

Caracterización química y vibracional de un conjunto cerámico atribuido a Niculoso Pisano procedente de la iglesia de Flores de Ávila (Ávila)

Óscar Fadón (1,2*), Violeta Hurtado-García (1), Cristian Berga-Celma (4), Carlos Sanz-Velasco (1), Suset Barroso-Solares (1,2,3), Javier Pinto (1,2,3)

(1) Grupo Investigación en Materiales Históricos y Arqueológicos Universidad de Valladolid (AHMAT). Dpto Física Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía. Fac. Ciencias, Univ. Valladolid. Paseo Belen 7, 47011 Valladolid (España)

(2) BioEcoUVA. Instituto de Bioeconomía. Univ. Valladolid. Calle Dr. Mergelina 47011 Valladolid (España)

(3) Centro Est. Vacceos Federico Wattenberg, Univ. Valladolid, Calle Real, s/n, 47314 Padilla de Duero, Valladolid (España)

(4) Museo de Ávila. Serv. Territ. Cultura Ávila. Deleg. Territ. Junta Castilla y León. Plaza Nalvillos, 3, 05001 Ávila (España)

* corresponding author: oscar.fadon@uva.es

Palabras clave: Cerámica renacentista, pigmentos, espectroscopía Raman, fluorescencia de Rayos X.

Key words: Renaissance ceramics, pigments, Raman spectroscopy, X-ray fluorescence.

INTRODUCCIÓN

Se muestran los resultados obtenidos en la caracterización química y vibratoria de un conjunto de azulejos decorativos de la Capilla de los Reyes de N. S. del Castillo de Flores de Ávila. El objetivo principal es la identificación de los pigmentos utilizados en las diferentes tonalidades de color, buscando discriminar si se trata de un conjunto cerámico único, atribuido a Francisco Niculoso y datado en 1526, o si se trata de conjuntos diferentes mezclados a lo largo de la historia. Francisco Niculoso, llamado “El Pisano”, fue un célebre maestro azulejero establecido en Sevilla (España) a finales del siglo XV, siendo el ceramista más conocido de España en su época. Una de sus últimas obras es la azulejería de la “Capilla de los Reyes” (o “Capilla de San Zoilo”) de la iglesia de N^a S^a del Castillo de Flores de Ávila (1526), objeto de este trabajo. Sin embargo, esta obra ha sufrido alteraciones a lo largo de la historia y aunque la mayor parte del conjunto puede atribuirse a este autor, tanto por técnica como por estilo decorativo (habiendo incluso cartelas con inscripciones como “NICVLOSO” o “PISANO”), la pérdida de la disposición y contexto originales han posibilitado la mezcla con otras piezas, dificultando su apreciación y puesta en valor. La caracterización físico-química detallada de las piezas podría proporcionar información valiosa sobre su fabricación, revelando rasgos característicos de este autor, lo que podría ayudar a identificar y preservar la azulejería original.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para este trabajo se ha elegido una selección representativa de 6 azulejos bien conservados en los que se han analizado los pigmentos utilizados mediante espectroscopia Raman (espectrómetro modular BWTEK con láser CleanLaze de 450 mW y 785 nm) y fluorescencia de rayos X (espectrómetro de barrido micro-XRF sin contacto Bruker ELIO con tubo de rodio microfocalizado (10-50 kV, 5-200 A, 4 W y detector SDD de 50 mm²), realizándose mapeos de distribución de la composición elemental. Se han seleccionado un total de 180 puntos de medida sobre las baldosas: 27 sobre los colores azules, 20 verdes, 15 amarillos, 9 marrones y 4 negros, además de 34 análisis sobre el esmalte vidriado (blanco) y otros 71 puntos sobre la pasta cerámica base. El estudio mediante Raman ha presentado importantes dificultades experimentales debido a la fotoluminiscencia inducida por la fuente láser del equipo sobre 1000 cm⁻¹, por lo que se ha considerado únicamente el rango comprendido entre 100-1000 cm⁻¹.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Todas las piezas estudiadas han sido elaboradas en técnica mayólica, una técnica cerámica que utiliza productos metálicos (Sb, Co, Cu, Fe, Mn) sobre loza con un vidriado plomo-silíceo alcalino (K-Ca, Na) matificado con SnO₂ a bajas concentraciones. Los resultados muestran una paleta básica de cinco colores puros, pero con gran diversidad cromática gracias a mezclas y diluciones, algo poco común en el ámbito cerámico en ese momento. Las fritas o veladuras (blancos) están formadas por un esmalte plumbosilíceo alcalinizado (K-Ca ±Na) y opacificado mediante SnO₂. Las tonalidades amarillas se han identificado claramente como debidas a óxidos de Pb-Sb (130-135, 330 y 507 cm⁻¹), pigmento conocido como “Amarillo de Nápoles”. Este autor utiliza fórmulas clásicas basadas en Cu para

las tonalidades verdes, aunque siempre en bajas proporciones, siendo el tono matizado por pequeñas cantidades de amarillo, procedimiento habitual en la producción de este autor. Las tonalidades azul intenso presentan Co como principal elemento cromóforo, aunque en cantidades normalmente inferiores al 1%. La adición de minerales de Co como pigmento azul (sulfoarseniuros, arseniuros y arseniatos previamente tostados para volatilizar el As) es una característica de las cerámicas de este autor. De hecho, el análisis por espectroscopia Raman de las tonalidades azules profundas muestra pequeños contenidos de arseniato de Co (838 cm^{-1}). Los tonos azul pálido presentan menores cantidades de Co y mayores de Sn, relacionados con la presencia de casiterita (634 cm^{-1}) que podría haber sido utilizada para reducir la tonalidad azul. En ambos casos, la adición de los cromóforos se hace a expensas del PbO en la mezcla. El análisis del resto de tonos (marrones, beiges, negros) no ha arrojado resultados concluyentes mediante Raman, sin embargo, su análisis por XRF ha proporcionado algunas pistas sobre los cromóforos empleados. Los tonos marrones sugieren una fórmula clásica basada en Mn, probablemente añadiendo óxidos de Fe-Mn: cuanto mayor es el contenido de Fe y Mn, más oscuro es el color. Los tonos oscuros (negros) no aportan información concluyente y parecen derivar, en nuestro caso, de azules “quemados” debido a una tostación excesiva.

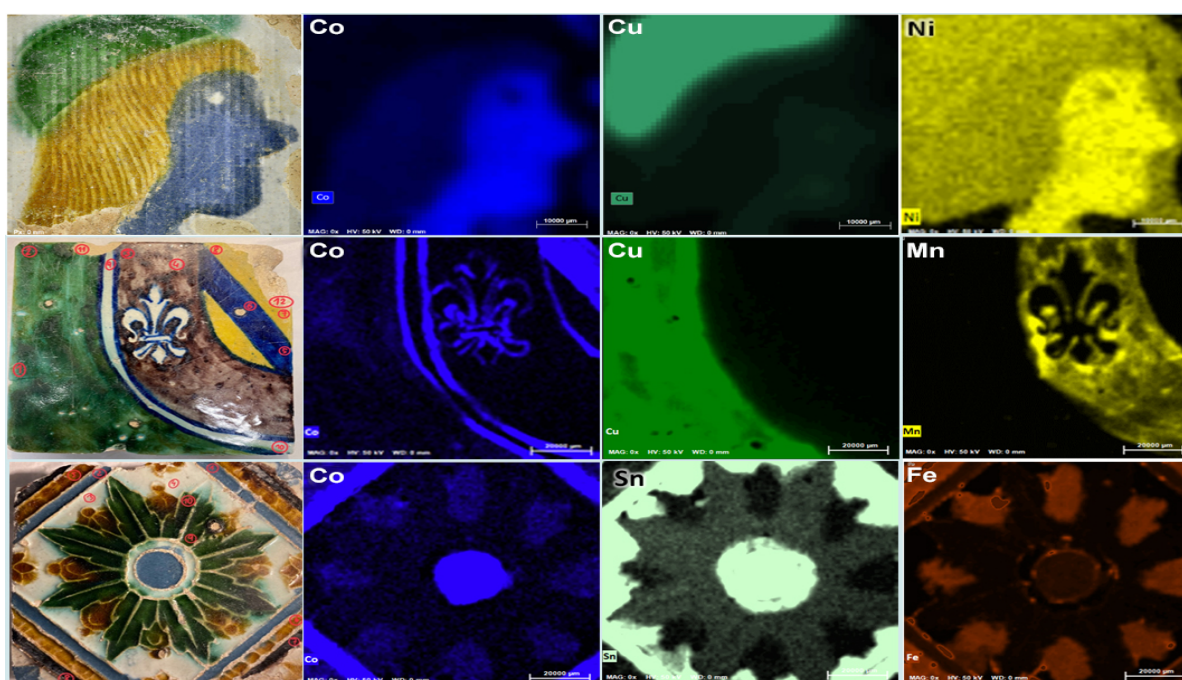


Fig 1. Mapas de distribución elemental por FRX.

CONCLUSIONES

Los resultados son coherentes con los publicados para la obra de Niculoso Pisano y permiten confirmar la autoría de las piezas estudiadas, sirviendo como datos de partida para un estudio más amplio del conjunto decorativo. Las pastas empleadas son propias de la escuela andaluza con bases realizadas a cocción moderada. Las fritas de recubrimiento (esmalte blanco) son las características de la cerámica mayólica de este periodo con un vidriado Si-Pb alcalinizado ($\text{K-Ca}\pm\text{Na}$) y opacificado con bajas concentraciones de SnO_2 . Los resultados de los pigmentos son coherentes con el trabajo de este autor, con uso del “Amarillo Nápoles” para los tonos amarillos, el uso de verdes a base de Cu combinado con “Amarillo Nápoles”, tonos azules con base en el Co como elemento cromóforo y la incorporación de casiterita para obtener tonos claros, y tonos marrones obtenidos mediante la adición de Mn (y Fe).

REFERENCIAS

- Colomban, P., Kırmızı, B., Gougeon, C., Gironda, M., y Cardenal, C. (2020): Pigments and glassy matrix of the 17th–18th century enamelled French watches: A non-invasive on-site Raman and pXRF study. *Journal of Cultural Heritage*, 44, 1-14.
- Gómez Morón, A., Polvorinos del Río, Á. J., Castaing, J., y Pleguezuelo Hernández, A. (2013): Cerámicas de Niculoso Pisano y análisis cuantitativo de vidriados por FRX portátil. *Rev. IAPH Investig Patrimonio Cultural*, 1, 17-39.
- Sandalinas, C., Ruiz-Moreno, S., López-Gil, A., y Miralles, J. (2006): Experimental confirmation by Raman spectroscopy of a Pb-Sn-Sb triple oxide yellow pigment in sixteenth-century Italian pottery. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37, 1146-1153.