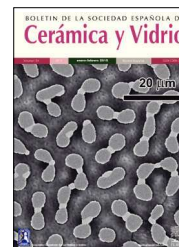




BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE
Cerámica y Vidrio

www.elsevier.es/bsecv



Estudio colorimétrico de los azulejos del Patio de las Doncellas del Real Alcázar de Sevilla (España)[☆]



Manuel Melgosa^{a,*}, Francisco J. Collado-Montero^b, Esteban Fernández^b y Víctor J. Medina^b

^a Departamento de Óptica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Granada, España

^b Departamento de Pintura, Facultad de Bellas Artes, Universidad de Granada, Granada, España

INFORMACIÓN DEL ARTÍCULO

Historia del artículo:

Recibido el 9 de enero de 2015

Aceptado el 18 de febrero de 2015

Palabras clave:

Color

Patrimonio cultural

Ensayos no destructivos

Cerámica vidriada

Goniospectrofotometría

R E S U M E N

Se han realizado medidas colorimétricas y goniocolorimétricas de 187 azulejos de la galería baja del Patio de las Doncellas (S. XIV), que pueden agruparse en torno a 5 tonos principales: blanco, negro, azul, verde y melado. Las medidas goniocolorimétricas se muestran necesarias para caracterizar correctamente la mayoría de estas muestras, siendo insuficientes las medidas colorimétricas convencionales. Los principales cambios de color se dan al movernos desde el ángulo de -15° (próximo a la dirección de reflexión especular) hasta el de $+45^\circ$ (dirección perpendicular a la muestra), consistiendo en un descenso de claridad (L^*) y un aumento de croma (C^*_{ab}). Para las muestras negras se observa además un acusado descenso del ángulo de tono (h_{ab}), así como un valor alto de 16,0 para el índice de flop en claridad. Las muestras negras y meladas tienen apariencia metalizada, con valores del índice de metalizado superiores a 5,0. Las diferencias de color entre los ángulos extremos de -15° y $+110^\circ$ son bastante elevadas, oscilando sus valores medios entre 4,1 (blancos) y 31,2 (melados) unidades CIELAB. La presente caracterización goniocolorimétrica de los azulejos del Patio de las Doncellas aporta una metodología y resultados que pueden ser útiles para los trabajos de conservadores y restauradores.

© 2015 Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Publicado por Elsevier España, S.L.U.

Este es un artículo Open Acces distribuido bajo los términos de la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Colorimetric study of the tiles in Patio de las Doncellas of the Real Alcázar of Seville (Spain)

A B S T R A C T

Colorimetric and goniocolorimetric measurements of 187 tiles in the lower gallery of Patio de las Doncellas (14th Century) have been performed. They can be grouped around 5 main colors: white, black, blue, green and orange. Conventional color measurements proved to be insufficient for most of the samples whose goniochromatic nature requires the use of

Keywords:

Colour

Cultural heritage

Non-destructive testing

[☆]Resultados preliminares de este trabajo han sido presentados como comunicación oral en el LIV Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio (Badajoz, 19-22 noviembre 2014).

* Autor para correspondencia.

Correo electrónico: mmelgosa@ugr.es (M. Melgosa).

Glazed ceramic
Goniospectrophotometry

goniolorimeters for proper characterization. The main color changes appeared from -15° (close to the specular direction) to $+45^\circ$ (direction perpendicular to the sample) and consisted of a lightness (L^*) decrease and a chroma (C_{ab}^*) increase. For the black samples, there was also a pronounced decrease of hue-angle (h_{ab}), as well as a high value of 16.0 for the lightness-flop index. The black and orange samples had a metallic appearance, as indicated by average metallic index values greater than 5.0. Considering a displacement between the two extreme angles of -15° and $+110^\circ$, the average CIELAB color differences were considerably high, ranging from 4.1 (white group) to 31.2 (orange group). Current methods and results for the tiles in Patio de las Doncellas may be useful for future work of conservators.

© 2015 Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Published by Elsevier España, S.L.U.

This is an open access article under the CC BY-NC-ND license

(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Introducción

El Real Alcázar es uno de los palacios en uso más antiguos del mundo a la vez que un lugar emblemático de la ciudad de Sevilla [1]. Dentro de este monumento, destaca el Palacio Mudéjar o Palacio de Pedro I, construido en torno a 1356-1366, que es Patrimonio Cultural de la Humanidad desde 1987 y cuenta con un espacio de particular valor histórico y decorativo: el llamado Patio de las Doncellas. Los paramentos de las galerías inferiores del Patio de las Doncellas están ornamentados con un extraordinario zócalo de alicatado cerámico, que ofrece un desarrollo geométrico y cromático muy rico.

Hasta donde llega nuestro conocimiento, se han realizado pocos estudios sobre el color en cerámicas hispanomusulmanas del S. XIV, y en particular sobre las existentes en el Palacio de Pedro I y el Patio de las Doncellas [2-5]. Además, los estudios de color realizados hasta la fecha son básicamente de carácter cualitativo, sin aportar especificaciones numéricas del color, que resultan cada vez más necesarias para mejorar el trabajo de conservadores y restauradores, incluyendo la fabricación de piezas apropiadas [6]. El objetivo de este trabajo es dar resultados de una serie de medidas instrumentales de color efectuadas en los azulejos del alicatado cerámico de las galerías inferiores del Patio de las Doncellas. Concretamente, hemos realizado medidas colorimétricas convencionales y también medidas goniolorimétricas, puesto que a simple vista se aprecia que algunas de las cerámicas vidriadas existentes en el Patio de las Doncellas presentan un cierto goniocromatismo. Según McCamy [7], el término goniocromatismo fue propuesto en 1969 por Hemmendinger y Johnston [8] para describir el fenómeno en el que el color de una muestra cambia con el ángulo de iluminación y observación.

Las medidas colorimétricas convencionales son en realidad medidas espectrofotométricas en las que se mide la reflectancia espectral de una muestra, usando unas direcciones de iluminación y detección fijas y únicas (a veces la iluminación o la detección suelen ser de tipo difuso, para aproximarnos a las condiciones de observación más frecuentes en la vida ordinaria). A partir de dicha reflectancia espectral, suponiendo un determinado iluminante y observador patrón colorimétrico, se obtiene finalmente la especificación del color de la muestra. Según las recomendaciones de la Comisión Internacional de Iluminación (CIE), dicha especificación del

color es tridimensional, siendo en la actualidad el espacio de color CIE 1976 ($L^*a^*b^*$), usualmente designado como CIELAB [9], el más empleado para este fin. Por su parte, las medidas goniolorimétricas consideran una iluminación de la muestra en una cierta dirección y una detección en varios ángulos respecto a una dirección de referencia (por ejemplo, la dirección de reflexión especular, o la dirección perpendicular a la muestra). Para cada uno de esos ángulos de detección tenemos una especificación colorimétrica tridimensional diferente, para la que también se puede usar el espacio CIELAB. En definitiva, la medición goniolorimétrica es más completa (y compleja) que la medición colorimétrica convencional, resultando indispensable cuando las muestras que se estudian presentan goniocromatismo, como sucede en algunas cerámicas vidriadas [10], y en particular en las existentes en el Patio de las Doncellas, tal como mostraremos en este artículo.

Métodos experimentales

El color es uno de los principales atributos visuales de los objetos que nos rodean. Su especificación numérica rigurosa es cada vez más necesaria, por ejemplo en trabajos de restauración. Como acabamos de indicar, un color viene representado mediante 3 números, usualmente las coordenadas cartesianas CIELAB (L^*, a^*, b^*), o de manera más intuitiva, mediante los parámetros CIELAB llamados claridad (L^*), croma (C_{ab}^*), y ángulo de tono (h_{ab}). La claridad L^* nos indica la luminosidad relativa de un objeto, de modo que un objeto totalmente negro tiene claridad 0 y un blanco perfecto claridad 100. El croma C_{ab}^* representa la intensidad de color, que es máxima para los colores espectrales (colores muy puros o saturados) y mínima para los colores muy desaturados o cuasi acromáticos (colores «pastel»). Por último, el ángulo de tono h_{ab} nos indica si un objeto es rojo, amarillo, verde o azul (o tonos intermedios), lo que corresponde aproximadamente a ángulos de tono de 0° , 90° , 180° o 270° , respectivamente. El croma C_{ab}^* y ángulo de tono h_{ab} se relacionan con las coordenadas cromáticas a^*, b^* mediante las siguientes ecuaciones [9]:

$$C_{ab}^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (1)$$

$$h_{ab} = \arctan(b^*/a^*) \quad (2)$$

donde h_{ab} está comprendido entre 0° y 90° si a^* y b^* son ambas positivas, entre 90° y 180° si a^* es negativa y b^* es positiva, entre 180° y 270° si a^* y b^* son ambas negativas, y entre 270° y 360° si a^* es positiva y b^* es negativa.

Dados 2 colores, con sus correspondientes coordenadas CIELAB, es posible también calcular la diferencia de color entre los mismos, ΔE^*_{ab} , que se define como la distancia Euclídea entre los puntos en el espacio (L^* , a^* , b^*) que representan dichos colores, o también como el resultado de sus diferencias en claridad (ΔL^*), croma (ΔC^*_{ab}) y tono (ΔH^*_{ab}) [9]. Bajo unas determinadas condiciones de referencia, la fórmula de diferencia de color actualmente recomendada por la Organización Internacional de Normalización (ISO) y por la Comisión Internacional de Iluminación (CIE) es CIEDE2000 [11], cuando se desea lograr una buena correlación entre los valores calculados y las diferencias visualmente percibidas por sujetos con visión normal del color. Puesto que este no es el objetivo del presente trabajo, y además en nuestro caso no se cumplen totalmente las citadas condiciones de referencia (e.g. diferencias de color inferiores a 5,0 unidades CIELAB, campo circundante neutro con $L^* = 50$, etc.), en este trabajo seguiremos usando el espacio y fórmula de diferencia de color CIELAB [9], con el que están muy familiarizados la mayoría de los investigadores y usuarios de la ciencia del color.

Instrumentación para la medida del color

Para las medidas de color convencionales se ha utilizado un espectrofotómetro Konica Minolta CM-2600d con su correspondiente software. Este espectrofotómetro usa una geometría de iluminación difusa y detección a 8° , con componente especular incluida (SCI) o excluida (SCE), designadas como $di:8^\circ$ y $de:8^\circ$, respectivamente [9]. La apertura del instrumento es de 8 mm de diámetro y la opción de iluminación UV utilizada 0%. Para las medidas goniocolorimétricas se ha empleado un goniocolorímetro portátil BYK-mac (BYK Additives and Instruments) en el que se ilumina a 45° y se mide en 6 ángulos

de detección distintos (-15° , $+15^\circ$, $+25^\circ$, $+45^\circ$, $+75^\circ$ y $+110^\circ$) respecto a la dirección de reflexión especular, siguiendo normas de estandarización industriales [12], tal como muestra el esquema de la figura 1.

Actualmente el goniocolorímetro BYK-mac se emplea muy frecuentemente en la industria del sector del automóvil [13], pero, hasta donde llega nuestro conocimiento, esta es la primera vez que se usa para medir goniocromatismo «in situ» en cerámicas vidriadas hispanomusulmanas antiguas. El modelo de BYK-mac del que se dispone tiene una única apertura de 23 mm de diámetro y carece de un visor apropiado que permita conocer con exactitud la zona de medida. Para solventar este problema, construimos una máscara negra de 23 mm de diámetro que sirvió de guía para las medidas, que necesariamente tuvieron que restringirse a muestras del alcatado cerámico con un diámetro superior a 23 mm (fig. 2). Para el cálculo de las coordenadas de color con los dos instrumentos anteriormente citados se usó el iluminante D65 (luz día con temperatura de color de 6500 K) y el observador patrón colorimétrico CIE 1964.

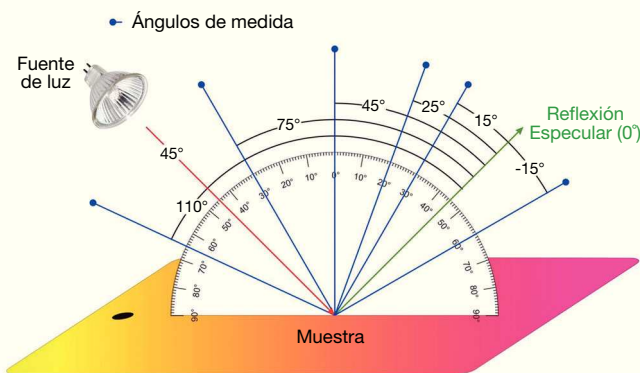


Figura 1 – Esquema de las geometrías de iluminación/detección en el goniocolorímetro BYK-mac.

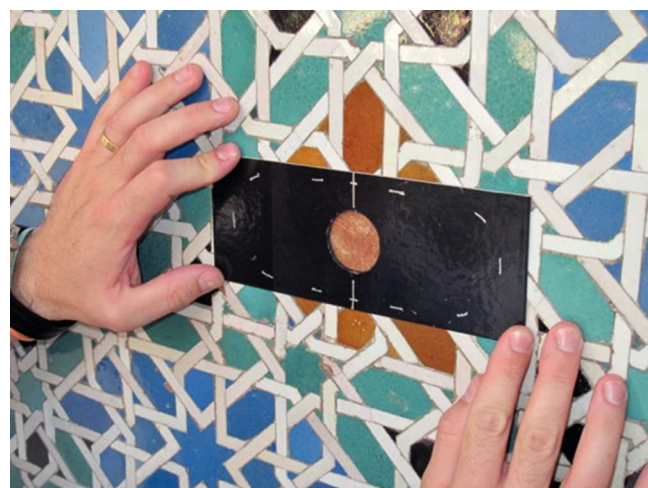


Figura 2 – Máscara negra de 23 mm de diámetro (arriba) y medida con el goniocolorímetro BYK-mac de la zona seleccionada por la máscara (abajo).

Precisión de las medidas de color

Para analizar la repetitividad o precisión de nuestras medidas de color usamos series de N medidas independientes y analizamos su dispersión mediante la llamada «diferencia de color promedio respecto de la media» (MCDM: «Mean Color Difference from the Mean», según sus iniciales en inglés) en unidades CIELAB, definida por la siguiente ecuación [14]:

$$MCDM = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[(L_i^* - \bar{L}^*)^2 + (a_i^* - \bar{a}^*)^2 + (b_i^* - \bar{b}^*)^2 \right] \right)^{1/2} \quad (3)$$

donde las coordenadas de color de cada una de las N medidas se indican mediante los subíndices « i » y las barras superiores indican sus correspondientes valores medios. Aunque en muchos trabajos de colorimetría se suelen considerar como medidas de dispersión las desviaciones típicas de cada una de las tres coordenadas CIELAB, hay que indicar que la MCDM proporciona un número único que es también de gran utilidad en numerosas situaciones.

Para 3 medidas realizadas con el goniocolorímetro BYK-mac sobre un conjunto de 32 muestras del Patio de las Doncellas suficientemente representativo, los valores promedio de la MCDM fueron inferiores a 0,7 unidades CIELAB (con valores máximos en los ángulos de -15° y $+15^\circ$). A su vez, para 3 medidas realizadas con el colorímetro CM-2600d sobre un total de 187 muestras del Patio de las Doncellas, los valores promedio de la MCDM fueron de 1,0 unidades CIELAB, tanto para medidas con componente especular excluida (SCE) como incluida (SCI). Estos bajos valores de la MCDM son consistentes con la calidad de los instrumentos de medición del color usados y con el hecho de que las muestras son bastante uniformes. Por ejemplo, el valor medio del índice de granulado (*graininess*) suministrado por el goniocolorímetro BYK-mac para las 187 muestras antes mencionadas es de 1,8 (con una desviación típica de 0,5), estando la escala de este índice comprendida entre 0 (muestra totalmente uniforme) y 12. A partir de esta alta repetitividad de las series de 3 medidas colorimétricas y goniocolorimétricas, se decidió realizar en lo sucesivo solamente 1 medida por azulejo.

Índices colorimétricos

La caracterización de la apariencia visual de materiales goniocromáticos es un problema muy complejo y aún no resuelto. Restringiéndonos solo al color, algunos laboratorios especializados [15] miden la llamada sBRDF (*Spectral Bidirectional Reflectance Distribution Function*), que no es más que la reflectancia espectral considerando numerosos ángulos de iluminación, y, para cada uno de ellos, distintos ángulos de detección, tanto dentro como fuera del plano de incidencia. La sBRDF proporciona una enorme cantidad de información, pero su medida requiere de medios sofisticados. En el presente trabajo, se necesitó realizar las medidas de las muestras del Patio de las Doncellas «in situ», por lo que se acudió al goniocolorímetro portátil de uso más frecuente en la actualidad: el goniocolorímetro BYK-mac. Aún así, las medidas de reflectancia espectral en los 6 ángulos de detección del plano

de incidencia que proporciona este instrumento, o sus correspondientes $6 \times 3 = 18$ parámetros de color CIELAB, son una información excesivamente compleja de manejar. Distintos autores han realizado esfuerzos para encontrar índices sencillos que se relacionen con la apariencia visual de materiales goniocromáticos, a partir de las medidas proporcionadas por los goniocolorímetros. Entre estos índices, cabe citar el índice de flop, el índice de metalizado, y la diferencia de color total entre ángulos extremos, que definimos a continuación, y cuyos valores para las muestras objeto de nuestro estudio serán presentados en la siguiente sección.

Alman [16] intentó correlacionar la apariencia visual de materiales metálicos (principalmente el denominado «lustre») con las medidas instrumentales de claridad L^* usando 3 ángulos de detección: 15° , 45° y 110° . El índice de flop de Alman (Ecuación 4) considera el llamado flop en claridad («lightness flop») y está incorporado en el software del goniocolorímetro BYK-mac. En general, se denomina «flop» al cambio de color percibido con el ángulo de detección, considerando direcciones alejadas a la perpendicular a la muestra [7]. En los experimentos de Alman, la percepción visual del flop se hizo respecto a una escala de referencia en la que 0 indicaba ausencia de flop y 10 un flop moderado.

$$\text{Índice de flop} = 2.69 \frac{(L_{15^\circ}^* - L_{110^\circ}^*)^{1.11}}{(L_{45^\circ}^*)^{0.86}} \quad (4)$$

El índice de metalizado propuesto por Mestre et al. [10] (Ecuación 5) caracteriza el aspecto «metalizado» de cerámicas vidriadas, y es un promedio normalizado de las diferencias de color CIELAB considerando las medidas de color en 4 ángulos de detección: 25° , 45° , 75° y 110° . Según sus autores, los valores del índice de metalizado para vidriados de aspecto «metalizado» son superiores a 5, mientras que los que no poseen dicho aspecto tienen valores inferiores a 2.

$$I_m = 100 \frac{\Delta E_{ab,25^\circ-45^\circ}^* + \Delta E_{ab,25^\circ-75^\circ}^* + \Delta E_{ab,25^\circ-110^\circ}^* + \Delta E_{ab,45^\circ-75^\circ}^* + \Delta E_{ab,45^\circ-110^\circ}^* + \Delta E_{ab,75^\circ-110^\circ}^*}{600 \sqrt{2/3}} \quad (5)$$

Por último, es posible considerar la diferencia de color CIELAB para los ángulos de detección extremos (-15° y 110°), como muestra la Ecuación 6. Esta diferencia de color se correspondería con el cambio de color percibido cuando el observador se desplaza desde una dirección próxima a la dirección de reflexión especular hasta una dirección próxima a la de iluminación. Es interesante tener en cuenta que, en general, el ojo humano es capaz de distinguir colores con una diferencia de color superior a 1 unidad CIELAB, aproximadamente [17,18]. De forma análoga a la Ecuación 6, también suele considerarse a veces el cambio de color entre los ángulos de detección de -15° y 45° (el color en este último ángulo suele denominarse «face color» [7]).

$$\Delta E_{ab}^*(-15^\circ \text{ a } +110^\circ) = \sqrt{(L_{-15^\circ}^* - L_{+110^\circ}^*)^2 + (a_{-15^\circ}^* - a_{+110^\circ}^*)^2 + (b_{-15^\circ}^* - b_{+110^\circ}^*)^2} \quad (6)$$

Resultados y discusión

Como se ha indicado previamente, se han realizado medidas colorimétricas convencionales (CM-2600d, D65/CIE 1964) y medidas goniocolorimétricas (BYK-mac, D65/CIE 1964) de un total de 187 azulejos situados en los distintos muros de la galería baja del Patio de las Doncellas. Para análisis posteriores, los 187 azulejos medidos se han agrupado conforme a sus 5 tonos principales: blanco (N = 36), negro (N = 35), azul (N = 35), verde (N = 58) y melado (N = 23). El número de muestras del grupo con tono verde es el mayor de todos, debido a que éste es el tono predominante en los azulejos del Patio de las Doncellas. Hay que indicar que en el Patio de las Doncellas hay también algunos azulejos de tonos violáceos y marrones, así como otros con mezcla de distintos tonos (es decir, con colores no uniformes), que no se han considerado en este trabajo por ser una minoría dentro del conjunto. Es impor-

tante indicar que todos los azulejos medidos son originales antiguos (probablemente del S. XIV), de modo que se han excluido los azulejos de los 5 paños del lateral sur-oeste, que al parecer fueron restaurados en el S. XIX (fig. 10 en [5]). Todas las medidas de color se realizaron a temperatura ambiente, que osciló entre 26,5 °C y 33,5 °C, sin que esta ligera variación tenga un efecto relevante sobre los resultados [19]. La superficie de cada muestra se limpió con un algodón seco antes de realizar cada medida.

La tabla 1 muestra los resultados de las medidas colorimétricas convencionales (CM-2600d, D65/CIE 1964), con componente especular excluida (SCE) e incluida (SCI), para cada uno de los 5 grupos de azulejos. Concretamente, para cada grupo se dan los valores medios y desviaciones típicas de la claridad (L^*), croma (C^*_{ab}), y ángulo de tono (h_{ab}) CIELAB, así como los valores de la MCDM (Ecuación 3), que permiten estimar de manera sencilla la variabilidad de color existente dentro de cada grupo. Por su parte, la tabla 2 es análoga a la tabla 1,

Tabla 1 – Coordenadas CIELAB (media \pm desviación típica) para los azulejos en cada uno de los 5 grupos (N = número de muestras), a partir de medidas colorimétricas convencionales (iluminante D65/observador patrón CIE 1964)

		Blanco (N = 36)	Negro (N = 35)	Azul (N = 35)	Verde (N = 58)	Melado (N = 23)
SCE	L^*	82,8 \pm 2,8	16,0 \pm 3,6	43,6 \pm 3,0	41,1 \pm 7,6	43,4 \pm 5,0
	C^*_{ab}	12,0 \pm 2,4	3,9 \pm 1,7	20,6 \pm 4,2	26,2 \pm 4,1	46,5 \pm 6,9
	h_{ab} (°)	115,3 \pm 8,7	128,2 \pm 35,2	253,0 \pm 11,4	163,4 \pm 13,1	75,5 \pm 3,6
	MCDM	3,6 \pm 1,6	3,7 \pm 2,6	6,0 \pm 2,5	9,4 \pm 4,6	8,0 \pm 3,7
SCI	L^*	84,7 \pm 2,6	28,3 \pm 1,3	47,9 \pm 3,1	45,8 \pm 6,1	48,2 \pm 2,1
	C^*_{ab}	11,5 \pm 2,2	3,6 \pm 2,0	18,7 \pm 4,2	21,7 \pm 4,3	34,3 \pm 6,4
	h_{ab} (°)	115,9 \pm 8,5	150,6 \pm 62,1	253,9 \pm 11,8	162,8 \pm 14,1	73,3 \pm 5,2
	MCDM	3,4 \pm 1,5	3,1 \pm 2,0	5,7 \pm 2,7	8,1 \pm 4,0	7,3 \pm 3,3

SCE / SCI: componente especular excluida / incluida. MCDM: diferencia de color CIELAB promedio respecto de la media del grupo.

Tabla 2 – Coordenadas CIELAB (media \pm desviación típica) para los azulejos en cada uno de los 5 grupos (N = número de muestras), a partir de medidas goniocolorimétricas (iluminante D65/observador patrón CIE 1964) en 6 ángulos de detección

Ángulo	CIELAB	Blanco (N = 36)	Negro (N = 35)	Azul (N = 35)	Verde (N = 58)	Melado (N = 23)
-15°	L^*	78,4 \pm 3,6	35,4 \pm 8,8	47,0 \pm 4,0	50,3 \pm 9,9	48,9 \pm 4,8
	C^*_{ab}	7,1 \pm 2,3	2,3 \pm 1,2	17,5 \pm 4,2	14,1 \pm 5,2	21,6 \pm 6,1
	h_{ab} (°)	94,3 \pm 11,4	276,4 \pm 58,3	260,9 \pm 8,8	175,8 \pm 11,4	63,0 \pm 6,5
	MCDM	4,0 \pm 1,9	7,0 \pm 5,4	5,7 \pm 2,8	9,9 \pm 5,7	7,3 \pm 3,2
+15°	L^*	76,9 \pm 3,2	26,3 \pm 7,1	42,6 \pm 2,9	43,7 \pm 8,4	43,2 \pm 5,2
	C^*_{ab}	7,8 \pm 2,3	2,3 \pm 1,4	19,0 \pm 4,3	16,7 \pm 5,2	29,3 \pm 6,2
	h_{ab} (°)	94,0 \pm 11,5	271,2 \pm 91,1	260,8 \pm 9,1	171,6 \pm 12,3	66,2 \pm 5,3
	MCDM	3,7 \pm 1,8	5,8 \pm 4,3	5,5 \pm 2,2	9,3 \pm 4,8	7,3 \pm 4,1
+25°	L^*	73,2 \pm 3,0	14,1 \pm 4,9	37,9 \pm 2,8	35,7 \pm 7,9	37,5 \pm 4,7
	C^*_{ab}	8,0 \pm 2,3	2,3 \pm 1,4	19,6 \pm 4,3	20,4 \pm 4,1	38,9 \pm 6,1
	h_{ab} (°)	92,3 \pm 11,4	186,7 \pm 157,1	261,5 \pm 9,3	166,9 \pm 13,9	70,2 \pm 4,0
	MCDM	3,6 \pm 1,7	4,1 \pm 3,1	5,5 \pm 2,2	9,0 \pm 4,6	7,0 \pm 3,8
+45°	L^*	75,7 \pm 2,9	7,5 \pm 4,0	38,1 \pm 3,0	34,6 \pm 8,2	37,7 \pm 4,8
	C^*_{ab}	8,4 \pm 2,4	3,5 \pm 2,5	21,1 \pm 4,6	24,1 \pm 3,8	48,1 \pm 6,2
	h_{ab} (°)	92,1 \pm 11,6	51,9 \pm 89,6	261,7 \pm 9,4	165,1 \pm 14,8	72,3 \pm 3,3
	MCDM	3,6 \pm 1,7	3,7 \pm 3,1	5,9 \pm 2,4	9,8 \pm 4,9	7,3 \pm 3,7
+75°	L^*	77,0 \pm 2,9	6,3 \pm 4,0	38,9 \pm 3,0	35,1 \pm 8,3	38,6 \pm 5,0
	C^*_{ab}	8,4 \pm 2,4	3,9 \pm 2,8	21,4 \pm 4,7	24,8 \pm 3,9	50,9 \pm 6,7
	h_{ab} (°)	91,7 \pm 11,6	47,8 \pm 76,0	261,9 \pm 9,4	165,2 \pm 14,8	72,9 \pm 3,2
	MCDM	3,6 \pm 1,7	3,7 \pm 3,2	6,0 \pm 2,5	10,0 \pm 5,0	7,7 \pm 4,0
+110°	L^*	74,8 \pm 3,0	5,6 \pm 4,0	37,8 \pm 3,0	33,9 \pm 8,3	36,8 \pm 5,3
	C^*_{ab}	8,3 \pm 2,3	3,5 \pm 2,5	20,8 \pm 4,7	24,3 \pm 3,8	49,5 \pm 6,8
	h_{ab} (°)	91,0 \pm 10,7	49,2 \pm 79,3	261,9 \pm 9,4	165,7 \pm 14,2	72,5 \pm 3,3
	MCDM	3,6 \pm 1,8	3,5 \pm 3,2	5,9 \pm 2,5	9,8 \pm 4,8	7,9 \pm 4,2

pero considerando las medidas goniocolorimétricas en los 6 ángulos de detección del BYK-mac: -15° , $+15^\circ$, $+25^\circ$, $+45^\circ$, $+75^\circ$ y $+110^\circ$. Puede decirse que, en conjunto, los resultados de las tablas 1 y 2 constituyen una caracterización rigurosa y precisa del color de los azulejos antiguos de la galería inferior del Patio de las Doncellas. Dicha caracterización puede ser útil para futuras restauraciones y análisis.

En la tabla 1 se observa que los valores medios de la MCDM son mínimos en los grupos de tonos blancos y negros, y máximos en el grupo de tonos verdes, alcanzándose para las medidas SCE valores ligeramente inferiores que para las medidas SCI. También en la tabla 2 se observa que los valores medios de la MCDM son mínimos (en torno a 4 unidades CIELAB) en el grupo de tonos blancos y máximos (en torno a 10 unidades CIELAB) en el grupo de tonos verdes. Por lo tanto, la variabilidad de color en los azulejos de cada grupo es bastante elevada: Al menos 4 veces mayor que la precisión de nuestras medidas, estimada en torno a 1,0 unidades CIELAB (ver sección «Precisión de las medidas de color»). Esta variabilidad de color en los azulejos del Patio de las Doncellas, en especial en los tonos verdes, es fácilmente perceptible a simple vista, ya que la capacidad óptima de discriminación del ojo humano es de alrededor de 1,0 unidades CIELAB [17,18], si bien hay que indicar que no produce ningún efecto de tipo antiestético en el visitante del monumento. Más bien, la variabilidad de color indicada por los valores de la MCDM de las tablas 1 y 2 puede considerarse como una guía o tolerancia para los trabajos de los restauradores.

La figura 3 se ha obtenido a partir de los resultados de las tablas 1 y 2, mostrando los valores medios de claridad (L^*), croma (C^*_{ab}), y ángulo de tono (h_{ab}) CIELAB para los 6 ángulos de detección considerados en las medidas goniocolorimétricas, y para las medidas colorimétricas convencionales SCE y SCI (puntos en la zona derecha de la figura 3). Para las medidas goniocolorimétricas, entre los ángulos de -15° y $+25^\circ$ (o $+45^\circ$), se produce: 1) un descenso de la claridad L^* que es bastante grande en todos los tonos (en particular en los negros), con la excepción de los blancos; 2) un aumento del croma C^*_{ab} que es muy grande en el caso de los tonos melados y muy pequeño para los tonos blancos y negros; 3) una variación poco definida y de pequeña magnitud para los ángulos de tono h_{ab} , con la excepción de los tonos negros para los que se observa un descenso muy grande entre los ángulos $+15^\circ$ y $+45^\circ$. Respecto a este último punto hay que hacer notar que los tonos negros son muy acromáticos, pues sus valores de C^*_{ab} son inferiores a 4, por lo que las desviaciones típicas anormalmente altas de las medidas de los ángulos de tono h_{ab} de las muestras negras (ver tablas 1 y 2) son totalmente aceptables. En cambio, los tonos blancos tienen valores de C^*_{ab} mayores que los negros, y una cierta apariencia rojiza (ángulos de tono próximos a 90°). Por otra parte, el que la claridad sea máxima y el croma mínimo cuando estamos próximos a la dirección especular (i.e. ángulos de -15° y $+15^\circ$), es un hecho frecuente en los materiales goniocromáticos que presentan lustre [7].

Las medidas colorimétricas SCE y SCI, representadas en la figura 3 por medio de símbolos aislados con forma de cuadrados y círculos, respectivamente, tienen valores intermedios a los obtenidos para los ángulos extremos de las

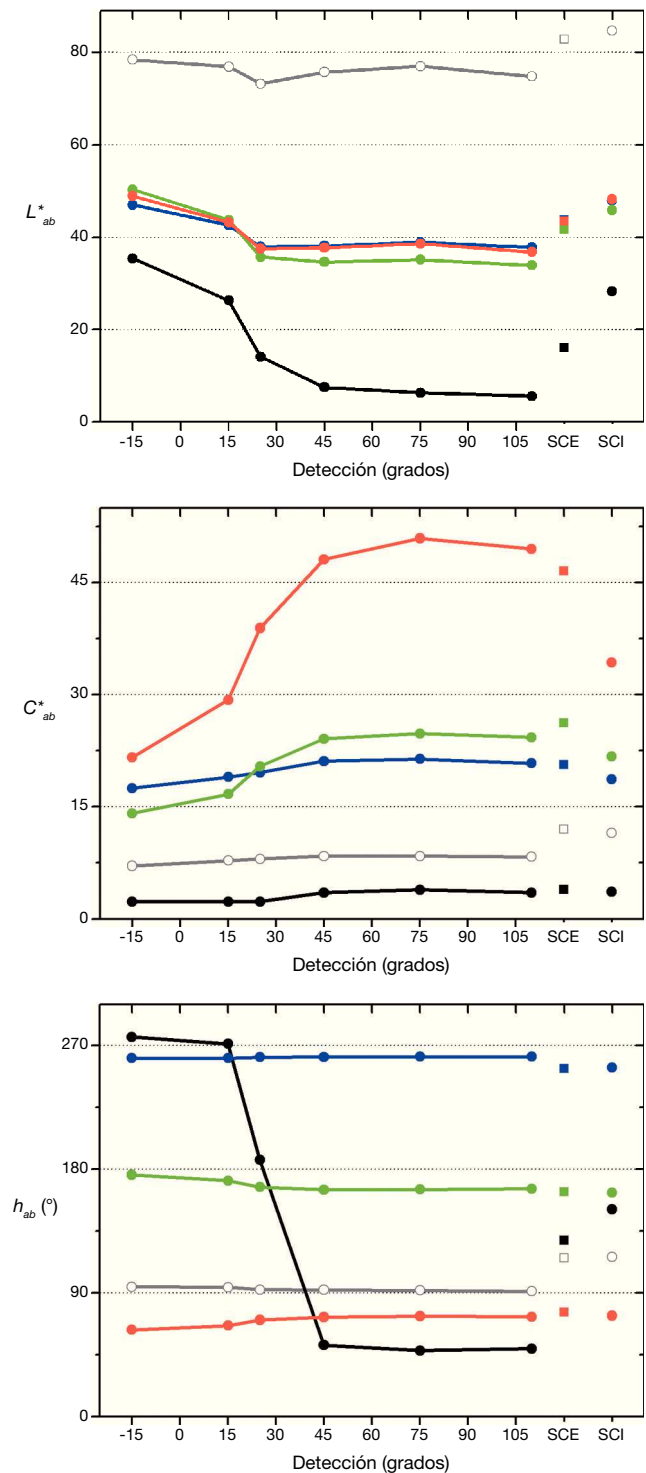


Figura 3 – Valores medios de la claridad L^* (arriba), croma C^*_{ab} (medio) y ángulo de tono h_{ab} (abajo) CIELAB para los 5 grupos de azulejos, considerando los 6 ángulos de detección de las medidas goniocolorimétricas (símbolos unidos por líneas), así como los valores de las medidas colorimétricas convencionales SCE y SCI (símbolos aislados en la zona derecha de cada figura). Los colores de los símbolos se corresponden con los tonos de cada grupo, aproximadamente.

medidas goniocolorimétricas, con la excepción de los tonos blancos, en los que las medidas colorimétricas están sobreestimadas respecto a las medidas goniocolorimétricas, por razones que se desconocen. Las medidas SCI tienden a los valores en torno a la dirección especular (-15° y $+15^\circ$), como cabría esperar, de modo que para la claridad L^* los valores SCI están por encima de los SCE, sucediendo lo contrario para el croma C^*_{ab} . En definitiva, para cada uno de los 3 atributos del color, la figura 3 muestra diferencias importantes entre los resultados de las medidas goniocolorimétricas y colorimétricas, haciendo patente que estas últimas resultan insuficientes para la caracterización precisa de los azulejos del Patio de las Doncellas, ya que estas muestras son en su mayoría goniocromáticas y presentan cambios de color con el ángulo de observación.

La figura 4 muestra los valores medios y desviaciones típicas del índice de flop propuesto por Alman [16] (Ecuación 4) para los azulejos de cada uno de nuestros 5 grupos. Hay que indicar que no fue posible calcular dicho índice para 5 muestras (4 del grupo de blancos y 1 del grupo de melados), por ser la claridad a 15° ligeramente menor que a 110° , con lo que el paréntesis del numerador de la Ecuación 4 tiene un pequeño valor negativo que imposibilita el cálculo de la función potencial. El índice de flop promedio es bastante bajo en todos los grupos, salvo en los tonos negros donde toma un valor medio de 16,0, con una desviación típica de 8,4. En la definición del índice de flop, el cambio de claridad entre los ángulos de 15° y 110° (que en general es siempre bastante alto, como veremos más adelante) está dividido por una función de la claridad a 45° , que es muy baja en el grupo de azulejos con tonos negros, lo que explica en buena parte el alto valor de índice de flop obtenido en dichos tonos.

Vignolo [20] ha intentado caracterizar la apariencia de «metal líquido» de las superficies metálicas proponiendo un «índice de metal líquido», que se aplica sólo cuando el índice de flop de Alman (Ecuación 4) es superior a 20 y el valor de

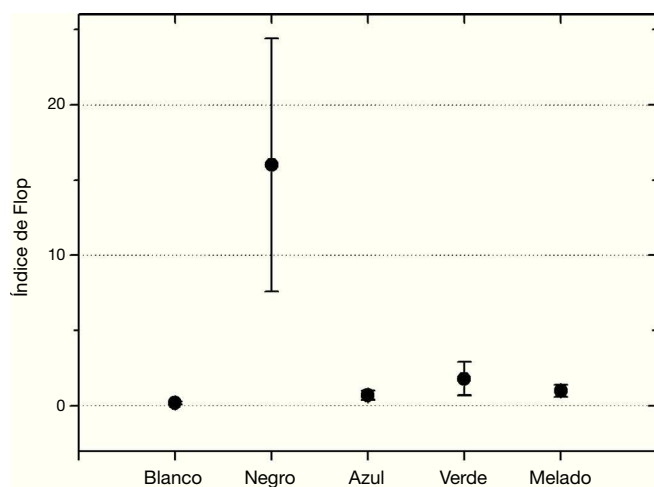


Figura 4 – Índice de flop propuesto por Alman [16] para los azulejos de cada uno de los 5 grupos de tonos. Las barras de error indican las desviaciones típicas dentro de cada grupo.

granulado (*graininess*) dado por el instrumento BYK-mac es inferior a 3, y que se define como el cociente entre el índice de flop y el valor de granulado. El «índice de metal líquido» sólo se puede aplicar para 6 de nuestras 35 muestras de tonos negros, alcanzando valores comprendidos entre 7,8 y 23,4. Según Vignolo, el máximo nivel de apariencia de «metal líquido» se logra cuando los valores de su «índice de metal líquido» son superiores a 7,0, por lo que podemos afirmar que en nuestro caso hay 6 azulejos negros que presentan una fuerte apariencia de «metal líquido».

La figura 5 muestra los valores medios y desviaciones típicas del índice de metalizado propuesto por Mestre et al. [10] (Ecuación 5) para los azulejos de cada uno de nuestros 5 grupos de tonos. Como se indicó anteriormente, valores superiores a 5, como los obtenidos en promedio para los azulejos de tonos negro y melado, indican apariencia «metalizada», de manera que según estos autores en nuestro caso tendríamos una apariencia «no metalizada» solamente para los azulejos de tono azul, al ser el valor promedio de su índice de metalizado inferior a 2.

La figura 6 muestra los valores medios y desviaciones típicas de las diferencias de color CIELAB entre los ángulos de detección extremos de -15° y $+110^\circ$ (fig. 1) para cada uno de los 5 tonos, distinguiendo el tanto por ciento que en dichas diferencias de color totales tienen las diferencias en claridad, croma y tono. Como podemos ver, el valor mínimo promedio de diferencia de color es de 4,1 unidades CIELAB, correspondiente al grupo de tonos blancos, obteniéndose valores por encima de 30 unidades CIELAB en el caso de los tonos negros y melados. En general, hay que decir que todas las diferencias de color mostradas en la figura 6 son elevadas, lo que significa

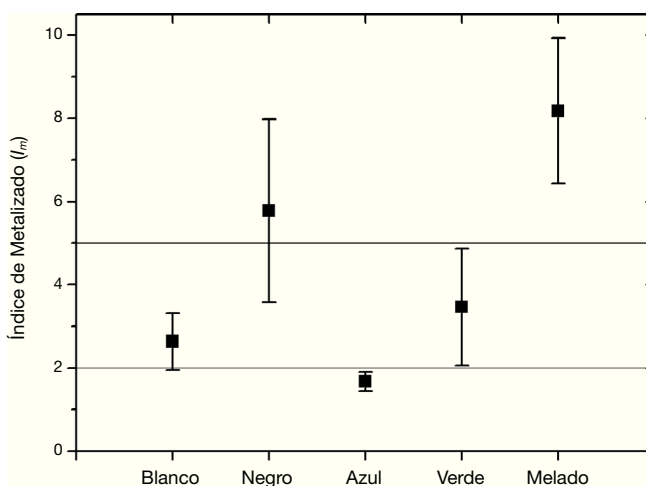


Figura 5 – Índice de metalizado propuesto por Mestre et al. [10] para los azulejos de cada uno de los 5 grupos de tonos. Las barras de error indican los valores de las desviaciones típicas dentro de cada grupo. Las dos líneas horizontales delimitan el rango de valores para los que las muestras tienen una apariencia intermedia que no puede considerarse ni «metalizada» ni «no metalizada».

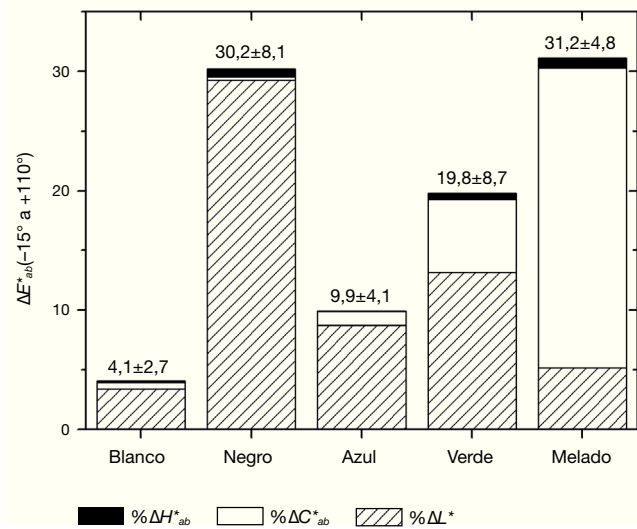


Figura 6 – Promedio ± desviación típica de las diferencias de color CIELAB entre los ángulos de -15° y $+110^\circ$, con sus correspondientes porcentajes de diferencia en claridad ($\% \Delta L^*$), croma ($\% \Delta C^*_{ab}$) y tono ($\% \Delta H^*_{ab}$), para cada uno de los 5 grupos de tonos.

que en los azulejos del Patio de las Doncellas hay fuertes cambios de color con el ángulo de observación; es decir, se trata en su inmensa mayoría de muestras goniocromáticas. Por tanto, en nuestro caso el uso de un goniocolorímetro es necesario y está perfectamente justificado, pues las medidas de color con un colorímetro convencional serían insuficientes, como ya ha sido apuntado también por otros autores que han estudiado muestras de cerámica vidriada [10]. Las diferencias de color observadas en la figura 6 son principalmente diferencias en claridad, a excepción de en los tonos melados, donde se observa un alto porcentaje de diferencia en croma en la diferencia de color total, tal como cabría esperar de los resultados mostrados en la figura 3. Las diferencias de tono ΔH^*_{ab} son porcentualmente pequeñas, pero hay que decir que desde el punto de vista perceptivo son importantes, ya que las tolerancias visuales en diferencias de tono son menores que las tolerancias en diferencias de claridad o de croma. Las desviaciones típicas de las diferencias de color mostradas en la figura 6 son también elevadas, oscilando entre 2,7 y 8,7 unidades CIELAB, correspondientes a los tonos blanco y verde, respectivamente. En CIELAB, no hay que confundir las diferencias de tono (ΔH^*_{ab}) con las diferencias de ángulo de tono (Δh_{ab}) [9]. Ambas diferencias están relacionadas por la Ecuación [7], que permite explicar el hecho de que las muestras de tonos negros, al tener valores de croma muy bajos (fig. 3, medio), presentan diferencias de tono ΔH^*_{ab} muy pequeñas (fig. 6) aunque tienen diferencias elevadas de ángulo de tono Δh_{ab} (fig. 3, abajo):

$$\Delta H^*_{ab} = 2 \sqrt{C^*_{ab,1} C^*_{ab,2}} \operatorname{sen}(\Delta h_{ab}/2) \quad (7)$$

Las diferencias de color CIELAB entre los ángulos de detección de -15° y $+45^\circ$ son muy similares a las mostradas en la figura 6, ya que como máximo se observa un descenso del 20,5% para el grupo de tonos blancos. En efecto, al desplazarnos desde una dirección próxima a la dirección especular hasta la dirección perpendicular a la muestra, los cambios de color obtenidos son también en general altos, confirmando el carácter goniocromático de la mayor parte de las muestras objeto de nuestro estudio. A pesar de que las medidas indican el carácter goniocromático de la mayoría de los azulejos del Patio de las Doncellas, en la práctica puede resultar difícil la observación nítida de dichos efectos goniocromáticos, ya que normalmente la iluminación de los azulejos en el Patio de las Doncellas es difusa y no direccional, como ocurre con la iluminación del goniocolorímetro (fig. 1). No obstante, la figura 7, permite observar algunos cambios de tono o efectos iridiscentes, principalmente en las muestras de tonos negros, así como también apariencias metalizadas y de metal líquido, que están relacionados con los resultados expuestos previamente en las figuras 3-6. La explicación profunda de las causas de estos efectos goniocromáticos es compleja [21], existiendo fenómenos de naturaleza interferencial [22], y en general efectos dependientes de los componentes químicos y de la estructura morfológica de las muestras [23,24], sin excluir otros posibles efectos de tipo medioambiental en la evolución del color original [25].

Conclusiones

Los azulejos de la galería baja del Patio de las Doncellas del Real Alcázar de Sevilla (S. XIV) son mayoritariamente muestras de tipo goniocromático, en las que se detectan cambios importantes de color al variar la dirección de observación. Por

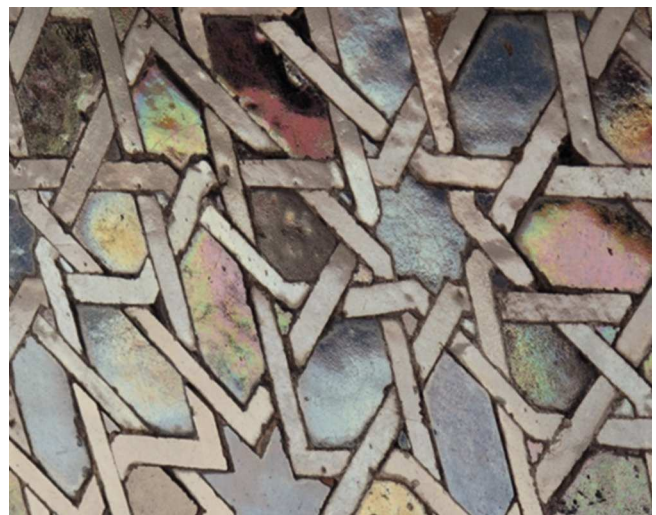


Figura 7 – Fotografía de una zona en la que predominan azulejos de tonos negros en los que se pueden observar cambios de tono (efectos iridiscentes) así como apariencia metalizada y de metal líquido.

tanto, la caracterización rigurosa del color de estos azulejos no puede hacerse con colorímetros convencionales, sino que requiere del uso de goniocolorímetros. Hasta donde llega nuestro conocimiento, esta es la primera vez que se usa un goniocolorímetro portátil para la medida «in situ» de cerámicas vidriadas hispanomusulmanas antiguas. Con ayuda de este instrumento, se han caracterizado los colores de los azulejos del Patio de las Doncellas, agrupados en torno a 5 tonos principales, midiendo sus coordenadas de claridad (L^*), croma (C^*_{ab}), y ángulo de tono (h_{ab}) CIELAB en 6 ángulos de detección diferentes. Se han calculado también distintos índices de apariencia para caracterizar los aspectos de lustre, metalizado y metal líquido que presentan dichos azulejos. En definitiva, se ha realizado una caracterización rigurosa del color de los azulejos de cerámica vidriada del Patio de las Doncellas, que puede servir de guía para futuros trabajos de conservación y restauración. El estudio de las causas de los efectos gonicromáticos observados en los azulejos del Patio de las Doncellas va más allá de las pretensiones de nuestro trabajo actual, pero se abordará en futuros trabajos, partiendo de análisis químicos específicos de las muestras objeto de estudio, así como de la realización de probetas que intentarán simular del mejor modo posible la apariencia visual de los azulejos actuales.

Agradecimientos

Al Campus de Excelencia Internacional CEI BioTic Granada, Universidad de Granada, por la concesión del proyecto «Análisis científico y ensayos para la reintegración material y cromática de los zócalos de alicatado del Patio de las Doncellas, Palacio de Pedro I, Real Alcázar de Sevilla», III Convocatoria de Proyectos de I+D+i (2014). A Quixera Conservación, S.L., empresa agregada al proyecto, por poner a disposición del mismo su experiencia y medios técnicos y humanos, y por su compromiso en la creación de empleo especializado en el campo de la conservación y restauración del patrimonio cultural. Al Patronato del Real Alcázar de Sevilla, bajo la dirección de D. Jacinto Pérez Elliott, como institución agregada al proyecto, por facilitar en todo momento la labor de los investigadores, permitiendo el examen y estudio del monumento y poniendo a su disposición los medios técnicos y humanos de que dispone. Al grupo de visión y color de la Universidad de Alicante (Dr. Martínez-Verdú) por facilitarnos el uso de su goniocolorímetro BYK-mac. Al Proyecto FIS2013-40661-P, Ministerio de Economía y Competitividad (España), con fondos del Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER).

BIBLIOGRAFÍA

1. Patronato del Real Alcázar de Sevilla [consultado 10 Abr 2015]. Disponible en: <http://www.alcazarsevilla.org/>
2. R.W. Pridmore, 14th Century example of the four unique hues, *Color Res. Appl.* 31 (2006) 364-365.
3. E. Kirchner, Color theory and color order in medieval Islam: A review, *Color Res. Appl.* 40 (2015) 5-16.
4. A. Almagro, V. Medina Florez, A. García Bueno, R. Fort González, M.J. Varas Muriel, M.C. Vázquez Calvo, et al., La portada del palacio de Pedro I. Investigación y Restauración. Apuntes del Alcázar de Sevilla, 10 (Mayo 2009) [consultado 10 Abr 2015]. Disponible en: <http://www.alcazarsevilla.org/website/wp-content/pdfs/APUNTES/apuntes10/index.html>
5. A. Pleguezuelo, Los azulejos del Real Alcázar: reliquias de su pasado. Ciclo de Conferencias Jornadas de Intervención Arqueológica y Restauración, 2013 [consultado 10 Abr 2015]. Disponible en: <http://www.alcazarsevilla.org/?p=1430>. El contenido de esta Conferencia es el del artículo titulado «Los alicatados del Palacio Mudéjar en el Real Alcázar de Sevilla. Un primer análisis visual» (comunicación particular, en prensa).
6. A. Martín, J. Luque, O. Pla, S. Selvi, J. Clausell, N.J. Pascual, et al., Desarrollo de un software de gestión de color para la industria cerámica (nota técnica), *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 53 (2014) V-IX.
7. C.S. McCamy, Observation and measurement of the appearance of metallic materials. Part I. Macro Appearance, *Color Res. Appl.* 21 (1996) 292-304.
8. H. Hemmendinger, R.M. Johnston, A goniospectrophotometer for color measurement, in: M. Richter (Ed.), *Color 69*, Proc 1st International Colour Association Congress, Stockholm, June 9-13, 1969. Muster-Schmidt, Göttingen, 1 (1970) 509-516.
9. Comisión Internacional de Iluminación (CIE), Publicación CIE 15:2004. ISBN: 3 901 906 33 9. *Colorimetry*, 3rd ed., CIE Central Bureau, Vienna, 2014.
10. S. Mestre, A. Moreno, P. Agut, M.C. Bordes, J.J. Pérez, S. Reverter, et al, Application of goniospectrophotometry to the characterization of special decorative effects, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 49 (2010) 311-318.
11. International Organization for Standardization (ISO) and International Commission on Illumination (CIE). *Colorimetry – Part 6: CIEDE2000 colour-difference formula*. ISO/CIE 11664-6:2014 (CIE S 014-6/E:2013).
12. American Society for Testing and Materials (ASTM), Standard practice for specifying the geometry of multiangle spectrophotometers. Technical Report ASTM E2194.01, 2011.
13. M. Melgosa, J. Martínez-García, L. Gómez-Robledo, E. Perales, F.M. Martínez-Verdú, T. Dauser, Measuring color differences in automotive samples with lightness flop: A test of the AUDI2000 color-difference formula, *Opt. Express* 22 (2014) 3458-3467.
14. R.S. Berns, *Billmeyer's and Saltzman's principles of color technology*, 3rd ed., chapter 3, John Wiley & Sons, Inc., USA, 2000.
15. A.M. Rabal, A. Ferrero, J. Campos, J.L. Fontecha, A. Pons, A.M. Rubiño, et al, Automatic gonio-spectrophotometer for the absolute measurement of the spectral BRDF at in- and out-of-plane and retroreflection geometries, *Metrologia* 49 (2012) 213-223.
16. D.H. Alman, Directional color measurement of metallic flake finishes. Proc. 1987 Inter-Society Color Council Williamsburg Conference, 1987, pp. 53-56.
17. M. Melgosa, E. Hita, J. Romero, L. Jiménez del Barco, Some classical color differences calculated with new formulas, *J. Opt. Soc. Am. A* 9 (1992) 1247-1254.
18. M. Huang, H. Liu, G. Cui, M.R. Luo, M. Melgosa, Evaluation of threshold color differences using printed samples. *J. Opt. Soc. Am. A* 29 (2012) 883-891.
19. J.A. Compton, The thermochromic properties of the ceramic colour standards, *Color Res. Appl.* 9 (1984) 15-22.
20. C. Vignolo, On the road to a finer shine. *European Coatings Journal* 12 (2012) 90-93.
21. V. Reillon, S. Berthier, Modelization of the optical and colorimetric properties of lustred ceramics. *Appl. Phys. A* 83 (2006) 257-265.

-
22. C. Oleari, Colorimetry in optical coating, In: C. Amra, N. Kauser, H. Amgus Macleod (Eds.), *Advances in optical thin films II*, Proc. of SPIE Vol. 5963, 590305, 2005.
 23. O. Bobin, M. Schvoerer, C. Ney, M. Rammah, B. Pannequin, E. Cilia Platamone, et al., The role of copper and silver in the colouration of metallic luster decorations (Tunisia, 9th Century; Mesopotamia, 10th Century; Sicily, 16th Century): A first approach, *Color Res. Appl.* 28 (2003) 352-359.
 24. J.J. Reinoso, D. Martín y Marero, A. del Campo, M.A. de la Rubia, J.F. Fernández, Chemical analysis with high spatial resolution by Rutherford backscattering and Raman confocal spectroscopies: Surface hierarchically structured glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 1783-1788.
 25. M.F. Gazulla, E. Sánchez, J.M. González, M. Orduña, Comportamiento de tejas de diferente color (rojo y paja) frente al biodeterioro. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 53 (2014) 227-234.