caracterizar las tintas reconstruidas y de referencia. De igual forma se han podido comprobar cómo dichas formulas son aplicables y presentan diferencias dependiendo del soporte escriturario o que la coloración, negra/azulada, es mayor cuanto más sulfato de hierro posee la mezcla.

El trabajo del vidrio “Pigments, vinegar, and blood: Interpretation and reproduction of glassy materials from the medieval manuscript H-490”, al igual que el anterior dedicado a las tintas ferrotánicas, se desarrolló desde el punto de vista multi-analítico y multi-disciplinario, permitiendo abordar interesantes consideraciones. Pues la experimentación de las cuatro recetas del Manuscrito H-490 de la Facultad de Medicina de Montpellier, ha permitido comprobar que tres de ellas poseen una aplicación técnica para la obtención de vidrio y de pasta para el vidriado de la cerámica, frente a la receta que se presenta como de vidrio irrompible. El desarrollo de este estudio ha permitido poner de relieve que los datos contenidos en documentos de carácter misceláneo son aplicables al mundo del vidrio medieval.

Los análisis arrojaron interesantes datos; así la fórmula para crear la pasta de vidriado se mostró que poseía un alto contenido de plomo y SnO₂ como opacificante. La receta del vidrio verde, que era comparable a una dedicada al teñido del cuero, hueso o marfil, poseía en su concentración de cobre muy alta, obteniendo un resultado en el vidrio óptimo. Solo en las recetas de vidrio irrompible, de tradición antigua e identificadas con las proporcionadas por Herclio y Theophilus en sus manuales, se observó que las propiedades aportadas de ser “irrompible” no eran ciertas, pues así lo demostró la prueba de dureza de Vickers. Así pues, sin la experimentación de estas fórmulas, no se habrían conocido la utilidad de dos recetas de vidrio hispanas y desmentido, en este caso, dos recetas de corte fantástico, al adicionar la sangre de cabra.

Por último, el artículo “El manuscrito de elaboración de pólvora de la Casa del Infantado. Un manual técnico de fines del XV e inicios del XVI” ha permitido abordar el estudio de una fuente inédita. En este caso, el manuscrito polvorístico de la Casa del Infantado ha revelado interesantes datos sobre la fabricación de la pólvora, arrojando un poco de luz al oscuro panorama de la industria artillera previa al siglo XVI. Este escrito para la confección de pólvora para un arma portátil permite conocer la inclusión de ésta en el panorama de la guerra bajomedieval,⁴⁴⁰ pues la riqueza descriptiva que presenta permite conocer aspectos de la industria salitrera y del azufre en los territorios hispanos anteriores al Quinientos. De igual forma, el proceso descrito para la confección del carbón sitúa en entredicho las ideas que se tenían sobre la composición de este elemento, abriendo posibles vías para futuras investigaciones.

Este documento monográfico tiene un marcado carácter práctico, está enfocado a mostrar todos los pasos y cantidades para la confección de la pólvora. Por lo tanto, parece que el autor que lo redactó era un industrial que conocía la aritmética necesaria para realizar las proporciones, sabía leer y escribir y estaba en contacto con los conocimientos científicos y técnicos que circulaban por la Península. Así pues, este tratado muestra una industria aún más especializada de lo que se pensaba. En el apéndice 3 se puede comprobar que los datos contenido es el manuscrito son aplicables en la práctica, ya que la experimentación realizada con sus datos, tanto para la fabricación del carbón como para la elaboración de la pólvora, se han revelado como auténticos y útiles para la composición de esta mezcla pirotécnica. Solo utilizando la metodología de la Arqueología experimental es posible comprobar los planteamientos anteriores y ver que los manuscritos técnicos bajomedievales y modernos contienen datos plausibles.

Esta tesis ha generado buenas perspectivas futuras en este ámbito investigador. La primera es la de que merece la pena proseguir con el estudio documental y experimental de las recetas conocidas en la Península Ibérica, pues a través de este procedimiento será posible ampliar los conocimientos de los aspectos técnicos desarrollados por los diferentes oficios industriales. La segunda, la necesidad de

⁴⁴⁰ Frontela Carreras, Guillermo., “La bombardera madre de todas las armas de fuego”. *Ejército de tierra español*, Año LXXIII, N° 854, 2012, pp. 85-88. Almirante, José., *Diccionario Militar Etimológico, histórico, tecnológico*. Madrid, 1869, pp. 414.

continuar con las búsquedas de *Fachliteratur* en territorios donde aún no se han realizado los pertinentes estudios. De ahí la necesidad de generar los canales necesarios con estas regiones, como es el caso de Portugal. Una tercera es la necesidad de conocer y reconocer las vías y los orígenes de la transmisión de las recetas técnicas entre España y Portugal y estos con Europa. Por último, hay que señalar la necesidad de seguir trabajando de forma multidisciplinar en un terreno donde se ha demostrado que el trabajo individual ofrece unos resultados necesariamente mucho más limitados que los obtenidos tras la colaboración entre distintas disciplinas. De forma que cabe concluir que para poder mejorar el conocimiento de la ciencia y técnica medieval, así como la efectividad de los datos transmitidos en los libros técnicos, se hace necesario ese trabajo conjunto de historiadores, químicos, restauradores, botánicos, geólogos... que sumen sus respectivas metodologías de trabajo y puedan llevar a cabo, de manera conjunta, investigaciones de mayor calidad, cuyos resultados proyecten un paso más allá las conclusiones hasta ahora obtenidas y permitan proponer nuevas vías de análisis.

BIBLIOGRAFÍA

Andrade, Tonio., *La edad de la pólvora: Las armas de fuego en la historia del mundo*. Trad. Efrén del Valle, Barcelona, 2017.

Alaustré Funes, Joaquín., *Inventando la pólvora, fabricando la pólvora. El Fargue y la Fábrica de Granada*, Granada, 2016.

Albizu, Juan., “El barrio de Las Pellejerías”, *Príncipe de Viana*, 21, 1945, pp. 647-686.

Allan JW., “Abū’l-Qāsim’s Treatise on Ceramics” *Iran*. 11, 1973, pp. 111-120.

Almirante, José., *Diccionario Militar Etimológico, histórico, tecnológico*. Madrid, 1869.

Alonso Alcalde, Rodrigo, Cuartero Monteagudo, Felipe y Terradillos Bernal, Marcos., “II Jornadas de Arqueología Experimental. La experiencia como forma de conocimiento del pasado” *Revista Atlántica-Mediterránea Experimental, RAMPAS*, 7, 2004-2005, pp. 251-256.

Amblàs Novellas, Oriol, Molera, Judit e Ollich Castanyer Imma., “Estudio arqueometalúrgico: la herrería medieval de l’Esquerda, Siglos XII-XIII DC (Roda De Ter, Catalunya)” en *VII Congreso Ibérico de Arqueometría* (Madrid 8-10 octubre 2007), Salvador Rovira Llorens Manuel García-Heras Marc Gener Moret Ignacio Montero Ruiz (eds.) Madrid, 2008, pp. 500-509.

Andjelković M, Van Camp J, De Meulenaer B, Depaemelaere G, Socaciu C, Verloo M, Verhe R., “Iron-chelation properties of phenolic acids bearing catechol and galloyl groups” *Food Chemistry* 98 (1), 2006, pp. 23–31.

Antonio, Nicolás., *Biblioteca Hispana Antigua o de los escritores españoles que brillaron desde Augusto hasta el año de Cristo de MD. 1672*
<http://bdh.bne.es/bnearch/CompleteSearch.do?field=todos&text=Nicol%C3%A1s+Antonio&showYearItems=&exact=on&textH=&advanced=false&completeText=&pageSi ze=1&pageSizeAbrv=30&pageNumber=21>

Aparici Martí, Joaquín., “Materia prima para la manufactura. Su abastecimiento en Castelló a través de las actas del justicia (1416-1450)”, *Millars*, XXXIV, 2011, pp. 23-40.

Arántegui y Sanz, José., *Apuntes históricos sobre la artillería española en los siglos XIV y XV*. Madrid, 1887.

Arranz Guzmán, Ana., “Capítulo 1, Desintegración del Imperio Romano”, en *Historia Universal de la Edad Media*, Vicente Ángel Álvarez Palenzuela Coord. Barcelona, 2002, pp. 3-20.

ASTM C1327-03. *Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics*. 2003.

Ayala Martínez, Carlos de., “Capítulo 6. Nacimiento del Islam” en *Historia Universal de la Edad Media*, Vicente Ángel Álvarez Palenzuela Coord. Barcelona, 2002, pp. 133-157.

Azevedo Santos Maria Jose., *Da Visigótica à Carolina a escrita em Portugal de 882–1172: Aspectos Técnicos e Culturais*. Lisboa, 1994.

Baena Preysler, Javier., “Arqueología Experimental algo más que un juego”. *Boletín de Arqueología Experimental*, 1, 1997, pp. 2-5.

Bailey, Alton E., *Aceites y grasas industriales: obra indispensable a químicos e ingenieros interesados en la producción y fabricación de aceites y grasas*. Barcelona, 1979.

Barreiros JF., *Memória sobre os pesos e medidas de Portugal, Espanha, Inglaterra e França: que se empregão nos trabalhos do corpo de engenheiros e da arma de artilheria*. Lisboa, 1838.

Barrio Barrio, Juan Antonio., ‘Las reformas de la industria textil pañera en la ciudad de Orihuela en la primera mitad del siglo XV’, *Miscelánea Medieval Murciana*, 2007, XXXI, pp. 39-68.

Barros Santos Carlos., *Los Aditivos en la Alimentación de los Españoles y la Legislación que Regula su Autorización y uso*. Madrid, 2008.

Bartecki A, Burgess J. *The colour of metal compounds*. 1st English ed. Amsterdam, 2000.

Bennett, Maurice (Ed.), *Historia de la guerra en la Edad Media*. Tres Cantos (Madrid), 2010.

Billes F, Mohammed-Ziegler I, Bombicz P., “Vibrational spectroscopic study on the quantum chemical model and the X-ray structure of gallic acid, solvent effect on the structure and spectra” *Vibrational Spectroscopy*. 43(1), 2007, pp. 193–202.

Borja, José., *La Historia de las armas de fuego portátiles a través de la colección del Museo del Ejército*. Madrid, 1999, pp.17-19.

Brill RH., “Some chemical observations on the Cuneiform glassmaking texts.” In: *Annales du 5e Congres de L’Association Internationale Pour L’Histoire du Verre*. Liege, Belgium: Edition du Secretariat General; 1972, pp. 329-351.

Brill RH., “The chemical interpretation of the texts” In: Oppenheim AL, Brill RH, Barag D, Saldern AV, eds. *Glass and Glassmaking in Ancient Mesopotamia*. Corning, NY: The Corning Museum of Glass; 1970, pp. 105-128.

Brinquis, M^a del Carmen Coord., *Libro de los Oficios del Monasterio de Nuestra Señora de Guadalupe*, Volumen II, Badajoz, 2007.

Buchanan, Brenda J. (ed.), *Gunpowder: The History of an International Technology*, Bath, 1996.

Burgio L, Clark RJH. “Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation” *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 57, 2001, pp. 1491-1521.

Caballero Escribano, Cristóbal., *Historia de los curtidos de las pieles*, Alicante, 2013.

Cabanes Catalá María Luisa (dir.), *Libro de los Oficios del Monasterio de Nuestra Señora de Guadalupe*, vol. 1, Badajoz, 2007.

Cabanes, M^a Luisa Coord., *Libro de los Oficios del Monasterio de Nuestra Señora de Guadalupe*, Vol. I, Badajoz, 2007.

Cabrera Muñoz, Emilio., “El bosque, el monte y su aprovechamiento en la España del sur durante la Baja Edad Media”, en F. J. Pérez Embid (ed.), *La Andalucía medieval: actas de las I Jornadas de Historia Rural y Medio Ambiente*, Huelva, Universidad de Huelva, 2002, pp. 249-272.

Caen J., *The Production of Stained Glass in the County of Flanders and the Duchy of Brabant From the 15th to the 18th Centuries: Materials and Techniques*. Antwerp, Belgium: Brepols; 2009.

Cardoso, João Luís, Quintela, António de Carvalho, Mascarenhas, José Manuel, André, Maria da Conceição., *A fábrica da pólvora de Barcarena e os seus sistemas hidráulicos*. Oeiras, Portugal, 1995.

Carmen Olmedilla Herrero, “La ciencia paleográfica hispano-latina en el siglo XVI: edición y valoración de las Abreviaturas de Juan Vázquez Del Mármol” *Cuadernos de Filología Clásica. Estudios latinos*. 4-1993. Editorial Complutense. Madrid.

Casas, Narciso., *Técnicas y secretos en dibujo - pintura y restauración*. Madrid, 2012.

Castaño Quinteri, M., *El conejo doméstico: manual de asistencia técnica n.º 14*, Bogotá (Colombia), 1974.

Castillo Fernández, Javier., “Los Mármol, un linaje de origen converso al servicio de la monarquía española (siglos XV-XVIII)”, en *Historia y Genealogía* N°4 (2014), pp. 193-234.

Castillo Fernández, Javier., La historiografía española del siglo XVI: Luis del Mármol Carvajal y su Historia del Rebelión y castigo de los moriscos del Reino de Granada. Análisis histórico y estudio crítica 2013. (Tesis inédita).

Caunedo del Potro, Betsabé y Córdoba de la Llave, Ricardo., *El Arte del Alguarismo. Un libro castellano de aritmética comercial y de ensayo de moneda del siglo XIV*, Valladolid, 2000.

Cennini, Cennino., *Il Libro dell'Arte*, A cura di Fabio Frezzato, Vicenza, 2017.

Chase, Kenneth Warren, *Firearms: A Global History to 1700*. Cambridge University, 2003.

Cifuentes i Comamala, Lluís y Córdoba de la Llave, Ricardo., *Tintorería y medicina en la Valencia del siglo XV el manual de Joanot Valero*, Madrid, 2011.

Clarke Mark., *The Medieval Painter's Materials and Techniques: The Montpellier Liber Diversarum Arcium*. London, 2011.

Clarke, Mark., “The earliest technical recipes: assyrian recipes, greek chemical treatises and the *Mappae Clavicula* Text Family” in *Craft treatises and handbooks: the dissemination of technical knowledge in the Middle Ages*. Córdoba de la Llave, Ricardo, (ed.), Turnhout, Belgic, 2013.

Clarke, Marke., *The art of all colours. Mediaeval recipe books for painters and illuminators*, Dorchester, 2001.

Coentro S., An Iberian Heritage: Hispano-Moresque Architectural Tiles in Portuguese and Spanish Collections. PhD Thesis, Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa, 2017.

Coles, John M., *Archaeology by Experiment*, New York, 1973.

Collantes de Terán Sánchez, Antonio., “La formación de los gremios sevillanos: A propósito de unos documentos sobre los tejedores”, *En la España medieval*, 1, 1980, pp. 89-104.

Contamine, Philippe., “Las compañías de aventureros. La artillería y la pólvora. Los ejércitos permanentes (comienzos del siglo XIV-finales del XV)”, en Contamine, Philippe. (Coord.) *La guerra en la Edad Media*, Barcelona, 1984, pp. 154-222.

Córdoba de la Llave, Ricardo (ed.) *Mil años de trabajo del cuero: actas del II Simposium de Historia de las Técnicas*, Córdoba, 2003.

Córdoba de la Llave, Ricardo y Caunedo del Potro, Betsabé., “Oficios urbanos y desarrollo de la ciencia y de la técnica en la Baja Edad Media: La Corona de Castilla”, *Norba. Revista de historia*, 17, 2004, pp. 41-68.

Córdoba de la Llave, Ricardo, Franco Silva, Afonso. y Navarro Espinach, Germán., “L'alun de la Péninsule Ibérique durant la période médiévale (royaumes de Castille et d'Aragon)”, en P. Borgard, J.-P. Brun et M. Picon (dirs.), *L'alun de Méditerranée*, Nápoles, 2005, pp. 125-138.

Córdoba de la llave, Ricardo., ‘El zumaque, planta mediterránea, curtiente y tinte de la España medieval’ in *Castilla y el mundo feudal. Homenaje al profesor Julio Valdeón I*, Valladolid, 2009, pp. 455-468.

Córdoba de la Llave, Ricardo., “Cuatro textos de literatura técnica medieval sobre el trabajo del cuero”, *Meridies: Revista de Historia Medieval*, Córdoba, 2002, pp. 171-204.

Córdoba de la Llave, Ricardo., “Las técnicas preindustriales”, en Luís García Ballester (ed.), *Historia de la ciencia y de la técnica en la corona de Castilla*, vol. 2, Valladolid, 2002, pp. 223-434.

Córdoba de la Llave, Ricardo., “Técnicas de curtido y zurrado del cuero en Aragón y Castilla a fines de la Edad Media. Estudio comparativo”, en Salvador Claramunt Rodríguez (ed.), *El món urbà a la Corona d'Aragó del 1137 als decrets de Nova planta, XVII Congreso de Historia de la Corona de Aragón*, vol. I, Barcelona, 2003, p. 309-322.

Córdoba de la Llave, Ricardo., “Un recetario técnico castellano del siglo XV: el manuscrito H490 de la Facultad de Medicina de Montpellier”. *En la España Medieval*, 28, 2005, pp. 7-48.

Córdoba de la Llave, Ricardo., *Ciencia y técnica monetarias en la España bajomedieval*, Madrid, 2009.

Córdoba de la Llave, Ricardo., *La industria medieval de Córdoba*, Córdoba, 1990.

Córdoba de Llave, Ricardo., *Los Oficios Medievales. Tecnología, producción, trabajo*. Madrid, 2017.

Corning Museum of Glass., *Glass Cooks and their Recipes* [Online], 2015. <http://blog.cmog.org/2015/04/07/glass-cooks-and-their-recipes/>, Accessed April 13, 2018

Criado, M^a Teresa (2012) *Tratados y recetarios de técnica industrial en la España medieval. La Corona de Castilla, siglos XV – XVI*, Tesis doctoral inédita, Universidad de Córdoba.

Crombie, Alistair Cameron., *Historia de la Ciencia: De San Agustín a Galileo. Siglos V-XIII*, Vol.1, Madrid, 1980.

Cruz, Antonio J., “Em busca da origem das cores de “O livro de Como se Facem as Cores” as fontes de un recituário português medieval de materiais e técnicas de pintura” *As materias da imagen*, Luís Urbano Alfonso (ed.) Lisboa, 2013.

Cubero Corpas, Carmen, Ollich I Castanyer, Imma., “La madera y las fibras vegetales en la vida cotidiana medieval. El ejemplo de la habitación 34 de l’Esquerda (Masies de Roda - Roda de Ter, Barcelona)” en *VII Congreso Ibérico de Arqueometría* (Madrid 8-10 octubre 2007), Salvador Rovira Llorens Manuel García-Heras Marc Gener Moret Ignacio Montero Ruiz (eds.) Madrid, 2008, pp. 180-189.

Delgado J, Vilarigues M, Ruivo A, Corregidor V, da Silva RC, Alves LC. “Characterisation of medieval yellow silver stained glass from Convento de Cristo in Tomar”. *Nucl Instrum Meth B*. 269, Portugal, 2011, pp. 2383-2388.

Delumeau, Jean., *A L'alun de Rome (XV-XIXe, siècle)*, *Revue économique*, vol. 15, n.º 2, París, 1964.

Diago Hernando, Máximo, ‘La Ciudad de Soria como centro manufacturero durante el periodo bajomedieval’ *Espacio, Tiempo y Forma Serie III, H.ª Medieval*, t. 22, 2009, pp. 65-89.

Diarios de los yacimientos de la Sierra de Atapuerca. Arqueología experimental. 4 La producción de fuego. El misterioso y evocador fuego: <http://www.diariodeatapuerca.net/Fuego.pdf>

Díaz Hidalgo, Rafael Javier., Experimentación arqueológica de una receta de pólvora de escopeta de fines del XV e inicios del XVI. (En prensa)

Díaz Hidalgo, Rafael Javier, Córdoba, Ricardo, Nabais, Paula, Silva, Valéria, Melo, Maria J., Pina, Fernando, Teixeira, Natércia and Freitas, Victor, “New insights into iron-gall inks through the use of historically accurate reconstructions” *Heritage Science*. 9 November 2018, pp. 2-15.

Díaz Hidalgo, Rafael Javier., “El curtido al alumbre de la piel de conejo según una receta del Libro de los oficios del Monasterio de Guadalupe” *Norba. Revista de historia*, N° 31, 2018, pp. 119-142.

Díaz Hidalgo, Rafael Javier., “El manuscrito de elaboración de pólvora de la Casa del Infantado. Un manual técnico de fines del XV e inicios del XVI” *Anuario de Estudios Medievales* (En Prensa).

Díaz Hidalgo, Rafael Javier., “Experimental archaeology: spanish recipes on woodworking (16th century)” *Technical Knowledge in Europe: From Written Texts to archaeological evidences (13th- 16th centuries)*. (En prensa)

Dieterich K., *The Analysis of Resins, Balsams, and Gum Resins*. London, 1920.

Dobrzański Z, Korczyński M, Chojnacka K, Ghórecki H, Opaliński S., “Influence of organic forms of copper, manganese and iron on bioaccumulation of these metals and zinc in laying hens” *J Elementol* ;13, 2008, pp. 309-319.

Eamon, William., *Science and the secrets of nature. Book of secrets in Medieval and early modern culture*, New Jersey (United Kingdom), 1994.

Edelstein S. M. and Borghetty H. C., *The Plichtho of Gioaventura Rosseti*, Cambridge, Mass, London, 1969.

Eiroa, Jorge Juan., *Historia de la Ciencia y de la Técnica. La prehistoria, Paleolítico y Neolítico*, I, Madrid, 1994.

Enciclopedia Universal Ilustrada Europeo-Americana (Espasa), tomo 67 publicación anterior a 1937.

Equivalencias entre las pesas y medidas usadas antiguamente en las diversas provincias de España y las legales del sistema métrico decimal, publicadas de Real Orden Dirección General del Instituto Geográfico y Estadístico. Madrid, 1886.

Falcão Lina, Araújo Maria Eduarada., “Vegetable tannins used in the manufacture of historic leathers” *Molecules*; 2018, 23, 1081, pp. 1-20.

Falcão, Lina, Araújo, María Eduarda., “Tannins characterization in historic leathers by complementary analytical techniques ATR-FTIR, UV-Vis and chemical tests” *Journal of Cultural Heritage* 14 (6), 2013, pp. 499–508.

Falcón Pérez, María Isabel., “La manufactura del cuero en las principales ciudades de la Corona de Aragón (siglos XIII-XV)”, *En la España medieval*, 24, 2001, pp. 9-46.

Fani, Sara., *Le arti del libro secondo le fonti arabe originali I ricettari arabi per la fabbricazione di inchiostri (sec. IX-XIII): loro importanza per una corretta valutazione e conservazione del patrimonio manoscritto. (Tesis inédita) Anno Accademico 2012/2013*. Università degli Studi di Napoli.

FDA. *Guidance for industry—studies to evaluate the metabolism and residue, kinetics of veterinary drugs in food-producing animals: validation of analytical methods used in residue depletion studies*. Washington: U.S. Department of Health and Human Services; 2015.

Feller, Russell K., Cheetham, Anthony K., “Fe (III), Mn (II), Co(II), and Ni(II) 3, 4, 5-trihydroxybenzoate (gallate) dihydrates; a new family of hybrid framework materials” *Solid State Sci.* 2006; 8(9), pp. 1121–1125.

Fernández de Larrea y Rojas, Jon Andoni., “La artillería pirobalística en el reino de Navarra (1478-1450)”. En Bazán Díaz, Iñaki (coord.) *Estudio en Homenaje al profesor César González Mínguez*. Bilbao, 2015, pp.73-81.

Fernández de Navarrete, Martín., *Biblioteca Marítima española*, Madrid, 1851.

Fernández García, Aurelio., “La orina en las recetas de los alquimistas griegos Papiro X de Leiden y Papiro de Estocolmo” *Estudios clásicos*, Tomo 48, Nº 129, 2006, pp. 65-78.

Fernández González, Carlos., “De la incomunicación Arqueología-Sociedad: el posible papel de la Arqueología Experimental. El posible papel de la Arqueología Experimental” *Nivel cero: revista del grupo arqueológico Attica*, Nº 8, 2000, pp. 107-116.

Fernández López, José Manuel and García Gómez, Enrique., “El zumaque: un arbusto abandonado” *Medio ambiente Castilla-La Mancha*, Nº. 12, 2004, pp. 36-42.

Fernández Navarro José María., *El Vidrio*, 3 edición. Madrid, 2003.

Font Quer, Pío., *Plantas medicinales. El Dioscórides renovado*. Barcelona. Decimotercera edición, (2013), 1961, Barcelona.

Fors H, Principe LM, Sibus HO., “From the library to the laboratory and back again: experiment as a tool for historians of science” *Ambix*. 2016; 63, pp. 85-97.

Franco Silva, Alfonso., “El alumbre murciano”, *Actas de las I Jornadas sobre minería y tecnología en la Edad Media peninsular*, León, 1996, pp. 101-122;

Franco Silva, Alfonso., “El alumbre murciano”, *Miscelánea medieval murciana*, 6, 1980, pp. 237-272.

Franco Silva, Alfonso., *El alumbre del Reino de Murcia: una historia de ambición intrigas, riqueza y poder*, Murcia, 1996.

Freestone IC., “Glass production in Late Antiquity and the Early Islamic period: a geochemical perspective” *Geol Soc Spec Publ.* 2006; 257: pp. 201-216.

Frontela Carreras, Guillermo., “La bombardera madre de todas las armas de fuego”. *Ejército de tierra español*, Año LXXIII, N° 854, 2012, pp. 82-93

Fuente Andrés, Francisco de la e Ylla-Català y Genís, Antoní., “Pellejería: Oficio de la pellejería”, en Libro de los Oficios del Monasterio de Nuestra Señora de Guadalupe, Volumen II, dirigido y coordinado por Carmen Hidalgo Brinquis, Ed., Badajoz, 2007, pp. 290-301.

Fuente Andrés, Félix de la., “Zapatería: Oficio de la zapatería”, en Libro de los Oficios del Monasterio de Nuestra Señora de Guadalupe, Volumen II, dirigido y coordinado por Carmen Hidalgo Brinquis, Ed., Badajoz, 2007, pp. 218-238.

García de la Huerta, Vicente Antonio (1760) *Biblioteca militar española, con un discurso sobre el arte de la guerra*. Madrid. [http://bdh.bne.es/bnearch/Search.do?](http://bdh.bne.es/bnearch/Search.do)

García Vargas, Enrique, Bernal Casasola, Darío, Palacios Macías, Víctor M. *et alii.*, “*Confectio gari pompeiani*. Procedimiento experimental para la elaboración de salsas de pescado romanas”, *SPAL. Revista de Prehistoria y Arqueología*, N.º 23, 2014, pp. 65-82.

García-Estévez I, Escribano-Bailón MT, Rivas-Gonzalo JC, Alcalde-Eon C. “Validation of a mass spectrometry method to quantify Oak Ellagitannins in Wine samples.” *J Agric Food Chem.* 2012; 60 (6), pp. 1373-1379.

García-Guijarro Ramos, Luis., “Capítulo 4 La pervivencia del Imperio Romano en Oriente”, en *Historia Universal de la Edad Media*, Vicente Ángel Álvarez Palenzuela Coord. Barcelona, 2002, pp. 57-94.

Garrido C, Diaz-Fleming G, Carcamo J.J, Campos-Vallette MM., “Surface enhanced Raman scattering and theoretical characterization of the gallic acid anion silver surface interaction” *Vib Spectrosc.* 2017; 93, pp. 12–16.

Giorgi R., “Inorganic nanomaterials for the deacidification of paper” In: Baglioni P, Chelazzi D, editors. *Nanoscience for the conservation of works of art.* Cambridge, 2013. pp. 396–429.

Giovanni Leonardi, Manuel García Heras, Rafael Micó Pérez, Maria Mercè Bergadà Zapata, Antonia Huyzanvued-Arnoldus, María Carrillo Español, José Enrique Benito López, Antonio Martínez Cortizas, Francisco Burillo Mozota, Inmaculada Ollich i Castanyer., “Procesos postdeposicionales y arqueología experimental” *Arqueología espacial*, Nº 18, 1998, pp. 57-64.

Gonçalves, Paula M; Pires, João; Carvalho, Ana P; Mendoça, Maria H; y Cruz, Antonio J., “Theory vs practice: synthesis of white lead following ancient recipes” in Urbano Alonso, Luís (ed.) *The materials of the image. As materias da Imagem.* Lisboa, 2010, pp. 185-200.

González Alcalde, Julio., “Bombardeta, cerbatana, ribadoquín, falconete y cañón de mano. Cinco piezas multifuncionales de la artillería antigua”. *Militaria, Revista de cultura militar*, vol. 17, 2003, pp. 97-110.

González Arce, José Damián, ‘El artesanado del Reino de Murcia en tiempos de la conquista (siglo XIII)’ *Murgetana*, Nº. 96, 1997, pp. 5-27.

González Arce, José Damián, *La industria de Chinchilla en el siglo XV.* Albacete, 1993.

González Arce, José Damián., “De la corporación al gremio. La cofradía de sastres, jubeteros y tundidores burgaleses en 1485”, *Studia historica. Historia medieval*, 25, 2007, pp. 191-219.

González Cobo, Francisco José and Mongil Manso, Jorge., “Aprovechamiento tradicional del Zumaque (*Rhus Coriaria L.*). El caso de dos municipios de Valladolid” *Revista de folklore*, Nº 209, 1998, pp. 147-150.

González Jiménez, Manuel *et alii.*, *Libro Primero de Ordenanzas del Concejo de Córdoba. Edición y estudio crítico*, Córdoba, 2016.

González Rolan, Tomás and Saquero Suárez-Somonte, Pilar., “Sobre los avatares de la edición en el humanismo español: acercamiento a la actividad del granadino Juan Vázquez del Mármol como corrector general y crítico textual” *Cuadernos de filología clásica: Estudios latinos*, Nº 3, 1992, pp. 23-38.

Govantes-Edwards DJ, Duckworth CN, Córdoba R. “Recipes and experimentation? The transmission of glassmaking techniques in Medieval Iberia” *J Mediev Iber Stud.* 2016; 8, pp. 176-195.

Gual Camarena, Miguel., *El vocabulario del comercio medieval*, Barcelona, 1976.

Hall, Bert S., *Weapons and Warfare in Renaissance Europe: Gunpowder, Technology, and Tactics*, Baltimore, 1997.

Hamel, Christopher de., *Copistas e iluminadores*. Rodríguez Puértolas, Julio, (trad.) 2001.

Han J, Wanrooij L, van Bommel M, Quye A., “Characterisation of chemical components for identifying historical Chinese textile dyes by ultra high performance liquid chromatography–photodiode array–electrospray ionisation mass spectrometer” *J Chromatogr A.* 2016; 1479, pp. 87–96.

Hendrie R., *An Essay Upon Various Arts in Three Books by Theophilus Called Also Rugerus*. London, 1847.

Historia de la Universidad en Europa Vol. 1, Universidades en la Edad Media, Ridder Symoens, Hilde de., (Ed), 1994, Bilbao. *Universidad, cultura y sociedad en la Edad Media*. Aguadé Nieto, Santiago., (Dir), Alcalá de Henares, 1994.

Holmes AD, Pigott MG, Campbell PA., “The hemoglobin content of chicken blood” *J Biol Chem.* 1933; 103, pp. 657-664.

Holmyard, Erich John., *Makers of Chemistry*, Oxford, 1931.

Houchin OB, Graham WR, Peterson VE, Turner CW., “The chemical composition of the blood of the dairy goat” *J Dairy Sci.* 1939; 22, pp. 241-250.

Huguenin J, Saad O, Bourson P., “Monitoring deprotonation of gallic acid by Raman spectroscopy.” *J Raman Spectrosc.* 2015; 46 (11), pp. 1062–1066.

Igual Luis, David., “La producción y el comercio del alumbre en los reinos hispánicos del siglo XV”, *Mélanges de l’Ecole française de Rome Moyen Âge*, 126-1, 2014, <http://mefrm.revues.org/1681>

Iradriel Murugarren, Paulino., *Evolución de la industria textil castellana en los siglos XIII-XVI: Factores de desarrollo, organización y costes de la producción manufacturera en Cuenca*. Salamanca: Universidad de Salamanca, 1974.

Izquierdo Aranda, M^a Teresa., *La fusteria a la València medieval. 1238-1520*. València, 2014.

Keen, Maurice., “Armas de fuego, pólvora y ejércitos permanentes”, *Historia de la guerra en la Edad Media*, ed. Maurice Keen, (1^o Ed. 1999) Madrid, 2005, pp. 347-368.

Keller V., “Storied objects, scientific objects, and renaissance experiment: the case of malleable glass” *Renaiss Q.* 2017; 70, pp. 594-632.

Kramer, Gerhard. W., Leibnitz, Klaus., *The Firework Book: gunpowder in Medieval Germany*. London, 2001.

Krekel C. “The chemistry of historical iron-gall inks: understanding the chemistry of writing inks used to prepare historical documents” *Int J For Doc Exam.* 1999; 5, pp. 54–58.

Kroustallis Stefanos., “El oficio de Pergaminería y el Reglamento del Scriptorium del Monasterio de Ntra. Sra. de Guadalupe” en Hidalgo Brinquis María del Carmen., *Libro de los Oficios del Monasterio de Nuestra Señora de Guadalupe*, vol. 2. Madrid; 2007, p. 238-259.

Kroustallis, Stefanos., “La tinta negra ferrotánica: a propósito de las fuentes” V *Congreso Nacional de Historia del Papel: Actas*, Girona, 2003, pp. 579-584

Kroustallis, Stefanos., “The Mappae Clavicula Treatise of the Codex Matritensis 19 and the Transmission of Art Technology in the Middle Ages” in *Craft Treatises and Handbooks: The Dissemination of Technical Knowledge in the Middle Ages*. Edited by Ricardo Córdoba de la Llave, Turnhout, Belgic, 2013, pp. 69-84.

Kroustallis, Stefanos., Edición crítica y estudio de un trabajo de tecnología artística medieval: el codex matritensis 19. Tesis doctoral dirigida por Elisa Ruiz García. Universidad Complutense de Madrid (2005). Inedita.

Kühn H., “Lead-Tin Yellow” In: Roy A, ed. *Artists’ Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*. Washington, 1993, pp. 83-112.

Laca Menéndez de Luarca, Luis Ramón and García Sánchez, Expiración., “Sebestén y Zumaque, dos frutos importados de Oriente durante la Edad Media” *Anuario de estudios medievales*, N° 31, 2, 2001, pp. 867-882.

Lafuente Gómez, Mario., “Categorías de combatientes y su armamento en el Aragón Bajomedieval: la guerra de los dos Pedros (1356-1366)” *GLADIUS Estudios sobre armas antiguas, arte militar y vida cultural en oriente y occidente XXXIII*, 2013, pp. 131-156.

Lautier C, Sandron D., *Antoine de Pise, L’Art du Vitrail Vers 1400*. Paris, 2008.

Lee AS, Mahon PJ, Creagh DC. “Raman analysis of iron-gall inks on parchment” *J Vib Spectrosc*. 2006; 41(2), pp. 170–175.

Leguay, Jean-Pierre., *Le feu au Moyen Âge*, Rennes, 2008.

Lerf A, Wagner FE. “Model compounds of iron-gall inks—a Mössbauer study” *Hyperfine Interact.* 2016; 237(1), 36.

Lide DR., *CRC Handbook of chemistry and physics*, Internet version 2005, Boca Raton, Florida. 2005 URL: [http:// www.hbcpnetbase.com](http://www.hbcpnetbase.com)

Lindberg, David C., *Los inicios de la ciencia Occidental: la tradición científica europea en el contexto filosófico, religioso e institucional (desde el 600 a.C. hasta 1450)* Barcelona, 2002.

López Moreno, Miguel Ángel., “La alquimia del salitre en el manuscrito alemán *Das Feuerwerkbuch* (hacia el año 1400)”. *SPIN CERO. Cuadernos de Ciencia.* Nº 10, 2006, pp. 40-44.

López Ontiveros, Antonio, Valle Buenestado, Bartolomé y García Verdugo, Francisco R., “Caza y paisaje geográfico en las tierras béticas según el libro de la Montería”, en E. Cabrera (ed.), *Andalucía entre oriente y occidente (1236-1492): actas del V Coloquio Internacional de Historia Medieval de Andalucía*, Córdoba, Diputación de Córdoba, 1988, pp. 281-308.

López Rider, Javier “La producción de carbón en el reino de Córdoba a fines de la Edad Media: un ejemplo de aprovechamiento del monte mediterráneo”, *Anuario de Estudios Medievales* Nº 46, 2, 2016, pp. 819-858.

López-Vidriero M^a Luisa y Cátedra Pedro (Ed.), *El libro antiguo español. El libro en Palacio y otros estudios bibliográficos.* 1996.

Machado A, Vilarigues M. “Cobalt blue - reproduction and characterisation of blue enamel recipes from *The Handmaid to the Arts* by Robert Dossie” *Glass Technol-Part A.* 2016; 57, pp. 131-140.

Manzi Liliana, M. y Spikins, P. A.: “El fuego en las altas latitudes: Los Selk’nam de Tierra del Fuego como referente etnográfico para el Mesolítico europeo”, *Complutum*, 19, 2008, pp. 79-96.

Mappae Clavícula. A little Key to the World of Medieval of Thecniques, edit. Cyril Stanley Smith and John G. Hawthorne, Filadelfia, 1974.

Martín Gutiérrez, Emilio., “En los Bosques andaluces. Los carboneros a finales de la Edad Media”, en *Mundos medievales: espacios, sociedades y poder: homenaje al profesor José Ángel García de Cortázar y Ruiz de Aguirre*, Santander, Universidad de Cantabria, 2012, vol. 2, pp. 1561-1572.

Martínez Martínez, María, “Oficios, artesanía y usos de la piel en la indumentaria: (Murcia, ss. XIII-XV)” *Historia. Instituciones. Documentos*, Nº 29, 2002, pp. 237-274.

Martínez Martínez, María, *La industria del vestido en Murcia*, Murcia, 1988.

Martínez Ruiz, Enrique, *Manual de quemas controladas: El manejo del fuego en la prevención de incendios forestales*, Madrid, 2001.

Mattrini, Mauro and Moles, Arcangelo, *La química en la restauración*. Guipúzcoa, 2001.

Medina Ávila, Carlos, J., “La artillería española en el reinado de los Reyes Católicos. Época de los artilleros empíricos y el despertar de un Arma”, en Valdés Sánchez, Aurelio., *Artillería y fortificaciones en la Corona de Castilla durante el reinado de Isabel la Católica: 1474-1504*. Madrid, 2004, pp.113-155.

Medina Venegas, Pedro Manuel., “El azufre un elemento elemental”. *MoleQla*: revista de Ciencias de la Universidad Pablo de Olavide, Nº. 9, 2013, pp. 18-20.

Mellado, Francisco de Padua., *Enciclopedia Moderna. Diccionario Universal de literatura, ciencias, artes, agricultura, industria y comercio*. Tomo 34, Madrid, 1855.

Melo Maria João, Castro Rita, editors. *The “Book on How to Make Colours”, o livro de como se fazem as cores das tintas todas. Medieval Colours for Practitioners*; 2016. <http://www.dcr.fct.unl.pt/LivComoFazemCores>

Mendo Carmona, Concepción., “La industria del cuero en la Villa y tierra de Madrid a finales de la Edad Media”, *Espacio, tiempo y forma. Serie III, Historia medieval*, 3, 1990, pp. 181-212.

Merrifield, Mary P., *Medieval and Renaissance Treatises on the arts of Painting, Original Texts with English Translations*, Two volumes bound as one, New York, 1849.

Merrifield, Mary., *Medieval and Renaissance Treatises on the Arts of Painting: Original Texts with english traslations*. Two volumes, New York, 1967.

Merrifield, Mary., *Medieval and Renaissance Treatises on the Arts of Painting: Original Texts with English translations*, 1849, (2010 ed.)

Merrifield, Mary P., *Medieval and Renaissance Treatises on the Arts of Painting: Original Texts with English translations*, Dover, 1849, (2012 ed.)

Ministerio de Educación Cultura y Deporte. *Diccionario de Materias.Tesoros del Patrimonio Cultural de España* [Online]. Madrid, Spain: Ministerio de Educación, Cultura y Deporte; 2017. Available at <http://tesoros.mecd.es>

Molera J, Pradell T, Merino L, et al., “La tecnología de la cerámica Islámica y Mudéjar” *Caesaraugusta*. 1997; 73, pp. 15-41.

Molera J, Pradell T, Salvadó N, Vendrell-Saz M., “Lead Frits in Islamic and Hispano-Moresque glazed productions” In: Shortland AJ, Freestone I, Rehren T, eds. *From Mine to Microscope: Advances in the Study of Ancient Technology*. Oxford, 2009: pp. 1-10.

Molera J, Pradell T, Salvadó N, Vendrell-Saz M. “Evidence of tin oxide recrystallization in opacified lead glazes” *J Am Ceram Soc*. 1999; 82, pp. 2871-2875.

Moretti C, Hreglich S., “Raw materials, recipes and procedures used for glass making” In: *Janssens K, ed. Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*. West Sussex, 2013, pp. 23-47

Moretti C, Toninato T., *Glass Recipes of the Renaissance: Transcription of an Anonymous Venetian Manuscript*. Barnet, 2011.

Morgado Rodríguez, Antonio y Baena Preysler, Javier., “Experimentación, Arqueología experimental y experiencia del pasado en la Arqueología actual.” En *La investigación experimental aplicada a la arqueología*. Coord. Morgado Rodríguez, Antonio Baena Preysler, Javier y García González, David, Granada, 2011, pp. 21-28.

Morollón Hernández, Pilar., “Las ordenanzas municipales antiguas de 1400 de la ciudad de Toledo”, *Espacio, Tiempo y Forma, Serie III, H.* Medieval, 18, 2005, pp. 369-371.

Nabais Paula, Melo Maria João, Castro Rita, Sousa Luís, Videira Lopes Graça., “Singing with light: an interdisciplinary study on the medieval Ajuda Songbook” *Journal of Medieval Iberian Studies*, 8 (2), 2016, pp. 283-312.

Navarro Espinach, Germán, “La industria textil de Zaragoza antes de 1500”, *Anuario de Estudios Medievales* 38/2, julio-diciembre de 2008, pp. 673-705.

Navarro Espinach, Germán., “El desarrollo industrial de Aragón en la Baja Edad Media”, *Aragón en la Edad Media*, 17, 2003, pp. 179-212.

Navarro Espinach, Germán., “Las cofradías medievales en España”, *Historia* 396, 1, 2014, pp. 107-133.

Neevel JG., “Phytate: a potential conservation agent for the treatment of ink corrosion caused by iron galls inks” *Restaurator*. 1995; 16 (3) pp. 143–60.

Nkhili E, Loonis M, Mihai S, El Hajji H, Dangles O., “Reactivity of food phenols with iron and copper ions: binding, dioxygen activation and oxidation mechanisms” *Food Funct.* 2014; 5, pp. 1186–1202.

Nunes, Philippe., *Arte da la Pintura. Symetria, Perspectiva*. Em Lisboa, 1615. Fac-simile da edição de 1615 com um estudio introductório de Leontina Ventura, Porto, 1982.

Ollich i Castanyer, Inmaculada, Reynolds, Peter J, Ocaña i Subirana, Maria y Rocafiguera i Espona, Montserrat de., “Experimentació arqueològica sobre sistemes de conreus medievals. Primers resultats del projecte de l'Esquerda”, en M. Barceló (ed.), *XIV Jornades d'Estudis històrics locals. La Mediterrània, àrea de convergència de sistemes alimentaris (s.V-XVIII)*, I.E.B, Palma de Mallorca, 1996, pp. 153-168.

Ollich I Castanyer, Inmaculada, Reynolds, Peter J. y Rocafiguera I Espona, Montserrat de., “L' Earthwork de l'Esquerda. Un experiment en processos de formació” en *IV Congreso de Arqueología Espacial (Procesos Postdeposicionales)*. Teruel, Colegio, 1993 a, pp. 341-352.

Ollich I Castanyer, Inmaculada, Reynolds, Peter J. y Rocafiguera I Espona, Montserrat de., “Agricultura medieval i arqueologia experimental: el projecte de l'Esquerda” a *IV Congreso de Arqueología Medieval Española*, Alicante, 1993 b, pp. 701-709.

Ollich I Castanyer, Inmaculada, Reynolds, Peter J. y Rocafiguera I Espona, Montserrat de., “El poblat ibèric i medieval de l'Esquerda (Les Masies de Roda, Osona). De l'excavació a l'experimentació arqueològica”, en *Tribuna d'Arqueologia 1999-2000*, Departament de Cultura, Generalitat de Catalunya, Barcelona, 2003, pp. 115-133.

Ollich I Castanyer, Inmaculada., “Research and Teaching in Experimental Mediaeval Archaeology. L'Esquerda, a project about agriculture, tools and construction in Mediaeval Ages” en *IV European Symposium for Teachers of Medieval Archaeology* (Sevilla, november 1999), Universidad de Sevilla-Universidad de Córdoba. Valor Piechotta, Madalena and Carmona Ruíz, Antonia (ed.), Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Sevilla 2001, pp. 23-29.

Ollich I Castanyer, Inmaculada; et alii., *Experimentació arqueològica sobre conreus medievals a l'Esquerda. 1991-1994*. Monografies d'arqueologia medieval i post-medieval, núm. 3, Barcelona, 1998.

Ollich i Castanyer, Inmaculda, Cubero i Corpas, Carmen, Ocaña i Subirana, María, Rocafiguera i Esponas, Montserrat de., “Arqueobotànica i arqueologia

experimental. 20 Anys de recerca agrícola a l'Esquerda (Roda de Ter, Osona)" *Tribuna d'Arqueologia 2012-2013*, Barcelona, 2013, pp. 282-303.

Ollich Imma, Rocafiguera Montserrat de, Ocaña, Maria Cubero, Carme., "L'Esquerda, 20 anys de conreu experimental" *Experimentación en arqueología. Estudio y difusión del pasado*, Sèrie Monogràfica del MAC-Girona 25.2, Antoni Palomo, Raquel Piqué i Huerta, Xavier Terradas Batlle (ed.) Girona, 2013, pp. 347-354.

Ollich-Castanyer, Imma, Rocafiguera, Montserrat de Ocaña, Maria, Cubero, Carme and Amblàs, Oriol., "Experimental Archaeology at L'Esquerda – Crops, Storage, Metalcraft and Earthworks in Mediaeval and Ancient Times" *Archaeology: New Approaches in Theory and Techniques*. Imma Ollich-Castanyer (Ed.) Rijeka, Croacia, 2012, pp. 205-228.

Ollich-Castanyer, Imma, Rocafiguera, Montserrat de, Adell, Joan-Albert, Serrat, David, Ocaña, Maria., Amblàs, Oriol y Cubero, Carme., "L'Esquerda, archaeological experiments in medieval and ancient building techniques" *Playing with Time: Experimental Archaeology and Study of the Past*, Alonso Alcalde, Rodrigo, Baena Preysler, Javier y Canales, David (Ed.) Madrid, 2017, pp. 301-306.

Ollich-Castanyer, Imma, Rocafiguera-Espona, Montserrat de, y Serrat, David., "The Origins of Experimental Archaeology in Catalonia. The Experimental Area of L'Esquerda" *Experiments Past. Histories of Experimental Archaeology*, Editors: Jodi Reeves Flores, Roeland Paardekooper, 2014, pp.205-214.

Olmedilla Herrero, Carmen., 'La ciencia paleográfica hispano-latina en el siglo XVI: edición y valoración de las *Abreviaturas* de Juan Vázquez del Mármol'. *Cuadernos de filología clásica: Estudios latinos*, Nº 4, 1993, pp. 191-232.

Oppenheim AL, Brill RH, Barag D, Saldern A., *Glass and Glassmaking in Ancient Mesopotamia: An Edition of the Cuneiform Texts Which Contain Instructions for Glassmakers, With a Catalogue of Surviving Objects*. Corning, 1970.

Ordoñez, Javier., “La Ciencia medieval” en *Historia de la Ciencia*, Ordoñez, Javier, Sánchez Ron, José Manuel, Navarro Brotons, Víctor, et alii., Madrid, 2009, pp. 158-206.

Palomar Teresa., “Chemical composition and alteration processes of glasses from the Cathedral of León (Spain)” *Boletín de la Sociedad Española Ceramica*, 2018.

Palomar, Teresa, Díaz Hidalgo, Rafael Javier, Vilarigues, Marcia., “Pigments, vinegar, and blood: Interpretation and reproduction of glassy materials from the medieval manuscript H-490” *International Journal of Applied Glass Science*. 4 January 2018, pp. 555- 565.

Pan Z, Morgan SH, Long BH., “Raman scattering cross-section and non-linear optical response of lead borate glasses” *J Non- Cryst Solids*. 1995; 185: pp. 127-134.

Parés i Farràs, Ramon, Juárez Giménez Antonoi., *Bioquímica de los microorganismos*, Barcelona, 1997.

Parker, Geoffrey., *Historia de la Guerra*. Madrid, 2009.

Partington James Riddick., *A History of Greek Fire and Gunpowder*, Baltimore and London, 1960, Ed. (1999).

Peiró Prades, Sara, “Metodología de análisis de las tintas ferrogálicas” *MoleQla: revista de Ciencias de la Universidad Pablo de Olavide*, Nº. 18, 2015. Sin páginas.

Pérez Macías, Juan Aurelio., “Cerro Salomón y la minería Hispanomusulmana en Garb-Al-andalus”, *Arqueología Medieval*, Nº 6, 1999, pp. 19-38.

Peris Vicente, Juan., *Estudio analítico de materiales empleados en barnices, aglutinantes y consolidantes en obras de arte mediante métodos cromatográficos y espectrométricos*. Valencia, 2008.

Perron NR, Brumaghim JL.” A review of the antioxidant mechanisms of polyphenol compounds related to iron binding” *Cell Biochem Biophys*. 2009; 53, pp. 75–100.

Piantanida G, Menart E, Strlic M., “Classification of Iron-based Inks by means of micro-Raman spectroscopy and multivariate data analysis” *J Raman Spectrosc.* 2013; 44 (9), pp. 1299–1305.

Piccolpasso C. *The Tree Books of Potter’s Art (Il Tre Libri Dell’Arte Del Vasaio) - A Facsimile of the Manuscript in the Victoria and Albert Museum.* Translated by Alan Caiger-Smith. London, 1980.

Pliny the Elder. *Natural History*, Books 36-37 (Translated by D. E. Eichholz). Cambridge, 1962.

Polo Rodríguez, Juan Luis, Rodríguez-San Pedro Bezares, Luis Enrique, *Saberes y disciplinas en las Universidades hispánicas.* Número 83, 2005.

Pomaro, Gabriela., *I ricettari del fondo Palatino della Biblioteca Nazionale Centrale di Firenze*, Milán, 1991.

Ponce A, Brosto LB, Gibbons SK, Zavalij P, Viragh C, Hooper J, Gaskell KJ, Eichhorn B. “Elucidation of the Fe (III) Gallate Structure in Historical Iron Gall Inks” *Anal Chem.* 2016; 88, pp. 5152–5158.

Porter R., *A new Collection of Genuine Receipts, for the Preparation and Execution of Curious Arts, and Interesting Experiments. . . To Which is Added, a Complete and Much Approved System of Dyeing, in all its Varieties.* Boston, 1831.

Prada Pérez de Azpeitia, Fernando Ignacio de. (2013), “Fundamento científico de los artificios pirotécnicos”. *Revista Eureka sobre Enseñanza y Divulgación de las Ciencias* 10(2), pp. 273-281.

Prada Pérez de Azpeitia, Fernando Ignacio de., “El fuego: química y espectáculo”, *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, n.º 2, 2006, pp. 54-59.

Prestwich, Michael., “La revolución de la pólvora, 1300-1500”, en Bennet, Matthew (Ed.) *La guerra en la Edad Media*, Akal, Madrid, 2010, pp. 182-203.

Quideau S, Deffieux D, Douat-Casassus C, Pouységu L., “Plant polyphenols: chemical properties, biological activities, and synthesis” *Angew Chem Int Ed*. 2011; 50, pp. 586–621.

Rahim MA, Kempe K, Muellner M, Ejima H, Ju Y, van Koeverden MP, Suma T, Braunger JA, Leeming MG, Abrahams BF, Caruso F., “Surface-confined amorphous films from metal-coordinated simple phenolic ligands” *Chem Mater*. 2015; 27 (16), pp. 5825–5832.

Ramírez Vaquero, Eloísa., “La vida ciudadana de Estella (ss. XIII-XVI)”, *Príncipe de Viana*, 190, 1990 (ejemplar dedicado al IX Centenario de Estella), pp. 377-388.

Rees A., *The Cyclopaedia or Universal Dictionary of Arts, Science and Literature*. London, 1819.

Reinaud, Joseph Toussaint., *De l'art militaire chez les Arabes au Moyen-Âge*, París, 1848.

Rice PM., *Pottery Analysis: A Sourcebook*, 2nd edn. Chicago, 2015.

Richardson BW., *The Cause of the Coagulation of the Blood*. London, 1858.

Ríos de la Llave, Rita., “Catalina Alfonso: una “maestra de fazer pólvora” durante el reinado de Los Reyes Católicos”. *GLADIUS Estudios sobre armas antiguas, arte militar y vida cultural en oriente y occidente*. XXXV, 2015, pp. 105-116.

Roca, Toni., “El curtido casero de la piel de conejo”, *Boletín de Cunicultura*, 87, septiembre-octubre 1996, pp. 32-38.

Rodríguez Casillas, Carlos Jesús., *D. Alonso de Monroy [s. XV] Maestro de Alcántara y señor de la guerra*. Badajoz, 2013.

Rodríguez Díaz, Elena., “Técnicas de escritura y del libro manuscrito”, en *Historia de la Ciencia y de la Técnica en la Corona de Castilla, II Edad Media 2*, Luis García Ballester, (Ed.), Valladolid, 2002, pp. 589-617.

Rodríguez Molina, José., “Tenerías de Andalucía a finales de la Edad Media”, en R. Córdoba (ed.), *Mil años de trabajo del cuero: actas del II Symposium de Historia de las Técnicas*, Córdoba, 2003, pp. 9-66.

Rouchon V, Belhadj O, Duranton M, Gimat A, Massian P., “Application of Arrhenius law to DP and zero-span tensile strength measurements taken on iron-gall ink impregnated papers: relevance of artificial ageing protocols” *Appl Phys A*. 2016, pp. 122: 773.

Sáez Abad, Rubén., *Artillería y poliorcética en la Edad Media*, Madrid, 2007.

Saguar García, Amaranta., “Una edición desconocida del Libro de los secretos de Alejo Piamontés: Juan Perier, Salamanca, 1573” *El pasado ajeno estudios en honor y recuerdo de Jaime Moll*. Guillermo Gómez Sánchez Ferrer y Amaranta Saguar García (coords.), Córdoba, 2012, pp. 59-81.

Salas Catalá, José., *Historia de la Ciencia y de la Técnica*. Móstoles (Madrid), 1992.

Sánchez Gómez, Julio., “Abastecimiento y desabastecimiento de pólvora en España en el s. XVI”. *Studia historica. Historia moderna*, Nº 3, 1985, pp. 55-62.

Sánchez Gómez, Julio., *De minería, metalúrgica y comercio de metales. La minería no férrica en el Reino de Castilla. 1450-1610*. Vol. II, Salamanca, 1989.

Sánchez Ruiz, Valentín., *Misal completo latino-español para uso de los fieles*. Novena edición (1952), Madrid, 1940.

Secreto de los secretos, Poridat de las poridades. Versiones castellanas del Pseudo-Aristóteles Secretum Secretorum. Estudio y edición de Hugo Oscar Bizzarri, Valencia, 2010.

Sigaev VN, Gregora I, Pernice P, et alii., “Structure of lead germanate glasses by Raman spectroscopy” *J Non-Cryst Solids*. 2001; 279, pp. 136-144.

Silva Santa-Cruz, Noelia., “La taracea: una producción eboraria de lujo en la época de Juana de Castilla” en *Juana I en Tordesillas: su mundo, su entorno*, Miguel Ángel Zalama Rodríguez (ed.), Valladolid: Ayuntamiento de Tordesillas, 2010, pp. 383-394.

Smith, Robert Douglas and DeVries, Lelly., *The Artillery of the Dukes of Burgundy 1363-1477*, Woodbridge, 2005.

Sotto, Serafín María de., *Historia orgánica de las armas de infantería y caballería españolas. Desde la creación del ejército permanente hasta el día*. Tomo I Madrid, 1851.

Stijnman A., “Iron-gall inks in history: ingredients and production” In: Kolar J, Strlič M, editors. *Iron–gall Inks: on manufacture, characterization, degradation and stabilization*. Ljubljana: National and University Library; 2006. p. 25–167.

Strolovitch, Devon L., “O livro de como se fazem as cores das tintas todas (Transliteration)” Urbano Alonso, Luís (ed.) *The materials of the image. As materias da Imagem*. Lisboa, 2010, pp. 75-86 y 213- 224.

Sylla T, Pouységu L, Da Costa G, Deffieux D, Monti JP, Quideau S., “Gallotannins and tannic acid: first chemical syntheses and in vitro inhibitory activity on Alzheimer’s amyloid β -peptide aggregation” *Angew Chem Int Ed*. 2015; 54, pp. 8217–8221.

Terreros y Pando Esteba de., *Diccionario Castellano: Con las Voces de Ciencias y Artes y sus Correspondientes en las Tres Lenguas, Francesa, Latina é Italiana*. Madrid, 1786.

The Hunting Book of Gaston Phébus, preface by C. de Longevialle, introduction and captions by C. D’Anthenaise, Madrid, 2002.

Theophili qui et Rugerus. Presbiteri et monachi, De diversis artibus seu diversarum artium Schedules, Opera et studio Robert Hendrie, London, 1847.

Theophilus (Presbyter)., *On Divers Arts: The Foremost Medieval Treatise on Painting, Glassmaking, and Metalwork*. Translated from the latin with introduction and notes by John G. Hawthorne and Cyril Stanley Smith, New York, 1979.

Torres Fontes, Juan., “La repoblación murciana en el siglo XIII”, *Murgetana*, 20, 1963, pp. 5-21.

Torres-Amat, Félix., *Memorias para ayudar a formar un diccionario crítico de los escritores catalanes y dar alguna idea de la antigua y moderna literatura de Cataluña*. Barcelona, 1836. <http://www.cervantesvirtual.com/obra/memorias-para-ayudar-a-formar-un-diccionario-critico-de-los-escriitores-catalanes-y-dar-alguna-idea-de-la-antigua-y-moderna-literatura-de-cataluna--0/>

Tratado de la Pintura: (El libro del Arte) (Cennini, Cennino) Traducción, prólogo y notas de F. Pérez-Dolz. Barcelona. 1968.

Trowbridge ML., *Philological Studies in Ancient Glass* (PhD dissertation), University of Illinois, Illinois, 1922.

Urbano Alonso, Luís., “New developments in the study of *O livro de como se hazem as cores das tintas*” en Urbano Alonso, Luís (ed.) *The materials of the image. As materias da Imagem*. Lisboa, 2010, pp. 3-27.

Valdés Sánchez, Aurelio Coord., *Artillería y fortificaciones en la Corona de Castilla durante el reinado de Isabel la Católica: 1474-1504*. Madrid, 2004.

Verità M, Zecchin S., “Thousand years of Venetian glass: the evolution of chemical composition from the origins to the 18th century” In: Janssens K, Degryse P, Cosyns P, Caen J, Van’t dL, eds. *Annales de L’Association Internationale Pour L’Histoire du Verre 17*, Antwerp 2006. Antwerp, Belgium, 2009, pp. 602-613.

Verna, Catherine (eds.) *Le charbon de terre au Moyen Âge*, Turnhout, Brepols, 2011.

Vigón Suero-Díaz, Jorge., *Historia de la Artillería española*. Madrid, 1947.

Vilarigues M, Redol P, Machado A, Rodrigues PA, Alves LC, da Silva RC., “Corrosion of 15th and early 16th century stained glass from the monastery of Batalha studied with external ion beam” *Mater Charact.* 2011; 62, pp. 211-217.

Villanueva Zubizarreta, Olatz de, Palomino Lázaro, Ángel Luis, Santamaría González, José Enrique., *El trabajo del cuero en la Castilla medieval: las curtidurías de Zamora*, Valladolid, Ediciones Castilla, 2011.

Vitorino T, Melo MJ, Carlyle L, Otero V. “New insights into brazilwood lake pigments manufacture through the use of historically accurate reconstructions” *Stud Conserv.* 2016; 61(5), pp. 255–273.

Vivas N, Bourgeois G, Vitry C, Glories Y, Freitas V., “Determination of the composition of commercial tannin extracts by liquid secondary ion mass spectrometry (LSIMS)” *J Sci Food Agric.* 1996; 72, pp. 309–317.

Wagner FE, Lerf A. “Mössbauer spectroscopic investigation of FeII and FeIII 3, 4, 5-trihydroxybenzoates (Gallates)–proposed model compounds for iron-gall inks” *Z Anorg Allg Chem.* 2015;641(14), pp. 2384–2391.

Wei, Zhuang., *Cuatro grandes inventos en la antigüedad China*. Beijing, China, 1980.

Whitney E., *Medieval Science and Technology, Greenwood Guides to Historic Events of the Medieval World*. Westport, 2004.

Williams A. R., “The production of Salpêtre in the Middle Age” en *Ambix* Vol. 22 Part 2 July, 1975, pp. 125-133.

Worrell CA, Henshall T., “Vibrational spectroscopic studies of some lead silicate glasses” *J Non-Cryst Solids.* 1978; 29, pp. 283-299.

Wunderlich CH. “Geschichte und Chemie der Eisengallustinte” *Restaur.* 1994; 6, pp. 414–421.

Zerdoun-Bat Yehounda M. *Les encres noires au Moyen Âge (jusqu'à 1600)*. 1st, Paris, 1983.

Se terminó esta tesis a 22 de octubre de 2019 día de Santa Nunilo y Alodia virgenes y mártires. En Monte de Caparica, Setúbal, Portugal. Y terminó su corrección el 3 de diciembre día de san Francisco Javier.

APÉNDICES

Primer apéndice

A1- Traducción Capítulo 4.

EXPERIMENTACIÓN ARQUEOLÓGICA DE RECETAS HISPANAS SOBRE EL TRABAJO DE LA MADERA (SIGLO XVI).

La madera y su trabajo han estado presentes entre la humanidad desde la Prehistoria, y a lo largo de todos los periodos históricos con una alta capacitación y evolución en las técnicas de trabajo. En los siglos bajomedieval y en el inicio de la Modernidad, ocupaba una importancia trascendental, ya que se trata de un elemento esencial en multitud de campos de la industria y de la vida cotidiana.⁴⁴¹ Este sector económico generó un amplio conocimiento científico-técnico, que se ha transmitido de forma diversa. Transferido de generación en generación a los aprendices del oficio o se ha conservado en libros de secretos de la época. ¿Pero por qué este material destaca por su uso? Se debe a que posee una gran fortaleza y resistencia a la humedad, pero también a los empujes mecánicos que se presentan en su uso. En este sentido cuando la presión se realiza en el sentido de la fibra, adquiere una dureza comparable a un cuarto de la piedra más compacta, aunque es diez veces superior a la tracción si se realiza en la misma dirección que la piedra más obstinada. Estas características le han permitido realizar instrumentos que se encuentran sometidos a tensión y lo ha convertido en un material fácil de trabajar y de utilizar.⁴⁴²

Además, la gran abundancia de masas boscosas antes de las revoluciones industriales propició su consumo al ser, *a priori*, más barato y fácil de manufacturar. Estas condiciones hicieron de la madera un recurso fundamental que permitieron crear y desarrollar una industria bastante importante desde la Antigüedad. El trabajo de la

* El presente trabajo ha sido realizado en el marco del proyecto HAR2015-67619-P, *Tecnología y conocimiento en la Península Ibérica (siglos XIII-XVI)*, financiado por la Subdirección General de Proyectos de Investigación del Ministerio de Economía y Competitividad. Gracias a la Sociedad Max Planck para el Estudio de la Ciencia, porque gracias a la Beca de movilidad Premio Príncipe de Asturias, se han adquirido los materiales y bibliografía para el desarrollo de los experimentos. Gracias al Plan de Fortalecimiento de la Investigación de la Universidad por los medios para el desarrollo de las actividades y gracias a mi familia por cederme un lugar donde poder llevar a cabo las investigaciones.

⁴⁴¹ Córdoba de la Llave, Ricardo, *La industria medieval en Córdoba*, Córdoba, 1990, p.270.

⁴⁴² Córdoba de la Llave, Ricardo, “Las técnicas preindustriales” en *Historia de la ciencia y de la técnica en la corona de Castilla* / coord. por Luis García Ballester, Vol. 2, 2002. pp. 394.

madera recibe la denominación genérica de carpintería y siempre se ha considerado como una actividad transformativa de clara tendencia urbana. El desarrollo de esta industria no tendría sentido sin la explotación forestal a la que se encuentra ligada de forma irremediable mediante simbiosis. Del bosque se extraen no solo la madera que es la materia prima por excelencia que trabaja el carpintero. Así pues, también proporciona las resinas y plantas para los aceites esenciales que se usan para la composición de los barnices, así como la cera usada en otras labores de la carpintería.⁴⁴³ Gran parte de los documentos conservados entorno a estos artesanos tratan sobre el abastecimiento de la madera.⁴⁴⁴

No abundan trabajos dedicados al análisis de la carpintería en la Edad Media, lo que resulta difícil conocer este sector productivo, más aún desde la órbita del saber técnico. Los estudios sobre los oficios medievales han sido siempre desiguales para la Península Ibérica, centrándose siempre en aquellos que por su singularidad o preeminencia en la documentación han permitido estudios más amplios. Se trata de las industrias del cuero y del textil que se posicionaron en el lugar más destacado de la producción.⁴⁴⁵ En el caso que nos ocupa, pocos análisis ha habido hasta el momento,

⁴⁴³ Córdoba de la Llave, Ricardo, *La industria medieval...*p.270.

⁴⁴⁴ *Ibidem.* pp. 272-281. Izquierdo Aranda, M^a Teresa, *La fusteria a la València medieval. 1238-1520.* Universitat Jaume I. Servei de Comunicació i Publicacions, València, 2014, pp. 239-281.

⁴⁴⁵ Ejemplos de estas industrias las podemos comprobar en estos ejemplos: *Mil años de trabajo del cuero: actas del II Simposium de Historia de las Técnicas*, Córdoba, 6-8 de mayo de 1999, coord. por Ricardo Córdoba de la Llave, 2003. Cifuenetes i Comamala, Lluís y Córdoba de la Llave, Ricardo, *Tintorería y medicina en la Valencia del siglo XV. El manual de Joanot Valero.* Madrid, 2011. Córdoba de la Llave, Ricardo. *La industria medieval....* Córdoba de la Llave, Ricardo, “Cuatro textos de literatura técnica medieval sobre el trabajo del cuero” en *Meridies: Revista de Historia Medieval*, Córdoba, 2002, pp. 171-204. Córdoba de la Llave, Ricardo, “Las técnicas preindustriales...pp. 297-303. Córdoba de la Llave, Ricardo, “Técnicas de curtido y zurrado del cuero en Aragón y Castilla a fines de la Edad Media. Estudio comparativo” en *El món urbà a la Corona d'Aragó del 1137 als decrets de Nova planta, XVII.* Congreso de Historia de la Corona de Aragón, Actas Volumen I, Oficinas de Congresos, Universidad de Barcelona, 2003, pp. 309-322. Diago Hernando, Máximo, “La Ciudad de Soria como centro manufacturero durante el periodo bajomedieval” en *Espacio, Tiempo y Forma Serie III, H.ª Medieval*, t. 22, 2009, pp. 65-89. González Arce, José Damián, “El artesanado del Reino de Murcia en tiempos de la conquista (siglo XIII)” *Murgetana*, N.º. 96, 1997, pp. 5-27. Martínez Martínez, María, “Oficios, artesanía y usos de la piel en la indumentaria: (Murcia, ss. XIII-XV)” en *Historia. Instituciones. Documentos*, N.º 29, 2002, pp. 237-274. Martínez Martínez, María, *La industria del vestido en Murcia*, Murcia: Academia Alfonso X el Sabio, 1988. Mendo Carmona, Concepción, “La industria del cuero en la Villa y tierra de Madrid a finales de la Edad Media” en *Espacio, Tiempo y Forma. Serie III, H.ª Medieval*, t. 3, 1990, pp. 181-211. Navarro Espinach, Germán, “El desarrollo de la Industria en Aragón en la Baja Edad Media.” En *Aragón en la Edad Media*, n.º 17, 2003, pp. 179-212. González Arce, José Damián, *La industria de Chinchilla en el siglo XV.* Albacete, 1993, pp. 25-58 y 71-72. Villanueva Zubizarreta, Olatz, *El trabajo del cuero en la Castilla medieval: las curtidurías de Zamora.* Valladolid, 2011. Aparici Martí, Joaquín, “Materia prima para la manufactura. Su abastecimiento en Castelló a través de las actas del justicia (1416-1450)”, *Millars*, XXXIV, 2011, pp. 23-40. Barrio Barrio, Juan Antonio, “Las reformas de la industria textil

dedicados enteramente a la carpintería medieval de los Reinos Hispánicos. Cuando aparecen suelen estar vinculados a estudios de Historia del Arte, en concreto a techos mudéjares que presentan lacerías⁴⁴⁶ o en obras generales sobre industria medieval, donde se tratan aspectos generales, centrados en el abastecimiento de madera o el papel del carpintero como maestro de obras, así como su organización profesional, los gremios, u ordenanzas.⁴⁴⁷

Por ahora, solo contamos con dos trabajos dedicados a este sector económico. El primero de ellos, no es una obra en sí individual, se trata de un capítulo que Ricardo Córdoba dedica a la Carpintería y trabajo de la madera, dentro del libro *La industria medieval de Córdoba*. En él realiza un estudio que abarca desde el abastecimiento, su origen y característica de esta materia, las diferentes fases de tratamiento de la madera desde su extracción al aserrado del árbol. Posteriormente, realiza un análisis de los instrumentos y de la división del trabajo según los especialistas, así como los diferentes trabajos que realizaban estos carpinteros.⁴⁴⁸ Pero solo existe en la actualidad un estudio íntegramente dedicado a los trabajadores de la madera durante el medievo hispánico, más concretamente en el Reino de Valencia. Se trata de la tesis de María Teresa Izquierdo Aranda y su posterior publicación.⁴⁴⁹ En estos se analiza el gremio de *fusters*, denominación valenciana del vocablo carpintero, de forma muy pormenorizada de esta industria. Arranca desde sus orígenes, como agrupación asistencial, y posteriormente como institución corporativa, que rige la vida y obra de los trabajadores de la sierra o el hacha. Aspectos tales como la religiosidad y la vida doméstica tienen cabida dentro de estos estudios, su representación y presencia dentro de la sociedad. Pero también realiza un interesante aporte sobre los lugares donde ejercía su actividad y más aún dedica

pañera en la ciudad de Orihuela en la primera mitad del siglo XV”, en *Miscelánea Medieval Murciana*, 2007, XXXI, pp. 39-68. Navarro Espinach, Germán, “La industria textil de Zaragoza antes de 1500”, en *Anuario de Estudios Medievales* 38/2, julio-diciembre de 2008, pp. 673-705. Iradiel Murugarren, Paulino, *Evolución de la industria textil castellana en los siglos XIII-XVI: Factores de desarrollo, organización y costes de la producción manufacturera en Cuenca*. Salamanca: Universidad de Salamanca, 1974.

⁴⁴⁶ Baste este ejemplo: Silva Santa-Cruz, Noelia, “La taracea: una producción eboraria de lujo en la época de Juana de Castilla”, en *Juana I en Tordesillas: su mundo, su entorno*, Miguel Ángel Zalama Rodríguez (dir.), Valladolid: Ayuntamiento de Tordesillas, 2010, pp. 383-394.

⁴⁴⁷ Córdoba de la Llave, Ricardo, *La industria medieval...* pp. 270-297. Córdoba de la Llave, Ricardo, “Las técnicas preindustriales...” pp. 394-399. González Arce, José Damián, *La industria de...* pp. 81-83. Diago Hernando, Máximo, “La Ciudad de Soria...” pp. 83-84.

⁴⁴⁸ Córdoba de la Llave., Ricardo., *La industria medieval...* pp. 270-297.

⁴⁴⁹ Izquierdo Aranda, M^a Teresa., Tesis: *El Fuster, definición d’un ofici en la Valencia medieval*, Universitat de València, 2011. Izquierdo Aranda, M^a Teresa., *La fusteria...*

especial interés a los utensilios y herramientas, así como a las técnicas y tecnologías de la carpintería medieval.⁴⁵⁰

Las bases del estudio de la ciencia medieval y moderna residen en los recetarios técnicos-científicos monográficos o misceláneos conocidos como, *Fachliteratur*.⁴⁵¹ Estas obras se convirtieron en la forma más común de transmitir los conocimientos y procesos tecnológicos medievales. Son en sí un vehículo para formar a los diferentes iniciados en los variados ámbitos del saber de la época. Actualmente, son una herramienta esencial para conocer el avance de la Ciencia en la Edad Media. En ellos se transmiten los pasos y normas que se utilizaban, para conseguir unos resultados precisos en la producción de bienes materiales. En estos escritos, se exponen los métodos usados en los diferentes campos: industrial, médico, agrícola o artístico, a partir de recetas donde se presenta los componentes, cantidades y pasos para obtener un producto.⁴⁵² A diferencia de otros sectores productivos medievales como el caso del cuero,⁴⁵³ la tintorería,⁴⁵⁴ o la fabricación de moneda,⁴⁵⁵ el trabajo de la madera carece de libros o manuales técnicos de la época. Aspectos tales como el aserrado, corte, uniones mediante ranuras, como la cola de milano, el uso de cola o engrudos, los barnices y tintas del acabado final, han quedado fuera de los documentos conservados. Ya sea porque sus

⁴⁵⁰ Izquierdo Aranda, M^a Teresa., *La fustería a la...* pp.181-281. Además de su propia tesis de esta autora pp. 422-490.

⁴⁵¹ Nombre dado por los investigadores alemanes a la literatura científico-técnica de época medieval.

⁴⁵² Cifuentes, Lluís y Córdoba, Ricardo, *Tintorería y Medicina en la Valencia del siglo XV, El manual de Joanot Valero*, CSIC, Barcelona, 2011, pp. 9-39. Entre los muchos manuscritos técnico científicos europeos destacan ejemplos como el famoso *Theophili qui et Rugerus. Presbiteri et monachi, De diversis artibus seu diversarum artium Schemata*, Opera et studio Robert Hendrie, Johannes Murray, Londres, 1847. El conocido *Mappae Clavicula. A little Key to the World of Medieval of Thecniques*, (Edit. Cyril S. Smith y John G. Hawthorne), Filadelfia, 1974. Merrifield, Mary P, *Medieval and Renaissance Treatises on the arts of Painting, Original Texts with English Translations*, Two volumes bound as one, Dover Publications, Inc., Mineola, Nueva York, 1967. Pomaro, Gabriella, *I ricettari del fondo Palatino della Biblioteca Nazionale Centrale di Firenze*, Giunta Regionale Toscana/Editrice Bibliografica, Milán, 1991.

⁴⁵³ *Libro de los Oficios del Monasterio de Nuestra Señora de Guadalupe*, Volumen I, dirigido y coordinado por María Luisa Cabanes Catalá, Ed. Secretaría General Técnica del Ministerio de Cultura, Subdirección General de Publicaciones, Información y Documentación, Junta de Extremadura, Consejería de Cultura y Turismo y Monasterio de Guadalupe, Badajoz, 2007. Fuente Andrés, Félix de la., “Zapatería: Oficio de la zapatería” pp. 218-238, en *Libro de los Oficios del Monasterio de Nuestra Señora de Guadalupe*, Volumen II, dirigido y coordinado por Carmen Hidalgo Brinquis, Ed. Secretaría General Técnica del Ministerio de Cultura, Subdirección General de Publicaciones, Información y Documentación, Junta de Extremadura, Consejería de Cultura y Turismo y Monasterio de Guadalupe, Badajoz, 2007.

⁴⁵⁴ Un ejemplo de ellos sería Cifuentes i Comamala, Lluís y Córdoba de la Llave, Ricardo, *Tintorería y medicina...*

⁴⁵⁵ Córdoba de la Llave, Ricardo., *Ciencia y técnica monetarias en la España bajomedieval*. Fundación Juanelo Turriano, 2010.

técnicas y avances técnicos se mantienen aún en uso por parte de los carpinteros y han sido transmitidos de forma oral, o porque esos manuscritos aún se encuentran en bibliotecas o archivos. Pero en algunos libros de secretos o manuales técnicos del medievo o de la modernidad, se han conservado algunas noticias sobre este sector productivo.

En el caso europeo encontramos varios ejemplos sobre recetas dedicadas al acabado de la madera. En obra de Theophilus, siglo XII, *De diversis artibus seu diversarum artium Schedula*, se localizan dos. La primera de ellas dedicada a la confección de un barniz, de manera muy detallada, que da algunas pistas para comprender la receta por nosotros experimentada del manuscrito 9226 de la Biblioteca Nacional de España.⁴⁵⁶ La otra receta está dedicada a teñir de rojo las puertas usando cinabrio como colorante y el aceite de linaza como disolvente y fijador del polvo de esta piedra.⁴⁵⁷ En el fondo Palatino de Florencia, se concentran dos fórmulas para el acabo de la madera, la primera dedicada a la tinción de las superficies de diferentes colores; verde, azul, rojo o amarillo, usando una solución de alumbre y zumo de la hierba “de cinco puntas” para fijar mejor la tinta o preparar la superficie. La siguiente fórmula está dedicada a proporcionar la apariencia del coral a las puertas u otros objetos, utilizando materias oleosas o resinosas como vehículo para la aplicación a modo de disolvente, y el uso de nuevo del cinabrio como color.⁴⁵⁸

El *Experimenta de Coloribus*, presenta una nota que al igual que las contenidas en el Fondo Palatino de Florencia, está dedicada a proporcionar color verde no solo a la madera, sino a huesos, mangos de cuchillos, hilos, telas de lino y tablones.⁴⁵⁹ La tonalidad verde será obtenida a partir del vitriolo y las limaduras de latón que serán disueltas en vinagre, que actuaría como disolvente y ayuda también a la aplicación de la

⁴⁵⁶ Theophilus. *On divers arts*. Traductor; John G. Hawthorne & Cyril Stanley Smith. New York. Dover publications 1979, pp. 28-29.

⁴⁵⁷ Libro II, Receta XX, “*Del rojo para las puertas y el aceite de linaza*” (*Theophili qui et Rugerus. Presbiteri et monachi, De diversis artibus seu diversarum artium Schedula*, Opera et studio R. Hendrie, Johannes Murray, Londres, 1847, p. 25).

⁴⁵⁸ Pal. 718 (sec. XIV), “*LXXXIII^a dar color a la madera por arriba*”, Pal. 866 (sec. XVI), “*Para hacer la madera u otra cosa que parezca coral*”, en Pomaro, Gabriella, *Ricettari del fondo Palatino della Biblioteca Nazionale Centrale di Firenze*, Giunta Regionale Toscana, Milán, 1991, pp. 155 y 156.

⁴⁵⁹ *Experimenta de Coloribus*, Receta 81, “Si usted desea teñir los huesos, madera, tablones, mangos de cuchillo, hilo y telas de lino verdes”, en Merrifield, M. P, *Medieval and Renaissance. Treatises on the arts of Painting, Original Texts with English Translations*, Two volumes bound as one, Dover Publications, Inc., Mineola, Nueva York, 1967, p. 80.

sustancia. El uso del alumbre posiblemente estaría en relación con la fijación a la madera o mejor absorción de la misma. El siguiente secreto de ebanistería está relacionado con la aplicación del color negro a cajas, descrito en el Manuscrito de Bolonia. La utilización del azufre y óleo que deben impregnar para dejarla reposar durante una noche, para que dichas sustancias actúen y penetren en las fibras de la madera. La posterior acción, el hervido de la caja, proporcionará la reacción que volverá negra como el carbón.⁴⁶⁰ Por último, el Manual *Plictho dell'Arte dei Tintori de Gioaventura Rosseti*, dedicado al arte de la tintorería de paños, se pueden encontrar algunos datos sobre noticias de teñido de cuero, plumas o madera.⁴⁶¹

En el caso de la Península Ibérica, más concretamente en la Monarquía Hispánica, encontramos dos manuscritos, aunque misceláneos donde se encuentran varias noticias dedicadas a más saberes como la curtición del cuero, trabajo del metal, cosmética, fabricación de tintas entre otras cosas. El primero de ellos es el *Libro de los oficios del monasterio de Guadalupe*, donde se recoge en uno de sus capítulos el trabajo dedicado a la confección de barriles para la contención de vino.⁴⁶² El otro es el Manuscrito 9226 de la Biblioteca Nacional de España, denominado en el catálogo como *Papeles varios, escritos y recopilados por Juan Vázquez del Mármol*. Como el título indica, esta obra está compuesta por varias dentro de ella, en el apartado III encontramos la fuente en cuestión; *Recetario sacado de D. Alejo Piamontes y de otros autores, y de otras muchas recetas que me han dado*.⁴⁶³ En este manuscrito contiene varias recetas sobre el teñido de la madera, al igual que los manuales europeos y dos clases de barnices para muebles y para instrumentos. De este recetario hemos tomado dos recetas dedicadas a los procesos finales del acabado de la madera, que combinan tanto el teñido de madera como su posterior protección. Junto a estas fórmulas, ha sido necesario tomar para la confección otras recetas que se encuentran explícitas, pero no

⁴⁶⁰ Manuscrito de Bolonia, Libro VIII, Receta 376” Para teñir cajas de madera negras” en Merrifield, M. P., *Medieval and Renaissance. Treatises on the arts of Painting, Original Texts with English Translations*, Two volumes bound as one, Dover Publications, Inc., Mineola, Nueva York, 1967, p. 592.

⁴⁶¹ Edelstein S. M. y Borghetty H. C, *The Plictho of Gioaventura Rosseti*, Cambridge, Mass, Londres, 1969.

⁴⁶² *Libro de los oficios...*pp.225-226 y 268-269.

⁴⁶³ Localizado y estudiado por la doctora Teresa Criado Vega en su tesis doctoral: Criado Vega, M^a Teresa, *Tratados y recetarios de técnica industrial en la España medieval. La Corona de Castilla, siglos XV – XVI*. (Universidad de Córdoba, Servicio de Publicaciones, 2013). En ella realiza un estudio del manuscrito de forma pormenorizada. pp.51-53.

contenidas en las normas. Me refiero a la tinta negra usada para la escritura, la grasa de escribir y la reconstrucción de la denominada como agua de zumaque.

En los trabajos dedicados a la confección de muebles, objetos de decoración como marcos de cuadros, figuras, obras sacras como los retablos, las puertas, ventanas o las vigas, no presentan durante el medievo y la modernidad su color natural. Es decir, la madera en crudo como se denomina en el oficio. Es por ello que para protegerla y darle un acabado mucho más atractivo, el carpintero procediera a impregnar la superficie con tintes para embellecer y películas compuestas por aceites u resinas para impedir que la acción del tiempo, el agua, el polvo y el roce del uso puedan alterar o dañar la madera. Por ello era necesario tener un conocimiento amplio de este material a utilizar y saber cuál era el apropiado para cada obra.

Como se indicó más arriba, los conocimientos técnicos dedicados al mundo de la carpintería son, por ahora, bastante escasos. Es por ello resulta bastante interesante que el recetario compilado por el Padre del Mármol pueda ayudar a conocer procesos realizados en torno a la madera. Principalmente el teñido y la protección de las superficies de muebles u otros enseres. Juan Vázquez del Mármol nació en Granada, posiblemente en el primer tercio del siglo XVI, fue ordenado sacerdote y gozó de un beneficio como capellán en la Real Capilla de Granada. Intelectual y escritor, fue designado durante el reinado de Felipe II y Felipe III como corrector general de libros. Su labor se extiende a diferentes campos como la paleografía, la traducción, edición y crítica de libros.⁴⁶⁴ Pero entre su trabajo de revisor y su producción literaria, Juan Vázquez confeccionó, posiblemente a lo largo de su vida una compilación de saberes técnicos diversos. Solo contamos con la fecha de 1594 de una receta de tinta del Padre Palencia,⁴⁶⁵ que nos podría poner en camino sobre esta idea. Es por ello por lo que nos encontraríamos con un libro de secretos que, *grosso modo*, está a caballo entre dos siglos, pero también dos periodos históricos, la Edad Media y la Modernidad. De las recetas contenidas en este manuscrito se decidió tomar solo dos de ellas, la dedicada a

⁴⁶⁴ Olmedilla Herrero, Carmen, “La ciencia paleográfica hispano-latina en el siglo XVI: edición y valoración de las *Abreviaturas* de Juan Vázquez del Mármol”. *Cuadernos de filología clásica: Estudios latinos*, N° 4, 1993, p.192. González Rolan, Tomás y Saquero Suárez-Somonte, Pilar, “Sobre los avatares de la edición en el humanismo español: acercamiento a la actividad del granadino Juan Vázquez del Mármol como corrector general y crítico textual” *Cuadernos de filología clásica: Estudios latinos*, N° 3, 1992, p.28.

⁴⁶⁵ Biblioteca Nacional de España. Manuscrito. 9226. Fol.94. (A partir de ahora BN. Mss.)

“*Barniz para la madera*”⁴⁶⁶ y la segunda la denominada como “*Para dar color de evano al nogal, pino y otras maderas*”.⁴⁶⁷

La primera de ellas es la dedicada a la confección de barniz para madera. El proceso descrito es bastante escaso y dice así:

“Barniz para madera

Primeramente daras a la madera una mano de açafran con cola. Luego toma azeyte de espliego y echale un poco de grassa de escribir y dale otra mano con ello. Saber lo mas de...”

Nos encontramos ante una noticia bastante interesante ya que quizás sea la receta escrita más antigua conocida hasta ahora sobre la fabricación del barniz en la Península Ibérica. Si la comparamos con la que contiene la obra de Theofilo, que es de la segunda mitad del XII, comprobamos que apenas posee, a simple vista, analogía. Así la de Theofilo dice:

Pon un poco de aceite de linaza dentro de una pequeña olla y añade algunos granos de resina muy finos, que es llamada fornis, que parece un incienso muy transparente excepto que cuando lo rompes tiene un gran brillo. Después ponlo al fuego, cocínalo lentamente sin que llegue a hervir hasta que se haya evaporado un tercio. Cuidado con la llama, porque el barniz es extremadamente peligroso, si se incendia, es difícil de extinguir. Todas las pinturas que son cubiertas con esta cola se vuelven luminosas, bonitas y completamente duraderas⁴⁶⁸.

⁴⁶⁶ BN. Mss. 9226. Fol.112.

⁴⁶⁷ BN. Mss. 9226. Fol.94.

⁴⁶⁸ Theophilus. Op. cit. Cap. 21. pp. 28-29.

En un primer momento tras el análisis de ambas podemos ver que se trata de procedimientos distintos. Pues mientras que la de Theofilo está dedicada a las pinturas, la contenida por Juan Vázquez es solo para la madera. De igual forma la información de la composición de las dos para nada es semejante en apariencia. Ni el procedimiento de fabricación ni los materiales para la composición. En primer lugar, se nos presentan las siguientes cuestiones, ¿Qué es y qué se entiende por barniz en el medievo y en la modernidad? Ante todo, el barniz es una sustancia filmógena transparente e inodora que se encarga de proteger de la abrasión de las superficies por la acción de los elementos externos: inclemencias del tiempo como el sol o el agua, la acción de insectos y del uso continuado de los objetos.⁴⁶⁹ Se trata de un compuesto producido de forma artificial, a partir de aceites secantes⁴⁷⁰ y resinas,⁴⁷¹ que son sometidas a altas temperaturas para conseguir esta sustancia que es aplicada en la madera con fines protectores. Su fabricación se realizaba en vasijas que solían ser de cobre, plomo o manganeso, abiertas donde se calentaba el aceite junto a las resinas y que llegado al punto en que el líquido adquiriría una consistencia viscosa, el barniz ya estaba listo para usarse.⁴⁷²

Ante estas consideraciones sobre el barniz, debemos primeramente analizar pormenorizadamente la receta del Padre del Mármol para poder comprender lo transmitido y saber si se trata de otro método de fabricación o si por el contrario la información se encuentra encriptada.

⁴⁶⁹ Mattrini, Mauro y Moles, Arcangelo, *La química en la restauración*. Guipúzcoa, 2001, p. 253. Bailey, Alton E., *Aceites y grasas industriales: obra indispensable a químicos e ingenieros interesados en la producción y fabricación de aceites y grasas*. Barcelona, Reverté, 1979, pp. 322 y 357.

⁴⁷⁰ Es un lípido mezcla de triglicéridos (ácido oleico, linoleico y linolénico), de los ácidos grasos insaturados, es decir ésteres de glicerina más esos ácidos grasos insaturados. Junto a esto aparecen ácidos saturados como el palmítico y esteárico. La reacción durante la oxidación de estos aceites, donde se polimerizan, las hace esenciales para su uso en la composición de pinturas y barnices. La polimerización es la capacidad de crear películas transparentes para preservar las superficies. Para ello son sometidas a altas temperaturas, en torno a 100°C, para acelerar este proceso. Mattrini, Mauro y Moles, Arcangelo, *La química en la...* pp.128-133.

⁴⁷¹ Las resinas oleo-resinosas de la familia de las coníferas poseen propiedades filmógenas, adhesivas y repelentes del agua. Por ello el uso de la misma para la confección de barnices a lo largo de la Historia está demostrado por su presencia en recetas para su confección. Este tipo de sustancias no pueden ser disueltas en agua y para poder hacerlo se utilizan entre otros componentes como es el aceite de linaza. Este tipo de lípido está dentro de los denominados como aceites secantes, en estos las resinas mantienen sus propiedades físico-químicas tan apreciadas. Mattrini, Mauro y Moles, Arcangelo., *La química en...* pp.201-202. Font Quer, Pio, *Plantas medicinales. El Dioscórides renovado*. Barcelona, 1961. Consultada la decimotercera edición, 2013, pp. 77, 82-84.

⁴⁷² Bailey, Alton E., *Aceites y grasas...* p.336. Mattrini, Mauro y Moles, Arcangelo, *La química en la...* p.130.

Partiendo de estas dos premisas, pasemos al estudio de la receta. El paso inicial dar a la madera una mano de azafrán con cola. Como se puede comprobar existen dos ingredientes, el azafrán y la cola para la confección. El *Crocus Sativus*, o azafrán es una planta bulbosa de la que surge un largo tallo donde se desarrollan sus flores, las denominadas *rosas del azafrán*. De estas flores que se desarrolla a finales del verano y durante el otoño, se extrae lo realmente valioso, los tres estambres de fuerte color amarillento-rojizo, que después de un elaborado proceso de transformación se obtendrán las hebras utilizables. Como consecuencia de lo delicado del cultivo y de su preparación para el consumo, su precio es considerablemente alto.⁴⁷³ Su uso ha estado destinado tanto al consumo humano, alimentación y medicina,⁴⁷⁴ como a la industria.⁴⁷⁵

El segundo de los ingredientes es el denominado como “cola”, solución acuosa formada principalmente por una proteína denominada colágeno. Ha sido usada desde la Antigüedad como aglutinante, consolidante en pintura y como adhesivo para unir materiales ligeros y porosos. Confeccionada con los restos de cartílagos, tendones y trozos de piel, estos elementos son hervidos en agua hasta que son desechos.⁴⁷⁶ Los carpinteros generalmente desde antiguo usan un tipo de pegamento denominado como “Cola de carpintero”, a la que se adscribe esta fórmula. Pero existe otro tipo, la denominada como “Cola de conejo” usada por los pintores como imprimación, a diferencia de la anterior que no es recomendable para esta acción.⁴⁷⁷ En el mismo Ms 9226, da una referencia de fabricación de cola, en este caso denominada como “de pergamino”,⁴⁷⁸ donde da las pautas para su fabricación, que hemos seguido para la confección de esta. Con el análisis de los componentes de esta primera parte, y los datos sobre esta sustancia filmógena que se pretende fabricar en el recetario, se puede considerar que esta primera acción no es una parte de la elaboración del barniz. Es por

⁴⁷³ Font Quer, Pio, *Plantas medicinales...* pp. 913-914.

⁴⁷⁴ *Ibidem*, pp. 914-916.

⁴⁷⁵ El uso de este producto vegetal estuvo presente tanto en el curtido de pieles como en el teñido de telas y tintas de escribir. Un ejemplo de esto lo podemos encontrar en el *Libro de los Oficios del Monasterio de Guadalupe*, donde en la “*aviçacion para hacer cueros colorados*, se usa para conseguir el tintado de las pieles con un tono anaranjado”. pp. 351-52.

⁴⁷⁶ Peris Vicente, Juan., *Estudio analítico de materiales empleados en barnices, aglutinantes y consolidantes en obras de arte mediante métodos cromatográficos y espectrométricos*. Universitat de Valencia Servei de Publicacions, Valencia, 2008, pp.18-20. Mattrini, Mauro y Moles, Arcangelo., *La química en la...* pp. 105-107.

⁴⁷⁷ Casas, Narciso., *Técnicas y secretos en dibujo - pintura y restauración*. Madrid, 2012, p. 205.

⁴⁷⁸ Mss. 9228, “*Cola de Pergamino*”, fol. 58.

ello que en este paso tenemos la actuación de un colorante, como es el azafrán, disuelto en un aglutinante proteínico denominado “cola”. Por lo que está encaminado a la tinción de la madera más que a la composición del barniz.

La segunda parte, presenta la siguiente composición. Aceite de espliego y grasa de escribir. El aceite de espliego es un aceite esencial extraído de las flores de la misma planta mediante destilación. Este lípido está dentro de la categoría de aceites secantes presentando una composición compleja. Formada por monoterpenos oxigenados y de sesquiterpenos, junto a alcohol terpénico denominado linalool, acetato de linalilo, alcanfor y éteres, todas ellas muy volátiles.⁴⁷⁹ Su uso en la composición del barniz está justificado ya que se trata de un disolvente para diluir la resina y poder crear barniz.

En el caso del siguiente ingrediente, la denominada como “grasa de escribir”, es lo que se conoce como grasilla. El *Diccionario de la Real Academia de la Lengua Española* la describe como el polvo de sandáraca usado para que la tinta no calara en el papel o se corriera en la parte que se raspaba cuando se había eliminado un escrito previo. En el mismo Mss. 9226, encontramos una entrada sobre la denominación y su uso por parte de los escritores, usando la resina de enebro. Se contienen dos recetas de fabricación de este complemento de la tinta.⁴⁸⁰ Una de ellas es la aplicación del polvo de esta resina en la misma tinta. La segunda de ellas consiste en el hervido de esta goma con aceite de linaza. También aporta otro procedimiento técnico de obtención de una sustancia parecida a partir de la calcinación de cáscaras de huevos. Este conocimiento sobre la grasa de escribir fue copiado por el Padre Mármol del Libro *Secretos del reverendo don Alejo Piamontés*.⁴⁸¹ Frente a estos conocimientos expuestos en el Libro de Secretos, ¿es esta la de la obtención del barniz?, y si es así, ¿cuál sería la grasa usada para la fabricación del barniz? Porque una vez analizado todo lo expuesto anteriormente sobre la fabricación de los barnices, así como las propiedades de los materiales que los

⁴⁷⁹ Font Quer, Pio, *Plantas medicinales...* p. 655. Peris Vicente, Juan., *Estudio analítico...*, p.52.

⁴⁸⁰ Mss. 9228, “*Grassa para escribir muy buena y de poca costa*”, fol. 23. Quizás el Padre del Mármol indicara en el margen izquierdo que fue tomado de Alejo y su página, ya que aparece una “A” mayúscula seguido por una “p^a” y una numeración “330”.

⁴⁸¹ Se han consultado dos ediciones del libro de Alejo Piamontes. La contenida en la Biblioteca Nacional de España, editado en Toledo en 1570, signatura U/8847, Libro quinto pp. 131 r-v. <http://bdh.bne.es/bnearch/CompleteSearch.do?field=todos&text=Alexo&showYearItems=&exact=on&extH=&advanced=false&completeText=&pageSize=1&pageSizeAbrv=30&pageNumber=11> La contenida en la Biblioteca pública de Burgos, edición de 1624, signatura 6773, Libro quinto pp.136 r-v. <http://bibliotecadigital.jcyl.es/i18n/consulta/registro.cmd?id=7905>

componen, surge la duda de saber la composición real de esta materia. ¿La grasa de escribir (solo la resina) era introducida en el aceite de espliego y hervida? o por el contrario ¿la goma de enebro ya había sido hervida con aceite de linaza y se le agregaba después la de espliego? Posiblemente por este motivo el propio Padre del Mármol indicara en su recetario que debía “*saber lo mas de...*”, porque no sabía realmente cómo componer el barniz, no le salió cuando lo llevó a cabo o sabía de otras recetas y no comprendía bien los pasos a seguir.

En este caso se decidió realizar lo que *a priori* es lo más lógico y que quizás sea lo que transmite la receta. Como se indica: *Luego toma azeyte de espliego y echale un poco de grassa de escribir*, el aceite de espliego actuaría como un aditivo, frente a una grasa de escribir que debe de ser la que más volumen presente. En el caso de la grasa de escribir, es lógico pensar que sea la compuesta por enebro y aceite de linaza, ya que era la más común para la confección de barnices. Los ingredientes que se utilizaron para ellos son la resina de enebro o sandáraca que es un polímero natural oleo-resinoso que segrega la planta del mismo nombre a través de su corteza.⁴⁸² El uso de esta resina oleo-resinosa, junto a otras de la familia de las coníferas a la que pertenece, se debe a que posee propiedades filmógenas, adhesivas y repelentes del agua. Por ello el uso de esta para la confección de barnices a lo largo de la Historia está demostrado por su presencia en recetas para su confección. Este tipo de sustancias no pueden ser disueltas en agua y para poder hacerlo se utilizan entre otros componentes como es el aceite de linaza. Este tipo de lípido está dentro de los denominados como aceites secantes, en estos las resinas mantienen sus propiedades físico-químicas tan apreciadas.⁴⁸³ El aceite de linaza es la obtenida de la semilla del *Linum usiatissimum* presentando un fuerte color ámbar y un olor muy característico, y pertenece al grupo de los aceites secantes. Estos están compuestos por una mezcla de triglicéridos de los ácidos grasos insaturados, que al oxidarse se polimerizan, creando en el caso de este tipo unas fuertes películas transparentes ideales para la protección de las superficies. Debido a estas propiedades ha

⁴⁸² Tanto en el *Diccionario de la Lengua de la Real Academia*, como en la obra *Plantas medicinales* de Pio Font Quer, p.84, se indica que la sandáraca y la resina de enebro son la misma sustancia. Aunque también es cierto que es denominada con ese nombre la resina de tuya articulada y de otras coníferas. Es por ello por lo que en el libro *La química en la restauración*, p.202, no son la misma sustancia. Se puede considerar que, al tratarse de una resina exudada por varias coníferas, las propiedades son iguales. En el caso del experimento, se usó la sandáraca proporcionada por la tienda Kermer Pigmente.

⁴⁸³ Mattrini, Mauro y Moles, Arcangelo, *La química en...*pp.201-202. Font Quer, Pio, *Plantas medicinales...*pp. 77, 82-84.

sido muy frecuente su utilización en carpintería y en pintura como aglutinante para fabricar los barnices.⁴⁸⁴ La combinación del aceite de linaza y de la resina de enebro, han constituido la base de los barnices históricos hasta el uso del alcohol en la composición a partir de mediados del XVI.

Para la reproducción arqueológica de esta receta se optó por obtener todos los materiales y realizar todos los procedimientos más cercanos a la época. La mayoría de los ingredientes se adquirieron en una tienda online especializada en productos para pintura y componentes de restauración de Alemania.⁴⁸⁵ Se comenzó por fabricar la cola necesaria para poder realizar la imprimación de azafrán. El libro de secretos del Padre del Mármol aporta una receta para hacer la cola que es la seguida en este experimento, solo ha sufrido una variación. En lugar de utilizar restos de tendones, cartílagos o pergamino, del que no disponíamos, se optó por cola de conejo suministrada por la empresa alemana. Más aún cuando es la recomendada en las imprimaciones y no la otra denominada “de carpintero”. Se debe indicar que no disponemos de las cantidades de necesarias para la fabricación, por lo que las cantidades se han realizado siempre buscando pequeñas cantidades para no malgastar los ingredientes. Se pesó en la balanza 300 gr de producto que fue introducido en una olla de cerámica vidriada. A este producto se le añadió como disolvente 1.000 ml de agua de lluvia. Esta agua es mucho más pura que la que se puede obtener en cualquier ciudad ya que no se encuentra tratada con productos químicos que puedan alterar la mezcla. Se procedió a colocarlo en el fuego en un fogón donde se procedió a hervir la mezcla para que el colágeno se funda. Fue alimentado con leña de olivo, durante dos horas, utilizando para la ignición pedernal y eslabón y yesca. Esta forma era la usada en el campo para encender hogueras, información desprendida de varias ordenanzas de protección del bosque⁴⁸⁶. Este tiempo se debe a que la temperatura baja si no se mantiene suficientemente bien alimentado. Además de obtener un calor acorde para que el producto se disuelva bien y el agua se evapore de forma homogénea y no rápida. Una vez se enfría se convierte en

⁴⁸⁴ Bailey, Alton E, *Aceites y grasas...* pp. 137-139. Mattrini, Mauro y Moles, Arcangelo., *La química en la...*pp. 128-133.

⁴⁸⁵ <http://kremer-pigmente.de/es>

⁴⁸⁶ Martínez Ruiz, Enrique, *Manual de quemas controladas: El manejo del fuego en la prevención de incendios forestales*, Ediciones Mundi-Prensa, Madrid, 2001, pp. 10-11.

una gelatina que debe volver a calentarse para que su estado sea semi-líquido, teniendo más una apariencia viscosa.

Una vez se dispuso del disolvente se procedió a molturar el pigmento utilizado por la receta, el azafrán. Se tomaron 0,6 gr de producto y se redujeron a polvo en un mortero de granito. En un vaso de precipitado se introdujo la cola, 100 gr y el polvo resultante de la molturación del azafrán. Se agitó con una varilla de cristal para disolver el pigmento en el aglutinante, obteniendo una solución un color anaranjado suave, pero con consistencia viscosa. Así pues, esta aplicación, el uso de la cola para disolver el colorante, es un saber técnico que se conoce desde la Antigüedad.

Para esta experimentación arqueológica se optó por un tablón de madera de pino, cuyas dimensiones son: 18,5X13, 3 cm. Previamente fue lijada y alisada con una lija de grano grueso y otra de grano fino.⁴⁸⁷ Para dar este pigmento disuelto en este aglutinante a la superficie de la muestra, se utilizó una brocha de cerdas de estopa. Durante la aplicación de esta sustancia a la madera se comprobó que era dificultoso realizar tal aplicación debido a la viscosidad de la cola. De igual forma se pudo ver que la capa generada por el material era demasiado gruesa, quedando poco homogénea en la superficie. La apariencia y la rugosidad que presentaba hizo pensar que esta solución no era la apropiada. Por lo que se observó que esta acción no era la apropiada. La tesis *Estudio analítico de materiales empleados en barnices, aglutinantes y consolidantes en obras de arte mediante métodos cromatográficos y espectrométricos*, aportó la clave para obtener la que pudo ser la solución. Según Juan Peris, la cola era diluida en agua junto al azafrán para una mejor impregnación y así se formaría una película mucho más fina y uniforme⁴⁸⁸. Esta idea ya es planteada por el mismo Juan Vázquez en su recetario. En la receta de barnizado de escritorios, arpar y vihuelas se utiliza el mismo sistema para la adicción del colorante, en este caso también es azafrán.⁴⁸⁹ Para ello indica que se use agua de cola flaca. En este caso se añadiría al aglutinante, agua en mayor cantidad que la de la cola quedando una solución mucho más líquida. De esta forma se permitiría dar una impregnación mucho más líquida y más ligera para la absorción de los poros de

⁴⁸⁷ Terminologías usadas por los carpinteros actuales para referirse al pliego de papel o tela que contiene vidrio o esmeril y se utiliza para pulir la madera u otros metales, antes de barnizarlos. <http://dle.rae.es/?id=NJVBCCN>

⁴⁸⁸ Peris Vicente, Juan, *Estudio analítico...*, p.13, 14.

⁴⁸⁹ Mss. 9228, “*Para dar color a la madera como los escritorios de Flandes y harpas y vihuelas*”, fol. 45.

la madera, formando una película más consistente. Este procedimiento es lo que se conoce actualmente por los ebanistas y barnizadores como dar “tapaporos”. La función esencial de esta solución es rellenar los poros de la madera para fijar mejor la tinta o preparar la superficie para que no absorba todo el barniz.⁴⁹⁰

Para tal operación (de igual forma que en los ingredientes de la cola) se procedió a introducir en un vaso de precipitado se introdujo 100 gr de cola, 0,6 gr de azafrán y 300 ml de agua de lluvia. Una vez agitado con una varilla de cristal la solución obtenida presentaba una apariencia líquida, más fácil de aplicar. Se usó una nueva superficie de madera con las mismas dimensiones que las que tuvo la primera, para la aplicación se usó una nueva brocha de cerdas. El resultado fue una película más fina y homogénea, con un intenso color anaranjado. En ambos casos el tiempo de secado fue de un día completo. Se realizó así para impedir que se desprendiese tal película, o que su secado no fuera por igual, conllevando que ciertas zonas secaran más rápido que otras. A diferencia del primer ejemplo, donde la superficie era bastante rugosa y poco homogénea, esta presenta un tacto un poco más suave y homogéneo.

El último paso es la fabricación del barniz propiamente dicho. En el caso de la reproducción de esta receta técnica, se ha decidido optar por la aplicación de la grasa de escribir líquida. Es decir, se hirvió previamente la resina de enebro con aceite de linaza y posteriormente se le aplicó el aceite esencial de espliego. ¿Por qué esto? El aceite de espliego es económicamente en la actualidad y en el pasado un recurso costoso por lo trabajoso que es su extracción. Por lo que debió de usarse como complemento en las composiciones mezclado con el de linaza que es mucho más barato y fácil de fabricar, consiguiendo así reducir costes.

Al no disponer de las cantidades, pues el Padre del Mármol no las da, se han utilizado un litro de aceite de linaza, equivalente a dos cuartillos y 113,4 gr de resina cuatro onzas en el sistema métrico anterior. Se comenzó utilizando un litro de aceite de linaza biológico, obtenida en una herboristería. Las características de este aceite son importantes de tener en cuenta. Se trata de un aceite que ha sido extraído en frío, es decir que la semilla una vez tostada se introduzca en la prensa y no se aplicado calor

⁴⁹⁰<http://www.restaurarmuebles.es/temas-tecnicas-y-procesos-de-restauracion-de-muebles-y-maderas/tapaporos-o-fondo-para-el-mueble/>

para extraer el aceite. Junto a esto, no se le ha añadido, durante la fabricación, ningún aditivo que pudiera alterar la mezcla resultante, alterando la receta. La resina fue adquirida en la tienda online de Kremer Pigmente, proveniente de Marruecos.

En un fogón se encendió un fuego utilizando madera de olivo, como combustible y utilizando como yesca, pequeñas ramas y hierba seca. Se usó pedernal y eslabón de hierro para provocar las chispas de ignición. Una vez hubo el calor necesario, se vertió en una olla de cerámica vidriada el aceite de linaza y la resina de enebro que fue molturada en un mortero de granito. Durante cuatro horas se calentó el aceite con la resina, agitando la mezcla con gran cuidado. En ese tiempo el olor resultante fue bastante desagradable, recordando al aceite que se utiliza en la fritura del pescado. La temperatura que debía alcanzar para la fusión de la sandáracca varía. Según Matteini y Moles que debe estar en 135°. ⁴⁹¹ Frente a las indicaciones que proporciona la empresa Kremer, donde indica que debe ser 160°. ⁴⁹² Las temperaturas no fueron registradas ya que no se disponía del instrumental necesario, para controlar los diferentes picos que se producirían en el proceso. Por lo que no se puede conocer si se alcanzaron estas temperaturas. Pero la resina si fue disuelta aparentemente, ya que no formó concentraciones ni grumos. La mezcla no llegó a tener un aspecto gelificado, típico de los barnices actuales. Por el contrario, se encontraba en estado líquido y no de forma viscosa como suele ser el actual; en esta forma fue aplicado a la madera. La apariencia líquida podría estar condicionada por varios factores. Quizás fuese una cantidad excesiva de aceite, lo que implica que la solución fuese líquida. Otro podía ser una que la resina usada fuese bastante poca, para un litro de aceite. Que el disolvente no alcanzase la temperatura necesaria, para fundir la sandáracca. Pues al introducirla en polvo es difícil ver a simple vista si se ha producido la disolución y fundición de la goma de enebro. O también podría ser que al usar vasijas de metal los componentes de estas actuaran en la mezcla consiguiendo su viscosidad. Se debe indicar que el color era un amarillo blanquecino y con aspecto turbio.

⁴⁹¹ Mattrini, Mauro y Moles, Arcangelo, *La química en...*p.210.

⁴⁹² http://www.kremer-pigmente.com/media/files_public/60100e.pdf

De cualquier modo, si hacemos caso a las indicaciones de la receta de la grasa de escribir que describe el Padre del Mármol, ésta presente una apariencia líquida.⁴⁹³ Una vez se enfrió considerablemente y estando en apariencia templada, se extrajo 50 ml de esta solución y se introdujo en un matraz aforado. Posteriormente se le añadió el 50 ml de aceite de espliego, adquirida en una herboristería. Se procedió a agitar los productos, utilizando un movimiento circular, para que los diferentes componentes se mezclasen bien usando así las paredes del matraz. Se realizó este movimiento circular por un periodo de tres minutos. Una vez mezclado se vertió en un pequeño recipiente de cerámica vidriada, a modo de escudilla. El color era, con respecto al barniz generado anteriormente, del mismo, por lo que no se alteró a simple vista. Para la aplicación se usó una broca de cerdas de estopa. Se procedió a la aplicación sobre la superficie de la madera tratada anteriormente. Se observó que no era absorbida por la madera, sino que permanecía en la superficie, dando un brillo muy vivo a la tonalidad del azafrán. El tiempo de secado fue toda una noche, 12 horas. Tras esto se procedió a aplicar una segunda mano. El tiempo entre secado y aplicación entre ambos fue de doce horas. Se debe indicar que la madera desprendía un fuerte olor al aceite de espliego.

Para conocer si este barniz poseía la característica básica comprobar si se trataba de una sustancia filmógena, se llevó a cabo una prueba básica, para saber si existía en este barniz la característica esencial de su uso. Se vertieron unas gotas de agua sobre ella y efectivamente, las propiedades filmogénicas hicieron que el agua escurriera. No dejaron marca en la madera, ni absorbió humedad, por lo que la función protectora está corroborada.

La segunda receta denominada como “*Para dar color de evano al nogal, pino y otras maderas*”.⁴⁹⁴ Es un saber técnico bastante completo, en él se reúnen varios pasos como en el anterior. Además de la necesidad de obtener varios productos para llevar a buen puerto esta fórmula. El procedimiento que describe es:

⁴⁹³ Mss. 9228, “*Grassa para escribir muy buena y de poca costa*”, fol. 23.

⁴⁹⁴ BN. Mss. 9226. Fol.94.

“Para dar color de evano al nogal, pino y otras maderas.

Acepillada muy bien la madera o moldura y alisada con con alixa, dale dos o tres manos con agua de çumaque y en estando seco dale dos o tres manos de tinta negra muy buena y en secandose derrite un poco de cera y azeite y dale con ello con un paño reziamente y quedara muy bueno. Dixomelo el padre fray Diego de Madrid Benefitillo”

Como se puede comprobar la fórmula nos presenta diferentes estadios a la hora su elaboración. Los primeros son varios trabajos mecánicos. Para conseguir que la madera se desbaste y preparar la superficie utilizando primero un cepillo,⁴⁹⁵ para a acepillar la madera. En segundo lugar, se debe usar una lija, ya que la cuchilla deja la superficie de forma irregular. Así la tabla o moldura presentarán un aspecto mucho más cuidado. Esta información es muy interesante, ya que pocos datos se tienen sobre los trabajos de carpintería, más allá de los de aserrado y cortado⁴⁹⁶. La muestra utilizada, no fue necesaria cepillarla, ya que venía previamente del almacén donde se compró. Por ello solo se procedió a lijar con una lija de grano fino, pues la superficie no presentaba rugosidad al tacto.

Una vez realizada tales operaciones la madera era tratada con agua de zumaque. Partiendo de la idea de que la receta indica agua de zumaque, se planteó las siguientes cuestiones. ¿Era una mezcla de agua y zumaque simplemente o de lo contrario sería un líquido resultante de la cocción de este en el agua? Y ¿Qué función tiene en este procedimiento? El Padre del Mármol no da la receta, ni se ha encontrado noticia alguna, es por ello por lo que aquí entra la experimentación arqueológica con más fuerza. El primer ingrediente es el *rhus coriaria* que es un arbusto que puede alcanzar entre un metro a tres metros de altura, perteneciente a las terebintáceas que se da bien en zonas áridas y calcáreas. De un fuerte valor para la industria medieval y moderna. Este interés

⁴⁹⁵ “Instrumento de carpintería formado por un prisma cuadrangular de madera dura, que lleva embutido, en una abertura transversal y sujeto por una cuña, un hierro acerado con filo, el cual sobresale un poco de la cara que ha de frotar con la madera cuya superficie se quiere alisar”. <http://dle.rae.es/?id=8Hsc2Q5>

⁴⁹⁶ Córdoba de la Llave., Ricardo, *La industria medieval...* pp. 272-280. Izquierdo Aranda, M^a Teresa, *La fustería...* pp.252-254 y 265-270.

residía en el alto nivel tánico presente en las hojas y brotes de la planta. Esta composición, rica en taninos, la hizo fundamental para la curtición de las pieles, además de su valor como tinte.⁴⁹⁷

Para la confección del agua de zumaque, se procedió a recolectar a finales de agosto hojas y tallos de la planta. Se obtuvieron cerca de la ermita de Nuestra Señora de los Ángeles de Baena, Córdoba. Posteriormente fueron extendidos al sol convenientemente durante tres semanas. El lugar donde se llevó a cabo el secado estuvo siempre al resguardo del agua o de la humedad, para impedir que las ramas y hojas entraran en un estado de putrefacción. Traes esto, se separó de las hojas partes más finas de los tallos leñosos. Al no disponer de un molino de zumaque, se utilizó en un primer momento un almirez de bronce. Se fue introduciendo pequeñas cantidades de zumaque y se utilizó la maza del mortero para reducirlo todo lo posible a pequeñas partículas y polvo. Una vez se trituró, el producto resultante fue extendido en una piedra de mármol y se aplicó por encima un rodillo de amasado de madera, para conseguir un polvo más homogéneo y fino.

Tomando los dos interrogantes como modelo para los experimentos se procedió a desarrollarlos. En un primer momento se tomó una onza de zumaque molido, (28,75 g.) y añadiendo 250 ml de agua de lluvia, en un matraz aforado. Se agitó durante unos minutos para mezclar bien el agua con el zumaque. Se dejó durante dos horas para que el agua actuara sobre esta sustancia. El líquido resultante, fue pasado por un cedazo de lana, y se comprobó que no tenía una pigmentación muy marcada y más parecía agua turbia translúcida. Se aplicó con una brocha de estopa sobre la superficie de la madera. El secado tardó unos 30 minutos, se comprobó que el trozo de madera que no se le había aplicado este “agua” y el que sí se le ha dado una impregnación, poseía una

⁴⁹⁷ Existen algunos trabajos sobre este cultivo que pueden acercarnos al conocimiento de esta planta en la industria medieval industrial y moderna. Córdoba de la llave, Ricardo, “El zumaque, planta mediterránea, curtiente y tinte de la España medieval” en *Castilla y el mundo feudal. Homenaje al profesor Julio Valdeón I*, Valladolid, 2009, pp.455-468. Laca Menéndez de Lúcar, Luis Ramón y García Sánchez, Expiración, “Sebestén y Zumaque, dos frutos importados de Oriente durante la Edad Media” en *Anuario de estudios medievales*, N° 31, 2, 2001, pp. 867-882. Fernández López, José Manuel y García Gómez, Enrique, “El zumaque: un arbusto abandonado.” *Medio ambiente Castilla-La Mancha*, N°. 12, 2004, pp. 36-42. González Cobo, Francisco José y Mongil Manso, Jorge, “Aprovechamiento tradicional del Zumaque (*Rhus Coriaria L.*). El caso de dos municipios de Valladolid”, en *Revista de folklore*, N° 209, 1998, pp. 147-150. Así como la información que proporciona Font Quer, Pío, *Plantas medicinales...* pp.444-445.

tonalidad que no diferían en nada. Por lo tanto, se puede considerar que esta solución no aportaría nada a la madera y se descartó. La segunda opción se realizó de igual forma a la primera, pero esta vez se llevó a ebullición durante unos 3 minutos, utilizando para ello el fuego de carbón de un hornillo para tal fin. Una vez este líquido resultante estuvo a temperatura ambiente, y se pasó por un tamiz, el color que presentó era verde. Se procedió a aplicarlo sobre la madera mediante una brocha de estopa. Se observó tras el secado, unos 30 minutos, que la tonalidad con respecto a la madera original es diferente. Su apariencia es más parda o verdosa. Este primer paso, se podría considerar que tal solución podría ser un tapaporos, y no un tinte. Pues el color negro que posteriormente se aplicará, anularía este primer tinte, por lo que no tendría sentido. Así pues, estaría vinculada a rellenar los poros de la madera para que impida que absorba demasiada tinta o demasiada cera y aceite que se aplicaría con posterioridad. No se puede decir que este acercamiento a esta solución de “agua de zumaque” fuese el correcto, tampoco se conoce bien su utilidad. Pero los análisis químicos podrían aclarar esta cuestión de su uso y si cual sería la reproducción certera.

Una vez que se aplicó este “agua” y la superficie estaba seca, se procede aplicar la tinta negra, para simular el color negro del ébano. La tinta ferrogálica fue el material escriturario más importante desde el siglo XII al siglo XIX. Cuando se descubrió que su acción corrosiva era debida a la combinación de los taninos vegetales y las sales metálicas, que oxidaban tanto el soporte (papel o pergamino) y el sustrato.⁴⁹⁸ Para el desarrollo de esta parte se decidió tomar una receta de tinta ferrogálica, contenida en el Archivo Histórico Provincial de Córdoba, la Sección de Protocolos Notariales.⁴⁹⁹ Esta noticia está fechada en 1474 y su contenido es:

Para faser tinta buena toma vna olla de vn asunbre e echalde tres quartillos de agua e echalde dos onças de agallas bien quebradas e contía de vna honça de cáscaras de granadas agras sy las oviere o sy non sean de granadas duses e estén en remojo contía de ocho días. E

⁴⁹⁸ Peiró Prades, Sara, “Metodología de análisis de las tintas ferrogálicas” en *MoleQla: revista de Ciencias de la Universidad Pablo de Olavide*, N.º. 18, 2015, p.1.

⁴⁹⁹ Archivo Histórico Provincial de Córdoba, Sección Protocolos Notariales, Legajo 13665P, Cuaderno 5, fol. 58v.

después coseldas sobre fuego de carbón muy manso quanto escomiençe a feruir e non más, e después dexaldas esfriar e desque fuere bien fría sacáredes las agallas coladas e espremidas e echaldas fuera. E tomad dos honças de buen asiche e moleldo e echaldo en vna haltanna e cobrildo en agua e esté fasta que sea desfecho e echaldo en el agua de las agallas e meçello muy bien e dexaldo asentar vn día, e después colalda con vna vedija de lana que cayga en otra olla. E en lo colado echáredes vna honça de buena goma e dende a dos días será fecha.

Siguiendo tales datos se procedió a colocar en una olla de cerámica vidriada incorporando los tres cuartillos de agua de lluvia, equivalentes a 1,536 litros.⁵⁰⁰ Se añadieron a este líquido las dos onzas de agallas,⁵⁰¹ unos 57,4 gr. Estas fueron majadas en un mortero, para quebrantarlas y obtener trozos más pequeños, además se incorporó la onza de cáscara de granada, en este caso dulce, cuya medida actual es de 28,7gr. Se utilizaron cáscaras secas, ya que en el momento del desarrollo del experimento no se disponía de tal fruta. Por ello las que sirvieron fueron previamente secadas al sol unos meses antes. Durante 8 días permaneció macerando en la olla, no fue agitada la mezcla ya que en la receta no se indica, a diferencia de otras donde se indica que se use un palo de higuera para mover tal composición. En ese tiempo se produjo en la superficie una capa de composición bastante fuerte a modo de piel. La parte visible presentaba una pelusa grisácea y la interior una superficie lisa y fuerte. Esta parte fue eliminada de la superficie. Se colocó en un hornillo que previamente se realizó un fuego de madera de olivo, utilizado para hervir en él esta mezcla. Una vez comenzó la ebullición, se retiró y se dejó enfriar, tras esto se utilizó un embudo y un cedazo para separar las partes sólidas del líquido resultante. El color que presentaba era un fuerte rojo oscuro, casi marrón, posiblemente adquirido de la cáscara de granada.

Este líquido resultante está compuesto principalmente de ácido gálico, denominados como taninos, presentes en la nuez de agallas del rolle, pero también las

⁵⁰⁰ Un azumbre en Castilla, equivale a 2,02 litros.

⁵⁰¹ Excrecencia redonda que se forma en el roble, alcornoque y otros árboles y arbustos por la picadura de ciertos insectos e infecciones por microorganismos. <http://dle.rae.es/?id=12nt1M0>

de las granadas. El uso de estos compuestos ha estado presente siempre en la industria, ya que eran fundamentales para el curtido de las pieles. En el caso de las agallas de rolle aportaban bastante, pero es el zumaque el rey dentro de la industria corioplástica. En el caso de la fabricación de las tintas, y al igual que en otros procesos estos taninos eran extraídos rompiendo el ácido gallotánico, utilizando un disolvente, en el caso de la receta el agua, pero también se utilizó el vino blanco en otras composiciones.⁵⁰²

El siguiente ingrediente, es la caparrosa o alcaparrosa o aciche. Se trata de un sulfato nativo de hierro, cinc o cobre. Su uso ha estado presente en la medicina, el de cobre, y en la industria tintorera a lo largo de la Historia.⁵⁰³ En el caso de esta experimentación se utilizó un sulfato de hierro, denominado como verde.⁵⁰⁴ Se tomó 57,5 gr equivalentes a dos onzas de aciche, introduciendo este polvo en un recipiente cuyo nombre es “haltanna”. Desconocemos este recipiente a que tipología cerámica u metálica pertenece, no aparece en las entradas del *Diccionario de Autoridades de la Real academia de la Lengua*, lo que hace pensar que fuera un continente común, pero que en Córdoba recibiera una denominación especial. La receta indica que se cubra de agua hasta que se deshaga, por ello se podría identificar con un tipo de plato o fuente donde se extendiese la caparrosa en polvo y se usara poca agua, ya que indica que solo sea cubierto. Se utilizó para ello una cazuela de barro cocido de fondo plano y se vertieron 250 ml de agua de lluvia. Se dejó durante doce horas para que se hidratase convenientemente bien el sulfato. Una vez se tienen las dos disoluciones, la tánica y la férrica, se vierte indistintamente una dentro de la otra, produciéndose una reacción química a esta acción. Los iones metálicos reaccionan con el ácido gálico, que crea ese fuerte color oscuro, creando un complejo conocido como hierro.⁵⁰⁵

Este proceso se realiza durante un día en el recipiente, tiempo que es indicado por la receta. Después del reposado de 24 horas, se añadió el aglutinante, la goma arábica. Este tipo de material segregado por diferentes tipos de acacias es solo soluble

⁵⁰² Peiró Prades, Sara, “Metodología de análisis...p. 1. Sirvan de ejemplo estas tres contenidas en el *libro de los Oficios de Guadalupe*. Regla para hazer tynta (fols. 201r-v). *Reçebta para hazer tinta sin fuego para el papel o pergamino delgado* (fols. 202r-v-230). *Reçebta para hazer tinta sin fuego para letra y punto grueso en pergamino*. pp. 368-370.

⁵⁰³ <http://dle.rae.es/?id=7I5s5OD>

⁵⁰⁴ Actualmente se vende para su uso como fertilizante y se puede obtener en cualquier droguería o tienda especializada para cultivo.

⁵⁰⁵ Peiró Prades, Sara, “Metodología de análisis ...p. 1

en agua y pertenece a la clase química de los polisacáridos. Se trata de compuestos una secuencia de monómeros de azúcares sencillos que pueden contener un grupo carboxilo salificado ácido urónico con calcio, manganeso o potasio.⁵⁰⁶ Al ser soluble en agua, incluso fría, se desprende que no se use el fuego para diluirla, pero que necesite dos días para que se deshaga correctamente. La cantidad usada fue de una onza, 27,4 gr y se introdujo en el formato que posee al ser comprada, en forma de grandes lágrimas o bolas de un color ámbar intenso. Posteriormente se utilizó un paño de lana de oveja para colar dicha mezcla, el resultante fue de 1,536 litros de tinta. Una vez se dispuso de la tinta se procedió con una brocha a aplicar dos manos no consecutivas a la muestra de madera, esperando una hora entre aplicación y aplicación. El color resultante, una fuerte tonalidad negra recuerda mucho al ébano africano.

El último paso descrito es un proceso que se puede identificar como el acabado final de la obra. Una protección de la madera, una especie de barniz, consistente en aceite, no indica el tipo y cera de abeja. Como se ha comprobado en el apartado del saber técnico de fabricación del barniz, los aceites vegetales suelen estar presente en las soluciones protectoras de la madera, a modo de diluyentes, por lo que aquí no resulta raro. Aunque normalmente se utiliza el aceite de linaza como componente oleoso básico, en el caso de este experimento se optó por un aceite de oliva virgen. Se consideró que, en la transmisión de los saberes técnicos, siempre se identifica correctamente que ingredientes la componen. Es por esto que, si fuera el de lino, se indicaría y que al referirse solo a aceite se puede considerar que sea el de oliva, más común y más presente en la sociedad. Su utilización dentro del proceso es la de diluyente, como se ha indicado anteriormente, en este caso de la cera, para poder aplicarla en la superficie de forma más cómoda. El uso del aceite de oliva es menos frecuente en la fabricación de barnices, esto se debe a que presenta propiedades menos secantes y se oxida con menor rapidez, debido a su ácido linólico que lo hace más estable.⁵⁰⁷

El segundo elemento y que actúa como protector de la madera que es usado en esta receta, es la cera de abeja. Se trata de una secreción del insecto *Apis mellifica*,

⁵⁰⁶ Mattrini, Mauro y Moles, Arcangelo, *La química en...*pp.125-126.

⁵⁰⁷ Bailey, Alton E, *Aceites y grasas...*p.128.

comúnmente denominada como abeja. Su utilización ha estado presente desde la Antigüedad en campos tan dispares como el artístico, la iluminación y la carpintería. Esta sustancia natural alifática, está compuesta, desde el punto de vista químico, por ésteres saturados en un 75%, ácidos grasos en un 11%, hidrocarburos 13% y un conglomerado que va desde alcoholes, colorante, resinas, colorantes y pólenes, aunque solo presentan un 1%. Al encontrarse casi completamente saturadas, no padecen una oxidación ni polimerización como los aceites. Esto les permite no ser afectadas por alteraciones químicas, permitiendo encontrar y analizar ceras desde épocas tan antiguas como el Antiguo Egipto. Sus estudios han permitido comprobar que no tienen alteraciones y son casi iguales a las actuales. Una de sus características, la hidrorrepelencia, le ha permitido ser un material usado en la industria de la madera ya que su uso como protector en superficies, combinado con aceites y resinas se usó para la fabricación de barnices.⁵⁰⁸

Cuando se llevó a cabo el estudio de esta receta se comprobó que el proceso descrito, no implicaba una deconstrucción de las dos sustancias, para formar una diferente. Pues en ningún momento se dice que se lleve a cocer, solo que se derrita la cera y el aceite. Se interpreta que el diluyente, se caliente lo suficiente para que pueda, en este caso *derretir*, la cera y aplicar esta pasta aceitosa en la madera. La confección de esta materia, al igual que la noticia del barniz, tampoco proporciona la cantidad exacta para confección. En el caso de la experimentación se optó por 7 gr de cera de abeja “virgen”, que no ha sido refinada que suele tener un color amarillento y 100ml de aceite “virgen”, obtenida de la primera prensada de la pulpa de las aceitunas. Para la confección se dispuso de una pequeña olla de cerámica donde se vertió el aceite y se puso a calentar en un hornillo de carbón. Una vez se alcanzaron los 60-70 °C, que es el punto de fusión de la cera.⁵⁰⁹ Se introdujo en el recipiente y utilizando una varilla agitadora de cristal, se diluyó en el aceite, retirándola inmediatamente. La solución resultante se vertió en un frasco de cristal para su conservación. La mezcla en ese momento se encuentra bastante licuada pero sin llegar a ser un líquido fluido. Una vez se enfría adquiere la consistencia semi-sólida como la de una grasa. Se decidió realizar dos muestras, la primera aplicándola una vez retirada del fuego y otra en estado semi-

⁵⁰⁸ Mattrini, Mauro y Moles, Arcangelo, *La química en...* pp. 244-247.

⁵⁰⁹ *Ibidem*. p.246.

sólido. La receta no indica que se haga en un estado u en otro, por lo que es difícil saber bien en que forma era empleada, pues como se ha indicado solo dice que “*derrite un poco de cera y azeite y dale con ello con un paño reziamente y quedara muy bueno*”.⁵¹⁰ En los dos casos se utilizó un paño de lana de oveja merina para esparcir esta solución en la madera teñida. Tanto en la primera forma como en la segunda se puede observar que la única diferencia, que a simple vista se observa, es que la mezcla más líquida no permite extender la solución a una gran superficie. Pues se pierde mucha cantidad en el paño y al frotarlo con la madera solo se impregna la primera parte con la que se topa. Por lo que se necesita más cantidad de producto, ya que la madera lo absorbe más rápido y no permite aplicarlo bien. Sin embargo, cuando la mezcla se haya en estado semi-sólido permite extenderlo con mayor facilidad y realizar los movimientos de frotado en la superficie de la madera.

En los dos se puede comprobar como la superficie presenta en un primer momento un plano brillante, pasado unos dos días, la extensión ya no está tan lustrosa como al principio, sino que va tomando un color más blanquecino. Aunque sin llegar a predominar ya que el negro lo satura todo. Su tacto es suave y al igual que en el caso del barniz las propiedades de repelencia del agua están constatadas.

El desarrollo del presente experimento utilizando para ello la Arqueología Experimental, ha permitido llegar a diferentes consideraciones finales. En primer momento lo relevante del descubrimiento de varias recetas técnicas sobre el acabado e imitación de la madera en época medieval y moderna. En concreto en el recetario de la Biblioteca Nacional de España, contenido en el Manuscrito 9226 y fechado en la segunda mitad del siglo XVI, pero con claros indicios de tratarse de secretos técnicos antiguos.⁵¹¹ El desarrollo del proceso descrito en la receta experimentada nos ha acercado a los conocimientos técnicos y científicos de la Edad Media, más allá de la investigación documental, mediante el uso de una metodología distinta de la habitualmente empleada en los estudios medievales. Como consecuencia del uso de este sistema de trabajo, cuyo punto esencial es la reproducción de las actividades

⁵¹⁰ BN. Mss. 9226. Fol.94.

⁵¹¹ Descubierta por la doctora Teresa Criado Vega en su tesis doctoral: Criado Vega, M^a Teresa, *Tratados y recetarios de técnica industrial en la España medieval. La Corona de Castilla, siglos XV – XVI*. (Universidad de Córdoba, Servicio de Publicaciones, 2013)

industriales, hemos alcanzado varias conclusiones que podemos plantear, al menos menos en el ámbito de hipótesis.

La segunda es que los análisis de las recetas, previo a la experimentación, ha permitido el acercamiento a un sector industrial de suma importancia y muy presente en el marco urbano, la carpintería. Se ha podido comprobar el avance, en época medieval, de la literatura técnica dedicada a la química industrial, representada principalmente en la compilación de fórmulas para la curtición. Los datos contenidos en la receta reproducida del Mss. 9226 de la BN, presentan las características que se despliegan a partir del siglo XII en Europa con respecto a la aparición de manuales especializados de los diferentes saberes. El contenido de la obra donde se contiene esta receta nos habla de la transmisión de un saber, posiblemente antiguo, adquirido de forma empírica y divulgado principalmente de forma oral, que los cambios producidos durante la Baja Edad Media respecto a las nuevas demandas culturales y formativas, hizo posible fijar por escrito.⁵¹² Para realizar de forma apropiada las actividades de cada sector fue necesario dominar la lectura y la escritura, así como la aritmética, cuyo empleo permitió afinar las cantidades consiguiendo que el producto resultante fuera de mejor calidad y tuviera mayor durabilidad. Aunque desconociera cómo interactúan las fórmulas químicas, quien escribió la receta sabía interpretar que la escasez o el exceso de ingredientes alteraban de forma considerable el resultado final.

La tercera, hace referencia a aquellos aspectos oscuros y desconocidos que han podido ser interpretados, aunque sean al nivel de meras hipótesis. Procedimientos tales como los trabajos previos a la tinción de la madera, la fabricación del barniz, herramientas o cantidades de materias, se han intentado encontrar tanto en las recetas del oficio contenidas en el recetario del Padre del Mármol, como en los trabajos técnicos actuales o saberes coetáneos. Esto permite recomponer el proceso casi en un 80%, pues por mucho que se quiera faltan datos perdidos, que, aunque interpretados y razonados en estas páginas, no sabemos si son o no certeros. El experimento ha seguido una metodología rigurosa, empleada con frecuencia en investigaciones sobre la época prehistórica, pero que no es desconocida para el medievo español.

⁵¹² Córdoba, Ricardo y Caunedo, Betsabé, “Oficios urbanos y desarrollo de la ciencia y de la técnica en la Baja Edad Media: La Corona de Castilla”, *Norba. Revista de historia*, 17, 2004, pp. 41-45. Cifuentes, Ll. y Córdoba, R., *Tintorería y medicina...*, pp. 9-39.

Pero quizás lo más importante, lo que da valor a este ensayo, es comprobar que los datos contenidos en manuales técnicos medievales son veraces. El planteamiento que se formuló en el inicio de este trabajo fue responder a una de las cuestiones que se han planteado numerosos investigadores de la ciencia y la técnica, la de si los textos conservados tuvieron o no utilidad práctica en el desarrollo de los oficios artesanales, en la vida diaria. Cyril Smith planteaba, en la introducción a su estudio sobre el *Mappae Clavicula*, que estos escritos solían consistir en meras compilaciones de conocimientos científicos antiguos poco aplicados en la práctica laboral de la Edad Media, y que la *Fachliteratur* siguió siendo, a lo largo de toda la época medieval, una recopilación de recetas de escaso valor práctico. Esta afirmación puede ser válida para algunos recetarios de carácter misceláneos, que se copiaron desde el período altomedieval hasta el XVIII, pero no para todos los manuales entonces redactados. Muchos de los tratados de oficios conservados solo buscan poner por escrito el saber de un arte para que sirva de elemento didáctico, tanto al aprendiz como al maestro.⁵¹³

El trabajo realizado para la realización del experimento ha seguido al pie de la letra los datos contenidos en la receta utilizada, y suplido algunas de sus carencias acudiendo al contenido de otros manuales coetáneos y a la experimentación. Los datos obtenidos y el proceso llevado a cabo han permitido comprobar que su eficacia está más que probada y que la información contenida en sus páginas tiene un contenido práctico auténtico. Es decir, se trata de un conocimiento certero utilizado por los artesanos, en este caso recopilado por Juan Vázquez, para los estadios finales del trabajo de la madera. Se trata de la descripción de un saber productivo, que ha permitido recomponer aspectos perdidos no solo del oficio, sino que nos permite acercarnos a los métodos de enseñanza y ponernos en la piel del iniciado en estas labores.

Pero no solo nos permite conocer la veracidad del conocimiento plasmado en estos manuales, sino que usando esta metodología de trabajo podemos acercarnos al avance de la incipiente química industrial de época medieval. El maestro carpintero es, además de un industrial, un químico que conoce ya sea por lectura de manuales o por experimentación empírica, las reacciones que se producen en las materias que trabaja y que permiten componer los bienes que produce.

⁵¹³ Cifuentes, Lluís y Córdoba, Ricardo, *Tintorería y Medicina...*, pp. 9-39.

Consideramos, por tanto, que nos encontramos ante una metodología de trabajo riguroso, que puede ayudar a recuperar saberes olvidados y ofrecer datos desconocidos para el conocimiento de la industria medieval. La arqueología experimental ya demostró su valía, para la reconstrucción de procesos agrarios, en los estudios de la profesora Inmaculada Ollich, y esa posibilidad se debe abrir también a los datos recogidos por los manuales que permiten la reproducción de procesos industriales. La necesidad de estos estudios nos hace avanzar en el conocimiento histórico, y nos permite reivindicar la necesaria y demandada interdisciplinariedad de las ciencias. El trabajo conjunto de las ciencias humanas y las experimentales permite avanzar en aspectos que se nos escapan a los historiadores, que por nuestra formación desconocemos, y por tanto divisar un panorama de mayor amplitud, descubrir parámetros que de otra manera pasaríamos por alto. Y permite, en suma, entender mejor el avance científico de la época, desterrar viejos tópicos y hacer más comprensible a la sociedad ese período incomprensiblemente tachado de ignorancia y oscuridad que fue la Edad Media.

Bibliografía:

Aparici Martí, Joaquín, “Materia prima para la manufactura. Su abastecimiento en Castelló a través de las actas del Justicia (1416-1450)”, *Millars*, XXXIV, 2011, pp. 23-40.

Arce, José Damián, “El artesanado del Reino de Murcia en tiempos de la conquista (siglo XIII)” *Murgetana*, N°. 96, 1997, pp. 5-27.

Bailey, Alton E, *Aceites y grasas industriales: obra indispensable a químicos e ingenieros interesados en la producción y fabricación de aceites y grasas*. Barcelona, Reverté, 1979.

Barrio Barrio, Juan Antonio, “Las reformas de la industria textil pañera en la ciudad de Orihuela en la primera mitad del siglo XV”, en *Miscelánea Medieval Murciana*, 2007, XXXI, pp. 39-68.

Casas, Narciso., *Técnicas y secretos en dibujo - pintura y restauración*. Madrid, 2012, p. 205.

Cifuenetes i Comamala, Lluís y Córdoba de la Llave, Ricardo, *Tintorería y medicina en la Valencia del siglo XV. El manual de Joanot Valero*. Madrid, 2011.

Córdoba de la Llave, Ricardo, “Cuatro textos de literatura técnica medieval sobre el trabajo del cuero” en *Meridies: Revista de Historia Medieval*, Córdoba, 2002, pp. 171-204.

Córdoba de la Llave, Ricardo, *La industria medieval en Córdoba*, Córdoba, 1990.

Córdoba de la Llave, Ricardo, “Las técnicas preindustriales” en *Historia de la ciencia y de la técnica en la corona de Castilla* / coord. por Luis García Ballester, Vol. 2, 2002.

Córdoba de la Llave, Ricardo, “Técnicas de curtido y zurrado del cuero en Aragón y Castilla a fines de la Edad Media. Estudio comparativo” en *El món urbà a la Corona d'Aragó del 1137 als decrets de Nova planta, XVII*. Congreso de Historia de la Corona de Aragón, Actas Volumen I, Oficinas de Congresos, Universidad de Barcelona, 2003, pp. 309-322.

Córdoba, Ricardo y Caunedo, Betsabé, “Oficios urbanos y desarrollo de la ciencia y de la técnica en la Baja Edad Media: La Corona de Castilla”, *Norba. Revista de historia*, 17, 2004, pp. 41-45.

Córdoba de la llave, Ricardo, “El zumaque, planta mediterránea, curtiente y tinte de la España medieval” en *Castilla y el mundo feudal. Homenaje al profesor Julio Valdeón I*, Valladolid, 2009, pp.455-468.

Córdoba de la Llave, Ricardo., *Ciencia y técnica monetarias en la España bajomedieval*. Fundación Juanelo Turriano, 2010.

Criado Vega, M^a Teresa, *Tratados y recetarios de técnica industrial en la España medieval. La Corona de Castilla, siglos XV – XVI*. (Universidad de Córdoba, Servicio de Publicaciones, 2013).

Diago Hernando, Máximo, “La Ciudad de Soria como centro manufacturero durante el periodo bajomedieval” en *Espacio, Tiempo y Forma Serie III, H.ª Medieval*, t. 22, 2009, pp.65-89.

Edelstein S. M. y Borghetty H. C, *The Plictho of Gioaventura Rosseti*, Cambridge, Mass, Londres, 1969.

Fernández López, José Manuel y García Gómez, Enrique, “El zumaque: un arbusto abandonado.” *Medio ambiente Castilla-La Mancha*, N.º. 12, 2004, pp. 36-42.

González Arce, José Damián, *La industria de Chinchilla en el siglo XV*. Albacete, 1993, pp. 25-58 y 71-72.

González Cobo, Francisco José y Mongil Manso, Jorge, “Aprovechamiento tradicional del Zumaque (*Rhus Coriaria L.*). El caso de dos municipios de Valladolid”, en *Revista de folklore*, N.º 209, 1998, pp. 147-150.

González Rolan, Tomás y Saquero Suárez-Somonte, Pilar, “Sobre los avatares de la edición en el humanismo español: acercamiento a la actividad del granadino Juan Vázquez del Mármol como corrector general y crítico textual” *Cuadernos de filología clásica: Estudios latinos*, N.º 3, 1992, pp. 23-38.

Iradiel Murugarren, Paulino, *Evolución de la industria textil castellana en los siglos XIII-XVI: Factores de desarrollo, organización y costes de la producción manufacturera en Cuenca*. Salamanca: Universidad de Salamanca, 1974.

Izquierdo Aranda, M^a Teresa, *La fusteria a la València medieval. 1238-1520*. Universitat Jaume I. Servei de Comunicació i Publicacions, València, 2014.

Izquierdo Aranda, M^a Teresa., Tesis: *El Fuster, definició d'un ofici en la Valencia medieval*, Universitat de València, 2011.

Laca Menéndez de Luarca, Luis Ramón y García Sánchez, Expiración, “Sebestén y Zumaque, dos frutos importados de Oriente durante la Edad Media” en *Anuario de estudios medievales*, N.º 31, 2, 2001, pp. 867-882.

Libro de los Oficios del Monasterio de Nuestra Señora de Guadalupe, Volumen I, dirigido y coordinado por María Luisa Cabanes Catalá, Ed. Secretaría General Técnica del Ministerio de Cultura, Subdirección General de Publicaciones, Información y Documentación, Junta de Extremadura, Consejería de Cultura y Turismo y Monasterio de Guadalupe, Badajoz, 2007. Fuente Andrés, Félix de la., “Zapatería: Oficio de la zapatería” pp. 218-238, en *Libro de los Oficios del Monasterio de Nuestra Señora de Guadalupe*, Volumen II, dirigido y coordinado por Carmen Hidalgo Brinquis, Ed. Secretaría General Técnica del Ministerio de Cultura, Subdirección General de Publicaciones, Información y Documentación, Junta de Extremadura, Consejería de Cultura y Turismo y Monasterio de Guadalupe, Badajoz, 2007.

Mappae Clavicula. A little Key to the World of Medieval of Thecniques, (Edit. Cyril S. Smith y John G. Hawthorne), Filadelfia, 1974.

Martínez Martínez, María, “Oficios, artesanía y usos de la piel en la indumentaria: (Murcia, ss. XIII-XV)” en *Historia. Instituciones. Documentos*, Nº 29, 2002, pp. 237-274.

Martínez Martínez, María, *La industria del vestido en Murcia*, Murcia: Academia Alfonso X el Sabio, 1988.

Martínez Ruiz, Enrique, *Manual de quemas controladas: El manejo del fuego en la prevención de incendios forestales*, Ediciones Mundi-Prensa, Madrid, 2001.

Mattrini, Mauro y Moles, Arcangelo, *La química en la restauración*. Guipúzcoa, 2001.

Mendo Carmona, Concepción, “La industria del cuero en la Villa y tierra de Madrid a finales de la Edad Media” en *Espacio, Tiempo y Forma*. Serie III, H.^a Medieval, t. 3, 1990, pp. 181-211.

Merrifield, Mary P, *Medieval and Renaissance Treatises on the arts of Painting, Original Texts with English Translations*, Two volumes bound as one, Dover Publications, Inc., Mineola, Nueva York, 1967.

Mil años de trabajo del cuero: actas del II Simposium de Historia de las Técnicas, Córdoba, 6-8 de mayo de 1999, coord. por Ricardo Córdoba de la Llave, 2003.

Navarro Espinach, Germán, “El desarrollo de la Industria en Aragón en la Baja Edad Media.” En *Aragón en la Edad Media*, nº 17, 2003, pp. 179-212.

Navarro Espinach, Germán, “La industria textil de Zaragoza antes de 1500”, en *Anuario de Estudios Medievales* 38/2, julio-diciembre de 2008, pp. 673-705.

Olmedilla Herrero, Carmen, “La ciencia paleográfica hispano-latina en el siglo XVI: edición y valoración de las *Abreviaturas* de Juan Vázquez del Mármol”. *Cuadernos de filología clásica: Estudios latinos*, Nº 4, 1993, p. 191-232.

Peiró Prades, Sara, “Metodología de análisis de las tintas ferrogálicas” en *MoleQla: revista de Ciencias de la Universidad Pablo de Olavide*, Nº. 18, 2015, pp.1-3.

Peris Vicente, Juan., *Estudio analítico de materiales empleados en barnices, aglutinantes y consolidantes en obras de arte mediante métodos cromatográficos y espectrométricos*. Universitat de Valencia Servei de Publicacions, Valencia, 2008.

Pomaro, Gabriella, *I ricettari del fondo Palatino della Biblioteca Nazionale Centrale di Firenze*, Giunta Regionale Toscana/Editrice Bibliografica, Milán, 1991.

Silva Santa-Cruz, Noelia, “La taracea: una producción eboraria de lujo en la época de Juana de Castilla”, en *Juana I en Tordesillas: su mundo, su entorno*, Miguel Ángel Zalama Rodríguez (dir.), Valladolid: Ayuntamiento de Tordesillas, 2010, pp. 383-394.

Theophili qui et Rugerus. Presbiteri et monachi, De diversis artibus seu diversarum artium Schedula, Opera et studio Robert Hendrie, Johannes Murray, Londres, 1847.

Theophilus. *On divers arts*. Traductor; John G. Hawthorne & Cyril Stanley Smith. New York. Dover publications 1979, pp. 28-29.

Villanueva Zubizarreta, Olatz, *El trabajo del cuero en la Castilla medieval: las curtidurías de Zamora*. Valladolid, 2011.

Segundo apéndice

A2.1 - Supplementary Material (for paper on Chapter 5)

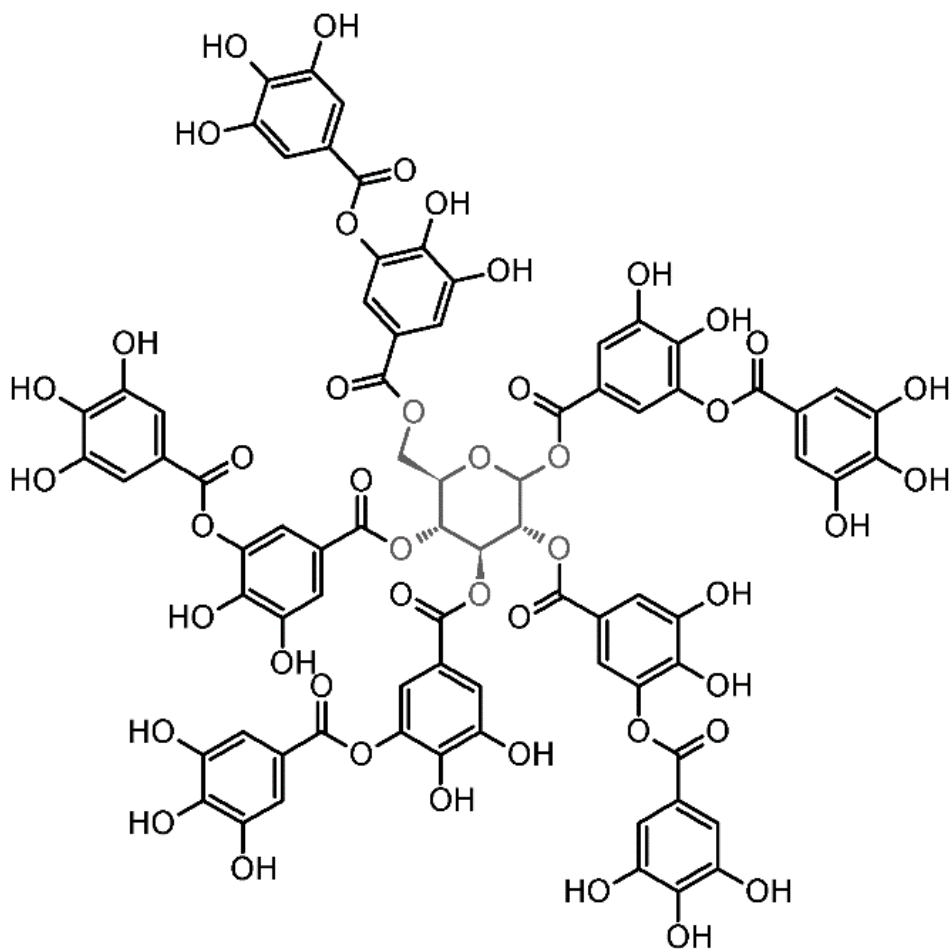


Figure S.1 Molecular structure for tannic acid as described by suppliers

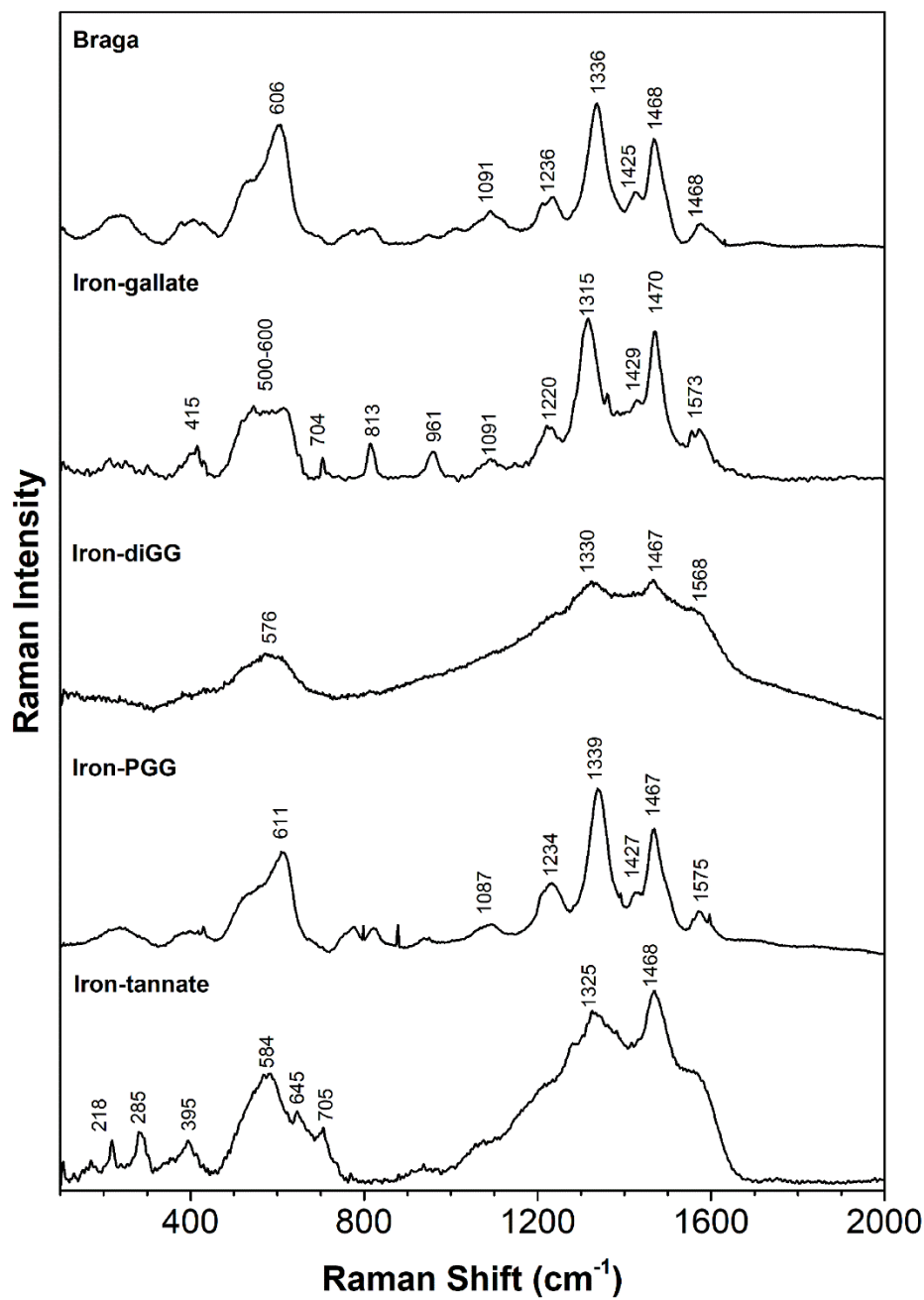


Figure S.2 Raman spectrum for the Braga ink, applied on filter paper compared with spectra for the iron gallate, di-gallate, penta-gallate and tannate precipitates, $\lambda=785\text{nm}$.

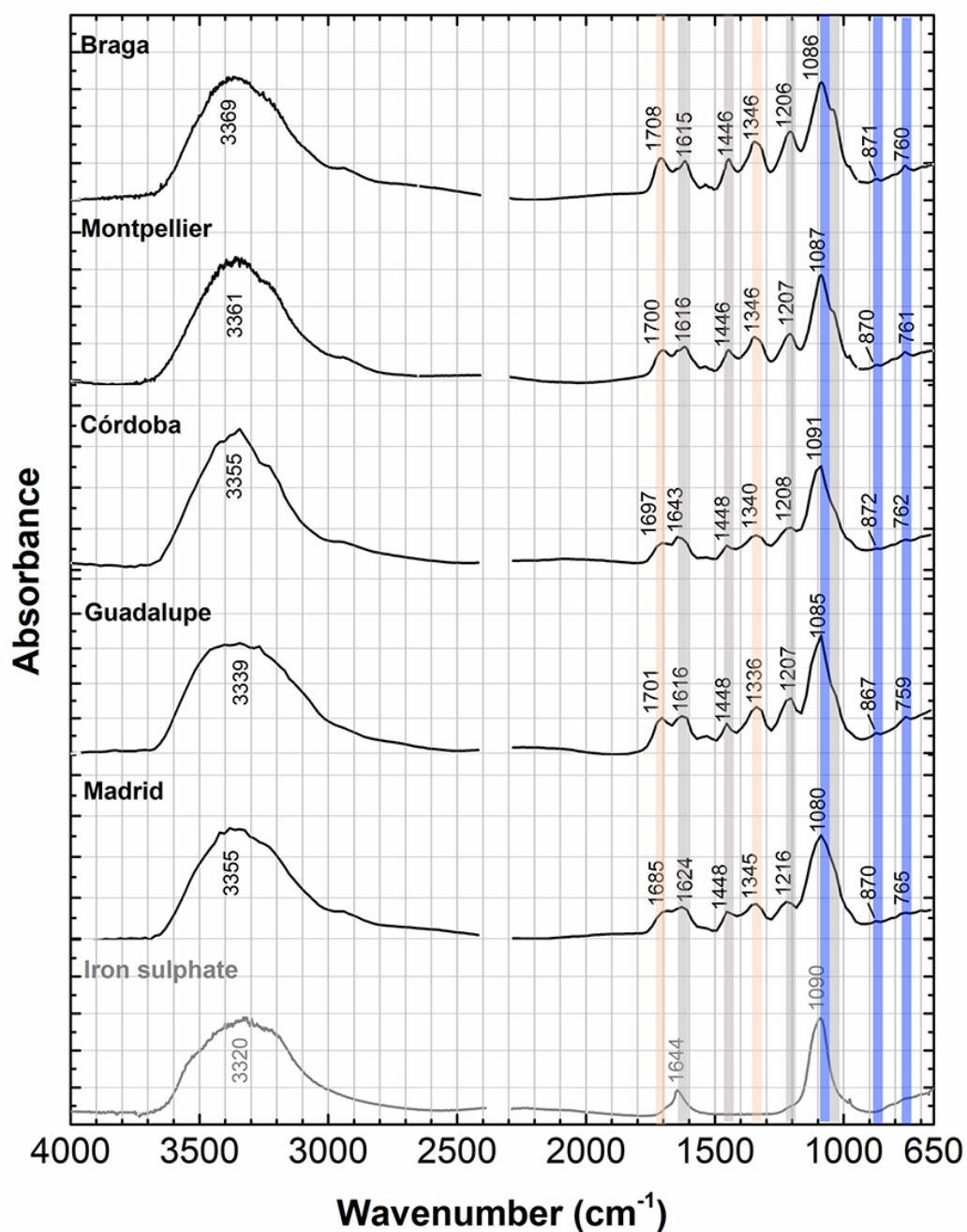


Figure S.3 Infrared spectra for the Iberian inks, and iron sulphate reference for comparison. Assignments for iron gall inks are based on Falcão and Araújo 2013 [36]: grey shading, characteristic common bands for "tannins"; orange shading, vibrations presented by hydrolysable tannins; green shading, blue shading, distinctive bands, marker bands for gallotannins

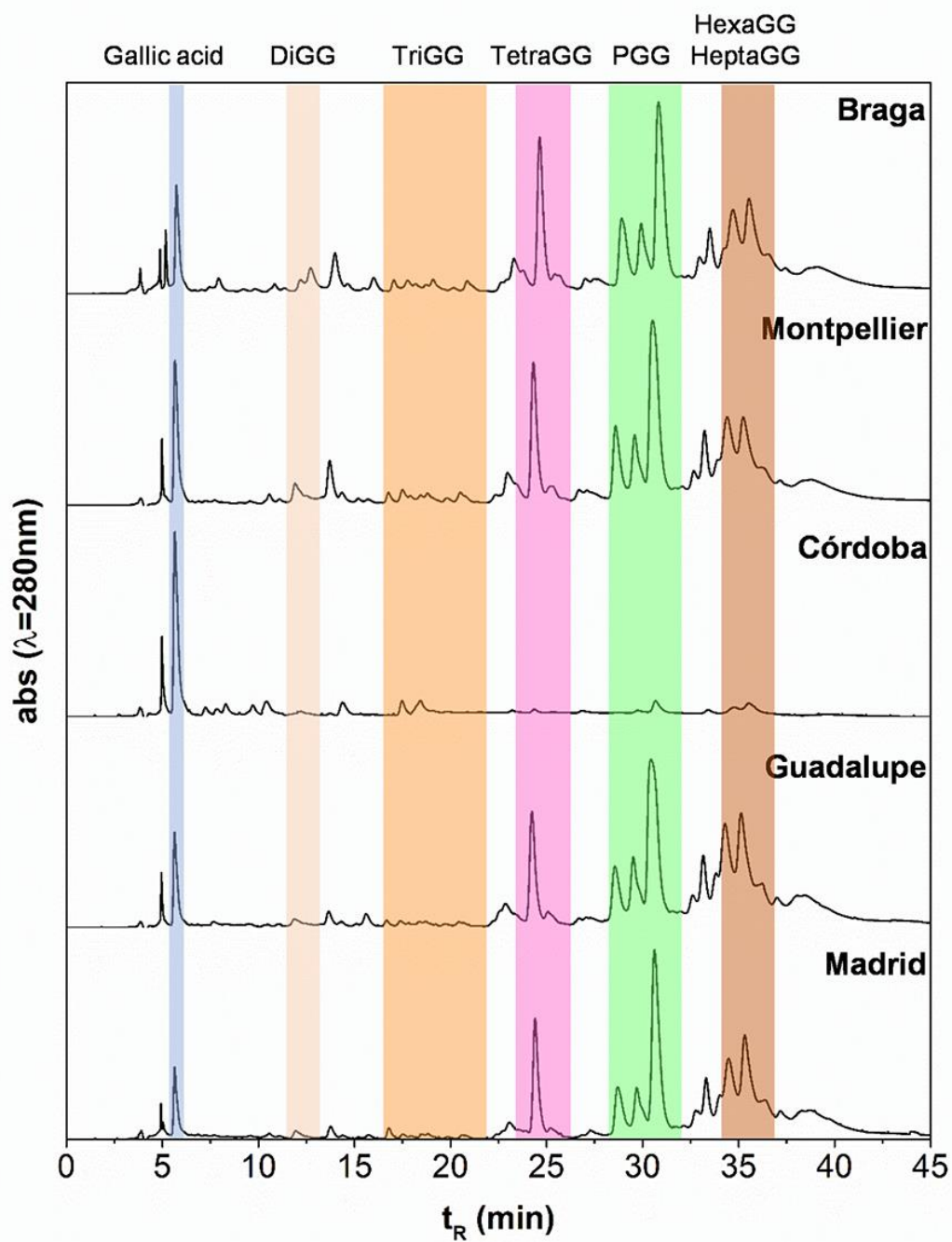


Figure S.4 HPLC–ESI–MS chromatograms of all the extracts from the Iberian recipes. Gallic acid is the high intensity peak that elutes at ca. $t_R = 5$ min.

Table S.1 a 1 Main steps and ingredients used to prepare iron-gall inks from the Iberian treatises (transcribed below).







	 Water	 Other	 Galls	 FeSO ₄	 Gum arabic	 Extraction
Braga	33mL	16.6mL vinegar	3.12g	12.5g FeSO ₄	1.56g	Boil immediately until volume is reduced to 2/3.
Montpellier	50mL	-	1.43g	0.95g FeSO ₄	0.95g	<u>3 days, RT</u> After it is heated and reduced to 1/4. Filtered
Córdoba	50mL	-	1.91g 0.95g pomegranate	1.91g FeSO ₄	0.95g	<u>8 days, RT</u> After it is slowly heated until boiling point. Filtered
Guadalupe	37.5mL	12.5mL white wine	5.6g	3.75g FeSO ₄ 1.87g CuSO ₄	1.87g	<u>6 days, RT</u> After it is heated with low temperature for 10 minutes Filtered
Madrid	-	40mL white wine	2.21g	2.21g FeSO ₄ 0.18g Al ³⁺	2.21g	<u>9 days, RT</u> Filtered

Table S.1 b 1 Transcription of the selected Iberian writing ink recipes.

Arcebispado de Braga, cx.31:

“Recepta de tinta Toma de gallhas I onça e quebranta as meudas e lança as a ferver em hua libra d’auga terçada de vinagre branco e fervam tamto que mingue as II partes e lança lhe meia onça de goma e toma de azeche IIII^o onças muudo e peneirado e lança lho dentro e mexe com huum paao e folge assy hua noite e huum dia e será muito booa” [22].

3.12g of galls were ground and added to 33mL of millipore water and 16.6mL of white vinegar and boiled, until it is reduced to two parts of the volume. After 1.56g of gum arabic were added, under stirring until it is completely dissolved, after which 12.5g of

previously sifted FeSO₄ were added to the solution. The solution was stirred with a branch from a fig tree and left to settle one night and one day.

Montpellier fol.233v:

“Para tinta. Toma una libra de acije y 1 libra y media de agallas y 1 libra de goma. Rompe las agallas y ponlas en remojo en tres cuartillos de agua durante 3 días. Después cuece y reduce casi 3 partes de agua y si hierve cuélala. Una vez colada mete dentro una onza de goma y revuelve hasta que se ponga líquida toda la goma. Después en dicha agua fría mete 1 onza del dicho acije y remueve y déjalo estar así durante un día. Después cuélala y métela en ampollas, etcetera” [24].

1.43g of galls were crushed and added to 50mL of millipore water and left to extract at room temperature for 3 days. After this time, the solution was heated and reduced to ¼ and then filtered. 0.95g of ground arabic gum were added, under stirring until dissolution, and, after cooling, 0.95g of FeSO₄ were added. It was left to settle for one day and then filtered.

Protocolos Córdoba fol.58v:

“Para faser tinta buena toma vna olla de vn asunbre e echalde tres quartillos de agua e echalde dos onças de agallas bien quebradas e contía de vna honça de cáscaras de granadas agras sy las oviere o sy non sean de granadas duses e estén en remojo contía de ocho días. E después coseldas sobre fuego de carbón muy manso quanto escomiençe a feruir e non más, e después dexaldas esfriar e desque fuere bien fría sacáredes las agallas coladas e espremidas e echaldas fuera. E tomad dos honças de buen asiche e moleldo e echaldo en vna haltanna e cobrildo en agua e esté fasta que sea desfecho e echaldo en el agua de las agallas e meçello muy bien e dexaldo asentar vn día, e después colalda con vna vedija de lana que cayga en otra olla. E en lo colado echáredes vna honça de buena goma e dende a dos días será fecha” [20].

1.918g of well crushed galls and 0.959g of pomegranate peel were added to 50mL of millipore water and left to extract for 8 days at room temperature. After this period, the solution was slowly heated until boiling point and after cooling it was filtrated. 1.91g of FeSO₄ were placed in a glass cup and covered in water and dissolved, and this solution

was later added to the extraction. The solution was left to settle for one day and then filtrated. After, gum arabic was added and left to settle for two days.

Libro de los Oficios de Guadalupe fol.201r-v:

“Para un açumbre de tinta son menester seys honças de agallas e quatro honças de201 v// azige, e dos ho[nças de goma, e dos de caparroso.] As de saber que echamos t[anta agua como tin]ta queremos sacar, salvo que anidimos [a un a]cumbre de agua un quartillo de vino [blanco] puro, bueno para el cozer, e por esta man[era] podéis acrescentar o amenguar. E a[se de] fazer en esta manera, echada el agua e vino en una olla limpia, todo junto, has de echar en una escudilla las agallas bien partidas, e en otra el azige, e en otra la goma, e del agua que está en la olla con el vino, echa sobre el azige fasta que se cubra, e en la goma eso mismo cada uno aparte, e en el agua que quedare, echa las agallas. E así lo has de tener çinco o seis días, meçiéndolo muchas vezes con un palo de higuera cada uno por sí. Después desto, echa las agallas con su agua en una olla e ponlas sobre el fuego, el qual a de ser manso, e cuézelas tanto fasta que le pueda dezir dos vezes el salmo de miserere mey, e has de ser avisado que no se salga por çima al ferner. E después tira la olla del fuego e déxala un poquito, e échala en otra olla202 r// [colándola, e luego, antes de que se en]fríe, échale [dentro la goma e méçela] bien porque desha[ga, e después] de otro poco, antes que se acabe de [enf]riar, échale el azije, mirando que no echas [la tierra,] más que se quede en el suelo de la escudilla, [e después] que todo esté bien frío, has de tener la capa[rros]a molyda e échasela dentro, e dende a [un] rato tórvalo a colar, e échalo en las vasijas en que ha de estar” [23].

5.6g of crushed galls, 3.75g of FeSO₄ and 1.87g of gum arabic were placed in three separate glass cups. 37.5mL of millipore water and white wine (12.5mL of wine) were distributed by the cups in the following manner: enough solution to cover the FeSO₄ and the gum arabic and the rest for the galls. The solutions were left to settle for 6 days, stirring every day with a dried branch from a fig tree. After this time, the galls solution was heated with low temperature for 10 minutes (60°C) and filtered. After a while, and without letting it be too cold, the FeSO₄ and gum arabic solutions were added, always under stirring. After being at room temperature, 1.87g of CuSO₄ were added and the solution was filtrated.

Ms 9226 de Madrid, fol.192r-v:

“Para haber un açumbre de tinta echa açumbre y medio de vino blanco doncel 6 onzas de agallas quebrantada[s] y dexalas estar 9 dias meneándolas mucho. [Luego] al cabo de ellos cuela este vino en otra olla y echa en el 6 onças de caparrosa y otras 6 de goma. Luego echa Açucar piedra y piedra alumbre y añir de cada [¿esta?] media onça y tenla al sol dos o tres días mene[an]dolo bien, o a fuego manso. Y cuando este echa guardala en vaso limpio en lugar fresco” [26].

2.21g of crushed galls were added to 40mL of white wine and left for 9 days, at room temperature. After this time, the solution was filtered. 2.21g of FeSO₄ and 2.21g of gum arabic were added to the solution, as well as 0.18g of brown sugar, 0.18g of indigo and 0.18g of alumen, and the solution was slightly heated at 60°C.

Table S.2 Unit conversion used for the medieval reconstructions [34-35].

	Volume		Mass	
	Azumbre ¹	Cuartillo	Pounds ²	Ounces
Lisboa	-	-	446.4 g	28.68 g
Salamanca	2 L	0.5 L	460 g	28.75 g
Córdoba	8 L	2 L	460 g	28.75 g
Cáceres	5.2 L	1.3 L	456 g	28.5 g
Madrid	8 L	2 L	460 g	28.75 g

1) 1 azumbre = 4 cuartillos;

2) 1 pound = 16 ounces.

A2.2 - Traducción del artículo del capítulo 5

Nuevos hallazgos sobre las tintas ferrogálicas a través de su producción y su caracterización siguiendo recetas medievales

Rafael Javier Díaz Hidalgo¹, Ricardo Córdoba¹, Paula Nabais^{2 3}, Valéria Silva², Maria J. Melo^{2 3}, Fernando Pina², Natércia Teixeira⁴ and Victor Freitas^{4 514}

Resumen

Las tintas ferrogálicas han sido descritas como complejos de iones de hierro con ácido gálico o tánico, considerados disponibles en extractos de agallas. Para verificar esta hipótesis de trabajo, fueron preparadas tintas medievales utilizando ingredientes y métodos utilizados en los siglos XV al XVII. Las cinco tintas históricas estudiadas fueron seleccionadas con base a la investigación en fuentes técnicas ibéricas. Los resultados son analizados por comparación con referencias de complejos de hierro con ligandos fenólicos seleccionados: ácidos gálico, elágico y tánico, así como digaloilo y pentagaloilo glucosa; sea en forma de precipitados o de tintas mediante la adición de una solución de goma arábiga. Las espectroscopias de Raman e de infrarrojo muestran que las tintas de escritura medievales producidas no pueden ser descritas apenas como complejos de hierro con ácido gálico. De facto, estas tintas de escritura presentan una impresión digital en infrarrojo de galotaninos, lo que indica la existencia de complejos

⁵¹⁴ 1 Departamento de Ciencias de la Antigüedad y de la Edad Media, Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Córdoba, Córdoba, España. 2 Departamento de Conservación y Restauración y LAQV-REQUIMTE, Facultad de Ciencias y Tecnología, Universidade NOVA de Lisboa, 2829-516 Monte da Caparica, Portugal. 3 IEM, Facultad de Ciencias Sociales y Humanidades, Universidade Nova de Lisboa, Avenida de Berna 26 - C, 1069-061 Lisboa, Portugal. 4 QUINOA - LAQV - REQUIMTE, Departamento de Química y Bioquímica, Facultad de Ciencias, Universidad del Oporto, Rua do Campo Alegre, 687, 4169-007 Oporto, Portugal. Financiamiento: Fundación Portuguesa de la Ciencia, FCT-MCTES: proyecto PTDC / QUIOUT / 29925/2017; beca posdoctoral FOOD-RL1-PHD-QUINOA-01-02, programa de doctorado CORES para PD / BD / 105895/2014; infraestructuras científicas RECI / QEQ-MED / 0330/2012, REM2013 y el Laboratorio Asociado de Química Sostenible —Procesos y Tecnologías Limpias — LAQV, que está financiado por fondos nacionales de FCT / MEC (UID / QUI / 50006/2015) y co- financiado por el FEDER en virtud del Acuerdo de asociación PT2020 (POCI- 01-0145-FEDER-007265). También recibió apoyo el premio de la Fundación Calouste Gulbenkian ‘Estímulo à Investigação 2016’ (146301). FEDER fondos a través de COMPETE, POPH / FSE, QREN. El Ministerio de Economía y Competitividad español y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional para el proyecto HAR2015-67619-P.

de Fe^{3+} -ésteres de poligaloyl-glucosa. Nuestros resultados también muestran que la solución de ácido tánico comercial es mucho más compleja que los extractos de agallas y así no puede ser utilizada para representar este tipo de extractos (obtenidos con base en fuentes históricas escritas). La cromatografía de líquidos de alta resolución empleando detector de masas, HPLC–ESI–MS, prueba que la proporción de ácido gálico, en los extractos de agallas, depende del método de extracción y de otras particularidades de la receta de la tinta. Hay que destacar, en ciertas recetas, que el ácido gálico es un compuesto minoritario, en comparación con los ésteres de poligaloyl-glucosa.

Palabras clave: tintas ferrogálicas, fuentes escritas ibéricas, ésteres de poligaloyl-glucosa, Galotaninos, reconstrucciones.

A2.1.1 INTRODUCCIÓN

La degradación de manuscritos catalizados por tintas ferrogálicas es una de las mayores amenazas de nuestro patrimonio mundial escrito. En Europa, existe una abundante literatura de recetas de tintas de escritura ferrogálicas que son descritas en los tratados medievales como una mistura de extractos de plantas, como las agallas de *Quercus infectoria*, con sales de hierro [1-3], Figura 5.1. De esta mezcla resultan complejos formados entre los polifenoles y el hierro, al que generalmente se le agrega un polisacárido como la goma arábiga [4-8]. Estas recetas de tinta de escritura reemplazaron, en parte, a las tintas negras de carbón que eran más propensas al desprendimiento [9]. Las tintas de base de hierro se volvieron obsoletas en el siglo XX [9].

A2.1.1.1 El cromóforo en las tintas ferrogálicas

A2.1.1.1.1 *El complejo de hierro-polifenol: el ión metálico*

Aunque el color negro sea fundamental para su uso como tinta de escritura, se sabe poco del origen de esta tonalidad, así como a su mutación en marrón con el tiempo. El hecho de que los iones de hierro puedan absorber en cualquier región del espectro visible, dependiendo de la coordinación de hierro, torna este estudio todavía más complejo [4, 5]. En los compuestos fenólicos, el anillo de catecol con 2 grupos hidroxilo

o galloilo con 3 grupos hidroxilo, son los sitios de enlace para los iones metálicos [4, 6, 7], Figura 7.2. La constante elevada de formación de complejos de los ligandos polifenólicos con Fe^{3+} , en comparación con Fe^{2+} , induce a rápida oxidación del primer complejo formado de Fe^{2+} -catecolato o galato, dando origen a complejos de Fe^{3+} -catecolato o galato [4, 8]. Esta oxidación de Fe^{2+} es bien conocida en el área de la salud alimentaria aunque el mecanismo químico de la unión al hierro y los procesos redox aún no se conocen completamente [8]. Recientemente, Dangles *et al.* encontraron pruebas del mecanismo descrito en el Scheme 5.1 [8]. En este mecanismo (a pH neutro), tenemos un primer paso rápido, la unión de Fe^{2+} al catecol, que conduce a su desprotonación. Las elevadas constantes de estabilidad de metal-ligando de Fe^{3+} es la fuerza principal del segundo paso, en el cual el Fe^{2+} se convierte en Fe^{3+} [4]. A su vez, el Fe^{2+} se puede reducir, dando origen a especies quinonas o semiquinonas [4]. Basado en este modelo, a partir de estas reacciones redox no se espera hidrólisis del éster y, en consecuencia, no se prevé la liberación de ácido gálico a la solución.

A2.1.1.1.2 El complejo de hierro-polifenol: los ligandos polifenólicos

La investigación en compuestos polifenólicos ha demostrado que los "taninos" en las agallas se encuentran mayoritariamente en forma de ésteres de poligaloilglucosa, representados en la Figure 5. 2 [10]; todavía, los modelos utilizados por la comunidad científica para describir los complejos de hierro asumen que los ácidos gálico o tánico están disponibles en los extractos de agallas para complexar el hierro [6, 11–15] (Figure 5.2 y primer apéndice A2.1: Figure S1). Además, hasta 2016, la comunidad de estudio del Patrimonio estaba utilizando una estructura para el complejo IGI que Ponce y sus colaboradores han probado ser incorrecta [6], Figure 5.3. Este grupo, a través de una referencia preparada con ácido gálico y sulfato de hierro (II), propuso una nueva estructura para el complejo de galato de Fe^{3+} [$\text{Fe}(\text{C}_7\text{O}_5\text{H}_3) \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $x = \sim 1.5\text{--}3.2$], en que Fe^{3+} se liga al ácido carboxílico y a tres grupos OH en el ligando (esto es, el ácido, y dos de los tres grupos OH están desprotonados) [6]. Más recientemente, Lerf y Wagner han hecho contribuciones relevantes sobre la coordinación del ion Fe^{3+} , utilizando la espectroscopia de Mössbauer [15]; estos autores demostraron que los complejos de galato de Fe^{3+} , que se encuentran unidos a través del grupo carboxilato, no pueden formarse entre pH 2 y 3, que es el pH obtenido cuando se prepara una tinta de escritura. Proponen que el centro del hierro sea mejor representado a través de

oxihidróxidos de hierro y que estas nanopartículas están "revestidas por una capa polimérica resultante de la oxidación de los fenoles" [15]. El sulfato de hierro (II) también fue detectado en los precipitados, sea utilizando tintas "balanceadas" y "no balanceadas", tal como las describe Neevel [16].

En este trabajo, se calcula la concentración de ácido gálico en extractos de agallas preparados reproduciendo las recetas medievales de fuentes escritas seleccionadas que se describen en la siguiente sección. A través de la cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) empleando un detector de diodo array (DAD no UV-VIS) y un detector de masas (MS), HPLC–DAD y HPLC–ESI–MS, respectivamente. Esta cuantificación permitirá verificar si se pueden usar ácidos gálicos o tánicos como estándares para extractos de agallas.

A2.1.1.1.3 Las tintas ferrogálica en las fuentes técnicas escritas y las referencias para el centro de color

Las recetas medievales normalmente contenían los tres ingredientes básicos descritos en la Figure 5.1: Fe^{2+} obtenido de una sal de sulfato de hierro, un extracto fenólico (taninos) y goma arábiga [2, 9]. Los aditivos, como otros iones metálicos y pigmentos metálicos, y las diferentes maneras de extracción se describen en los textos técnicos medievales, que se ilustran en la Tabla Ap. 2.1 y en el primer apéndice A2.1: Table S1 [2, 9, 17–21]. La racionalización de los diferentes procedimientos e ingredientes que se utilizarán para la fabricación de las tintas se analizará en este artículo. Siguiendo una metodología ya desarrollada en nuestra edición crítica de "The book on how to make all the colour paints for illuminating book" [22], preparamos las tintas medievales utilizando las recetas que proporcionan los ingredientes y métodos apropiados para su período histórico [23]. La elección de las tintas de escritura es el resultado de la investigación y selección de las fuentes ibéricas medievales [17-21].

En este trabajo, estas tintas medievales fueron analizadas, *in situ*, por colorimetría, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y microscopía Raman. Las reproducciones de tintas históricas seleccionadas se comparan con los estándares preparados de hierro complexados con ácidos gálico, elágico y tánico, así como con digaloilo y pentaglicoil glucosa, con y sin goma arábiga, Figure 5.1 and Tabla Ap.2.2. Además, también se incluye el modelo simple que se usa

comúnmente en la literatura para los sistemas “balanceados” ferrogálico: "La tinta se puede describir como una suspensión de un precipitado de Fe (III) y galato en una solución acuosa que contiene sulfato de hierro, ácido gálico y goma arábiga (9 g / L de ácido gálico monohidrato ; 40 g / L $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; 80 g / L goma arábiga: 1: 4,4: 8,9)." [16, 24].

A2.1.2. MÉTODO EXPERIMENTAL

Excepto por las agallas y la goma arábiga, todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico. Se usaron disolventes espectroscópicos o de grado equivalente y agua Millipore para todos los estudios cromatográficos y espectroscópicos. Las nueces de agallas ("agallas de roble de *Quercus infectoria*") y la goma arábiga en granos de *A. senegal* se compraron a Kremer. Los compuestos fenólicos utilizados para preparar las referencias fueron: ácido gálico (Aldrich), ácido tánico (Aldrich), glucosa pentagalóilo (Sigma), glucosa digaloilo (Extrasíntesis). Excepto el ácido tánico, todos los compuestos eran puros. Como se discutió en detalle en “Cuantificación del ácido gálico por HPLC – DAD y HPLC – ESI – MS”, el ácido tánico resultó ser una mezcla muy compleja de fenoles, en la que también estaba presente el ácido gálico. La granada se compró en un supermercado local y se cogió una rama de una higuera en el campus de Caparica. El vinagre de vino blanco y el vino blanco orgánico fueron adquiridos en un supermercado orgánico local.

Tabla Ap.2.1 Principales pasos e ingredientes de las recetas en los tratados ibéricos (XV-XVII); pH y concentración de ácido gálico de extractos finales.

Manuscrito	FeSO ₄ ⁵¹⁵	CuSO ₄	Agallas <i>FeSO₄</i> Goma arabica ⁵¹⁶	Extracción	1° Filtration ⁵¹⁷	Tratamiento de Agallas ⁵¹⁸	Procesado del ligante	Procesado del FeSO ₄	2° Filtration ⁵¹⁹	pH de la tinta	Ácido Gallico en la extracción/ mg/ml ⁵²⁰	La* a* b*
<i>Braga</i> cx. 31	<i>Azeche</i>	<i>n.a.</i>	1:4:0.5	Agua y vinagre blanco; ebullición y reducido a 2 partes	<i>no</i>	<i>Quebrantar</i> crushed	n.a.	<i>Peneirado</i> Sift	<i>no</i>	1.47	1.8 ± 0,6	19.52, 0.84, - 3.94
<i>Montpellier</i> fol. 233v	<i>Acije</i>	<i>n.a.</i>	1:0.6:0.6	- Agua, 3 días, RT -Calentado y reducido a ¼.	⌥	<i>Romper</i> crushed	Verter en la solución.	<i>n.a.</i>	⌥	2.38	19 ± 4	24.44, 1.06, - 5.61
<i>Córdoba</i> Legajo 13665, cx. 5, fol. 58v	<i>Asiche</i>	<i>n.a.</i>	1:1:0.5	-Agua, 8 días, RT - ca. calentado 100°C	⌥	<i>Quebrantar</i> crushed	Verter en la solución.	Cobrido en agua Dilute in water	⌥	2.00	4.3 ± 0,8	26.70; 1.00; - 5.54
<i>Guadalupe</i> fol. 201r-v	<i>Azige</i>	<i>Caparroso</i>	1:0.6:0.3	-Agua y vino blanco; 6 días, RT -calentado ca. 60°C	⌥	<i>Partidas</i> broken	Diluida	<i>No eches la tierra</i> Dom't pour the dirt	⌥	2.14	2 ± 1	19.97; 1.03; - 4.80
<i>Madrid</i> Ep. 3 fol.192r-v	<i>Caparros</i> <i>a</i>	<i>n.a.</i>	1:1:1	Vino blanco; 9 días, RT	⌥	<i>Quebrantadas</i> crushed	n.a.	n.a.	<i>no</i>	1.95	0,33 ± 0,04	27.26; 1.40; - 5.80

⁵¹⁵ Nombres ados en las recetas originales.

⁵¹⁶ La relación se representa en peso y se normalizó para la masa biliar; en el modelo descriptivo simple comúnmente descrito en la literatura: "9 g / L de monohidrato de ácido gálico; 40 g / L FeSO₄ · 7H₂O; 80 g / L de goma arábica: 1: 4,4: 8,9 "

⁵¹⁷ 1° filtración, referencia a la filtración después de la extracción;

⁵¹⁸ En cursiva el término original para el procesamiento de agallas, aglutinante y sal de hierro, seguido de su traducción al inglés

⁵¹⁹ 2° filtración, referencia de una filtración final, después de la adición de FeSO₄

⁵²⁰ Valor promedio, consulte la sección "Experimental" para obtener más detalles; La referencia propuesta en la literatura, preparada con ácido gálico, muestra una concentración de 9 mg / ml.

A2.1.2.1. Preparación de reconstrucciones históricas de tinta.

Las tintas fueron preparadas siguiendo los tratados medievales mencionados anteriormente, Tabla Ap.2.1 y primer apéndice A2.1: Table S1. Las traducciones se pueden encontrar como primer apéndice A2.1: Table S1b. La conversión de unidades se basó en “Equivalencias entre las pesas y medidas usadas antiguamente en las diversas provincias de España y las Legales del Sistema Métrico-Decimal”, 1886 and on “Memória sobre os pesos e medidas de Portugal, Espanha, Inglaterra e França”, 1838 [25, 26]. Este directorio describe las unidades utilizadas en las diferentes ciudades., apéndice A2.1: Table S2.

Tabla Ap.2.2 Preparación de las referencias para los complejos de hierro-polifenol.

	Agua / mL	Polyphenol	FeSO ₄	Goma arábica ⁵²¹	Polyphenol :FeSO ₄ ⁵²²	pH Final
Ácido Gallico	40	2.35 mmol 0.442 g	2.35 mmol 0.65 g	- 0.221 g	1:1	1.66
Ácido Elagico	40	2.35 mmol 0.710 g	4.67 mmol 1.3 g	- 0.355 g	1:2	2.21
Digalloyl glucose	1.75	0.103 mmol 0.005g	0.103 mmol 0.028g	- 0.002 g	1:1	2.86
Pentagalloyl glucose	2.24	0.132 mmol 0.0125g	0.264 mmol 0,073g	- 0.006 g	1:2	2.09
Ácido Tánico	20	1.16 mmol 1.99 g	2.35 mmol 0.65 g	- 0.65 g	1:2	1.49

A2.1.2.2. Preparación de las referencias (complejos de hierro-polifenol).

Los complejos de hierro-polifenol fueron preparados de acuerdo con Ponce *et al.* [6], utilizando las cantidades descritas en la Tabla Ap.2.2. Los polifenoles se disolvieron completamente en agua Millipore, en un baño de ultrasonido, a 40 ° C. Posteriormente, se añadió heptahidrato de sulfato de Fe (II) a la solución de fenol y fue agitada. Esta última se dividió luego en dos: (a) A la mitad, se añadió goma arábica para preparar una tinta que se agitó continuamente durante una semana como se indica en Ponce *et al.* [6], hasta que el pH bajó a cerca de 1.8, lo que indica que el ácido gálico fue desprotonado al reaccionar con el ion hierro; (b) La otra mitad se usó para obtener el precipitado, por lo que no se agregó goma arábica. Después de una semana, el

⁵²¹ La proporción de goma arábica se basó en los tratados medievales, donde la proporción de agallas: goma arábica es principalmente 1: 0.5

⁵²² La relación es en molaridad y se normalizó para la concentración de polifenoles.

precipitado se separó por centrifugación a una velocidad de 12,000 rpm, durante 15 minutos, a 4° C. El precipitado se recogió y se lavó con agua y se centrifugó para eliminar los ingredientes sin reaccionar y las impurezas. El precipitado se dejó secar a temperatura ambiente, se molió en un mortero de ágata y luego se secó al vacío.

Los precipitados se analizaron en forma de polvo. Las tintas históricas se aplicaron sobre papel de filtro, para ser analizadas por Espectroscopia Raman y colorimetría, en láminas de vidrio, para ser analizados por espectroscopia infrarroja, con la ayuda de una pipeta Pasteur (aprox. 50 μL por 1 cm^2). Las tintas históricas se reprodujeron y analizaron cinco veces cada una para evaluar su fiabilidad.

A2.1.2.3 Colorimetría

Las coordenadas $L^* a^* b^*$ se midieron utilizando un colorímetro móvil Microflash DataColor International con una lámpara de xenón, sobre un área de medición de 8 mm de diámetro. Se utilizó el sistema CIELAB definiendo el iluminante D65 y el observador 10°. El instrumento se calibró con un patrón blanco y uno negro, y las mediciones se realizaron encima del papel de filtro. Los valores descritos es la media promedio de tres mediciones, que demostraron ser suficientes para garantizar la reproducibilidad. En el sistema cartesiano Lab^* , L^* , brillo relativo, se representa en el eje-z. Las variaciones de brillo relativo varían entre el blanco ($L^* = 100$) y negro ($L^* = 0$). En el eje-y de color verde-rojo, a^* generalmente se encuentra entre - 60 (verde) y + 60 (rojo). En el eje-x amarillo-azul, b^* varía de - 60 (azul) a + 60 (amarillo). El par (a^* , b^*) representa el tono y el croma del objeto.

A2.1.2.4 Micro-espectroscopia infrarroja con transformada Fourier

Los análisis de infrarrojos se realizaron utilizando un espectrofotómetro Nicolet Nexus acoplado a un microscopio Continuum (objetivo 15x) con un detector MCT-A. Los espectros fueron recogidos en transmisión, en áreas de 50 μm^2 , con resolución de 4 u 8 cm^{-1} y 128 exploraciones, utilizando una célula de diamante de compresión Themo. La absorción de CO_2 cerca de 2400–2300 cm^{-1} se eliminó de los espectros adquiridos (4000–650 cm^{-1}). Para mejorar la certeza de los resultados, se adquirieron al menos dos espectros de diferentes puntos de muestra.

A2.1.2.5 Microscopía Raman

La microscopía Raman se llevó a cabo utilizando un espectrómetro Horiba Jobin – Yvon LabRAM 300, equipado con un láser de diodo con una longitud de onda de excitación de 785 nm y una potencia máxima del láser de 37 mW medida en la muestra. Los espectros se registraron como un escaneo extendido. El rayo láser se enfocó con una lente objetivo Olympus 50x y el tamaño del punto es de 4 μm . La potencia del láser en la superficie de la muestra estuvo entre 9,5 y 0,37 mW. No se observó evidencia de degradación de la tinta durante la adquisición de espectros. Más de tres espectros se recogieron a partir de la misma muestra. Se utilizó una referencia de silicón para calibrar el instrumento.

A2.1.2.6 HPLC–DAD y HPLC–ESI–MS

HPLC – DAD: Merck-Hitachi Elite Lachrom con DAD L-2455; HPLC – ESI – MS: Finnigan Surveyor Plus HPLC equipado con un detector PDA Plus, un auto-muestreador Plus y una bomba cuaternaria LC más acoplado a un detector de masas Finnigan LCQ Deca XP Plus equipado con una fuente de ESI y un cuadrupolo de trampa de iones. El espectrómetro de masas funcionó en el modo de iones negativos con la fuente, con una temperatura capilar de 275 ° C y voltajes capilares de 4.5 kV. Los espectros de masas se registraron entre 250 y 2000 m / z. La fase estacionaria se realizó en una columna C18 (Merck) de fase inversa de tamaño de poro de 150 x 4,6 mm i.d., 5 μm termostataada a 25 ° C. La fase móvil estaba compuesta por el disolvente A, ácido fórmico al 1% (v / v) y el disolvente B, acetonitrilo al 100% (v / v). La velocidad de flujo fue de 0,50 ml / min y el método del gradiente comenzó con un gradiente lineal que oscila entre 90% A y 65% A en 50 min, y luego alcanza el 100% B en 5 min, un gradiente isocrático final de 100% B durante 7 min y un gradiente isocrático de reequilibrio final de 90% A durante 5 min.

Las tintas históricas, reproducidas cinco veces cada una, fueron analizadas tres veces cada una. Todos los extractos de agallas y las muestras de tinta finalizadas se filtraron a través de un filtro de jeringa con un tamaño de poro de 0,45 μm antes del análisis de HPLC / DAD-ESI / MS. También se inyectaron fenoles de referencia, se disolvió en agua, y la detección se realizó a 280 nm. La cuantificación del compuesto se logró a través de una curva de calibración. Esta curva de calibración se obtuvo inyectando un ácido gálico estándar (Sigma-Aldrich) con un rango de concentración de

0.253 a 0.00253 mg / mL y una curva de calibración lineal ($r^2 = 0.9985$). Cada muestra se preparó por duplicado y se inyectó por triplicado. Las concentraciones desconocidas se determinaron a partir de la ecuación de regresión y los resultados se expresaron como media \pm desviación estándar y se presentaron como mg mL⁻¹ equivalentes de ácido gálico. Un estudio de la repetibilidad de este método desde la extracción hasta el análisis por HPLC, utilizado comúnmente en nuestro laboratorio, arrojó un coeficiente de variación de menos del 5%. Los límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) fueron 0,0000891 y 0,000267 mg mL⁻¹ respectivamente, y se determinaron como se informó en otro lugar [27, 28].

A2.1.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

A2.1.3.1 Criterios de selección de recetas medievales ibéricas de los siglos XV al XVII.

Se seleccionaron cuatro recetas de tinta española y una portuguesa, fechadas entre los siglos XV y XVII, y que se muestran en la Tabla Ap. 2.1. Estas recetas son representativas de diferentes instituciones donde el uso de la tinta para escribir era esencial, como universidades, notarias, cancillerías y el mundo monástico. La información que se encuentra en estos textos es fundamental para el avance de la historia de la técnica y el estudio de las culturas de la fabricación del manuscrito. La primera de las recetas, en términos cronológicos (1464), se describe en Chancillería de Braga cx. 31 (Cancillería del Arzobispado de Braga) y destaca por ser la más antigua encontrada en Portugal [17]. Del manuscrito en la Facultad de Medicina de Montpellier, *Montpellier H-490*, confeccionado entre 1469–1480 y estudiado por Ricardo Córdoba [18], reproducimos la receta descrita: *Para una tinta de escribir* (fol. 233v). En el Archivo Histórico Provincial de Córdoba, se encuentra una única receta de tinta de escribir, en la Sección de Protocolos Notariales de Córdoba (1474; cx. 5, fol. 58v), un texto estudiado por E. Rodríguez [19], y que está directamente relacionada con el mundo de la escritura. Por otra parte, en el “*Libro de los Oficios*” del Monasterio de Santa María de Guadalupe, Cáceres, se presentan tres recetas de tinta ferrogálica (fol. 201R-v). Estudiadas por Kroustallis [20], este manual de finales del siglo XV contiene conocimientos escrituraio relacionados con el mundo monástico. La quinta receta se recoge en el *Libro de recetas* Ms. 9226 (fol. 192r-v) compuesta por Juan Vázquez del Mármol, sacerdote y corrector de libros de la monarquía hispánica, entre los siglos XVI y XVII [21]. Este manuscrito engloba una amplia gama de temas, incluyendo

carpintería, medicina, fabricación de velas y otros. Éste también reúne una gran cantidad de recetas dedicadas a escribir tintas [21]. En adelante, los manuscritos y las respectivas recetas serán designados como *Braga*, *Montpellier*, *Córdoba*, *Guadalupe* y *Madrid*, respectivamente.

Tabla Ap.2.3 L*, a*, b* colour coordinates for inks applied on filter paper.

Inks based on	L*	a*	b*	final colour
Gallic acid	50.54	-0.04	-1.48	dark bluish
Ellagic acid	49.89	-2.34	3.18	dark yellowish-green
Digalloyl glucose	68.35	0.32	9.14	dark yellow
Pentagalloyl glucose	48.09	1.16	-4.70	dark bluish-red
Tannic acid	33.53	0.92	-5.02	dark bluish-red
<i>Braga</i> (1464)	19.52	0.84	-3.94	very dark bluish-red
<i>Montpellier</i> (1469-1480)	24.44	1.06	-5.61	very dark bluish-red
<i>Córdoba</i> (1474)	26.70	1.00	-5.54	very dark bluish-red
<i>Guadalupe</i> (15 th c.)	19.97	1.03	-4.80	very dark bluish-red
<i>Madrid</i> (16 th – 17 th c.)	27.26	1.40	-5.80	very dark bluish-red

A2.1.3.2 Preparación de tintas de ferrogálicas y compuestos de referencia.

Los ingredientes y los pasos para preparar las tintas ferrogálicas y referencias se resumen en las Tabla Ap. 2.1 y Tabla Ap. 2.2, junto con el pH de la dispersión. Las coordenadas de color se presentan en la Tabla Ap. 2.3. Todas las recetas comparten tres materias primas comunes: nueces de agallas, sulfato de hierro (en recetas históricas llamadas *azije* y / o *caparrosa*) y goma arábiga. Las agallas y el ión metálico producen tintas oscuras, percibidas como negras, mientras que el aglutinante facilita su uso como un vehículo escrito (al mantener el complejo dispersado en solución), Tabla Ap. 2.3. Para todas las recetas de tinta, se observó una disminución en el pH después de la adición de sulfato de hierro, así como en las referencias, Tabla Ap. 2.1 y Tabla Ap. 2.2. Esto era de esperar teniendo en cuenta que, en un primer paso muy rápido, Fe^{2+} se une al anillo catecol; esta unión implica una desprotonación y con ello un aumento en la concentración de H^+ [8].

En las fuentes escritas del siglo XV, el término *caparrosa* se ha utilizado tanto para el hierro como para el sulfato de cobre, indistintamente. La *caparrosa* se menciona

en dos recetas; en *Oficios* se usa junto con *azije*, y en *Madrid* en los siglos XVI al XVII, ésta es la única fuente de iones metálicos. Nuestros resultados experimentales demostraron que el sulfato de cobre solo no puede producir una tinta oscura. Por lo tanto, en el siglo XVII, la receta con *caparrosa* posiblemente indica un mineral que contiene sulfato de hierro o se mezclado con sulfato de cobre [29]. En todas las recetas, las agallas se rompen en pedazos (*partidas*) o se trituran (*quebrantadas*) y no se muelen (*moídas*). Según el "Diccionario de la lengua española de la Real Academia Española" [30], *partir* significa abrir o dividir algo en dos o más partes, lo que difiere del *quebrar*, lo que significa reducir a fragmentos más pequeños sin moler. En dos casos mencionan la purificación de la caparrosa: una colocándola en solución para separarla de la suciedad (*Guadalupe: no echar la tierra*) y en *Braga*, donde se debe tamizar el sulfato de hierro para separarlo de la suciedad (*peneirado*). Por lo general, después de la formación del color negro, la solución se filtra; solo dos recetas no mencionan un paso de filtración final, *Braga* y *Madrid*. La proporción de ingredientes en la Tabla Ap. 2.1 muestra que la receta de *Braga* utiliza la mayor cantidad de *azije*; la cantidad de goma arábica es constante en todas las recetas (aproximadamente la mitad del peso de las agallas), excepto en *Madrid*, que presenta un ratio similar de polifenol:ión metálico:goma arábica, Tabla Ap. 2.1.

En las tintas seleccionadas, los polifenoles se pueden extraer con agua, vinagre mezclado con agua, vino blanco o vino blanco mezclado con agua; los dos últimos resultaron en las tintas más oscuras, Tabla Ap. 2.1. La receta de *Madrid* indica claramente el uso de vino blanco para preparar la tinta, mientras que la receta seleccionada en *Guadalupe* solo especifica el uso de vino. Ya que más recetas del mismo manuscrito indican claramente el vino blanco, este último fue elegido tanto para las recetas de *Madrid* como para las de *Guadalupe*. Respecto a los aditivos, dos recetas mencionan su uso: Córdoba (siglo XV), donde se agrega la cáscara de granada a la extracción de agallas, y Madrid (siglos XV al XVII), con añil (índigo), azúcar refinada y alumbre. Esta última fue el más fácil de aplicar sobre el soporte, ya que la tinta es más fluida, más oscura y brillante, en comparación con las otras tintas seleccionadas que no tienen la presencia de aditivos. La investigación de fuentes tecnológicas artísticas realizada como parte del proyecto InkCor muestra que, en la mayoría de las 253 recetas analizadas (escritas o impresas entre 1000 y 1900), la relación entre el sulfato de hierro (II): nueces de agallas varía entre 1: 4 y 4: 1 en peso, con "un énfasis en las

proporciones 6: 6, 6: 4, 6: 3, 6: 2" [2]. En este proyecto, se propusieron dos modelos de tintas históricas representativas, basadas en las nueces de agallas "Alepo" con una cantidad alta y baja de cobre [2]. El primer modelo de tinta muestra la siguiente relación 1: 1: 0.5 para el peso de las agallas: vitriolo: goma arábica; en el vitriolo, el sulfato de cobre, mezclado con sulfato de hierro (II) está presente en un 0,01% en su peso [2]. Las proporciones de las recetas ibéricas están de acuerdo con estos datos, y la más cercana al modelo de tinta histórica con menor cantidad de cobre es, posiblemente, la de *Braga*.

A2.1.3.3 Caracterización multianalítica de las tintas ferrogálicas. Colorimetría.

Las coordenadas de color $L^* a^* b^*$, en la Tabla Ap. 2.3 muestran que las reconstrucciones ibéricas se perciben como tintas más oscuras en comparación con los estándares (valores L^* más bajos). Las tintas ibéricas se caracterizan por valores b^* negativos (azul) y próximas a cero, valores positivos a^* (eje rojo), que se perciben como un color azulado muy oscuro. En general, estas tintas muestran valores Lab^* similares, con Braga y Guadalupe siendo las más oscuras, con valores Lab^* de (19,52; 0,84; 3,94) y (19,97; 1,03; - 4,80), respectivamente, Tabla Ap. 2.3.

Las tintas de pentagallato de hierro y tannato de hierro muestran el mismo tono, pero no son tan oscuras como las tintas ibéricas. El galato de hierro se caracteriza por valores muy bajos de a^* y b^* y puede describirse como un color acromático gris, con $L^* = 50$. Las tintas preparadas con ácido elágico y glucosa digaloil se diferencian de todas las demás porque b^* se encuentra en el eje amarillo. Los valores más altos de L^* observados en las referencias pueden estar relacionados con una menor concentración de polifenoles, en comparación con las reconstrucciones; esto será investigado en trabajos futuros.

A2.1.3.4 Microscopia Raman

Los espectros obtenidos para las reconstrucciones de tinta y para las tintas a base de galato de hierro, tanato, di- y penta-galato están representados en las Figure 5.4 y Figure 5.5, respectivamente. Los únicos precipitados de galato de hierro y tanato también fueron analizados y sus espectros están disponibles en el apéndice A2.1: Figure S2. Debido a su fluorescencia, no fue posible obtener buenos espectros S/N para el precipitado de tanato de hierro y por esta razón las bandas no están resueltas.

La primera conclusión es que todos los espectros de las tintas producidas muestran el modelo fundamental de una tinta ferrogálica como se ha descrito por Lee *et al.* [31]. Estos autores consideraron que las cuatro principales bandas Raman utilizadas para una correcta identificación de las tintas ferrogálicas en los documentos históricos se encuentran alrededor de 1470 cm^{-1} , entre 1315 y 1350 cm^{-1} , $490\text{--}640\text{ cm}^{-1}$ (ancha) y a 400 cm^{-1} , Tabla Ap. 2.4. Un examen más detallado de la región entre 1315 y 1580 cm^{-1} muestra una envoltura bien resuelta caracterizada por dos bandas intensas (ca $1325\text{--}36$ y $1464\text{--}70\text{ cm}^{-1}$) y dos picos de intensidad media-baja en ($1422\text{--}1430\text{ cm}^{-1}$ y $1569\text{--}77\text{ cm}^{-1}$), esta última se encuentra en muchos espectros como un hombro. No tenemos predicciones teóricas para los espectros vibracionales de los complejos galoyl de hierro, y esta es la razón por la que apoyaremos una primera discusión de los datos de Raman en el estudio de Huguenin *et al.* sobre los equilibrios ácido-base del ácido gálico [32]. En esta publicación, basada en predicciones teóricas [33], se discuten las asignaciones de banda Raman para el ácido gálico (LH_4) y sus especies desprotonadas (LH_3^- , LH_2^{2-} , LH^{3-} , L^{4-}) [32]. El espectro de Raman presentado por Huguenin *et al.* se compara bien con los espectros medidos, en solución, presentados por Biles *et al.* [33]. El espectro está dominado por dos bandas principales a 1681 cm^{-1} y 1612 cm^{-1} , siendo esta última la más intensa. Basado en los valores calculados por Biles *et al.*³ para este espectro (presentado como material complementario en el documento original para el ligando neutro, completamente protonado de ácido gálico, LH_4 [33]), Huguenin *et al.* atribuye la “banda vibracional a 1681 cm^{-1} al estiramiento $\text{C}=\text{O}$ de los grupos carboxílicos” y “la banda más intensa situada a 1612 cm^{-1} a las simétricas vibraciones de estiramiento $\text{C}\text{--}\text{C}$ del compuesto aromático” [32]; este último se desplaza ligeramente durante la desprotonación de los grupos de fenol hidroxilo a $1604\text{--}7\text{ cm}^{-1}$. Como era de esperar, la banda de 1681 cm^{-1} está ausente en todas las formas desprotonadas, y está sustituida por el estiramiento de carboxilato a 1399 cm^{-1} , y por una nueva banda ancha con máximos entre 1376 y 1383 cm^{-1} , que es una banda característica para todas las especies desprotonadas; la forma totalmente desprotonada, L^{4-} , también muestra un modo distintivo vibracional de deformación de OH en 1249 cm^{-1} . Más recientemente, Garrido *et al.* realizaron predicciones DFT⁴ y describieron los espectros SERS para la primera forma mono-protonada LH_3^- ; esto muestra una huella digital diferente en comparación con lo que publicaron Huguenin *et al.* Como no usamos SERS, no discutiremos más allá este trabajo [34]. Por lo tanto, en base a las asignaciones de Huguenin, Biles y colaboradores, y la hipótesis de que para el complejo de galato esperamos una estructura

basada en LH^{3-} , esperaríamos observar el estiramiento de C–C en el anillo aromático en 1612 cm^{-1} y un cambio en la banda ancha a 1376 cm^{-1} . Este no es el caso; aunque todavía encontramos dos bandas principales en alrededor de 1470 cm^{-1} y una segunda en un intervalo variable de 1325 a 1345 cm^{-1} . Actualmente no podemos explicar estos cambios tan grandes.

Tabla Ap. 2.4 Posiciones de la banda Raman para tintas ibéricas y hierro polifenol referencias; Bandas Raman utilizadas para un positivo la identificación de las tintas de agallas de hierro está sombreada en azul, en documentos históricos, ocurrieron alrededor de 1470 cm^{-1} , entre 1315 y 1350 cm^{-1} , $490\text{--}640\text{ cm}^{-1}$ (ancho) y 400 cm^{-1} . br., amplio; m, medio; s fuerte; sh, hombro; w, débil; vw, muy débil.

Iron-gallate	Iron-tannate	Braga	Montpellier	Córdoba	Guadalupe	Madrid	Lee et al. [31]
401 w	378 w	404 w	403 m	403 m	403 m	-	400 w
525 sh	-	537 sh	528 sh	530 sh	528 sh	530 sh	
594 s	597 s	606 s	603 s	608 s	608 s	602 s	500-600 br
-	796 br	773 w	771 w	-	773 w	-	710 w
814 m	-	818 w	818 w	814 m	817 w	820 w	815 w
950 m	940 w	952 w	947 w	950 m	-	947 w	960 w
1092 w	1091 m	1091 m	1091 m	1091 m	1091 m	1091 m	1095 w
1112 sh	1115 sh	-	-	-	-	-	-
1206 sh	1211 w	-	-	-	-	1211 w	-
1230 m	1233 m	1236 m	1233 m	1233 m	1236 m	1236 m	1230 w
1327 s	1325 s	1336 s	1336 s	1331 s	1334 s	1332 s	1315 s
1430 sh	1430 w	1425 m	1422 m	1425 m	1426 m	1425 m	1425 s
1470 s	1470 s	1468 s	1464 s	1469 s	1469 s	1468 s	1470 s
1575 m	1574 m	1577 m	1572 m	1574 m	1573 m	1569 m	1575 s

Para el galato de hierro Ponce *et al.* propuso las siguientes asignaciones: vibraciones de anillo C–C a 1470 cm^{-1} y modos de estiramiento COO^- y C–O entre 1315 y 1350 cm^{-1} . Las dos bandas de intensidad media-baja de alrededor de 1430 cm^{-1} y 1579 cm^{-1} se atribuyeron a las vibraciones simétricas y asimétricas a un coordinado – COO^- , a un ion metálico en su precipitado de galato de hierro, afirmando que “*las posiciones máximas y las separaciones ($\approx 149\text{ cm}^{-1}$) también son consistentes con la funcionalidad del puente de carboxilato observada en la estructura cristalina*” [6]. Considerando que Lerf y Wagner no pudieron detectar este tipo de fijaciones (con carboxilato) en sus publicaciones recientes [15], creemos que se necesitan más

investigaciones para extraer información más completa y coherente de los espectros Raman de galato de hierro.

Piantanida *et al.* presenta asignaciones de bandas para reconstrucciones de tinta [35]. Sin embargo, en esta publicación, las asignaciones propuestas se basan en gran parte en los artículos de Biles y Garrido; es decir, en ácido gálico y no en complejos de galloyl-hierro. Teniendo en cuenta que mostraremos que el ácido gálico es un componente menor en la mayoría de nuestros extractos de agallas (eng. gall) (“Cuantificación del ácido gálico mediante HPLC–DAD y HPLC–ESI–MS”), así como las asignaciones contradictorias presentes en la literatura, preferimos no asignar modos vibracionales a las bandas observadas en este trabajo, Tabla Ap.2.4.

En este punto, creemos que es mejor usar las bandas de signatura para las tintas ferrogálicas tal como lo proponen Lee *et al.* [31], y para discutir los patrones espectrales encontrados. Cuando comparamos las tintas históricas con la referencia de galato de hierro, observamos que 2 de las 3 bandas de signatura fuertes para tintas ferrogálicas muestran los cambios: La banda a 1327 cm^{-1} para el galato de hierro se encuentra en un intervalo entre 1332 y 1336 cm^{-1} para las reconstrucciones históricas de tinta; del mismo modo, la banda ancha de la signatura a 594 cm^{-1} para el galato de hierro se desplaza a números de onda más altos, mostrando los máximos en un interval entre 601 y 608 cm^{-1} . Considerando tanto las referencias como las tintas de agalla, las bandas que posiblemente muestran una mayor variabilidad son la banda de signatura en 1325 – 1336 cm^{-1} y la banda que se encuentra entre 1577 y 1569 cm^{-1} ; el más estable es la banda de la signatura en 1468 – 1471 cm^{-1} . En general, la mejor correspondencia entre las referencias preparadas y las históricas tintas ferrogálicas se encuentra entre la huella espectral del hierro-PGG y el hierro-DiGG. Esto significa que los espectros están mejor descritos mediante estructuras moleculares que se caracterizan por un enlace éster y no por un grupo carboxilato.

A2.1.3.5 Espectroscopia microFTIR

En la Figure 5.6 se compara una reconstrucción histórica representativa, la tinta *Braga*, con los precipitados de galato de hierro, digalato, pentagalato y tanato. Los espectros infrarrojos de todas las reproducciones de tinta se presentan en el apéndice A2. 1: Figure S3. Se debe tener cuidado con el sulfato de hierro (II), ya que su presencia

fue observada por Lerf y Wagner en sus estudios de Mossbauer de los precipitados [15]. Por otro lado, no esperamos que la goma arábiga interfiera con la huella final, ya que se agregó en una solución de bajo peso al 0.5%.

Contrariamente a la discusión de Raman, la discusión sobre la signatura infrarroja será directa, porque nos basamos en la investigación publicada por Falcão y Araújo en la caracterización de “taninos” por espectroscopía infrarroja, extraídos de varias fuentes vegetales, utilizadas para teñir el cuero [36, 37]. Los espectros se adquirieron en ATR, pero esto no será un obstáculo para su uso (serán esperados pequeños cambios y una mayor intensidad de bandas en la parte inferior del número de onda de los espectros). En la nomenclatura utilizada por estos autores [36, 37] nuestros extractos de polifenol se describen como taninos hidrolizables basados en la unidad de galoyl. Para galotaninos se propone el siguiente patrón infrarrojo:⁵ (i) 4 bandas fuertes comunes compartidas con todos los otros "taninos" (1615–1606 cm^{-1} ; 1442–1446 cm^{-1} ; 1211–1196 cm^{-1} ; 1043–1030 cm^{-1}); (ii) 2 bandas características de taninos hidrolizables (1731–1704 cm^{-1} ; 1325–1317 cm^{-1}); (iii) 3 bandas distintivas para galotaninos, que se describen como bandas referencia (1088–1082 cm^{-1} ; 872–870 cm^{-1} ; 763–758 cm^{-1}). Como se evidencia claramente en la Figure 5.6 y se muestra en la Tabla Ap.2.5, nuestros precipitados ferrogálicos se caracterizan por estas 9 bandas junto con el amplio estiramiento O–H alrededor de 3340–70 cm^{-1} . Tanto los hidrolizables como los galotaninos se caracterizan por el grupo funcional éster. Aunque las posiciones tentativas de la banda presentadas en la Tabla Ap. 2.5 se asignan basado en los resultados de Falcão y Araújo y no de los cálculos de DFT, una obra coherente y el razonamiento claro de estos autores nos permiten probar que los espectros infrarrojos de nuestras tintas ferrogálicas muestran los galotaninos ligados como la principal huella molecular. Esto concuerda perfectamente con los resultados de la caracterización de extractos de agallas que discutiremos en "Cuantificación de ácido gálico por HPLC-DAD y HPLC-ESI-MS", y en el que encontramos el ácido gálico principalmente, como un compuesto menor. Esto también está de acuerdo con los datos de Raman discutidos anteriormente en este estudio.

Del análisis de los espectros infrarrojos representados en la Figure 5.6, es posible distinguir entre los cuatro complejos de referencia. Los picos bien resueltos observados en la región de la huella, aunque se caracterizan por un patrón similar en general, muestran características distintivas, que se explorarán en un trabajo futuro.

Nuevamente, de acuerdo con las conclusiones de Raman, la mejor combinación para el precipitado de tinta ferrogálica es con la glucosa de pentagaloylo de hierro; pero, en este caso, el modo de estiramiento de C=O éster se desplaza a números de onda más bajos, Tabla Ap. 2.5.

De acuerdo con Lerf y Wagner [14, 15], los datos recopilados muestran que el cromóforo principal en las tintas ferrogálicas que reproducimos no se basa en una unión de carboxilato-hierro, como se sugiere en la literatura anterior, incluido el trabajo reciente de Ponce *et al.* [6, 11, 12]. Como alternativa a la unión de hierro-carboxilato, el color puede desarrollarse a través del anillo de catecol, con 2 OH o galloyl con 3 OH grupos que proporcionan sitios de unión para iones metálicos para quelato como ya se ha propuesto en diferentes áreas científicas de investigación [38; véase también 4, 7, 8, 13].

Finalmente, comparando las características espectrales de nuestros espectros con el espectro de zumaque presentado por Falcão y Araújo [36], observando la mayor intensidad de la banda en 1088–1082 cm^{-1} , podemos concluir que tenemos una cantidad relevante de sulfato de hierro (II) en todas las muestras de tinta.

A2.1.3.6 Cuantificación de ácido gálico por HPLC–DAD y HPLC–ESI–MS

Debido a una gran variabilidad en la concentración del compuesto fenólico en el primer análisis de HPLC-DAD, cada una de las tintas históricas se reprodujo cinco veces. Esta variabilidad se explica fácilmente por la naturaleza de los compuestos fenólicos y polifenólicos que las plantas producen naturalmente como respuesta a las agresiones externas. En este caso, las agallas se producen en respuesta a la presencia de insectos. La composición fenólica de cada agalla, en cada árbol, puede depender del ambiente, el clima, la época del año, las condiciones pluviométricas, etc. Los principales compuestos encontrados por HPLC son el ácido gálico libre y los derivados del ácido gálico, tales como la glucosa galoyl, la glucosa digaloyl, la glucosa trigaloyl, la glucosa tetragaloyl, la glucosa pentagaloyl, la glucosa hexagaloyl y la glucosa heptagaloyl. La concentración de ácido gálico en los extractos de agallas se presenta en la Tabla Ap. 2.1 y en la Figure 5.7 se proporciona un cromatograma representativo de la distribución de especies en todas las recetas de tinta utilizando la tinta Braga (apendice A2.1: Figure S4). Estos se caracterizan por patrones complejos de elución de cromatografía líquida de alto rendimiento, que incluyen ácido gálico pero también

ésteres de glucosa di- hasta hepta-polygaloyl. En un futuro trabajo se presentará un análisis más detallado de la estructura molecular de los ésteres de poligaloyl. Los datos de HPLC–DAD y HPLC–ESI–MS revelan que el porcentaje de ácido gálico varía en los extractos de agallas, según el método de extracción y la receta de tinta, de aprox. 0.3 a 1.8 g/L. Este dato también muestra que a excepción de la tinta Braga, el sulfato de hierro (II) se encuentra en cantidades muy bajas en comparación con los 9 g de ácido gálico a 40 g de sulfato de hierro (II) propuesto para una tinta equilibrada en la literatura. Las tintas Córdoba y Montpellier presentan el mayor contenido de ácido gálico; las otras tres recetas Braga, Madrid y Guadalupe tienen valores igualmente bajos. Todavía no hemos encontrado una razón que pueda explicar las diferencias encontradas en la concentración de ácido gálico.

Tabla Ap. 2.5 Bandas infrarrojas para tintas ibéricas y los precipitados de galato de hierro y tanato.

Fe-gallate	Fe-tannate	Fe-PGG	Braga	Montpellier	Córdoba	Guadalupe	Madrid	Asignaciones
711 w	-	-	-	-	-	-	700 vw	n / A.
763 w	757 w	761 w	760 w	761 w	762 vw	759 w	765 vw	galotaninos marcadores
814 w	-	823 w	-	-	-	-	-	
867 w	870 vw	866 w	871 w	870 w	872 w	867 w	870 vw	galotaninos marcadores
965 w	-	1000 sh	978 sh	977 w	977 w	977 w	983 w	n / A.
-	1031 m	1041 sh	1042sh	1042 sh	1038 sh	1035 sh	1040 sh	C-O str vib
1088 s	1087 m	1086 m	1086 s	1087 s	1091 s	1085 s	1080 s	galotaninos marcadores
1213 sh	1200 s	1204 s	1206 m	1207 m	1208 sh	1207 m	1216 sh	C-O str vib
1333 m	1321 s	1344 s	1346 m	1346 m	1340 w	1336 m	1345 m	C-O sym str (éster)
1430 w	1444 m	1429 w	1446 m	1446 m	1448 w	1448 w	1448 w	st aromático vib
-	1534 w	-	1538 w	1540 w	1540 vw	1532 w	1540 sh	n / A.
1577 m	-	1578 w						
-	1612 m	1615 m	1615 m	1616 m	-	1616 m	1624 m	str aromático vib
-	-	-	-	-	1643 m	-	-	
1678 m	1701 s	1697 s	1708 m	1700 m	1697 sh	1701 m	1685 sh	C = O str (éster)
-	-	-	2943 sh	2941 sh	2950 sh	2948 sh	2945 sh	C-H str (polifenoles; goma arábica)

Los perfiles cromatográficos de extractos de agallas son muy interesantes, donde HPLC-ESI-MS muestra claramente la presencia de una fracción dominante de ésteres de poligaloilo de glucosa, Figure 5.7. Los resultados obtenidos de la solución acuosa de ácido tánico comercial nos sorprendieron, y por esa razón, el cromatograma obtenido se presenta en la Figure 5.7. Esperábamos un máximo de dos picos, correspondientes a una fracción de ácido gálico y una banda ancha para los isómeros de la decagaloilglucosis [39]. En cambio, el perfil cromatográfico es mucho más complejo que los extractos de agallas obtenidos después de las recetas de los siglos XV al XVII. Definitivamente, el ácido tánico comercial no se puede describir, como se muestra en los catálogos comerciales, como penta-m-digaloil-glucosa (*meta*-depsídica 1,2,3,4,6 pentakis-*O*-digalloyl- β -D-glucopyranose), y no es adecuado para preparar una tinta ferrogálica medieval. Según lo descrito por Quideau *et al.* [39], el ácido tánico comercial es, de hecho, "una mezcla compleja y variable de diferentes galotaninos y galoyl glucosas más simples". Esto podría haberse anticipado ya que el ácido tánico se describe en la literatura como extraído de las nueces de agalla "hirviendo las nueces molidas en una solución acuosa ácida" [40]. En el futuro, planeamos estudiar "verdaderos" complejos de hierro-decagaloilglucosis, pero anticipamos que no será un trabajo fácil ya que estas estructuras moleculares se equilibran en mezclas isoméricas *meta/para*-depsídicas en la solución [39].

A2.1.4 CONCLUSIONES

Sobre la base de una investigación multi-analítica de 5 reconstrucciones de tinta ferrogálica de 5 recetas históricas realizadas en la Península Ibérica entre los siglos XV y XVII, así como cinco diferentes precipitados/tintas (estándares) de referencia, mostramos que los complejos del galato de hierro o del tanato no representan con precisión los cromóforos presentes en las tintas ferrogálicas medievales. Los precipitados/tintas de referencia fueron hechos combinando sulfato de hierro con diferentes polifenoles (ácido tánico, gálico y elágico, así como con glucosa di- y pentagaloyl). La colorimetría, la espectroscopía microRaman, microFTIR y HPLC-DAD/ESI-MS fueron utilizados conjuntamente para caracterizar las tintas reconstruidas y de referencia.

La cuantificación del ácido gálico, tanto por HPLC-DAD como por HPLC-ESI-MS, muestra que esto es un compuesto menor en la mayoría de los extractos de agallas

preparados siguiendo las recetas ibéricas; estos extractos se caracterizan por patrones complejos de elución por cromatografía líquida de alto rendimiento, que incluyen el ácido gálico y los derivados del ácido gálico en forma de ésteres de poligaloyl de la glucosa también llamados galotaninos (se identificaron estructuras de glucosa mono- a hepta-galoyl). Esto concuerda con los resultados de las espectroscopias Raman e infrarroja. De hecho, sobre la base del estudio de los taninos vegetales utilizados para transformar las pieles de animales en cuero [36], fue posible mostrar que los espectros infrarrojos muestran la huella de un polifenol basado en éster, más precisamente un galotanino. Por otro lado, las asignaciones de banda Raman publicadas en la literatura se refieren en gran parte al ácido gálico o a los complejos de galato de hierro y, por lo tanto, no se pueden explotar completamente en este trabajo. Los espectros Raman e infrarrojo, adquiridos en este trabajo, indican que la tinta/precipitado a base de pentaglicola de hierro representan mejor las tintas medievales.

En general, las reconstrucciones históricamente de las tintas medievales y los conocimientos sobre la química de los compuestos polifenólicos utilizados para producir cuero, desde la antigüedad, han sido cruciales para aportar nuevas perspectivas a las estructuras complejas de tintas de hierro y compuestos que se formaron en su interior, lo que hará avanzar las preparaciones futuras de tintas que sirvan de modelo. Una tinta modelo que sea representativa y de calidad, es fundamental para los estudios de comportamiento de la tinta ferrogálica, o cuando sean probados nuevos tratamientos de conservación.

Es necesario realizar investigaciones adicionales que caractericen un número más amplio de recetas medievales, de diferentes procedencias geográficas, pero este trabajo y su metodología ya han tenido un impacto en nuestros conocimientos fundamentales sobre una composición molecular de tinta ferrogálica medieval y su conservación. El paradigma debe pasar de los compuestos modelo a base de ácido gálico a poligaloy a base de éster. Como alternativa a la unión de hierro-carboxilato, argumentamos que el color puede desarrollarse a través del anillo de catecol, con 2 OH o galloilo con 3 grupos OH que proporcionan sitios de unión para iones metálicos con el quelato. Este tema será abordado en las futuras investigaciones.

Tercer apéndice

A3- Transcripción Capítulo 7

Manuscrito polvosrístico de la Casa del Infantado. ¿Guadalajara, XV-XVI?

OSUNA, C.2188, D. 10.

Fol. 1r.

Receta para fazer polbora descopeta.

Toma el salitre si estuviera algo sucio y calienta el agua al fuego y échalo en el salitre y revuelvelo mucho y bazíalo en alguna basija limpia colado por un paño y si ve agora quedare algo del salitre échalo en la misma agua caliente y revuelto pasarlo por el mismo paño tanto sea echando agua en él sea disecho todo el salitre en olla y pasado por el por el paño porque toda la tierra quedara es el paño. Después esta agua ponla al fuego en una olla y cuando estuviere bien caliente sin que yrba tórnalo a colar por otro paño limpio y colado tórnalo al fuego y ansi caliente colalo otra vez por el paño asta que en estas tres beces se quedara en los paños toda la tierra e suciedad que tuviere dis que ansi este bien colado ponlo al fuego vien colado en la olla y dale fuego recio asta que fierba y déjalo ferver hasta que de la olla llena se mengüe la meytad y para saber si esta bien cocido mete dentro en la olla una cuchar y saca una gota de agua y ponla sobre una tabla al ayre y al frio y si luego se secare como gota de sebo esta ya cocido y sino dejalo ferver al fuego e mira que sea de limpiar la espuma con una cuchara ora dada o si no con otra desque ya vieres que esta vien cocido. Bacíala aquel agua en una cosa limpia o bamia cosa mucha e ponlo al aire y déjalo estar allí medio día o una noche hasta que se yele si acabo de este tiempo quedare alguna agua en la olla que no se secare toda sacale aquella agua poniendo aquella vasija mana abajo y este ansi por dos horas hasta que toda el agua este // Fol. 1v. bien corrida y quedara el salistre blanco como fiel e limpio y la agua que sacaras tornala a cozer como primero cociste la otra asta que sea todo salistre. Aquel salitre que fansí quedare sacalo de aquella basija quitándole primero lo dencima mas blanco e si en el suelo quedare algo sino no la revuelvas con lo blanco y si quisieres afinar más este salitre por hacer la polvora mas fuerte e mas fina pon el salitre en una sarten o cazo de fierro o cobre pon lo al fuego e dale mucho recio fuego asta tanto que todo se torne en agua envira que aunque parezca ponerse al principio muy duro e que se quema no mas sino dale fuego que sea fin se tornará todo agua (quede) que amsi estubiere muy claro echo todo agua espumalo e porque se limpie de la saque

toda suciedad. Cósale por encima unos polvos de piedra zufre molidos e luego beras salir salitre llamas de fuego e soplale muy rezio e saldra mas llama serlo esto asta que beas que en mano no hay nada de suciedad e que parezca agua clara, entonces ten aparejada una vasija pequeña e bacia allí aquel salitre e dejalo estar e desde a muy poco estará tornado como funa piedra muy dura entonces quedara afynado e refinado tal que es menester para escopeta.

El carbón fas de fazer ansi tomaras las varas de avellano como delgadas como el dedo pequeño y estando verdes limpialas de toda //Fol. 2r. la corteza que no quede en hellas nada sucio sino blancas e cortalas a pedazos e cada pedazo como tres dedos de largo e dejalas secar al sol si fuere invierno en un orno donde les dé solamente el calor e despues de vien secos echarlos en una olla nueva e echamlos primero unos pocos de polvos de azufre y otros pocos en media de la media olla y llena toda la olla de esos polvos e ansi llena cúbrela con un tapadera que sea muy justa por la boca y en unas trebedes ponlo al fuego y darle por debajo fuego tanto que luego veras tornar la olla negra y dándole más fuego tornar sea la meytad blanca y todo esto a de festar cubierta la olla y des que ansi la bieres la mitad blanca quitale la covertura y regale un tizon a los palos y luego se ençenderá de llama para soplale y ardera más reçio y esto a de farder asta dos credos y luego la torna tapar y se fara la llama y desde muy poquito quitale la corvertura y regale el tizon e faz como fariba y tornala a cubrir e faz esto tantas veces que aunque lleges el fuego a los palos no quiera pender llama en ellos entonces bien cubiertos dales fuego muy de recio guna rato. Después quita la olla de fuego e ansi cubierta ponla en oyo o de zeniza o de tierra toda cubierta y esfuese allí y después allaras aquellos carbonos limpios de ceniza e muy claros este es muy buen carbón e muy fuerte la piedra azufre si estuviere sucia muelela y conçal en agua e ponla al fuego a //Fol. 2v. fa hervir e desfacer sea toda e espumala mucho porque por ella a de salir toda la suciedad e despues de quitada bien la espuma colala por un paño e dejala enfriar e quedara al suelo el sofre limpio y encima el agua, quitada el agua entra el sofre y quedara muy bueno por si lo quisieres de como comprado de tienda no lo que es estuviere suco en mucho sy no lo mas entero y ponelo y mas dorado que tan bueno es.

Estos tres materiales an se de moler cada funo por si tan molidos que los as de aver por un cada çedazo aver arrina apretado y después de ansi tenidos toma siete pesos de salitre ansi afinados e dos pesos de carbón e un peso de piedra de asufre e rebuelvelo todo mucho todo junto e despues de mucho rebuelto en un almizez as de moler con estas mismas medidas puedes facer toda la cantidad que quisieres. Esta pólvora se a de moler muy mucho por que as de saber que todo el bien de ella esta en forma bien molida y para saber si esta muy bien molida saberlo as por dos cosas la funa por un poco de fuego e si la llama de fella saliere muy presta e junta arriba syn se es partir y en el suelo no quedare ningún grano negro ni blanco sino fun fumo blanco. Esta bien molida ansi mismo de otra manera toma fun casco de los del suelo del almirez e rae lo con un cuchillo e enfin en aquella raedura parecera algunos granicos blancos por muy pequeños que sean no esta molida con ansi que como dicho todo el bien esta en molerse mucho e quanto más molida mas fuerte e mas presta e mas fyna.

//Fol. 3r.

Por la de Castaneda, buena, VI carbón una y media çufre una corta / Receta para

Por la del soldado buena VI/ carbón una carga çufre una corta/ hacer polvora fina

Por invierno mas çufre/ en verano mas carbón

Para refinar el salitre para escopetas

Para cozer el salitre hasta la meitad en agua asta que mengue la meitad y despues tomar el salitre y molerlo y regarlo con meados de asno y despues de reaguado dende a un poco rato tornarlo a cozer e ansy quedara refinado y quando apartare la caldera del fuego échenle unos sarmientos de cuatro e sy mas de quisiere refinar tórnalo cozer que seco y despues de deretydo échele un punao de piedra de açufre molido para que coma la espuma y viscosidad que tuviere.

Carbón es bueno de raíz de Sabuco e sy esto no se pudiere averse a varas de avellano verde o de raíz de berza lo que esta debajo de tierra que es como palo sin tuétano.

La meytad de cada cosa el seis yas yas. VI y media/ una carbón/ una mas quarta.

Lo mejor del carbón es lo que se resquebra y haze unas entradas como redamo.

//Fol. 4r.

Sila quisieres fazer granada porque fes muy mejor e vale mas para las escopetas faz de esta manera en el almirez donde la molieres ruçíala con un poco de fagua de rio o de binagre o mejor es aguardiente de tal manera que se aga pasta e toma un sedaço e echo aposta que tengalos agujeros tan grandes como confites o un gujero de agujeros muy pequeños e nerla por allí toda y lo que quedare gineso córtalo por encima con un cuchillo muchos pedaços e tórnalo tener asta que se pase todo que después de ansi tenida çernela por otro çedazo muy apretado e pasarlo muy menudo e quedara lo granado para él como as de secar esta pólvora al sol y quedare muy buena y ésta está granada mejor que la otra porque tiene un tyro por dos de la menuda.

Cuarto apéndice

A4 – Capítulo 7

Experimentación arqueológica de una receta de pólvora de escopeta de fines del XV e inicios del XVI

A.4.1 Introducción

Durante las décadas finales del Medievo se produjo un cambio trascendental en la técnica bélica. Las modificaciones en el campo de la guerra medieval se plasmaron en el paso de una mentalidad feudal de concebir el ejército, donde la caballería, las batallas campales y el sitio de fortalezas, constituían los ejes principales, a una nueva mentalidad renacentista, donde el peso de la infantería, la aparición de los ejércitos permanentes y la generalización de las armas de fuego, cambiaron un universo que se mantenía inmutable, casi desde la desaparición del Imperio Romano. Dentro de esta evolución científica y técnica de los siglos finales de la Edad Media, en el mundo militar, la pólvora se convierte en un componente que revolucionó y modificó la forma tradicional de hacer la Guerra.⁵²³

Los estudios sobre la artillería medieval en los reinos hispánicos han tenido un desarrollo centrado, principalmente, en la tipología armamentística que se desarrolló en la época. Es decir, bombardas, truenos, cañones, y toda serie de elementos que componen el tren de artillería de la Corona. Sin embargo, la pólvora, esencial para el uso de estos artefactos, no ha merecido un capítulo tan destacado. Las investigaciones sobre este elemento pirotécnico, ha contado con una evolución desigual en importancia dentro de las obras sobre este Arma del ejército. Casi siempre aparece como tema secundario poco desarrollado o simplemente se reseña de forma muy somera. Pero existen algunas excepciones con referencia a lo anterior, pues existen varias obras donde se encuentran algo más desplegado el tema. El primero de ellos es *Apuntes históricos sobre la Artillería española en los siglos XIV-XV*, de José Arántegui, donde este autor desarrolla un análisis del origen de la pólvora, los diferentes manuscritos

⁵²³ Medina Ávila, Carlos J., “La Artillería Española en el Reinado de los Reyes Católicos. La Época de los artilleros empíricos y el despertar de un arma”, en Valdés, Aurelio (coord.), *Artillería y Fortificaciones en la Corona de Castilla durante el reinado de Isabel la Católica 1474-1504*. Madrid, 2004, pp. 113-114.

Europeos y españoles y la evolución de su uso.⁵²⁴ De igual forma en la obra del Conde de Clonard,⁵²⁵ dedica un capítulo a dicha mixtura, que sirve en parte de base a la obra de Arantégui, pues este investigador lo tomó como guía de sus trabajos. En la actualidad el libro coordinado por Aurelio Valdés, *Artillería y fortificaciones en la Corona de Castilla durante el reinado de Isabel la Católica* desarrolla en unos de sus capítulos una pequeña parte dedicada a este explosivo, aunque centrada en la pieza y en su uso como eje esencial de la investigación.⁵²⁶

Se cree que la falta de datos técnicos, sobre la elaboración de la pólvora, está relacionado con la forma de transmitir el saber, de forma oral hasta el XVI, según los investigadores. Existen algunos datos como son: un tratado de artillería, atribuido a Enrique de Villena, otro confeccionado por Tomás de Bárbara, ambos del siglo XV, pero hoy día perdidos; noticias contenidas en el archivo de Simancas, o la receta de Pólvora de la Universidad de Salamanca. Todos estos textos datan de fines del siglo XV e inicios del XVI, al igual que la receta descubierta en el Archivo Histórico Nacional Sección Nobleza, usada en el experimento. Como se puede apreciar las noticias técnicas de esta industria son escasas hasta mediados o incluso finales del Quinientos.

El presente estudio pretende reconstruir el saber técnico medieval recogido en los años finales del XV e inicios del XVI, contenidos en un manuscrito artillero denominado como “Pólvora para escopeta” de la Casa del Infantado, por ser todo él para la confección de este elemento pirotécnico para un arma concreta, la escopeta. La metodología utilizada está bajo el prisma de la Arqueología Experimental. Esta forma de investigar, que actualmente posee una larga tradición dentro de las disciplinas de Prehistoria e Historia Antigua en cuyo seno fue creada, se ha convertido en una valiosa herramienta para comprender mejor los procesos técnicos e industriales del medievo y de la modernidad. Este método de trabajo no es desconocido para el periodo medieval, como evidencian los trabajos llevados a cabo por Inmaculada Ollich i Castanyer y otros investigadores en el campo de la agricultura, a partir de los datos obtenidos de intervenciones arqueológicas. Los beneficios que pueden aportar son varios: en el caso

⁵²⁴ Arantégui y Sanz, José., *Apuntes históricos sobre la artillería española en los siglos XIV y XV*. Madrid, 1887.

⁵²⁵ Sotto, Serafín María de., *Historia orgánica de las armas de infantería y caballería españolas. Desde la creación del ejército permanente hasta el día*. Tomo I Madrid, 1851, p. 74.

⁵²⁶ Valdés Sánchez, Aurelio Coord., *Artillería y fortificaciones en la Corona de Castilla durante el reinado de Isabel la Católica: 1474-1504*. Madrid, 2004.

de la ciencia y la técnica comprobar si los escritos científicos de la época son una verdadera transmisión de conocimiento o simplemente son trabajos de profanos y datos inventados. De esta forma, podríamos acercarnos a la elaboración de los procesos industriales medievales.⁵²⁷

Utilizando parte de las pautas metodológicas, diseñadas por investigadores de la Prehistoria y de la Edad Antigua para trabajar con la Arqueología Experimental, se constituirá la base de la formulación utilizada en el ensayo.

A.4.2 La pólvora negra de escopeta

La pólvora se convirtió en un elemento que revolucionó la forma de combatir en la Baja Edad Media e inicios de la Modernidad. ¿Pero de dónde procede este asombroso invento? Como muchos de los grandes inventos de la Humanidad, el origen está en la cultura milenaria de China. A finales de la Dinastía Tang, siglo X a. C., ya se fabricaban armas de fuego accionadas con pólvora.⁵²⁸ Pero la primera mención escrita que sea cierta sobre la pólvora aparece en el año 1044, compilada en la obra Wujung zogyano. Los mongoles y árabes durante sus intercambios comerciales y sus enfrentamientos con el Imperio del Dragón, adquirieron la fórmula utilizándola desde entonces en sus campañas y posiblemente fueran ellos los que la introdujeron en Occidente. A la llegada a Occidente, se produjo un choque con las mentalidades de la época, catalogándola como un invento casi diabólico, que desestabilizaba las convenciones tradicionales. Por lo asombroso que resultó su aparición en Europa, pronto generó gran cantidad de

⁵²⁷ Ollich I Castanyer, Inmaculada, Reynolds, Peter J. y Rocafiguera I Espona, Montserrat de., "Agricultura medieval i arqueologia experimental: el projecte de l'Esquerda" a *IV Congreso de Arqueología Medieval Española*, Alicante, 1993 b, pp. 701-709. Ollich I Castanyer, Inmaculada, Reynolds, Peter J. y Rocafiguera I Espona, Montserrat de., "L' Earthwork de l'Esquerda. Un experiment en processos de formació" en *IV Congreso de Arqueología Espacial (Procesos Postdeposicionales)*. Teruel, Colegio, 1993 a, pp. 341-352. Ollich I Castanyer, Inmaculada, Reynolds, Peter J. Ocaña I Subirana, María y Rocafiguera I Espona, Montserrat de., "Experimentació arqueològica sobre sistemes de conreus medievals. Primers resultats del projecte de l'Esquerda" en *XIV Jornades d'Estudis històrics locals. La Mediterrània, àrea de convergència de sistemes alimentaris (s.V-XVIII)*. I.E.B, Palma de Mallorca, 1996, pp. 153-168. Ollich I Castanyer, Inmaculada; et alii., *Experimentació arqueològica sobre conreus medievals a l'Esquerda. 1991-1994*. Monografies d'arqueologia medieval i post-medieval, núm. 3, Barcelona, 1998. Ollich I Castanyer, Inmaculada., "Research and Teaching in Experimental Mediaeval Archaeology. L'Esquerda, a project about agriculture, tools and construction in Mediaeval Ages" en *IV European Symposium for Teachers of Medieval Archaeology* (Sevilla, november 1999), Universidad de Sevilla-Universidad de Córdoba. Valor Piechotta, Madalena and Carmona Ruíz, Antonia (ed.), Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Sevilla 2001, pp. 23-29. Ollich I Castanyer, Inmaculada, Reynolds, Peter J. y Rocafiguera I Espona, Montserrat de., "El poblat ibèric i medieval de l'Esquerda (Les Masies de Roda, Osona). De l'excavació a l'experimentació arqueològica", en *Tribuna d'Arqueologia 1999-2000*, Departament de Cultura, Generalitat de Catalunya, Barcelona, 2003, pp. 115-133.

⁵²⁸ Wei, Zhuang., *Cuatro grandes inventos en la antigüedad China*. Beijing, China, 1980, pp. 85-88.

leyendas referentes al origen e invención.⁵²⁹ La primera noticia escrita que se tiene constancia en el Viejo Continente es de 1267, y la proporciona el franciscano Roger Bacon en sus obras *Opus Majus* y *Opus Tertium*. Sus proporciones han variado muy poco y se mantuvo casi inalterable hasta las mejoras del XIX.⁵³⁰ A partir de entonces se desarrollaron algunos tratados artilleros o se copiaron otros de origen oriental, que ayudaron a transmitir la forma de fabricación y su utilización en la Guerra. Sirva de ejemplos el Manuscrito de Leyden de 1225, el *Liber ignum de Gracus*, el Manuscrito de la Biblioteca de San Petersburgo o el manuscrito alemán *Das Feuerwerkbuch* hacia el año 1400.⁵³¹

En el caso de la Península Ibérica, los investigadores no se ponen de acuerdo sobre la fecha de utilización de la pólvora y de la artillería de fuego por primera vez, lo que si queda claro es que fueron los musulmanes los que la introdujeron en el solar Hispano. Diferentes datas que van desde Zaragoza en 1118, pasando por Niebla 1257 o 1340 en la Batalla del Salado, se han barajado para ser la primera en que se utilizó dicho material pirotécnico. La mayoría ve en el sitio de Alicante y Orihuela de 1331, como la jornada inicial para su manejo en suelo castellano, a partir de entonces la evolución y uso se irá incrementando de forma lenta debido a lo costoso de su obtención.⁵³² La producción técnica conservada sobre este saber es muy escasa en las bibliotecas hispanas, además de ser muy tardía, la mayoría de los trabajos son ya del siglo XVI. Resulta ilógico, ya que la artillería de fuego fue ganando terreno dentro de las defensas de las ciudades y plazas fuertes, y más aún cuando el artillero necesitaba tener manuales para enseñar y poner por escrito sus saberes. No se debe olvidar que este industrial debe tener unos amplios conocimientos aritméticos, químicos, mineralógicos para el refinado y afinamiento de sales, la fundición de metales o la pirobalística, por lo que era necesaria una buena formación y tener, aunque solo fuera un libro de referencia. Estas consideraciones se desprenden al leer y obtener información de cualquier escrito

⁵²⁹ Contamine, Philippe., “Las compañías de aventureros. La artillería y la pólvora. Los ejércitos permanentes (comienzos del siglo XIV-finales del XV)”, en Contamine, Philippe. (Coord.) *La guerra en la Edad Media*, Barcelona, 1984, pp. 173-174.

⁵³⁰ Contamine, Philippe., “Las compañías de... pp. 176-177.

⁵³¹ Arántegui y Sanz, José., *Apuntes históricos sobre...* pp. 347-363. Cardoso, João Luís, Quintela, António de Carvalho, Mascarenhas, José Manuel, André, Maria da Conceição., *A fábrica da pólvora de Barcelona e os seus sistemas hidráulicos*. Oeiras, Portugal, 1995, p.22. Crombie, Alistair Cameron., *Historia de la Ciencia: De San Agustín a Galileo. Siglos V-XIII*, Vol.1, Madrid, 1980, 198. López Moreno, Miguel Ángel., “La alquimia del salitre en el manuscrito alemán *Das Feuerwerkbuch* (hacia el año 1400)”. *SPIN CERO. Cuadernos de Ciencia*. Nº 10, 2006, pp. 40-44.

⁵³² Medina Ávila, Carlos J., “La Artillería Española...p. 114.

artillero, como es el caso del que se conserva en el Archivo de la Casa del Infantado, o los que proporciona el *Das Feuerwerkbuch*.⁵³³ Existen algunas referencias a algunos Manuscritos del XV como el que cita Clornad del Escorial atribuido al Marqués de Villena o el de Tomás de Bárbara, ambos perdidos actualmente, pero centrados quizás en la pólvora de bombardas y cañones y no en piezas de artillería portátiles como es el caso que se utiliza para la reproducción en esta investigación.⁵³⁴

Así pues, la singularidad del hallazgo de un manuscrito artillero para armas portátiles, en el Archivo Histórico Nacional, Sección Nobleza, Casa del Infantado, denominado “Pólvora para escopeta”, (a partir de ahora AHN, Sección Nobleza, Osuna, C.2188, D.10) donde se inserta la receta, permite avanzar en el conocimiento de esta industria antes de las mejoras del XVI. Se trata de una receta única, al ser para un tipo de arma concreta que atiende a las denominadas como portátil, la escopeta. Lo que la hace singular frente a las conocidas hasta la actualidad, porque indica el nombre del arma a la que se destina y no como las otras, que tiene un supuesto uso genérico. Tipológicamente los estudios armamentísticos españoles, se han centrado principalmente en las armas de fuego pertenecientes al tren de artillería y solo a partir de las operaciones de Gonzalo Fernández de Córdoba en Italia, son consideradas con peso en los trabajos.⁵³⁵ Por ello obtener información sobre este tipo de arma, convierte a esta receta en una pieza que ayuda corroborar que la escopeta era un arma ya desarrollada desde al menos el siglo XV.⁵³⁶ El su uso se puede corroborar en el libro *Hechos de don Alonso de Monroy*, pues en las campañas que el Calvero/Maestre de Alcántara realizó en Portugal, utilizó este tipo de arma en un contingente de caballeros, denominados escopeteros, a las órdenes de don Diego en la batalla del *Mojón del Guadapero* de 1476.⁵³⁷

⁵³³ López Moreno, Miguel Ángel., “La alquimia del salitre... pp. 40-44.

⁵³⁴ Sotto, Serafín María de., *Historia orgánica de...* p. 74. Salas Catalá, José., *Historia de la Ciencia y de la Técnica*. Móstoles (Madrid), 1992. P. 23.

⁵³⁵ Valdés Sánchez, Aurelio Coord., *Artillería y fortificaciones en la Corona de Castilla durante el reinado de Isabel la Católica: 1474-1504*. Madrid, 2004. Sotto, Serafín María de., *Historia orgánica de...* Sáez Abad, Rubén., *Artillería y poliorcética en la Edad Media*, Madrid, 2007. González Alcalde, Julio., (2003) “Bombardeata, cerbatana, ribadoquín, falconete y cañón de mano. Cinco piezas multifuncionales de la artillería antigua”. *Militaria, Revista de cultura militar*, vol. 17, 2003, pp. 97-110.

⁵³⁶ Frontela Carreras, Guillermo., “La bombardas madre de todas las armas de fuego”. *Ejército de tierra español*, Año LXXIII, Nº 854, 2012, pp. 85-88. Almirante, José., *Diccionario Militar Etimológico, histórico, tecnológico*. Madrid, 1869, p. 414.

⁵³⁷ Agradezco a Carlos Jesús Rodríguez Casillas que me proporcionase este libro donde he obtenido dicha información. Rodríguez Casillas, Carlos Jesús., *D. Alonso de Monroy [s. XV] Maestre de Alcántara y señor de la guerra*. Badajoz, 2013, pp. 139-141.

Un segundo punto radica en la riquísima y descriptiva compilación de información para la obtención de la pólvora, que va desde las operaciones de refinado del salitre y azufre, con varios consejos prácticos para conocer mejor su afinado que madera es mejor para el carbón o diferentes recetas de confección. Destaca sobre manera, ya que es esencial para la experimentación, la noticia de la confección del carbón. Este sistema de obtención lo hace único y diferente a las noticias que se disponen en el ámbito hispano. Aunque esta receta se encuentra dentro de un pequeño manuscrito, el presente trabajo se centrará solo en una de las descritas, en concreto la que aporta mayor descripción para su elaboración, la denominada como “pólvora fina”.

A.4.3 La composición de la pólvora negra

Como se ha comprobado anteriormente, los conocimientos de los maestros artilleros debieron de ser amplios (aritmética, química, fundición de metales, refinado y afinamiento de sales, pirobalística...), quedando demostrado no solo en los pocos manuales conservados en Europa. Por ello se convirtieron en industriales muy valorados, como se ha comprobado en el caso de Catalina Alfonso o su propio marido.⁵³⁸ Antes de llevar a cabo la reproducción de la receta de “pólvora fina” para escopeta, es preciso conocer qué tipo de elemento es la pólvora negra. Se trata del componente pirotécnico más antiguo utilizado como explosivo y propulsor. Está compuesta esencialmente por una combinación de un agente oxidante, que aporta oxígeno, y un combustible, que actúa como reductor, al aplicar calor, se genera una reacción donde se producen unas transferencias de electrones. Durante el proceso los átomos del combustible ceden electrones a los del oxidante, formándose nuevos enlaces entre los átomos de carbono del combustible y los de oxígeno, que ha liberado el oxidante. Se genera así un producto estable y una liberación de energía que hace posible la explosión. Esta deflagración, es muy estable y se puede almacenar durante décadas sin que se altere, y solo explotaría si es comprimida en un recipiente hermético; se inflama solo cuando llega a los 300°C, ardiendo rápidamente mediante la aportación moderada de energía. Está formada por productos químicos que son fáciles de obtener y

⁵³⁸ Ríos de la Llave, Rita., “Catalina Alfonso: una “maestra de fazer pólvora” durante el reinado de Los Reyes Católicos”. *GLADIUS Estudios sobre armas antiguas, arte militar y vida cultural en oriente y occidente*. XXXV, 2015, pp. 105-116.

que no son muy tóxicos.⁵³⁹ Los tres elementos básicos para la elaboración de la pólvora negra son: El salitre, el azufre y el carbón.

El primer elemento es el nitrato potásico. Se trata de un sólido cristalino e incoloro que es soluble en glicerina, alcohol y agua que posee un gran poder oxidante, ya que aporta el oxígeno necesario para la combustión de la pólvora y ha sido usado desde la Antigüedad para multitud de utilidades en el campo industrial. La composición básica es, principalmente, de nitrato de cálcico, potásico y magnésico, varios sulfatos y cloruros de los mismos componentes.⁵⁴⁰

Tradicionalmente se ha obtenido de paredes de establos, casa, cuevas o en el fondo de lagunas endorreicas, una vez secas. El salitre era obtenido en la Península Ibérica, principalmente en la zona del Priorato de San Juan, siendo Tembleque el centro neurálgico, aunque existían otras zonas como Daroca, Lérida o Atienza. En otros lugares, como en el Reino de Navarra, se obtenía de la importación exterior como el caso de la ciudad de Cherbourg (Francia). Normalmente el mineral obtenido de la tierra o de las paredes no podía usarse tal cual, ya que contenía multitud de impurezas que alteraban la composición del mismo, por ello era necesario refinarlo. Se trataba de proceso muy laborioso y lento,⁵⁴¹ donde tras llevar ebullición para deshacer y extraer las impurezas de mayor tamaño, se pasaban por tamices para separar las partículas más finas de suciedad, de ahí se dejaba reposar para cristalizar el salitre.

La descripción de cómo hacerlo viene muy detallada en la receta de “Pólvora para escopeta”, en ella se describen todos los pasos a seguir, además de materiales y utensilios para llevar a cabo el refinado del salitre. Así pues, una vez ya ha cristalizado y se encuentra seco, ya está listo para ser usado.⁵⁴² De esta forma los maestros artilleros y los salitreros lo refinaban en sus instalaciones, un ejemplo de ello lo tenemos en las noticias del marido de la maestra artillera, Catalina Alfonso, que se denomina en 1491, como experto en este oficio.⁵⁴³ Pero a mediados del siglo XVI, la Corona castellana

⁵³⁹ Prada Pérez de Azpeitia, Fernando Ignacio de., “Fundamento científico de los artificios pirotécnicos”. *Revista Eureka sobre Enseñanza y Divulgación de las Ciencias* 10(2), 2013, pp. 273 y 276.

⁵⁴⁰ López Moreno, Miguel Ángel., “La alquimia del salitre... p. 41. <http://dle.rae.es/?id=QX3NXJ9>, Prada Pérez de Azpeitia, Fernando Ignacio de., “Fundamento científico de... p. 41.

⁵⁴¹ López Moreno, Miguel Ángel., “La alquimia del salitre...p. 41.

⁵⁴² AHN, Sección Nobleza, Osuna, C.2188, D.10, 1.r-v.

⁵⁴³ Ríos de la Llave, Rita., “Catalina Alfonso: una... p. 109.

convirtió en monopolio bajo su control el depurado del nitrato potásico desde entonces.⁵⁴⁴

El siguiente componente es el azufre, un elemento sólido de color amarillo que se encuentra en abundancia en la corteza terrestre de forma nativa y también en sulfuros. Su utilización a lo largo de la Historia ha estado vinculada a las industrias sederas, para el blanqueamiento, la farmacéutica, la espartera, la artillera y como insecticida. El uso de este mineral en este componente pirotécnico viene dado por facilitar la propagación de la combustión, debido a que su temperatura de ignición es baja 250 C°, aumentando la velocidad de la misma y ayuda a estabilizar la mezcla. Este elemento al igual que el salitre, debía ser refinado para impedir que la suciedad o tierra pueda alterarlo. En la receta también se indica como depurarlo, hirviendo la piedra en agua para extraer las impurezas mayores y pasándolo después por un tamiz para eliminar aquellas más pequeñas. En la Península Ibérica se obtenía por importación, principalmente del Reino de Nápoles, de Sicilia y de Flandes, hasta el descubrimiento de las minas de Hellín.⁵⁴⁵

El último de los ingredientes es el carbón vegetal, obtenido de la calcinación de la madera y que es utilizado en esta mixtura pirotécnica como combustible y que al quemarse deja como residuo cenizas en las armas que debían limpiarse para impedir estropear las piezas de artillería. El carbón cuenta con multitud de estudios, debido a la importancia capital que ha tenido a lo largo de la Historia, pues era el combustible más utilizado, por su alto poder calorífico y la facilidad de obtención. En la mayoría de las recetas de pólvora se indica solamente la palabra carbón, no diciendo muchas veces que tipología de especie vegetal era la utilizada. Para la fabricación se buscaban siempre maderas tiernas y ligeras, ya que el carbón obtenido de ellas era fácilmente convertido

⁵⁴⁴ Sánchez Gómez, Julio., “Abastecimiento y desabastecimiento de pólvora en España en el s. XVI”. *Studia historica. Historia moderna*, Nº 3, 1985, pp. 57-58. López Moreno, Miguel Ángel., “La alquimia del salitre... p. 41. Fernández de Larrea y Rojas, Jon Andoni., “La artillería pirobalística en el reino de Navarra (1478-1450)”. En Bazán Díaz, Iñaki (coord.) *Estudio en Homenaje al profesor César González Mínguez*. Bilbao, 2015, p. 274. Cardoso, João Luís, Quintela, António de Carvalho, Mascarenhas, José Manuel, André, Maria da Conceição., *A fábrica da pólvora de Barcarena e os seus sistemas hidráulicos*. Oeiras, Portugal, 1995, pp. 34-44.

⁵⁴⁵ <http://dle.rae.es/?id=4hCfVx4>, Medina Venegas, Pedro Manuel., “El azufre un elemento elemental”. *MoleQla: revista de Ciencias de la Universidad Pablo de Olavide*, Nº. 9, 2013, pp. 18-20. Sánchez Gómez, Julio., “Abastecimiento y desabastecimiento de pólvora en España en el s. XVI”. *Studia historica. Historia moderna*, Nº 3, 1985, p. 58. Fernández de Larrea y Rojas, Jon Andoni., “La artillería pirobalística en... p. 274, AHN, Sección Nobleza, Osuna, C.2188, D.10, 2.r-v. Cardoso, João Luís, Quintela, António de Carvalho, Mascarenhas, José Manuel, André, Maria da Conceição., *A fábrica da...* pp. 31-34.

en polvo, eran más ricas en carbono y además dejaban pocos residuos en las cañas de las armas. El ejemplo de ello está en la receta reproducida, donde se indica que sea carbón de varas de avellano u otras maderas que se encuentran compiladas en el manuscrito como el sauce, retama o berza. Esto da una idea de que el carbón utilizado no era cualquiera, sino aquél que podría aportar alguna característica específica a la mezcla. Tampoco su fabricación seguía los cauces normales de obtención como cualquier carbón, el sistema era un complejo procedimiento que ha sido reproducido en un experimento arqueológico y que será detallado a continuación.⁵⁴⁶

A.4.4 El proceso experimental: la fabricación de la pólvora

Una vez se ha analizado y transcrito la receta, paso esencial para conocer procesos que hoy en día han desaparecido o no se conocen bien, y se ha indagado en profundidad en la naturaleza de los componentes, solo queda describir y analizar el experimento realizado.

Para la confección de esta receta se obtuvieron los materiales necesarios, azufre, salitre (Nitrato potásico) y las varas de avellano para el carbón. Los dos primeros se adquirieron mediante compra en una tienda especializada, no siendo difícil encontrarlos ya que son usados frecuentemente en otros menesteres. No fue obligatorio refinar ninguno de los dos componentes, ya que su venta es en estado depurado. La obtención de tierras salitrosas en la región de Córdoba es difícil y además de ser costoso el desplazarse para conseguir este tipo de materia. De ahí que, en este experimento, se use ya procesado en limpio y listo para el uso.

⁵⁴⁶ <http://dle.rae.es/?id=7RtOeRf>, Fernández de Larrea y Rojas, Jon Andoni., “La artillería pirobalística en... p. 274. López Rider, Javier “La producción de carbón en el reino de Córdoba a fines de la Edad Media: un ejemplo de aprovechamiento del monte mediterráneo”, *Anuario de Estudios Medievales* N° 46, 2, 2016, pp. 819-858. Mellado, Francisco de Padua., *Enciclopedia Moderna. Diccionario Universal de literatura, ciencias, artes, agricultura, industria y comercio*. Tomo 34, Madrid, 1855, p. 1083.



Figura Ap.4.1. A, *Corylus avellana* silvestre. B, Corte de las varas del *Corylus avellana*

En el caso del carbón vegetal, la receta indica que sea un tipo de planta en cuestión el avellano (*Corylus avellana*), por lo que era necesario en primer lugar buscar información sobre el árbol en cuestión, así como la localización para poder adquirirlas. El avellano es un arbusto silvestre que se cría en las montañas, principalmente en las umbrías, cañadas y barrancos de casi toda la Península Ibérica. También se ha conseguido domesticar y es muy cultivado en Cataluña y Valencia ya que su fruto, la avellana es muy utilizada en la gastronomía.⁵⁴⁷ Actualmente, y a diferencia de la Edad Media, las sierras y montes son propiedad privada y aquellas que no lo son están regidas por una fuerte y necesaria legislación que protege el medio natural. Ante esta tesitura, se procedió a buscar la manera de conseguir la materia prima necesaria para la confección del carbón.⁵⁴⁸ Localizado un avellanar silvestre en la Sierra de Córdoba, se utilizó unas tijeras de poda para seccionar ramas de no más de 2 a 3 cm de diámetro, recolectando las verdes para una mejor manufacturación a la hora del descortezado. Figura Ap. A.1 A y B. Una vez obtenidas fueron llevadas al laboratorio donde se procedió a extraer la corteza que cubre la madera. Se trataba de una pequeña película relativamente fina que cubre la rama y que se eliminó de forma sencilla con un hocino, utilizando la punta para realizar un corte horizontal de punta a punta de la vara para su posterior retirada con las manos.

⁵⁴⁷ Font Quer, Pio., *Plantas medicinales. El Dioscórides renovado*. Decimotercera edición, 1961 (Edición, 2013), Barcelona, pp. 101-103.

⁵⁴⁸ Agradezco a Miguel Ángel Castellano Cañete, que me proporcionó las varas de una finca familiar, en el barrio de Trassierra de la ciudad de Córdoba.



Figura Ap. 4.2. A, Descortezado de las varas de avellano. B, Varas troceadas y descortezadas secando al sol.

Al estar verdes la corteza se desprendía de forma fácil, simplemente manipulando con los dedos en movimientos circulares y solo se usó la hoja del cuchillo para aquellos lugares más secos o correspondientes a algún nudo. Las varas presentaron una madera de aspecto blanco, como indica la receta; posteriormente se utilizó unas tijeras de podar para seccionar las ramas en fragmentos de unos 6 cm. dimensión que es la distancia del meñique al índice, según las indicaciones de la fórmula. Tras esto era necesario secar los palos para poder desarrollar el carbón. El manuscrito indica que si es verano se coloquen al sol y si es invierno sea llevados a un horno, solo para que le de calor y no el fuego para que se desequen; al ser primavera en el momento que se llevó a cabo el experimento, se optó por colocarlos al sol durante dos semanas. Se extendieron en unos trapos limpios en el suelo, cuidando que no cayese suciedad en ellos, recogiénolos todas las tardes a la caída del sol para impedir que absorbiesen humedad.⁵⁴⁹ Figura Ap.4.2 A y B.

Una vez se ha conseguido que la madera esté seca, se procedió a la fabricación del carbón. Este combustible para el consumo doméstico e industrial se realizaba al aire libre en el monte, en las denominadas como carboneras, el sistema utilizado por los carboneros para obtenerlo consistía en una acumulación ordenada de leña dispuesta de forma cónica y que era tapada con tierra que, al encender el interior, servía como la pared de un horno, carbonizándose la madera, impidiendo que arda la mayor cantidad.⁵⁵⁰ Así pues, el sistema es el mismo que se contiene en este secreto es calcinar la madera del avellano, pero el procedimiento es totalmente diferente a la luz de la

⁵⁴⁹ AHN, Sección Nobleza, Osuna, C.2188, D.10, 1v, 2.r.

⁵⁵⁰ Sobre las carboneras y la fabricación del carbón véase. López Rider, Javier "La producción de... pp.836-842.

información que presenta este recetario. Siguiendo las instrucciones los palos ya secos deben ser introducidos en un recipiente, llamado olla, identificado con las cerámicas, ya que durante el proceso emana a las paredes una sustancia blanquecina que la tiñe.

De ahí que sea un recipiente poroso, como la cerámica, que pueda realizar tal acción y no uno de metal que impide expulsar cualquier sustancia de su interior. Para la colocación de las varillas, al igual que en las carboneras, se deben colocar de forma ordenada. En su interior se debe alternar varias tongadas de madera junto a elemento que hará de combustible y permitirá la calcinación, el azufre. En el caso de este experimento, la receta presenta algunos problemas, solo indica que se echen los palos y que se introduzca unos cuantos de polvos de azufre.



Figura Ap.4.3 preparación de la olla para realizar el carbón. A, Imagen fondo de azufre. B, Primera camada de varas. C, Última camada donde se ven las camadas de azufre y de varas de avellano.

En el caso de la reproducción se decidió colocar como se muestra en el manuscrito una pequeña cama de azufre, al no disponer de las cantidades exactas, se optó por utilizar 138,6 gr pues se trata de una cantidad pequeña. Para conseguir esta proporción, se tomó un guante de algodón y se tomó un puñado de azufre con una sola mano y se extendió en el fondo de la olla, ocupando en el fondo no más de 0,5 cm. Una vez se realizó esta acción, se retiró y se pesó en una balanza de precisión. *A priori*, puede parecer poco científico, pero si se observa, en la mayoría de los recetarios medievales y de la modernidad, este sistema de “medida” era muy frecuente. Dispuesto esto, se colocó una tongada de varas de avellano de una extensión de 4 cm, echando de nuevo encima una nueva capa de azufre con la misma cantidad y colocando la siguiente de palos hasta la boca de la olla y cubriendo la boca con la correspondiente tapadera.⁵⁵¹

Figura Ap. 3. 5.

⁵⁵¹ AHN, Sección Nobleza, Osuna, C.2188, D.10, 2.r.

Anterior a esta acción se había preparado en un hogar, el fuego suficiente usando como combustible madera de olivo y yesca para permitir la ignición de la fogata. Para provocar la chispa se utilizó pedernal y un eslabón de hierro. Una vez se consiguió el calor necesario para colocar la olla en ella, se utilizó, al igual que indica la descripción del proceso, unas trébedes para poner encima del fuego e impedir que la marmita vuelque y le envuelva el calor homogéneamente.⁵⁵²

La olla llena con esta composición fue puesta en el fuego, manteniéndolo vivo durante todo el proceso mediante combustible y aplicando oxígeno con un fuelle. El experimento comenzó a las 19:10 horas y a los 15 minutos, la parte baja y más expuesta a las llamas, se torna negra, el manuscrito así lo indica, además comienza a oler a azufre quemado, dato que se contrasta con el humo que empieza a salir de las juntas que hay entre la boca de la marmita y la tapadera. La temperatura en su interior debe ser de 400°C, según se desprende en el libro *A fábrica da pólvora de Barcarena e os seus sistemas hidráulicos*. En este estadio del experimento hay que tener cuidado ya que el vapor exhalado del interior puede incendiarse. Unos 5 minutos después, comienza a segregarse un líquido de color negruzco, que recuerda al alquitrán y que se ha identificado con la denominada como “flor del azufre”.⁵⁵³ El calor y el desagradable olor, así como los vapores tóxicos que emanan del recipiente, aproximan al ambiente que se podría vivir en un campamento militar durante un asedio o batalla.⁵⁵⁴

Tras 2 horas y 28 minutos, la parte inferior de la olla comienza a tornarse blanca, es el punto de partida para poder realizar la siguiente acción. Según se muestra en la descripción de esta fórmula, una vez está blanca se debe retirar la tapadera y encender el azufre, manteniéndolo así el tiempo que duren dos credos.⁵⁵⁵ El utilizado fue el de Nicea, ya que era leído durante la Misa hasta el Concilio Vaticano, según se desprende del *Misal Completo Latino-Español*.⁵⁵⁶ El tiempo estimado en su recitado es de aproximadamente 2 minutos, que es el tiempo exacto que permaneció la olla abierta

⁵⁵² AHN, Sección Nobleza, Osuna, C.2188, D.10, 2.r.

⁵⁵³ Cardoso, João Luís, Quintela, António de Carvalho, Mascarenhas, José Manuel, André, Maria da Conceição., *A fábrica da...* p. 32.

⁵⁵⁴ Medina Venegas, Pedro Manuel., “El azufre un... p. 18.

⁵⁵⁵ El Credo es una oración cristiana en el que se hace profesión de fe, existen dos el llamado el Apostólico, desarrollado según la tradición por los apóstoles de Cristo y la evolución de este el llamado de Nicea o Niceno-Constantinopolitano, introducido en la Península Ibérica en el III concilio de Toledo de 589. Sánchez Ruiz, Valentín., *Misal completo latino-español para uso de los fieles*. Novena edición (1952), Madrid, 1940, p. XXXIX.

⁵⁵⁶ Sánchez Ruiz, Valentín., *Misal completo latino...* p. XXXIX.

y el azufre encendido, observándose una llama azulada en el interior.⁵⁵⁷ Este proceso se repitió durante cuatro veces, introduciendo el tizón y soplando en el interior para conseguir que prendiese, tapando a continuación con la tapadera y esperando 2 minutos entre encendido y encendido. En la receta no indica cuantas veces se deben realizar estas acciones de prendido, pero sí aprecia que el que lo haga tantas veces como se quiera, sin miedo a que llegue el fuego a los palos Figura Ap. 4.4. Continúa diciendo la receta que debe quedarse un rato, con un fuego fuerte; de nuevo no indica cuanto tiempo, pero se dejó unos 30 minutos manteniendo un fuego lo suficientemente alto para no perder temperatura. Se retiró del fuego a las 22:25 de la noche, en total unas 3 horas y 15 minutos aproximadamente. Después es retirada del fuego y se espera que se enfríe, para poder molturar en un mortero el carbón, y realizar la pólvora, operación en la que insiste el autor que se haga bien.⁵⁵⁸

Ya se dispone de los tres elementos para formar esta mixtura pirotécnica para escopeta. Hay multitud de recetas en el orbe europeo de época medieval, así como moderna, que a grandes rasgos han mantenido las proporciones de la mezcla, de igual forma la composición básica o primigenia era molturando en un almirez todos los ingredientes, sistema utilizado en este manuscrito.⁵⁵⁹



Figura Ap.4.4. A, Encendido de la olla. B, Detalle de la olla prendida

⁵⁵⁷ Medina Venegas, Pedro Manuel., “El azufre un elemento elemental”. *MoleQla*: revista de Ciencias de la Universidad Pablo de Olavide, Nº. 9, 2013, p. 18.

⁵⁵⁸ AHN, Sección Nobleza, Osuna, C.2188, D.10, 2.r.

⁵⁵⁹ Cardoso, João Luís, Quintela, António de Carvalho, Mascarenhas, José Manuel, André, Maria da Conceição., *A fábrica da...* p. 32. Prada Pérez de Azpeitia, Fernando Ignacio de., “Fundamento científico de p. 276, Ríos de la Llave, Rita., “Catalina Alfonso: una... p. 110, Sánchez Gómez, Julio., “Abastecimiento y desabastecimiento... p. 57, López Moreno, Miguel Ángel., “La alquimia del... p. 40.

Se comenzó molturando en un mortero de granito, y siempre por separado el salitre, el azufre y el carbón, y respectivamente fueron pasados por un cedazo para que las partículas fueran lo más finas posibles. Este trabajo debe realizarse muy bien aportando bastante fuerza a la maza, pero sin levantar polvo para no perder gran cantidad de lo que se está triturando, es una labor lenta y donde se necesita de igual forma potencia y maña. Las proporciones para la confección de la pólvora en esta fórmula son indicadas en “pesos”. A diferencia de las demás conocidas, que se indican en “partes”, el artillero utilizó una terminología propia o de una región en concreto que no ha sido posible de identificar. (AHN, Sección Nobleza, Osuna, C.2188, D.10, 2.v.) Así, la mezcla se compone de siete pesos de salitre, dos pesos de carbón y un peso de azufre, para la confección del ensayo, se optó por tomar esos pesos por gramos para poder calcular mejor las cantidades. De esta forma se procedió a pesar en una balanza de precisión las cantidades 7 gr de salitre, 2 de carbón y 1 de azufre, mezclándolos en un primer momento en el almirez.



Figura Ap.4.5 Encendido de la pólvora.

Al realizar la prueba, la pólvora tardó demasiado en prender y dejó mucho residuo, por lo que se decidió mezclarla en un matraz aforado durante unos 5 minutos, mediante movimientos circulares. De esta forma resultó una mezcla más explosiva y con una concentración de cenizas y menor restos blanquecinos. Además, la prueba de calidad que da el artillero sobre una buena pólvora molida y mezclada es que la llama resulte “presta”, es decir, rápida y junta, formando una columna de humo blanco y el residuo sea mínimo. En el caso de la pólvora elaborada cumple con lo indicado, lo que prueba que la fórmula compilada es veraz y se trata de un auténtico saber artillero. Figura Ap. 4.5.

A.4. 5 Conclusiones

El desarrollo de este saber técnico artillero ha permitido conocer la veracidad y la transmisión de los conocimientos a fines del Medievo y de inicios de la Edad Moderna, usando una metodología de investigación con una reputada notoriedad en Europa. El desarrollo del proceso descrito en la receta experimentada nos ha acercado a los conocimientos técnicos y científicos de la Edad Media, más allá de la investigación documental, mediante el uso de una metodología distinta de la habitualmente empleada en los estudios medievales. Como consecuencia del uso de este sistema de trabajo, cuyo punto esencial es la reproducción de las actividades industriales, hemos alcanzado varias conclusiones que podemos plantear, al menos en el ámbito de hipótesis.

La primera es que el análisis de la receta, previo a la experimentación, ha permitido acercarse a la producción artillera y su complejidad que poseía la elaboración de este material que revolucionó la guerra en los siglos finales del medievo. Los datos contenidos en la receta reproducida del manuscrito *Pólvora de escopeta* presentan las características que se despliegan a partir del siglo XII en Europa con respecto a la aparición de manuales especializados de los diferentes saberes. El contenido de esta fórmula y de las demás compiladas nos habla de la transmisión de un saber, posiblemente antiguo, adquirido de forma empírica y divulgado principalmente de forma oral, que los cambios producidos durante la Baja Edad Media respecto a las nuevas demandas culturales y formativas, hizo posible fijar por escrito.⁵⁶⁰ Para realizar de forma

⁵⁶⁰ Córdoba de la Llave, Ricardo y Caunedo del Potro, Betsabé., “Oficios urbanos y desarrollo de la ciencia y de la técnica en la Baja Edad Media: La Corona de Castilla”, *Norba. Revista de historia*, 17, 2004, pp. 41-45, Cifuentes i Comamala, Lluís y Córdoba de la Llave, Ricardo., *Tintorería y medicina en la Valencia del siglo XV el manual de Joanot Valero*, Madrid, 2011, pp. 9-39.

apropiada las actividades de cada sector fue necesario dominar la lectura y la escritura, así como la aritmética, cuyo empleo permitió afinar las cantidades consiguiendo que el producto resultante fuera de mejor calidad y tuviera mayor durabilidad. Aunque desconociera cómo interactúan las fórmulas químicas, quien escribió la receta sabía interpretar que la escasez, el exceso o los malos procedimientos alteraban de forma considerable el resultado final.

La segunda, hace referencia a aquellos aspectos desconocidos que han podido ser interpretados, aunque sean al nivel de meras hipótesis. Procedimientos tales como la fabricación especial del carbón, el ambiente en que se movía el artillero, la precisión de su trabajo, herramientas o cantidades de materias. Esto permite recomponer el proceso casi en un 80%, pues por mucho que se quiera faltan datos que, aunque interpretados y razonados en estas páginas, no sabemos si son o no certeros. El experimento ha seguido una metodología rigurosa, empleada con frecuencia en investigaciones sobre la época prehistórica, pero que no es desconocida para el medievo hispano.

Pero quizás lo más importante, lo que da valor a este ensayo, es comprobar que los datos contenidos en manuales técnicos medievales son veraces. El planteamiento que se formuló en el inicio de este trabajo fue responder a una de las cuestiones que se han planteado numerosos investigadores de la ciencia y la técnica, la de si los textos conservados tuvieron o no utilidad práctica en el desarrollo de los oficios artesanales, en la vida diaria. Cyril Smith planteaba, en la introducción a su estudio sobre el *Mappae Clavicula*, que estos escritos solían consistir en meras compilaciones de conocimientos científicos antiguos poco aplicados en la práctica laboral de la Edad Media, y que la *Fachliteratur* siguió siendo, a lo largo de toda la época medieval, una recopilación de recetas de escaso valor práctico. Esta afirmación puede ser válida para algunos recetarios de carácter misceláneos, que se copiaron desde el período altomedieval hasta el XVIII, pero no para todos los manuales entonces redactados. Muchos de los tratados de oficios conservados solo buscan poner por escrito el saber de un arte para que sirva de elemento didáctico, tanto para el aprendiz como para el maestro.⁵⁶¹

El trabajo realizado en este experimento ha seguido los datos contenidos en la receta utilizada, y suplido algunas de sus carencias acudiendo al contenido de otros manuales coetáneos y a la experimentación. Los datos obtenidos y el proceso llevado a

⁵⁶¹ Cifuentes i Comamala, Lluís y Córdoba de la Llave, Ricardo., *Tintorería y medicina...* pp. 9-39.

cabo han permitido comprobar que su eficacia está más que probada y que la información contenida en sus páginas tiene un contenido práctico auténtico. Es decir, se trata de un conocimiento certero utilizado por los artilleros, en este caso alguno al servicio del Duque del Infantado, para la composición de la pólvora de las escopetas de mesnadas o soldados a sus órdenes. Se trata de la descripción de un saber productivo, que posiblemente nos permite acercarnos a los métodos de enseñanza y ponernos en la de un polvorista y afinador de salitre. Sin apenas conocimientos previos sobre las labores que se deben acometer, con solo las indicadas en la receta se puede desarrollar un proceso de confección de pólvora fina con éxito.

Junto a todo esto, ha permitido conocer la evolución del arma a la que está destinada, instrumento de origen medieval que aún sigue estando en la vida cotidiana del siglo XXI, principalmente en el mundo de la caza. La búsqueda de información sobre la escopeta permite fecharla antes de lo que muchos investigadores pensaban pudiendo retrasar su aparición a la segunda mitad del XV, teniendo sus orígenes en las ballestas y espingardas.

Se puede considerar, por tanto, que esta metodología de trabajo riguroso puede ayudar a recuperar saberes olvidados y ofrecer datos desconocidos para el conocimiento de la industria medieval. La Arqueología Experimental ya demostró su valía, para la reconstrucción de procesos agrarios, en los estudios de la profesora Inmaculada Ollich, y esa posibilidad se debe abrir también a los datos recogidos por los manuales que permiten la reproducción de procesos industriales. La necesidad de estos estudios nos hace avanzar en el conocimiento histórico, y nos permite reivindicar la necesaria y demandada interdisciplinariedad de las ciencias. El trabajo conjunto de las ciencias humanas y las experimentales permite avanzar en aspectos que se nos escapan a los historiadores, que por nuestra formación desconocemos, y por tanto divisar un panorama de mayor amplitud, descubrir parámetros que de otra manera pasaríamos por alto. Y permite, en suma, entender mejor el avance científico de la época, desterrar viejos tópicos y hacer más comprensible a la sociedad ese período incomprensiblemente tachado de ignorancia y oscuridad que fue la Edad Media.

A.2.6 Bibliografía:

Almirante, José., *Diccionario Militar Etimológico, histórico, tecnológico* Madrid, 1869.

Arántegui y Sanz, José., *Apuntes históricos sobre la artillería española en los siglos XIV y XV*. Madrid, 1887.

Cardoso, João Luís, Quintela, António de Carvalho, Mascarenhas, José Manuel, André, Maria da Conceição., *A fábrica da pólvora de Barcarena e os seus sistemas hidráulicos*. Oeiras, Portugal, 1995.

Sotto, Serafín María de., *Historia orgánica de las armas de infantería y caballería españolas. Desde la creación del ejército permanente hasta el día*. Tomo I Madrid, 1851.

Contamine, Philippe., “Las compañías de aventureros. La artillería y la pólvora. Los ejércitos permanentes (comienzos del siglo XIV-finales del XV)”, en Contamine, Philippe. (Coord.) *La guerra en la Edad Media*, Barcelona, 1984, pp. 154-222.

Córdoba, Ricardo y Caunedo, Betsabé, “Oficios urbanos y desarrollo de la ciencia y de la técnica en la Baja Edad Media: La Corona de Castilla”, *Norba. Revista de historia*, 17, 2004, pp. 41-45. Cifuentes, Ll. y Córdoba, R., *Tintorería y medicina en la Valencia del siglo XV*, pp. 9-39.

Crombie, Alistair Cameron., *Historia de la Ciencia: De San Agustín a Galileo. Siglos V-XIII*, Vol.1, Madrid, 1980.

Fernández de Larrea y Rojas, Jon Andoni., “La artillería pirobalística en el reino de Navarra (1478-1450)”. En Bazán Díaz, Iñaki (coord.) *Estudio en Homenaje al profesor César González Mínguez*. Bilbao, 2015, pp.73-81.

Font Quer, Pío., *Plantas medicinales. El Dioscórides renovado*. Barcelona. Decimotercera edición, (2013), 1961, Barcelona.

Frontela Carreras, Guillermo., “La bombardera madre de todas las armas de fuego”. *Ejército de tierra español*, Año LXXIII, N° 854, 2012, pp. 82-93

González Alcalde, Julio., “Bombardeta, cerbatana, ribadoquín, falconete y cañón de mano. Cinco piezas multifuncionales de la artillería antigua”. *Militaria, Revista de cultura militar*, vol. 17, 2003, pp. 97-110.

Kramer, Gerhard. W., Leibnitz, Klaus., *The Firework Book: gunpowder in Medieval Germany*. London, 2001.

López Moreno, Miguel Ángel., “La alquimia del salitre en el manuscrito alemán *Das Feuerwerkbuch* (hacia el año 1400)”. *SPIN CERO. Cuadernos de Ciencia*. Nº 10, 2006, pp. 40-44.

López Rider, Javier., “La producción de carbón en el reino de Córdoba a fines de la Edad Media: un ejemplo de aprovechamiento del monte mediterráneo”, *Anuario de Estudios Medievales*, n.º 46, 2, 2016, pp. 819-858.

Medina Ávila, Carlos, J., “La artillería española en el reinado de los Reyes Católicos. Época de los artilleros empíricos y el despertar de un Arma”, en Valdés Sánchez, Aurelio., *Artillería y fortificaciones en la Corona de Castilla durante el reinado de Isabel la Católica: 1474-1504*. Madrid, 2004, pp.113-155.

Medina Venegas, Pedro Manuel., “El azufre un elemento elemental”. *MoleQla: revista de Ciencias de la Universidad Pablo de Olavide*, Nº. 9, 2013, pp. 18-20.

Mellado, Francisco de Padua., *Enciclopedia Moderna. Diccionario Universal de literatura, ciencias, artes, agricultura, industria y comercio*. Tomo 34, Madrid, 1855.

Ollich i Castanyer, Inmaculada, Reynolds, Peter J. y Rocafiguera i Espona, Montserrat de., “L' Earthwork de l'Esquerda. Un experiment en processos de formació”, *IV Congreso de Arqueología Espacial (Procesos Postdeposicionales)*, Teruel, 1993, pp. 341-352.

Ollich i Castanyer, Inmaculada, Reynolds, Peter J. y Rocafiguera i Espona, Montserrat de., “Agricultura medieval i arqueologia experimental: el projecte de l'Esquerda”, *IV Congrés d'Arqueologia Medieval Espanyola*, Diputació Provincial de Alacant, Alacant, 1993, pp. 701-709.

Ollich i Castanyer, Inmaculada, Reynolds, Peter J, Ocaña i Subirana, Maria y Rocafiguera i Espona, Montserrat de., “Experimentació arqueològica sobre sistemes de conreus medievals. Primers resultats del projecte de l'Esquerda”, en M. Barceló (ed.), *XIV Jornades d'Estudis històrics locals. La Mediterrània, àrea de convergència de sistemes alimentaris (s.V-XVIII)*, I.E.B, Palma de Mallorca, 1996, pp. 153-168.

Ollich i Castanyer, Inmaculada., et alii., *Experimentació arqueològica sobre conreus medievals a l'Esquerda. 1991-1994*. Monografies d'arqueologia medieval i post-medieval de l'universitat de Barcelona, núm. 3, Barcelona, 1998.

Ollich i Castanyer, Inmaculada., “Research and Teaching in Experimental Mediaeval Archaeology. L'Esquerda, a project about agriculture, tools and construction in Mediaeval Ages”, en M. Valor and A. Carmona (ed.) *IV European Symposium for Teachers of Medieval Archaeology*, Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Sevilla, Sevilla, 2001, pp. 23-29.

Ollich i Castanyer, Inmaculada, Reynolds, Peter J. y Rocafiguera i Espona, Montserrat de., “El poblat ibèric i medieval de l'Esquerda (Les Masies de Roda, Osona). De l'excavació a l'experimentació arqueològica”, *Tribuna d'Arqueologia 1999-2000*, Departament de Cultura, Generalitat de Catalunya, Barcelona, 2003, pp. 115-133.

Prada Pérez de Azpeitia, Fernando Ignacio de., “Fundamento científico de los artificios pirotécnicos”. *Revista Eureka sobre Enseñanza y Divulgación de las Ciencias* 10(2), 2013, pp. 273-281.

Ríos de la Llave, Rita., “Catalina Alfonso: una “maestra de fazer pólvora” durante el reinado de Los Reyes Católicos”. *GLADIUS Estudios sobre armas antiguas, arte militar y vida cultural en oriente y occidente*. XXXV, 2015, pp. 105-116.

Rodríguez Casillas, Carlos Jesús., *D. Alonso de Monroy [s. XV] Maestro de Alcántara y señor de la guerra*. Badajoz, 2013.

Sáez Abad, Rubén., *Artillería y poliorcética en la Edad Media*, Madrid, 2007.

Salas Catalá, José., *Historia de la Ciencia y de la Técnica*. Móstoles (Madrid), 1992.

Sánchez Gómez, Julio., “Abastecimiento y desabastecimiento de pólvora en España en el s. XVI”. *Studia historica. Historia moderna*, N° 3, 1985, pp. 55-62.

Sánchez Ruiz, Valentín., *Misal completo latino-español para uso de los fieles*. Novena edición (1952), Madrid, 1940.

Wei, Zhuang. (1980) *Cuatro grandes inventos en la antigüedad China*. Beijing, China, 1980.