

ESTUDIO DE PÁTINAS PROCEDENTES DE HORNOS DE FUNDICIÓN EN LA REAL FÁBRICA DE ARTILLERÍA DE SEVILLA (S.XVII)

STUDY OF PATINAS FROM FOUNDRY OVENS IN THE ROYAL ARTILLERY FACTORY OF SEVILLE (XVII CENTURY)

V. Flores-Alés*

Dpto. Construcciones Arquitectónicas II, Universidad de Sevilla (España)

J. Alejandro

Dpto. Construcciones Arquitectónicas II, Universidad de Sevilla (España)

J.J. Martín del Río

Dpto. Construcciones Arquitectónicas II, Universidad de Sevilla (España)

F.J. Blasco-López

Dpto. Construcciones Arquitectónicas II, Universidad de Sevilla (España)

C. Núñez

Dédalo Bienes Culturales

RESUMEN

El objeto principal del presente trabajo es determinar la estructura de los estratos que componen el revestimiento del paramento de las zonas identificadas en la Fábrica de Artillería de Sevilla como "fundición vieja" y "fundición nueva" y realizar la caracterización química de los mismos con la finalidad concreta de identificar los posibles depósitos metálicos que pudieran haberse acumulado durante la actividad fabril de fundición llevada a cabo en el edificio desde finales del siglo XVI hasta el XX (Sobrino 2011). Hay que señalar que las posibles pátinas han sido sucesivamente ocultadas mediante el pintado de los paramentos, de ahí que la serie estratigráfica acumulada a lo largo del tiempo corresponda a una secuencia alterna (Barbero, 2013). Las muestras fueron evaluadas inicialmente mediante microscopía óptica para la determinación de los estratos existentes. Mediante microfluorescencia de rayos X y microscopía electrónica se identificaron las partículas que contenían metales y se determinó su composición química (Berthold, 2009). Este análisis confirmó la hipótesis de la presencia de elementos metálicos pesados, destacando especialmente la presencia de hierro, habiéndose detectado también en las distintas muestras en proporciones minoritarias, aunque relevantes (cobre, cinc y, en casos aislados, plomo y níquel). Todos ellos responden a su posible presencia en los materiales utilizados en la fundición.

Palabras Clave: patinas, fundición, metales pesados, Fábrica de Artillería de Sevilla

* vflores@us.es

ABSTRACT

The main objective of the present work is to determine the structure of the strata composing the coating of the walls in the areas identified in the Seville Artillery Factory as "old foundry" and "new foundry" and perform the chemical characterization of the same with the specific purpose of identifying the possible metallic deposits that could have accumulated during the factory foundry activity carried out in the building from the end of the 16th century until the XX (Sobrino 2011). It should be noted that the painting of the walls has successively hid the possible patinas; hence the stratigraphic series accumulated over time corresponds to an alternate sequence (Barbero, 2013). The samples were initially evaluated by optical microscopy to determine the existing strata. By means of X-ray microfluorescence and electron microscopy, the particles containing metals were identified and their chemical composition determined (Berthold, 2009). This analysis confirmed the hypothesis of the presence of heavy metal elements, especially the presence of iron, and also in the different samples, in minor proportions, although relevant (copper, zinc and, in isolated cases, lead and nickel). All of them respond to their possible presence in the materials used in the foundry.

Keywords: patinas, foundry, heavy metals, Royal Artillery Factory of Seville



Figura 1- Sección de la Real Fundición donde se reconoce el horno de reverbero alto, 1796. Archivo General de Simancas

INTRODUCCIÓN

A partir de la década 1990 la aplicación de la metodología de investigación arqueológica en las estructuras emergentes de los edificios históricos ha abierto nuevas vías de análisis, cuyos resultados están cuestionando en muchos casos las tradicionales interpretaciones que la historiografía tenía asumidas plenamente. A la luz de los nuevos datos surgidos, la construcción que ha servido de sede a la Real Fundición de Sevilla, posteriormente conocida como Fábrica de Artillería, podría constituirse como un ejemplo muy esclarecedor de este efecto. Los diferentes estudios y publicaciones que se han realizado sobre la Fábrica de Artillería ofrecen un panorama impreciso en cuanto al análisis constructivo del inmueble, que se ha entendido como un conglomerado de edificios producto de una sucesión de construcciones marcada por las necesidades productivas. A todo ello se suma la digitalización de la documentación histórica custodiada en diferentes fondos, cuyo procesamiento informático permite en la actualidad un acceso más ágil a una serie de fuentes de información, que con las herramientas tradicionales hubiera resultado casi imposible descubrir. Esta información no sólo aporta un conocimiento inédito, sino que posibilita la revisión de las fuentes

ya analizadas en las publicaciones anteriores y consecuentemente viabiliza la resolución de conclusiones nuevas o más profundas. Gracias a la disponibilidad en la red de una ingente documentación relacionada con la construcción de la Real Fundición de Sevilla, puede cuestionarse que de aquella primera fundición que la familia Morel estableciese en 1563 en el barrio de San Bernardo, queden hoy partes emergentes. Igual suerte debieron correr las fundiciones adquiridas por la Hacienda en 1634 para ser administradas en régimen de asientos hasta 1717 (Carrasco, 1887). Al carácter reformista de Felipe V se sumó el proteccionismo de Carlos III, quien impulsó la construcción de una fábrica de nueva planta a imitación de las grandes fundiciones reales francesas (Mora, 1994). Los primeros datos obtenidos permiten afirmar que el edificio, objeto actualmente de un amplio programa de rehabilitación promovido por el Ayuntamiento de Sevilla, fue concebido en un proyecto unitario que llegó a albergar tres hornos altos y cinco bajos para las fundiciones, las instalaciones necesarias para el afino de metales, con seis hornos de reverbero y dos copelas, almacenes para las materias primas, moldes y productos elaborados, al menos dos molinos, uno de ellos de sangre

con cuerdas para treinta caballos, las dependencias administrativas y diversos talleres complementarios, como los dedicados a barrenado, cincelado, ladrillo refractario y carpintería (De la Vega, 1992). Sin embargo, tradicionalmente en la historiografía local ha primado la idea de localizar en el actual inmueble la convivencia histórica de una "fundición vieja" y otra "fundición nueva", presuponiendo la pervivencia operativa de las primeras instalaciones de los siglos XVI y XVII (figura 1). Aunque es cierto que los datos conocidos admiten esta posibilidad, parece lógico plantear que, en esa persistencia funcional, la puesta en marcha de la "fundición nueva" supuso el cambio de uso de las anteriores, que se amortizarían con nuevos fines que a su vez requerían de adaptaciones arquitectónicas. Este contexto crítico y la perspectiva que ofrece la conservación de las pátinas con valor del edificio se constituyen como las principales motivaciones de este proyecto de análisis arqueométrico, pues, tratándose de una construcción eminentemente industrial (Rubio-Bellido, 2012), los depósitos asentados en los paramentos por su actividad a lo largo de los siglos son un documento de la historia del edificio. En definitiva, la superposición de pátinas ha dado lugar a la formación de diversas series de estratos que guardan la memoria de la actividad metalúrgica allí desarrollada. Se han tomado como referencia los estudios realizados del edificio con objeto de reconocer las zonas donde pudo concentrarse la actividad industrial más relevante, determinándose así las mencionadas zonas designadas como "fundición vieja" y "fundición nueva", entendiéndose que en los elementos superiores (bóvedas, cúpula,...) de estos dos puntos era donde debían estar los depósitos que pudieran aportar mayor información acerca de las pátinas y, a su vez, documentasen la actividad allí desarrollada. Existen además secciones detalladas que sitúan un horno de reverbero bajo la cúpula principal de la "fundición nueva".



Figura 2- Imagen en la que se observa la secuencia estratigráfica de capas de humo y capas pictóricas

OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es determinar la estructura de los estratos que componen el revestimiento del paramento de las zonas identificadas como "fundición vieja" y "fundición nueva" y realizar la caracterización química de los mismos, con la finalidad concreta de identificar los posibles depósitos metálicos que pudieran haberse acumulado durante la actividad fabril de fundición llevada a cabo en el edificio. Hay que señalar que las posibles pátinas han sido sucesivamente ocultadas mediante el pintado de los paramentos, de ahí que la serie estratigráfica sea una secuencia (figura 2).

MATERIALES Y METODOLOGÍA

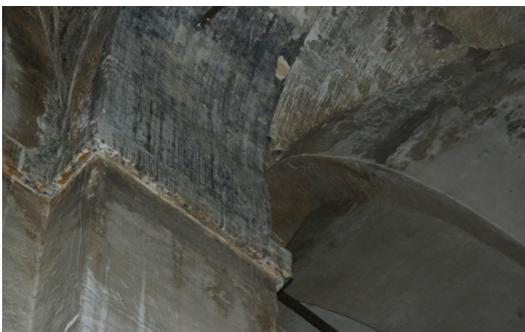
Las muestras estudiadas están constituidas por secciones de las capas pictóricas y enlucidos de cal de los muros de las zonas que, conforme al conocimiento historiográfico, permiten localizar la ubicación original de los hornos. La toma de muestras en la zona designada como "fundición nueva" se realizó en la cúpula, en la zona de salida de humos de la primera fundición (figura 3). Se tomaron por parte del restaurador responsable cinco muestras de la "fundición nueva" y una de la "fundición vieja" con el fin de, una vez evaluadas las mismas mediante inspección con microscopio



Figura 3- Proceso de toma de muestra



Figuras 4. Extracción de muestra mediante corte y levantamiento del revestimiento completo.



Figuras 5- En las imágenes se puede observar la fragilidad de los estratos y la desagregación de los mismos.



Figura 6- "Fundición Vieja", en la que sólo se detectó un estrato negro.

óptico, determinar las más relevantes para su caracterización posterior.

El proceso de extracción de las muestras se llevó a cabo con la intención específica de obtener la serie completa tratando de que no se produjese la desagregación del revestimiento (figura 4), algo que no resultó sencillo debido a la separación de unas capas con otras por la aparente fragilidad de las capas de pintura (figura 5). Como dato interesante con respecto a la inspección durante el muestreo, se pudo observar que en algunas zonas los primeros depósitos negros aparecen directamente sobre el enlucido, sin mediar una primera capa de pintura, lo que permite suponer que la actividad se inició en el mismo momento en que el edificio estuvo disponible, sin esperar siquiera al revestimiento de muros mediante encalado. En la zona reconocida como

"fundición vieja" sólo se identificó una película ennegrecida, por lo que se tomó una única muestra (figura 6).

Las muestras fueron estudiadas inicialmente mediante microscopía óptica, se prepararon para obtener una sección de la serie estratigráfica, embutiéndose en resina de metacrilato, posteriormente se cortaron con disco de diamante y finalmente se pulieron con disco rotatorio refrigerado con agua para su observación (Jiménez-Roca, 2005). Se ha realizado el estudio óptico de capas con un microscopio stereozoom marca LEICA modelo S8 APO, con cámara de captura LEICA DC300 y software IM50 (Image Manager) v.1.20. De esta forma se observa la estructura de las posibles capas que cubren los paramentos, así como los espesores de las mismas (Blasco, 2015). Con el fin de comprobar la existencia de elementos metálicos en los estratos

procedentes de los humos, se procedió al análisis con equipo de microfluorescencia de Rayos X marca EDAX (modelo Eagle III), el cual consta de una cámara (Low Mag 10X (color) and High Mag CCD 100X (color), 2X digital zoom) con la que se enfoca la superficie de la muestra, y sobre esta superficie se analizan los elementos presentes cualitativa y cuantitativamente. Finalmente, se refrendaron los resultados obtenidos por microfluorescencia de rayos X mediante el análisis por microscopía electrónica SEM-EDS en microscopio Phillips XL-30, previo metalizado de la muestras con sputtering con oro.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Estudio estratigráfico por microscopía óptica

El análisis visual de las muestras permite establecer una descripción inicial y constatar la secuencia aparente de capas de pintura y depósitos de humo. Igualmente en algunas muestras se percibe claramente la fragilidad y fractura de las capas, del mismo modo se puede comprobar cómo las capas producidas por el humo no presentan buena cohesión; ello da como resultado la desagregación de las mismas y su difusión en la capa subsiguiente de pintura debido, probablemente, al arrastre de las partículas de humo producido durante el pintado. La muestra tomada en la zona identificada como "fundición nueva" CV1 presenta una única capa de color negro de pequeño espesor, depositada directamente sobre la capa de enlucido que conformaba el revestimiento original, sin que la estratigrafía muestre una capa previa de pintura (Tabla 1).

Tabla 1. Número de capas en cada secuencia estratigráfica y espesores total

Muestra	Número de capas	Espesor total (µm)
C1V	1	< 10
C2	6 a 7	1130
C3	6	2530
C4	3-4	800-1060
C5	3-4	1550
C6	1	< 10



Figura 7- Secuencia de estratos de la muestra C4 (x40), en la que se observa la irregularidad de las capas.

Las muestras tomadas en la zona identificada como "fundición nueva" presentan secuencias estratigráficas sensiblemente distintas. La muestra C5 presenta hasta cuatro capas negras alternadas con las correspondientes capas de pintura. Las capas de humo no presentan todas en el mismo estado de agregación, aunque con carácter general se aprecia una deficiente cohesión, estando en algunos casos claramente difusa por arrastre en la capa de pintura superior. La muestra C3 presenta una estructura similar, con la diferencia de que uno de los estratos de pintura parece haberse aplicado en dos manos; en esta muestra la difusión de las partículas de humos no es tan evidente como en C5. La muestra C2 presenta una apariencia similar, aunque la pequeña sección de los estratos dificulta su definición, no pudiéndose estimar la naturaleza de cada uno de ellos. La muestra C4 es completamente distinta, detectándose únicamente dos capas negras con la correspondiente de pintura, resultando las capas de humos muy irregulares (figura 7).

Como dato común, se ha observado que las primeras capas de humo están depositadas directamente sobre el revestimiento, sin que aparentemente este se pintara antes de iniciarse la actividad industrial. Con carácter



Figura 8- Imagen del estrato de la "fundición vieja" (x40), en la que se observa una única capa sobre el revestimiento y una textura y granulometría de este completamente distinta a las observadas en las muestras de la "fundición nueva" (Fig. 7)

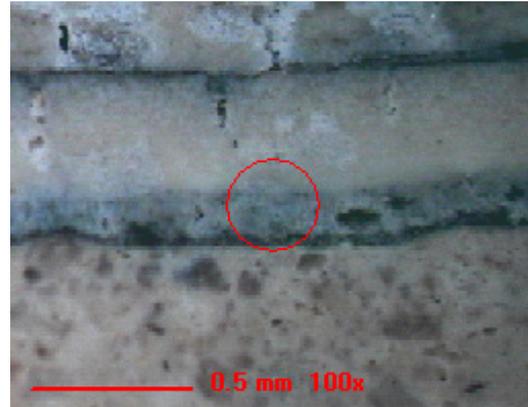


Figura 9 / Tabla 2- Imagen de micro-FRX en la que se observa señalada con un círculo rojo la zona objeto de análisis y resultados del análisis químico obtenido.

general se observa que la última capa es común para todas las muestras de la fundición nueva, con textura asociable, a falta de caracterización química, de ser una película de pintura con base de resina polimérica.

En otro orden, se debe destacar las diferencias significativas que presentan los morteros de revestimiento de las muestras de la "fundición nueva" con relación a las muestra de la "fundición vieja" (figura 8), observándose tipologías de áridos, color, aspecto y textura del aglomerante completamente distintos a los que se observan en la Figura 7 (Miriello 2011).

Micro-fluorescencia de rayos X

El análisis químico por micro-FRX confirmó la hipótesis de la presencia de elementos metálicos pesados en todas las muestras analizadas procedentes de la "fundición nueva" así como en los diferentes estratos de cada muestra, como se puede comprobar las (Figura 9 y Tabla 2).

Oxide	Wt%	At%
Al ₂ O ₃	00.71	00.42
SiO ₂	01.87	01.87
SO ₃	17.84	13.38
K ₂ O	01.34	00.85
CaO	77.85	83.31
Fe ₂ O ₃	00.30	00.11
CuO	00.04	00.03
ZnO	00.04	00.03

El análisis por FRX de las muestras de la fundición nueva presenta como datos más relevantes los siguientes:

- En todas las muestras aparecen como componentes mayoritarios silicio y calcio presentes en los morteros que revestían originalmente los paramentos y cuya detección era perfectamente previsible, procedentes de los áridos de cuarzo y silicatos y de la cal carbonatada.
- La presencia de óxido de azufre SO₃ es muy variable en función de la muestra analizada, ello puede tener varias explicaciones.

a) Las muestras de mortero pueden tener fracciones de yeso y puesto que la sección del haz del analizador abarca parte los estratos de enlucido, puede detectar dichas fracciones en el análisis (Malta 2007).

b) El carbón empleado como combustible muy posiblemente puede haber contenido fracciones de azufre, lo que ha dado lugar a un proceso de sulfatación de la calcita de los enlucidos.

- Entre los elementos metálicos destaca especialmente la presencia de hierro. La presencia de este metal puede asociarse tanto al arrastre de partículas con los vapores, como la incorporación de óxidos de hierro (goethita de color ocre/amarillento o hematitas de color almagra) a la cal de los enlucidos, puesto que como se puede ver en las imágenes tomadas con lupa óptica los mismos no son blancos, si no que presentan tonos amarillentos.
- Los elementos metálicos pesados detectados en las distintas muestras en proporciones minoritarias, aunque relevantes son aluminio, cobre, zinc y, en casos aislados, plomo y níquel. Todos ellos responden a su posible presencia en los materiales utilizados en la fundición. A pesar de la no detección de estaño, metal propio de la fundición de bronce; sin embargo, su presencia sí se ha detectado en los análisis por microscopía SEM.

El análisis de las muestras de la "fundición vieja" presenta como datos más relevantes los siguientes:

- Los resultados son sensiblemente distintos a los obtenidos para las muestras de la fundición nueva, detectándose mayoritariamente silicio y calcio del mortero, sulfatos en valores mucho más bajos que en las otras muestra, y porcentajes despreciables de los elementos metálicos, de lo que puede deducirse que, independientemente de las

suposiciones basadas en las fuentes de la historiografía local, en esta zona no estuvieron ubicados los hornos y, por lo tanto, en ella no ha habido actividad industrial de fundición; tratándose mayormente de una capa oscurecida producto de la suciedad acumulada.

Microscopía electrónica de barrido SEM-EDS

La captación de imágenes por el modo de Electron Back-Scattering (BSE) ha permitido identificar claramente las partículas metálicas pesadas, por ser significativamente blancas, frente al fondo de la capa que aparece con colores oscuros o grises, lo que señala que está compuesta mayoritariamente por elementos químicos ligeros (silicio, oxígeno, carbono, calcio, azufre, aluminio y magnesio). Estas aparecen de manera dispersa y no concentrada en los estratos, por lo que quedarían confirmados los resultados de micro FRX: los estratos de depósitos de humos están compuestos por una matriz de carbón inquemado (hollín), en la que quedan dispersas las partículas de los metales pesados. La observación pormenorizada de las muestras ha permitido determinar los tamaños de partículas de origen metálico, estando las mismas en un rango entre 12µm y 50µm, sin diferencias perceptibles en función de la muestra. Los elementos metálicos pesados detectados en dichas partículas han sido principalmente el estaño y el cobre en proporciones por encima del 10%. Estos dos metales son los constituyentes principales de la aleación del bronce, y se podría explicar su presencia entre las capas de cal por el arrastre de los vapores y humos de una fracción de los materiales utilizados en la fundición. Una vez estudiada la composición química de las partículas de naturaleza metálica, se estima que el estaño posiblemente se encuentre en forma de óxido procedente de los vapores de la fundición, y con relación a la presencia de cobre, es posible que su origen más probable proceda de vapores de cloruro de cobre formado en posibles

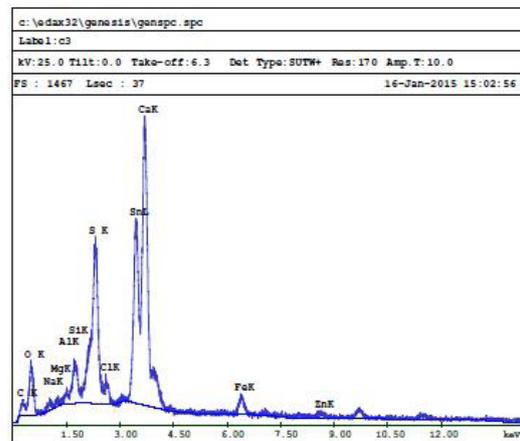
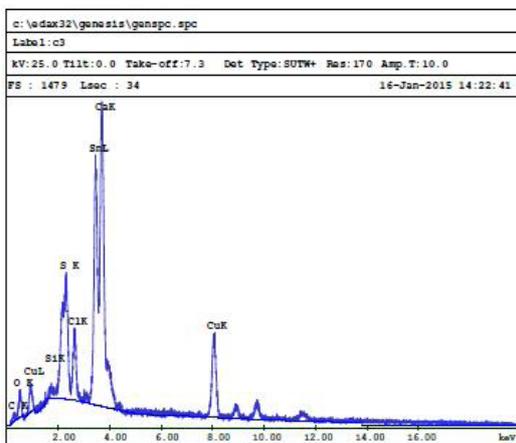
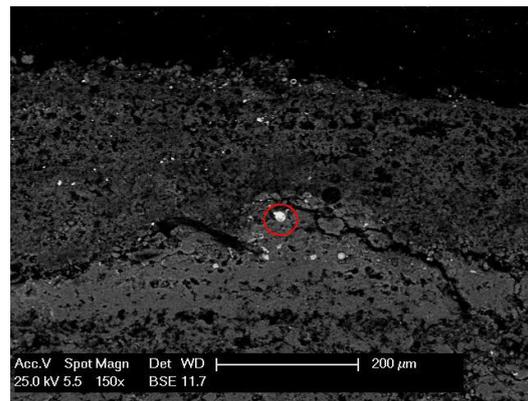
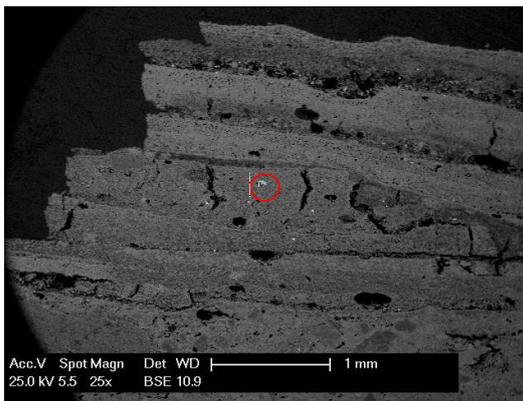


Figura 10- Imágenes de microscopía electrónica BSE de las muestras C3 y C4, en las que se señalan las partículas de metales pesados analizadas y los espectros obtenidos.

procesos de afino con sales de cloro durante la incorporación del cobre a la aleación definitiva (Mora 1994). Se puede observar en los espectros EDS de la Figura 10 que estaño y oxígeno aparecen conjuntamente en uno de ellos y cobre y cloro en el otro. En las muestra de la “fundición vieja”, por el contrario, no se observan estas partículas, ni en el corte estratigráfico ni en su superficie plana, siendo la composición mayoritaria silicio y calcio procedentes del mortero de revestimiento. Las imágenes que se muestran en la Figura 10 muestran de manera detallada las partículas y los espectros de su composición química fundamental.

CONCLUSIONES

A partir de lo indicado en la discusión de resultados de las muestras los datos más relevantes son los siguientes:

- Los análisis confirman la actividad de fundición desarrollada, así como la composición cualitativa de las aleaciones empleadas en los procesos tecnológicos de la fundición del bronce.
- No se observan diferencias sensibles entre los estratos de humos, lo que permite suponer escasos cambios en las materias primas mayoritarias empleadas en los procesos de fabricación y en la composición de

- los materiales de los productos finales.
- Los resultados obtenidos en las muestras de la "fundición vieja" confirman la suposición de que, en contra de las tesis mantenidas en las fuentes tradicionales, en dicha zona del recinto de la fábrica no se ubicaron los hornos en ningún momento, ni hubo actividad de fundición.
 - La realización de este trabajo tiene como finalidad aportar información para la toma de decisiones y redacción del proyecto de restauración y rehabilitación de la Real Fábrica de Artillería acometido por el Ayuntamiento de Sevilla, de modo que se puedan preservar los revestimientos que, en el conjunto de la recuperación del edificio, mantengan el recuerdo de la actividad industrial allí desarrollada.

BIBLIOGRAFIA

- Barbero-Barrera M.M. Maldonado-Ramos L. Van Balen K, García-Santos A. & Neila-González F.J. 2013. «Lime render layers: An overview of their properties». *J Cult Heritage*, 15 (3): 326-30.
- Berthold C. Bjeoumikhov A. & Brügemann L. 2009. «Fast XRD Microdiffraction with focusing X-Ray Microlenses». *Part Syst Charact*, 26: 107-11.
- Blasco-López F.J. Alejandro F.J. & Flores-Alés V. 2015. «Methodology for characterising microlayers in historical plasterwork». *Const and Build Mat*, 93: 463-470.
- Bol. Oficial del Estado 30 de noviembre de 2001. Carrasco y Saiz A. 1887. *Apuntes para la historia de la fundición de artillería de bronce en España*. Imp. del Cuerpo de Artillería. Madrid.
- De la Vega Viguera E. 1992. *Sevilla y la Real Fundición de cañones*. Guadalquivir ed. Sevilla.
- Jiménez-Roca E. Ruiz-Conde A. & Sánchez-Soto P.J. 2005. "Preparación de secciones estratigráficas: aspectos prácticos del análisis de estratos en obras del Patrimonio Cultural (pigmentos y soportes)". *Bol Soc Esp Ceram Vid*, 44 (6): 382-6
- Malta da Silveira P. Veiga M.R. & Brito J. 2007. «Gypsum coatings in ancient buildings». *Construct Build Mater*, 21 (1): 126-31.
- Miriello D. Bloise A. Crisci G.M. Apollaro C. & La Marca A. 2011. «Characterisation of archaeological mortars and plasters from kyme (Turkey)». *Jour Archaeological Sc*, 38 (4): 794-804.
- Mora Piris P. 1994. «La Real Fundición de bronce de Sevilla: siglos XVI al XVIII». *Esc. Sup Ingenieros*. Sevilla.
- Rubio-Bellido C. Gallego P. & Llacer R. 2012. *The future of fortifications in the city of Cadiz: opportunities and strategies for an urban regeneration*. Defence sites: heritage and future, 123.
- Sobrinho J. 2011. «La Real Fábrica de Artillería de Sevilla: Hacia un espacio patrimonialmente activo y de Producción Creativa». *Abaco: Rev Cult CC. SS.*, 70: 89-94.