

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
FACULTAD DE BELLAS ARTES  
Departamento de Pintura  
(Pintura y Restauración)



**TESIS DOCTORAL**

**Verdigrís, pigmento histórico de cobre: estudio de su composición y color a partir de reproducciones de antiguas recetas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Natalia Sancho Cubino**

Directora

**Margarita San Andrés Moya**

**Madrid, 2016**

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE BELLAS ARTES**

**Departamento de Pintura** (Pintura y Restauración)



**UNIVERSIDAD  
COMPLUTENSE  
MADRID**

**VERDIGRÍS, PIGMENTO HISTÓRICO DE COBRE. ESTUDIO DE SU  
COMPOSICIÓN Y COLOR A PARTIR DE LA REPRODUCCIÓN DE  
ANTIGUAS RECETAS**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR  
Natalia Sancho Cubino**

Bajo la dirección de las doctora  
Margarita San Andrés Moya

**Madrid, 2015**



*A Jaime, Marta e Isael*



**AGRADECIMIENTOS**

Muchas han sido las personas que me han ayudado en el desarrollo de esta investigación y me han ayudado en este largo camino. En primer lugar quiero expresar mi agradecimiento a mi Directora de tesis, la Dra. Margarita San Andrés Moya, la que ha pensado, trazado, conducido, dirigido, corregido y vuelto a corregir mi trabajo. Por sus ánimos, su paciencia y su dedicación para que esta investigación saliera adelante.

De una forma muy especial quiero dar las gracias al Dr. José Manuel de la Roja y a la Dra. Sonia Santos, por su generoso esfuerzo durante todos estos años. Su apoyo incondicional y su colaboración ha sido una demostración del trabajo en equipo que ha hecho posible esta investigación.

Gracias al Ministerio de Educación y Ciencia, por concederme la beca que hizo posible que comenzásemos esta aventura y darme la oportunidad de realizar una estancia en Londres como complemento de la investigación.

Igualmente expreso mi agradecimiento a los Proyectos HUM2005-04618 financiado por Ministerio de Educación y Ciencia y Geomateriales2-CM (S2013/MIT-2914), y al Laboratorio de Materiales [LabMat] de la Facultad de Bellas Artes de la UCM.

A Don Juan Luís Baldonado Rodríguez y Don Alfonso Rodríguez Muñoz, técnicos del Centro de Apoyo a la Investigación (CAI) e Instalación Científico Tecnológica Singular (ICTS) de la UCM. Igualmente doy las gracias al Dr Julian Velázquez de CAI de Difracción de Rayos X de y al Dr. José Emilio Fernández Rubio del CAI de Espectroscopía Infrarroja-Raman-Correlación la UCM.

También quiero dar las gracias al Grupo de Investigación del Profesor Dr. Valentín García Baonza que han colaborado en una parte importante de esta investigación y han facilitado el acceso a sus equipos para la realización de los análisis por espectroscopía Raman.

## AGRADECIMIENTOS

Al Catedrático de la Facultad de Bellas Artes Don José María González Cuasante, por su generosidad al dejarnos utilizar el espectrocolorímetro, mediante el cual se han realizado algunos de los estudio de color incluidos en este trabajo.

Al Archivo Geográfico y de Estudios Geográficos del Centro Geográfico del Ejército de Madrid, que nos permitió el acceso a varios de los mapas que allí se guardan, cuyas imágenes se muestran en esta investigación.

A Don Rafael Lozano, del Instituto Geológico y Minero, por realizar las fotografías de los minerales que aparecen en el Capítulo I de esta tesis.

Al Catedrático del Departamento de Prehistoria y Arqueología (UAM) Don Joaquín Barrio, por permitirnos realizar las fotografías incluidas en el Capítulo I de esta tesis procedentes del yacimiento de Calatrava en Ciudad Real.

Al equipo de la Biblioteca de Bellas Artes, por su ayuda inestimable para buscar y encontrar los artículos necesarios para llevar a cabo el trabajo de investigación.

A Silvia García Fernández-Villa, Isabel Blasco y Concepción de Frutos, por su apoyo incondicional.

Muchas gracias a todos ellos

## INDICE

<b>RESUMEN/ABSTRACT</b>	11
<b>INTRODUCCIÓN</b>	21
<b>CAPÍTULO I. EL COBRE. HISTORIA DE SU USO. PIGMENTOS DE COBRE</b>	27
I.1. EMPLEO HISTÓRICO DEL COBRE	28
I.2. MINERÍA Y METALURGIA DEL COBRE	35
I.2.1. MINERALES DE COBRE	40
I.3. PIGMENTOS DE COBRE DE ORIGEN SINTÉTICO	49
<b>CAPÍTULO II. EL PIGMENTO HISTÓRICO VERDIGRÍS. REVISIÓN DE SU TERMINOLOGÍA Y RECETAS DE OBTENCIÓN</b>	59
II.1. BREVE REVISIÓN DE LOS PRINCIPALES PIGMENTOS HISTÓRICOS	62
II.2. VERDIGRÍS. DENOMINACIONES, FUENTES DOCUMENTALES Y RECETAS DE OBTENCIÓN	72
II.2.1. ANTIGÜEDAD CLÁSICA	77
II.2.2. EDAD MEDIA Y PRINCIPIOS DEL RENACIMIENTO	85
II.2.3. SIGLOS XVI-XVIII	120
II.2.4. SIGLO XIX Y ÉPOCA ACTUAL	142
<b>CAPÍTULO III. PROCESOS DE OBTENCIÓN DEL VERDIGRÍS. REPRODUCCIÓN DE RECETAS Y ANÁLISIS DEL PRODUCTO OBTENIDO</b>	157
III.1. Metodología experimental. Técnicas analíticas utilizadas	160
III.1.1. Técnicas de microscopía	160
III.1.2. Técnicas de espectroscopía molecular	167
III.1.3. Difracción de rayos X	178
III.2. Patrones de identificación del Verdigrís	182
III.2.1. Patrones de identificación del Verdigrís. Antecedentes	183
III.2.2. Reproducción de distintas recetas de obtención del Verdigrís. Recetas ensayadas	184
III.3. Resultados experimentales. Caracterización analítica de los productos obtenidos	200
III.3.1. Verdigrís neutro y Verdigrís básico	200
III.3.2. Verdigrís crudo y Verdigrís cristalizado	215
III.3.3. Verdes de sal	217
<b>CAPÍTULO IV. PROPIEDADES COLORIMÉTRICAS DE LAS DISTINTAS VARIETADES DE VERDIGRÍS</b>	269
IV.1. EL COLOR DEL VERDIGRÍS. BREVE REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	270
IV.2. MEDIDAS COLORIMÉTRICAS. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	274
IV.2.1. EQUIPAMIENTO Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS	283
IV.3. CARACTERÍSTICAS COLORIMÉTRICAS DEL PIGMENTO VERDIGRÍS. RELACIÓN CON SU COMPOSICIÓN QUÍMICA	287
IV.3.1. VERDIGRÍS NEUTRO Y VERDIGRÍS BÁSICO. PIGMENTOS EN POLVO. MEDIDAS	287

COLORIMÉTRICAS	
IV.3.2. VERDES DE SAL. . PIGMENTOS EN POLVO. MEDIDAS COLORIMÉTRICAS	295
IV.3.2.1. VERDIGRÍS VERMICULAR Y VERDET	301
IV.4. CARACTERÍSTICAS COLORIMÉTRICAS DE CAPAS PICTÓRICAS DE VERDIGRÍS. EFFECTO DEL AGLUTINANTE SOBRE EL COLOR DEL PIGMENTO	309
IV.5. CARACTERÍSTICAS COLORIMÉTRICAS DE LAS TINTAS DE VERDIGRÍS. ESTUDIO DE CUATRO TINTAS	343
<b>CAPITULO V. EVOLUCIÓN CROMÁTICA DEL VERDIGRÍS. PRIMERA APROXIMACIÓN</b>	353
V.1. COMPORTAMIENTO Y CAMBIOS DE COLOR DEL VERDIGRÍS.	354
V.2. EVOLUCIÓN CROMÁTICA DEL VERDIGRIS NEUTRO BAJO LA ACCIÓN DE LA RADIACIÓN UV. ESTUDIO COMPARATIVO DEL VERDIGRIS ARTESANAL Y EL VERDIGRÍS COMERCIAL	360
V.3. VARIACIÓN DEL COLOR DE LAS TINTAS VERDIGRIS DEBIDO A SU ENVEJECIMIENTO ACELERADO EN EL LABORATORIO. ESTUDIO DE CUATRO TINTAS	370
<b>CONCLUSIONES</b>	383
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	393
<b>ANEXO</b>	423

**RESUMEN/SUMMARY**



**B**ajo la denominación del verdigrís se incluye una amplia variedad de pigmento de origen sintético cuyo color puede ser verde, verde-azulado o incluso azul. Su proceso de obtención se basa en la corrosión del cobre o sus aleaciones provocada por la acción del ácido acético contenido en el vinagre o por la acción de cloruros (cloruro sódico o cloruro amónico). Ha sido uno de los pigmentos más importantes de la historia y ha sido profusamente utilizado por artistas de todas las épocas y escuelas pictóricas. Sus procesos de obtención se conocen desde la antigüedad clásica, y aparecen recogidos en textos de aquella época y en muchos otros de la época medieval y de los siglos XVI al XIX. Incluso existen patentes de invención de los siglos XIX y XX relacionadas con su obtención y con la propuesta de sistemas para mejorar su producción. Una peculiaridad de este pigmento es su solubilidad en agua, por lo que también ha sido utilizado en la elaboración de tintas que han sido profusamente utilizadas para la elaboración de planos y mapas; en este tipo de usos eran utilizadas para representar las zonas de vegetación o de agua (ríos, lagos, zonas de costa)

Son numerosas las investigaciones que se han realizado en torno a este pigmento. Muchas de ellas han estado dirigidas a esclarecer su composición química y aunque son de indudable interés, estas aportaciones no resultan suficientes. La principal razón es que se trata de un pigmento que puede obedecer a una amplia variedad de composiciones; a este respecto han sido identificadas diferentes hidroxiacetatos de cobre(II) hidratados, hidroxiclорuros de cobre(II) y acetato de cobre(II) hidratado, entre otros compuestos.

Por otra parte, se trata de un pigmento cuyas características colorimétricas pueden variar en función de su composición y del tipo de aglutinante utilizado para su aplicación. Asimismo, hay constancia de que las capas de pintura elaboradas con este pigmento puede experimentar cambios de color con el tiempo. Otro tanto ocurre con las tintas de verdigrís.

Partiendo de esta situación el objetivo principal de esta Tesis ha sido contribuir a un mejor conocimiento del pigmento verdigrís, aportando información relacionada con sus procesos de obtención, composición y propiedades.

Para conseguir este objetivo la metodología aplicada en esta investigación se ha apoyado en una profunda revisión de la bibliografía en la que se recogen las recetas de preparación de este pigmento y de sus tintas. También ha resultado fundamental la parte experimental llevada a cabo en el laboratorio que comprende, por una parte, la reproducción de recetas, y por otra, la caracterización analítica de los productos obtenidos y su estudio colorimétrico. Asimismo, se han aplicado una serie de procesos de envejecimiento artificial acelerado para estudiar el comportamiento del pigmento y las tintas de verdigrís.

El desarrollo de esta Tesis Doctoral se ha estructurado en cinco capítulos, las conclusiones y un anexo. En este último se recogen los resultados de todas las recetas reproducidas a escala de laboratorio en el transcurso de esta investigación.

Puesto que el verdigrís es un pigmento sintetizado a partir del cobre o de sus aleaciones, en el Capítulo I de esta Tesis se han revisado los diferentes usos del cobre, con especial referencia al campo del arte, y los distintos minerales del cobre que tienen interés como pigmentos.

El Capítulo II está centrado en la revisión de la literatura artística y científica en la que se hace referencia a este pigmento, abarcando un amplio período de tiempo, desde la antigüedad clásica hasta la época actual. Se han revisado una amplia variedad de textos que abarcan desde la época clásica hasta mediados del siglo XX. Concretamente se han estudiado los aspectos relacionados con la terminología asociada a la denominación del pigmento que, como se ha podido comprobar a lo largo de este Capítulo es muy variada. Igualmente se describen las diferentes recetas de preparación relacionadas con la obtención del pigmento y de la tinta de verdigrís. Se ha comprobado, asimismo, que también existen algunas recetas relacionadas con su uso como tinte.

En el Capítulo III se lleva a cabo la reproducción de algunas de las recetas de obtención del Verdigrís, descritas en el Capítulo anterior. En esta reproducción se ha tratado de seguir las instrucciones recogidas en los tratados, tanto en los que se refiere a los ingredientes como en lo que respecta al procedimiento que explican. En todos los casos los productos resultantes han sido analizados con diferentes técnicas que han permitido estudiar en detalle su morfología y composición química. Las técnicas analíticas utilizadas han sido microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM-DEX), espectroscopía FTIR y Raman, y Difracción de Rayos X. Los resultados obtenidos han permitido establecer la

existencia de distintas variedades de verdigrís que presentan diferencias significativas respecto a su morfología, composición química, estructura cristalina y color.

En el Capítulo IV se ha llevado a cabo la determinación de las características colorimétricas de las distintas variedades del pigmento verdigrís obtenidas en esta investigación. Este estudio ha sido realizado sobre los pigmentos en polvo y sobre películas pictóricas preparadas mezclando el pigmento con un aglutinante. Los aglutinantes utilizados han sido goma arábiga y aceite de linaza. Se ha constatado que el color varía en función de la composición química del pigmento y también se ha comprobado el efecto del aglutinante sobre los atributos cromáticos de la película pictórica. En este mismo Capítulo se ha estudiado las características cromáticas de diferentes tintas de verdigrís que han sido preparadas atendiendo a recetas recogidas en antiguos tratados.

En el Capítulo V se ha realizado un estudio comparativo del comportamiento con el envejecimiento artificial bajo radiación UV de una de las variedades de verdigrís obtenido en esta investigación y el comercializado en la actualidad. Asimismo, se ha estudiado la evolución del color de diferentes tintas de verdigrís al ser sometidas a envejecimiento artificial acelerado bajo la acción de la radiación UV y de la temperatura y la humedad.

Las conclusiones principales de esta Tesis han sido establecer la terminología asociada a este pigmento y a su tinta, identificar las recetas de preparación existentes en la literatura relacionada con los materiales pictóricos y la tecnología artística. Se ha confirmado la viabilidad de algunas recetas y ha sido posible identificar la composición de los productos obtenidos. Asimismo, se ha establecido la relación existente entre la composición del pigmento y sus características colorimétricas. Igualmente se ha puesto de manifiesto el efecto que tiene la naturaleza del aglutinante utilizado sobre las características colorimétricas de las pinturas obtenidas con el pigmento verdigrís.

Como complemento de lo anterior se incluye un Anexo con la transcripción de las recetas reproducidas, los productos obtenidos y algunos de los resultados obtenidos.

## RESUMEN

**B**y the name of verdigris is included a wide variety of synthetic origin pigments whose color can be green, blue-green or even blue. Its production process is based on copper corrosion or its alloys caused by the action of acetic acid in vinegar or by the action of chlorides (sodium chloride or ammonium chloride). It was one of the most important pigments in history and it has been widely used by artists of all periods and schools of painting. Their obtaining processes are known from classical antiquity, and are listed in texts of that time and in many others from the Middle Ages and the sixteenth to nineteenth centuries. Even there are patents of invention in the 19<sup>th</sup> and 20<sup>th</sup> centuries related to their preparation and the proposal of systems to improve its production. A peculiarity of this pigment is its solubility in water, so it has also been used in the making of inks which have been widely used for the preparation of plans and maps; in this type of applications were used to represent areas of vegetation or water (rivers, lakes, coastal areas).

Numerous investigations have been conducted on this pigment. Many of them have been directed to clarify its chemical composition and, even though they are of undoubted interest, these contributions are not sufficient. The main reason is that it is a pigment that may result from a wide variety of compositions; in this respect, different hydrated hydroxyacetates of copper (II), hydroxides of copper (II) hydrate acetate of copper (II), among other compounds, have been identified.

Moreover, it is a pigment whose colorimetric characteristics may vary depending on its composition and type of binder used for application. There is also evidence that the layers of paint made from this pigment may experience changes in color over time. The same applies to verdigris inks.

From this situation, the main objective of this thesis has been to contribute to a better understanding of the verdigris pigment, providing information related to obtaining processes, composition and properties.

To achieve this objective the methodology used in this research has been based on a thorough review of the literature in which the recipes of preparation of this pigment and its inks are collected. It has also been key, the experimental part conducted in the laboratory comprising, on the one hand, the reproduction of recipes, and on the other, the analytical characterization of the obtained products and their colorimetric study. It has also been implemented a number of processes of artificial accelerated aging to study the behavior of the pigment and the verdigris inks.

The development of this thesis is structured into five chapters, conclusions and an annex. In the latter the results of all recipes reproduced at laboratory scale in the course of this investigation are set.

Since the verdigris is a pigment synthesized from copper and its alloys, in Chapter I of this thesis we have revised the different uses of copper, with special reference to the field of art, and the various copper minerals that are interested as pigments.

Chapter II focuses on the review of artistic and scientific literature referred to this pigment, covering a wide period, from classical antiquity to the present day. We reviewed a wide range of texts covering from classical times to the mid-twentieth century. Specifically, we have studied aspects of the terminology associated with the name of the pigment, that is very varied, as has been shown throughout this chapter. The different recipes to prepare and obtain the pigment and the verdigris ink are described as well. It has also shown that there are some recipes associated with their use as dye.

In Chapter III we carry out the reproduction of some recipes for obtaining the verdigris, described in the previous chapter. In this reproduction we try to follow the instructions contained in the treaties, both in respect to ingredients as regards the procedure explained. In all cases the resulting products were analyzed with different techniques that have allowed a detailed study of the morphology and chemical composition. The analytical techniques used were optical microscopy, scanning electronic microscopy (SEM-DEX), FTIR and Raman spectroscopy, and X-ray Diffraction. The results have allowed to establish the existence of different varieties of verdigris with significant differences regarding their morphology, chemical composition, crystalline structure and color.

In Chapter IV we carry out the determination of characteristics colorimetric of the different varieties of the verdigris pigment from this research. This study has been conducted about the powder pigments and paint layers prepared by mixing the pigment with a binder. The binders used are arabic gum and linseed oil. It was found that the color varies depending on the chemical composition of the pigment and was also been shown the effect of the binder on the chromatic attributes of the paint layer. In this chapter we also have

## SUMMARY

studied the chromatic characteristics of different verdigris inks that have been prepared according to recipes gathered in ancient treatises.

In Chapter V we make a comparative study of artificial aging behavior under UV radiation of one of the verdigris varieties obtained in this research and that is the one currently marketed. We also study the evolution of the color of different verdigris inks when are subjected to artificial accelerated aging under the action of UV radiation and temperature and humidity.

The main conclusions of this thesis have been to establish the terminology associated with this pigment and its ink, identifying existing recipes of preparation in the literature related to pictorial materials and art technology. It has been confirmed the viability of some recipes and has been possible to identify the composition of the obtained products. It has also established the relationship between the pigment composition and its colorimetric characteristics. In addition it is shown the effect of the nature of the binder used over the colorimetric characteristics of the paints obtained from the verdigris pigment.

Complementing the above an Annex is included with the transcript of recipes reproduced, the products obtained and some of the results obtained.

## SUMMARY

## **INTRODUCCIÓN**



**D**esde hace miles de años el hombre ha sentido la imperiosa necesidad de comunicarse empleando para ello, entre otras expresiones artísticas, la pintura. Con esta finalidad ha utilizado una amplia variedad de materiales entre los que destacan los pigmentos y colorantes. En la prehistoria, estos productos eran de origen natural, pero con el desarrollo de la civilización egipcia surgen las primeras tecnologías que permitieron la síntesis de pigmentos de interés artístico. Esta producción de pigmentos se ha mantenido a lo largo de la historia de la humanidad y ha proporcionado productos de gran relevancia para la pintura en sus distintas manifestaciones. Sin embargo, a pesar de la importancia que tuvieron en épocas pasadas, muchos de ellos han sido sustituidos por otros sintetizados más recientemente, por lo que ya no forman parte de la paleta de los pintores, razón por la cual, se conocen como pigmentos históricos. Dentro de esta categoría se encuentra el pigmento conocido actualmente como verdigrís.

La denominación “verdigrís” se asigna a un pigmento de color verde, verde-azulado o incluso azul, que ha sido muy utilizado sobre diferentes soportes y con diferentes aglutinantes. Su uso ha sido constante en la paleta de los pintores, desde la Edad Media hasta principios del XX. Por otra parte, tiene la peculiaridad de ser soluble en medio acuoso, por lo que tradicionalmente ha sido utilizado en la elaboración de tintas de color verde o verde-azulado que han sido aplicadas sobre pergamino y papel.

Las referencias a este pigmento son muy antiguas y los procesos relacionados con su obtención se recogen en una amplia variedad de textos, tales como libros de historia natural, medicamentos, textos de alquimia, libros de secretos, textos de tecnología artística, manuales de pintura e incluso patentes. Puesto que se trata de un pigmento conocido desde la antigüedad y de amplio uso en toda Europa, la terminología asociada a su denominación ha sido muy variada y ha ido evolucionando a la par que las diferentes lenguas europeas.

Su proceso de síntesis se basa en la corrosión del cobre o sus aleaciones provocadas por la acción de los vapores del ácido acético del vinagre o por la acción de cloruros. Sin embargo, existen numerosas recetas y procedimientos referidos a su preparación; lógicamente, esta diversidad tiene que repercutir necesariamente en la composición del pigmento y en sus propiedades.

Asimismo, se tiene constancia de que tanto el pigmento aglutinado en forma de pintura como la tinta pueden experimentar variaciones en sus características cromáticas iniciales que se ponen de manifiesto en un oscurecimiento de la pintura e incluso en una pérdida de resistencia de los soportes celulósicos (en caso de ser aplicado como tinta).

Los estudios científicos de obras de arte policromadas hacen posible la identificación de los materiales utilizados por los artistas. Sin embargo, para facilitar la interpretación de los resultados analíticos obtenidos con las distintas técnicas aplicadas en el estudio del patrimonio y, de esta manera, tener un conocimiento más preciso de los pigmentos utilizado por los antiguos maestros, resulta muy útil disponer de patrones analíticos de referencia.

Partiendo de esta situación, en esta investigación se ha realizado un profundo estudio del pigmento verdigrís que incluye la identificación de la amplia variedad de términos bajo los que ha sido conocido a lo largo de la historia, la revisión de sus procedimientos de obtención, su caracterización analítica, la determinación de sus características colorimétricas y una primera aproximación al estudio de su evolución cromática con el envejecimiento.

### **OBJETIVOS GENERALES**

El objetivo general de esta investigación ha sido profundizar en el conocimiento del pigmento verdigrís, tanto en lo que se refiere a la terminología asociada a las distintas denominaciones que le han sido asignadas a la largo de la historia como en lo que respecta a la amplia variedad de recetas y procedimientos en los que se describe su proceso de preparación.

Dentro de este objetivo general también se incluye la obtención de patrones analíticos que faciliten la identificación de este pigmento en obras real. Igualmente, se pretende establecer una relación entre la composición del pigmento y sus características colorimétricas.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Uno de los objetivos de esta Tesis ha sido identificar los términos relacionados con las distintas denominaciones que el verdigrís ha tenido a lo largo de la historia, recopilar las recetas en las que se describe su preparación e identificar los ingredientes que se mencionan

El segundo objetivo ha sido llevar a cabo la reproducción de estas recetas a escala de laboratorio, comprobando la viabilidad de los procesos descritos. Todo ello con el fin de obtener diferentes variedades de verdigrís.

El tercer objetivo ha sido caracterizar analíticamente los productos obtenidos y determinar su composición química, características morfológicas y atributos cromáticos. Dentro de este objetivo se incluye la obtención de unos patrones analíticos que resulten de utilidad práctica para el estudio de obras de arte.

El cuarto objetivo ha sido determinar las características colorimétricas de los películas pictóricas obtenidas a partir de las distintas variedades de verdigrís obtenidas en esta investigación, tras ser aglutinadas con goma arábica y aceite de linaza. Dentro de este objetivo se incluye el estudio de diferentes tintas de verdigrís.

El quinto objetivo ha sido estudiar la evolución cromática del pigmento y la tinta de verdigrís al ser sometidos a procesos de envejecimiento artificial acelerado.

### **METODOLOGÍA**

La recopilación bibliográfica retrospectiva referida a los materiales pictóricos ha sido una parte fundamental de esta investigación. Se han revisado una gran variedad de textos que incluyen todas las etapas de la historia (desde la antigüedad hasta el siglo XX). Estos textos han sido libros de historia natural, medicamentos, textos de alquimia, libros de secretos, textos de tecnología artística, recetarios, libros de mineralogía, manuales de pintura, tratados artísticos e incluso patentes de invención. En algunos casos se ha consultado el texto original y en muchos otros se han consultado las traducciones y ediciones más actuales.

La lectura detallada de este tipo de literatura ha resultado imprescindible para conocer la terminología asociada a la denominación del verdigrís. Igualmente ha sido necesaria para identificar las recetas en las que se describe los ingredientes necesarios para su obtención, así como el proceso que hay que aplicar. El estudio pormenorizado de estas

recetas ha resultado de gran ayuda para poder llevar a cabo su reproducción a escala de laboratorio.

Hay que señalar que para la reproducción de estas recetas ha sido necesario realizar múltiples ensayos previos, puesto que normalmente las recetas de obtención descritas en los textos medievales y de los siglos posteriores (XVI-XIX) suelen ser bastante imprecisas. En general no se indica la dosificación de los componentes de las recetas y a veces resultan imprecisas las condiciones y el tiempo que debe transcurrir para que se forme el producto (es decir el verdigris).

Otra parte muy importante de esta ha sido eminentemente experimental. Ha consistido en la reproducción de las recetas de obtención del verdigris. Las recetas practicadas en el laboratorio han sido seleccionadas entre las más frecuentemente descritas en los textos consultados. Los productos obtenidos han sido analizados mediante la aplicación de diferentes técnicas microscópicas [microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (SEM-DEX)], técnicas espectroscópicas [espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) aplicando la técnica de reflexión total atenuada (ATR), y microespectroscopía Raman], y mediante difracción de rayos X (DRX).

La metodología aplicada en la reproducción de las recetas seleccionadas ha hecho posible obtener cantidades importantes de las diferentes variedades de verdigris. De esta manera se han podido realizar medidas colorimétricas de los pigmentos en polvo y de las correspondientes películas pictóricas obtenidas aglutinando cada una de las variedades de verdigris con goma arábica y aceite de linaza. Igualmente se han reproducido diferentes recetas de preparación de tintas en las que se ha partido de las variedades de verdigris sintetizadas en esta investigación.

También se ha llevado a cabo un estudio comparativo de una de las variedades de verdigris obtenida en esta investigación y el verdigris comercial que actualmente es suministrado por la empresa *Kremer Pigmente*. Igualmente, se ha comparado el comportamiento de distintos tipos de tintas de verdigris preparadas en esta investigación después de ser sometidas a ciclos de envejecimiento artificial.

Una parte importante de esta investigación ha sido la divulgación de los resultados obtenidos. En este sentido hay que señalar que a lo largo del desarrollo de esta tesis se han publicado 5 artículos (2 de ellos en revistas JCR), 9 capítulos de libro y 11 contribuciones a Congresos.

## **CAPITULO I**



**E**l cobre ha sido el primer metal utilizado por el hombre con fines prácticos<sup>1</sup>. En principio su uso estuvo limitado a la elaboración de objetos de uso cotidiano y de carácter decorativo, sin embargo, los primeros avances metalúrgicos, que hicieron posible la obtención de aleaciones de este metal (bronce y latón), ampliaron enormemente sus prestaciones. A lo largo de la historia su empleo ha perdurado, adquiriendo gran importancia en diferentes ámbitos. Las razones están, por un lado, en sus interesantes propiedades físicas y químicas y, por otro, en sus características estéticas. Estas últimas son las responsables de su aplicación en el campo artístico, desde la prehistoria hasta la actualidad.

Por otra parte, desde épocas tempranas (a.C) fue conocido el efecto corrosivo que ciertas sustancias provocan sobre el cobre, dando lugar a productos de color verdoso, que pueden tener diferentes aplicaciones, entre las que hay que destacar su uso como pigmentos. Aunque a lo largo de la historia estos productos han recibido diferentes denominaciones, en la actualidad se conocen bajo el nombre genérico de “verdigrís”. Existen asimismo numerosos minerales de cobre que desde los inicios de la Historia fueron utilizados como pigmentos.

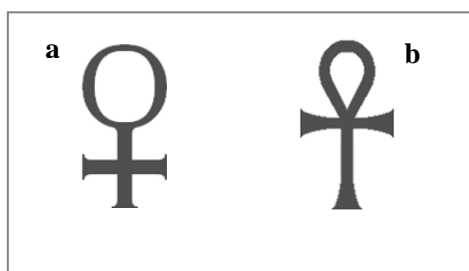
En este Capítulo se hace una breve revisión del uso del cobre en el campo artístico, la importancia de algunos de sus minerales como materiales pictóricos y el interés de este elemento como materia prima para la obtención de pigmentos de cobre de origen sintético.

---

<sup>1</sup> La edad de los metales se inicia a finales del Neolítico. La edad de cobre o Calcolítico (8000 – 4000 a.C) corresponde al período de transición entre la edad de la piedra pulimentada y la edad de bronce (4000 – 1000 a.C)

### I.1. EMPLEO HISTÓRICO DEL COBRE.

El término *cobre* deriva del latín *cuprum* y éste, a su vez, del vocablo griego *kypros*, con el que era conocida la isla de Chipre, lugar en el que este metal se daba en abundancia. Igual procedencia tienen las denominaciones en inglés (*copper*), francés (*cuivre*) y alemán (*kupfer*). También tienen origen latino el vocablo italiano (*rame*), el provenzal (*aram*), el francés antiguo (*airain*) y el castellano antiguo (*arambre*); todos ellos derivan de *aeramen* vocablo del latín tardío que significa “objeto de bronce” o simplemente “bronce” y que, a su vez, procede de *aes*, *aeris*, *aeramentum*.



**Fig. 1.1.** a) Símbolo de Venus con el que se reconocía el cobre; b) Símbolo egipcio Ankh, simboliza la vida eterna y representa el metal.

Chipre fue el país del cobre por excelencia, de donde se obtuvieron cantidades importantes en la época romana. Durante siglos se consideró que el metal procedente de esta isla era el de mejor calidad y, por esta razón, muchos de los términos con los que fue conocido están estrechamente ligados a este origen. Lo romanos lo llamaron *aes cyprium* o simplemente *cyprium* y *cuprum*, o *aes*. Como se acaba de indicar, de estos términos proviene su denominación en castellano (*cobre*) y en castellano antiguo (*arambre*). Además, su representación con el símbolo de Venus (Fig. 1.1a) deriva de la diosa a la que la isla estaba consagrada.<sup>2</sup> Igualmente, los alquimistas asociaron este planeta con el cobre [GARCÍA BELMAR, BERTOMEU SÁNCHEZ, 1999: 54]. Por su parte, los egipcios, al descubrir la perdurabilidad del metal, lo representaron con el símbolo de la vida eterna, el Ankh (Fig.1.1b) [SARMENTERO, 2010: 15].

El empleo, en tiempos clásicos, del cobre procedente de la isla chipriota queda recogido en textos griegos y romanos. Así, Dioscórides y Plinio, ambos, autores del siglo I d.C, recomiendan el uso del metal procedente de Chipre para la elaboración del

---

<sup>2</sup> En algunos recetarios de finales de la Edad Media, ocasionalmente, se sigue designando este metal por el nombre de venus. Tal es el caso de la receta 46 del texto de Alcherio (s. XV) “Experimenta de coloribus. De coloribus diversis modis tractatur. De diversis coloribus”. En esta receta se describe la elaboración de un color muy verde [viridissimum colorem], destinado al teñido de pieles, y en ella se indica que: “se emplean limaduras de venus o cobre, mezcladas con sal amoníaco y templadas con orina” [MERRIFIELD, 1999: 66-67].

verdigrís. También se especifica su utilización en fuentes literarias posteriores, como es el papiro de Leyden (s. III d.C); en este texto se aconseja su uso, por ejemplo, para la elaboración de un tipo de aleación, conocida como *asem*, con la que se pretendía imitar las cualidades del oro [CALEY, 1926].

Estos yacimientos fueron explotados desde la edad de cobre hasta el siglo XV [RABER, 1987]. Ciertas investigaciones han ayudado a descubrir que durante la edad de bronce la mayoría del cobre se fundía en Chipre, desde donde se distribuía a los diferentes territorios. Sin embargo, no existe demasiada información sobre sus rutas de distribución y las zonas a las que llegaba [MUHLY *et al.*, 1977].



**Fig. 1.2.** La zona marcada en azul corresponde a la de máxima extensión del Imperio Romano (117 d.C).

No obstante, aunque se sabe que los romanos, mayoritariamente, se abastecían del cobre procedente de Chipre, *aes cyprium* (cobre de Chipre), también se tiene constancia de que explotaron otros yacimientos ubicados en Europa central, la península Ibérica y Gran Bretaña [HOOVER, HOOVER, 1950: 405] (Fig. 1.2).

El cobre es un metal de transición de número atómico 29, masa atómica 63,55 y símbolo químico Cu. Es de color marrón rojizo y brillo metálico; su punto de fusión es 1083°C y su punto de ebullición 2595°C. Se caracteriza por ser dúctil y maleable y presentar una elevada conductividad eléctrica y térmica. Químicamente no es muy activo y presenta una cierta resistencia a la oxidación<sup>3</sup>, siempre que en el ambiente en el que se encuentre no haya un exceso de humedad ni de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>);

<sup>3</sup> El cobre puede experimentar procesos de oxidación según las semirreacciones:  
 $\text{Cu}^0 - e^- \rightarrow \text{Cu}^+$  ( $E^0 = -0,170\text{V}$ );  $\text{Cu}^0 - 2e^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$  ( $E^0 = -0,346\text{V}$ )

de lo contrario, se transforma fácilmente en carbonato de cobre (II) de color verde ( $\text{CuCO}_3$ ). Es uno de los pocos metales que puede encontrarse en la naturaleza como elemento libre (cobre nativo), aunque mucho más frecuentemente está combinado. Sus minerales más importantes son: calcopirita ( $\text{FeCuS}_2$ ), cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), malaquita [ $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ] y azurita [ $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ].

La existencia de cobre nativo hizo posible su uso desde épocas muy tempranas. Por otra parte, su carácter dúctil y maleable permitía su trabajo en frío, por lo que inicialmente fue empleado para fabricar pequeños artilugios como, por ejemplo, anzuelos, cuentas, agujas y pequeñas láminas. Este tipo de objetos han sido encontrados en yacimientos de diferentes poblados neolíticos de Anatolia y Mesopotamia; estos primeros usos se remontan al 7000 a.C.<sup>4</sup> El descubrimiento de la posibilidad de su fundición tuvo lugar en el 6000 a.C en la región de la alta Mesopotamia. Este avance permitió trabajar con moldes y, de esta manera, obtener todo tipo de objetos y utensilios. Hacia el 3500 a.C se desarrollan en Mesopotamia las técnicas apropiadas que hacen posible la obtención del cobre a partir de la reducción de sus minerales: cuprita, malaquita y azurita.

La escasa dureza del cobre limitaba sus usos, que quedaron reducidos a la fabricación de objetos de uso doméstico y de carácter decorativo. Sin embargo, pronto se descubrió que sus propiedades mecánicas se veían muy mejoradas mediante la adición de otros metales como, por ejemplo, arsénico (As) o estaño (Sn). Este hallazgo, que se sitúa alrededor de 2500 a.C en la zona de Mesopotamia, amplió enormemente las prestaciones de este elemento y supuso un gran avance en la historia de la humanidad [WEBSTER SMITH, 1965].

El conocimiento de las distintas tecnologías asociadas al uso del cobre y sus aleaciones experimentó una evolución muy diferente en las distintas áreas geográficas y civilizaciones. En este sentido, los primeros conocimientos surgen en el cercano oriente, desde donde se introducen posteriormente en la cuenca mediterránea y, más tarde, en el centro y norte de Europa [GÜNTER, KUNDING, 1999: 1-6]

---

<sup>4</sup> Pequeños objetos de cobre han sido encontrados en el poblado neolítico de Çayönü, en cuyas proximidades se encuentra el yacimiento minero de Ergani Maden. La cercanía de las minas favoreció su uso posterior en otras aldeas de Anatolia, tal es el caso de Çatal Hüyük y Hacilar en el VI milenio a.C. El cobre procedente de Anatolia fue pronto introducido en Mesopotamia, donde aparece en estratos del VII y VI milenio de varias aldeas neolíticas, tales como, Tell-es-Sawwam, Yarim Tepe, Tell Ramad y Ali Kosh. [AMADOR CARRETERO *et al.*, 2014] [[http://iris.cnice.mec.es/kairos/temas/Intercambios/intercambios1\\_04.htm](http://iris.cnice.mec.es/kairos/temas/Intercambios/intercambios1_04.htm)] [Acceso on line (28/12/2014)]

Los primeros vestigios del empleo de aleaciones de cobre proceden de yacimientos arqueológicos de Siria (Tell Beydar); datan del año 4000 a.C y se trata de aleaciones de Cu y As. El uso de aleaciones de Cu y Sn es posterior (3000 a.C) [DE RYCK *et al.*, 2003]. El desarrollo de la metalurgia del hierro (2000 a.C – 200 d.C) relegó al cobre y sus aleaciones a la elaboración de objetos ornamentales. En este contexto alcanzó gran importancia y este uso ha perdurado hasta nuestros días. Tradicionalmente, el bronce ha sido el material metálico preferido por los artistas para realizar sus esculturas.



**Fig. I.3.** Escultura egipcia (664-332 a.C). British Museum (Londres).

Los artesanos egipcios fueron verdaderos maestros en el uso del cobre y del bronce, con los que elaboraban objetos decorativos y artísticos (Fig. I.3) y, además, fabricaban todo tipo de utensilios y herramientas destinadas a un uso eminentemente práctico: sierras, cinceles, azadas, cuchillos, jarras, vasos, platos y bandejas, así como tuberías destinadas a la canalización de agua (Fig. I.4). Alcanzaron una gran perfección en el proceso de fundición y su aportación más importante fue la fundición a la cera perdida [WEBSTER SMITH, 1965].



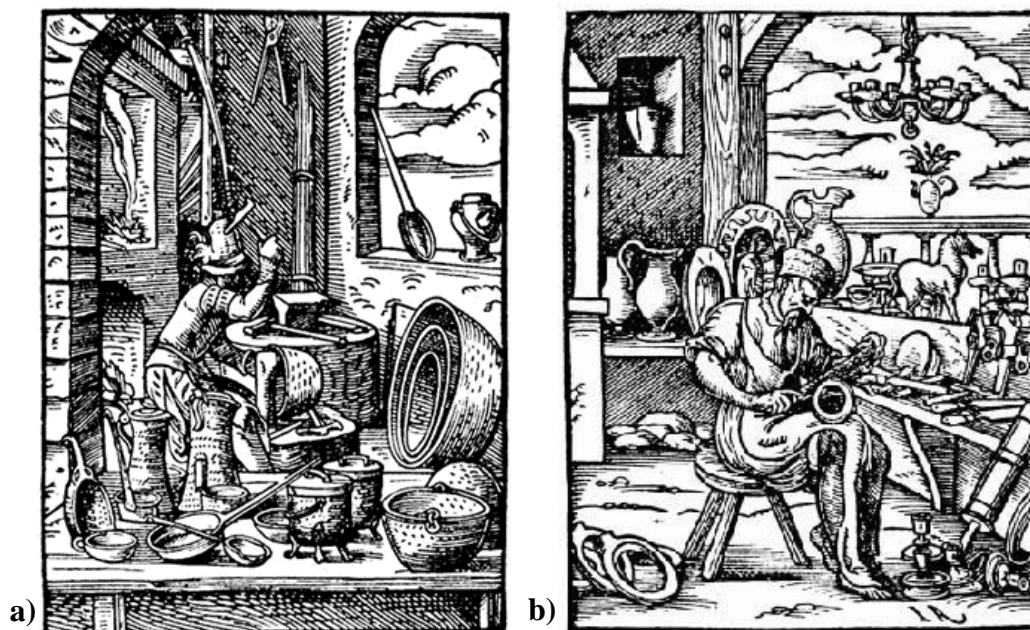
**Fig. I.4.** Tubería de cobre de la segunda dinastía egipcia (2890 –2686 a.C). British Museum (Londres).

Los griegos utilizaron mayoritariamente bronce, que empleaban para la realización de esculturas y objetos decorativos (Fig. 1.5); lo mismo ocurrió en la época romana. El latón, aleación de cobre y cinc (Zn), se empieza a utilizar desde comienzos del siglo I d.C. Por ejemplo, esta aleación fue usada por los romanos para la fabricación de monedas.



**Fig. 1.5.** Esculturas en bronce griegas: a) *Auriga* de Delfos c. 475 a.C.; b) *Poseidon* c. 450 a.C. Museo Arqueológico Nacional (Atenas).

Durante la Edad Media el cobre y sus aleaciones tuvieron unos usos similares a los de la época clásica. Su empleo fue muy importante en el ámbito artístico y decorativo, además de utilizarse en la elaboración de material doméstico y estar muy relacionado con diferentes oficios (Fig. 1.6). Igualmente resulta frecuente encontrar ilustraciones relacionadas con el trabajo de estos materiales (Fig. 1.7).



**Fig. 1.6.** Grabados en madera del siglo XV. Biblioteca pública de Nueva York. Artesanos fabricando diferentes objetos de cobre: a) recipientes para cocinar; b) lámparas.

A principios del siglo XV se introduce el empleo de planchas de cobre en la técnica del grabado aplicada para la ilustración de libros. Las primeras planchas utilizadas con esta finalidad datan de 1430 y son de origen alemán [WEBSTER SMITH, 1965].



**Fig. 1.7.** Iluminación del s. XV que muestra a cuatro artesanos martilleando cobre o bronce sobre un yunque. Ilustración de un manuscrito iluminado de origen italiano, correspondiente a una versión del s. XV de la *Historia Natural* de Plinio [WHALLEY, 1982: 44].

Asimismo, el cobre ha sido usado como soporte de pintura de caballete. Su uso se inició en Holanda y fue empleado durante los siglos XVI y XVII, siendo muy apreciado por los miniaturistas [DOERNER, 1998: 145; MAYER, 1985: 255-256]. Fueron varias las razones que llevaron a los artistas europeos del norte y sur de Europa a utilizar este metal como soporte para la pintura al óleo. Entre otras se encuentran los diversos cambios de gusto y su precio, inferior al de otros materiales y, además, su fácil disponibilidad. Por otra parte, generalmente, el tamaño de las casas fomentaba la producción de pintura de pequeñas dimensiones.

Además de las cuestiones comentadas, la elección del cobre como soporte pictórico, pudo ser debida a que los artistas de la época, constataron que la pintura al óleo aplicada sobre este metal produce un efecto visual especialmente brillante. Otro de sus objetivos fue poner de moda el empleo de un soporte pictórico que no era usual. Técnicamente la pintura al óleo se adhiere bien al cobre, tras la adecuada preparación del soporte [BOWRON, 1999], que consiste en un raspado previo de la plancha con el objeto de proporcionar una buena base para la pintura, a la que, a continuación, se añadiría una capa de cola y yeso [HOROVITZ, 1999]. Por otra parte, la corrosión del metal se minimiza, debido al efecto aislante de la pintura.

El cobre y sus aleaciones también fueron fundamentales para la elaboración de instrumentos y objetos de interés en ciertas ciencias y tecnologías, como por ejemplo, astronomía (instrumentos de navegación y telescopios), imprenta (elaboración de matrices tipográficas, grabado en láminas de cobre), relojería, etc.

Sin embargo, a pesar de todos estos usos, es con la Revolución Industrial cuando alcanza un protagonismo especial en todos los ámbitos de la sociedad y de la industria. Su extraordinaria conductividad eléctrica, únicamente superada por la de la plata, unida a su ductilidad que permite transformarlo en cables de cualquier diámetro, desde 0,025 mm en adelante, le confieren unas cualidades inmejorables para su uso en cualquier tecnología asociada al empleo de la energía eléctrica y telecomunicaciones.

## I.2. MINERÍA Y METALURGIA DEL COBRE

Aunque el cobre es uno de los pocos elementos que existen en forma nativa y, por tanto, se puede extraer directamente en estado elemental, mayoritariamente se obtiene a partir de sus minerales. Estos minerales (menas) se encuentran en la naturaleza en distintos tipos de yacimientos<sup>5</sup> y, normalmente, se presentan mezclados con diversos materiales rocosos y tierras (gangas) e incluso con otros minerales. Por esta razón, la primera etapa para la extracción del metal a partir de la mena, es la eliminación de la ganga. Para ello primeramente el material de partida se somete a un proceso de triturado y pulverizado, después de lo cual pasa por una serie de tratamientos de purificación que variarán en función de la naturaleza del mineral. En el caso de los sulfuros, que son los más comunes, el tratamiento aplicado para la eliminación de la ganga es la flotación, mientras que cuando se trata de compuestos que contienen oxígeno, por ejemplo, óxidos y carbonatos, el proceso es de lixiviación.<sup>6</sup> Una vez eliminada la ganga, el proceso de obtención del cobre, a partir del mineral, viene determinado por la naturaleza de éste.

En los yacimientos vetiformes, el cobre puede estar en forma elemental. Lógicamente, estos yacimientos fueron los que primero se explotaron, mediante la simple recolección del cobre nativo, al que se le daba la forma deseada mediante martilleo y calentamiento, o bien, fundiéndolo y con la ayuda de los moldes apropiados.

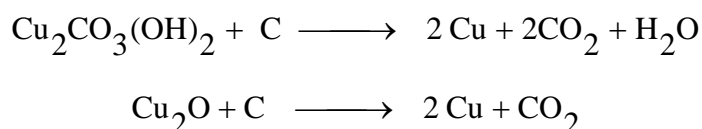
Cuando estos yacimientos se agotaron fue necesario recurrir a otros en los que el metal estaba combinado. Los primeros minerales explotados fueron los carbonatos y

---

<sup>5</sup> Originariamente, el cobre se formó, hace millones de años, en el interior de la tierra, desde donde fue impulsado hacia la corteza terrestre dando origen a los distintos tipos de yacimientos. Estos pueden ser vetiformes, porfíricos y de cobre oxidado. Los *yacimientos vetiformes* se originan a partir de la disolución del cobre en el magma por efecto de aguas termales. Esta disolución es conducida hacia la superficie a través de las fracturas de las rocas o vetas, donde solidifica. Este proceso también ocurre en el mar donde el metal, al mezclarse con el agua fría, precipita en forma de sulfuro y se deposita en el sedimento del fondo marino. Después de millones de años, estos sedimentos emergen a la superficie. Los yacimientos *porfíricos* son aquellos que contienen grandes masas de rocas con cobre sulfurado. Este tipo de depósito se origina cuando el magma sube a la superficie terrestre, después de que la corteza oceánica se introduzca por debajo del continente. En la actualidad la mayor parte del cobre se encuentra en esta clase de yacimientos. En los *yacimientos de cobre oxidado*, originariamente, el cobre se encontraba en la parte superior de la corteza terrestre, donde se ha visto alterada por efecto de agentes atmosféricos durante millones de años. Por último, los yacimientos o depósitos pueden ser explotados en la superficie o en forma subterránea.

<sup>6</sup> La flotación y la lixiviación son procesos físicos de separación que se aplican en minería para separar la mena de la ganga. En el primer caso se trata de un proceso de separación sólido – líquido o líquido – líquido aplicado para partículas cuya densidad es inferior a la del líquido que las contiene. En la lixiviación la separación se logra mediante extracción con disolvente.

los óxidos de cobre (yacimientos de cobre oxidado). Mediante el uso de hornos alfareros era posible fundir, por ejemplo, malaquita [ $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ] o cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), mezcladas con carbón (C); de esta manera se obtenía el cobre metálico mediante la reducción del  $\text{Cu}^{2+}$  o  $\text{Cu}^+$  presente en el mineral de partida y según la siguiente reacción:



Se tiene conocimiento de la explotación de numerosos yacimientos de cobre en la prehistoria (Fig. 1.8). Existen minas en el área de los Balcanes, cuya explotación data del 4000 a.C; concretamente al noreste de Serbia, se encuentra el yacimiento de Rudna Glava, que contiene vetas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y calcopirita ( $\text{FeCuS}_2$ ), con altos contenidos de minerales secundarios de cobre, especialmente malaquita y azurita. De esta misma época, se conoce la existencia de una mina en la zona del próximo oriente, al norte del mar Rojo (Timna); en este yacimiento, la mineralización del cobre se manifiesta en forma de nódulos ricos en malaquita y paratacamita [ $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ]. Otra zona en la que se explotaron minas de cobre fue en el suroeste de Irlanda, en la mina de Ross Island (2400-2000 a.C); en este caso los minerales son carbonatos [HUNT ORTIZ, 2005].



**Fig. 1.8.** Representación de algunos de los yacimientos de cobre más importantes de la antigüedad.

Algunos yacimientos de minerales de cobre de la península Ibérica ya fueron explotados durante la época calcolítica. Se trata de yacimientos ubicados en la

cordillera cantábrica, entre las que hay que destacar las minas de El Milagro (Cangas de Onis), El Áramo (Riosa) y La Profunda (León). Uno de los yacimientos de la península Ibérica más conocidos e importantes por su riqueza es el de Río Tinto. Se encuentra en la provincia de Huelva y próximo a la localidad del mismo nombre. Aunque comienza a explotarse desde la época correspondiente a la edad de cobre (calcolítico), es con la llegada de los romanos cuando alcanza su mayor auge. Las minas de esta zona fueron ocupadas por los ingleses a finales del siglo XIX, ocupación que duró hasta el siglo XX. En la actualidad los trabajos de extracción se concentran en los yacimientos de Cerro Colorado en Río Tinto.

En cuanto a la existencia de cobre nativo en la península Ibérica, Estrabón, geógrafo griego de la época romana, señala la abundancia de este elemento en las montañas que rodean Almadén, asegurando que una cuarta parte del cobre recogido en Hispania es puro [TURIENZO VEIGA, 2002: 36].

La explotación de yacimientos mineros tuvo un gran auge en la época romana. Sin embargo, en la Edad Media, la minería al igual que otras actividades técnicas y culturales, decayó en Europa, excepto en el norte de Alemania y en la Andalucía árabe. Posteriormente, el descubrimiento de nuevos territorios, especialmente en América, ricos en yacimientos, dio un nuevo impulso a la minería.

En 1556 se publica la obra *De Re Metallica* del mineralogista Georgius Agrícola y que puede ser considerada el primer tratado de minería. Se trata de una interesante fuente documental en la que se describen los procedimientos aplicados para la extracción de minerales y la obtención de los correspondientes metales. Contiene, además, numerosos grabados que ilustran las operaciones relacionadas con la minería y metalurgia de aquella época (Fig. 1.9). En este tratado se establece, como primera etapa, la eliminación de la ganga antes de proceder a la fundición de la mena [HOOVER, HOOVER, 1950: 267] en los correspondientes hornos. El empleo de hornos de fundición resultaba imprescindible, tanto para la extracción del cobre a partir de los correspondientes minerales, como para la elaboración de las distintas aleaciones.

Según Agrícola, existen tres métodos distintos para la fundición de los diversos minerales. De ellos, el más apropiado para los minerales de cobre es el que se muestra en la figura 1.9b. Se trata de un horno más ancho y más alto que los otros, lo que aumentaba su capacidad y permitía tratar gran cantidad de mineral.

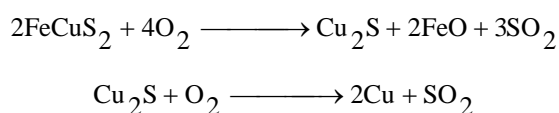


**Fig. I.9.** Grabados de la primera edición *De Re Metallica* (1556), en los que se representan distintos procesos relacionados con la minería del cobre: a) Tareas de criba y clasificación del mineral de cobre; b) Tipo de horno apropiado para la fundición del mineral

En lo que respecta al empleo de hornos para la obtención de los diferentes metales, el metalurgista del siglo XVII de origen español Álvaro Alonso Barba, en su texto *Arte de los metales en que se enseña el verdadero beneficio de los de oro, y plata por açogue...*[ALONSO BARBA, 1998: 130-131], dice lo siguiente:

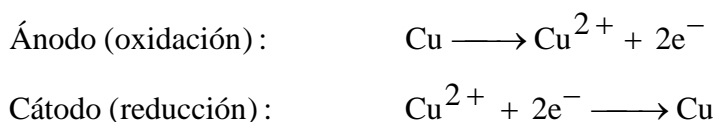
*El modo más general, más propio, y más conforme a la naturaleza de los metales, para apartarlos de la tierra y piedras con que se crían, y reducirlos a la pureza, y perfección, que a cada uno se les debe, según su especie, es mediante el fuego en los hornos, que para este efecto se llaman de fundición. Practicóse esto en el mundo desde que tuvo principio en el conocimiento, y uso de metales (...)*

El aumento de la demanda de cobre durante la Revolución Industrial, acompañado de la falta de producción de los yacimientos vetiformes, obligó a la explotación de los yacimientos porfíricos en los que el mineral se encuentra en vetas cada vez más profundas y el cobre está en forma de sulfuros. En este caso el proceso es más complejo, debido a que estas menas están acompañadas de muchas impurezas (se trata de minerales de muy baja ley). Por otra parte, en estos casos, la obtención del cobre no se puede lograr mediante una simple reducción con carbono. Por esta razón, estos yacimientos no pudieron ser explotados hasta que no se desarrolló el proceso de tostación o calentamiento lento en presencia de oxígeno. Este proceso permite eliminar parte del azufre (S), en forma de dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), y el otro metal que pueda ir asociado al cobre en el mineral de partida. En el caso de la calcopirita (FeCuS<sub>2</sub>) (Fig. I.10b), el hierro (Fe) se transforma en óxido ferroso (FeO). Esta primera etapa del proceso permite obtener sulfuro de cobre (I) que, posteriormente, se reduce a cobre metálico (Fig. I.10a):



**Fig. I.10.** a) Cobre nativo y b) calcopirita (mineral de cobre más abundante)

El cobre así obtenido, por lo general, contiene impurezas, tales como cinc (Zn), hierro (Fe), plata (Ag) y oro (Au). Los metales menos electronegativos (Zn, Fe) se eliminan mediante un proceso electrolítico en el que el cobre impuro actúa como ánodo y el cobre puro actúa como cátodo, en una disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que contiene Cu<sup>2+</sup>. Las reacciones que tienen lugar en este proceso de purificación son las siguientes:



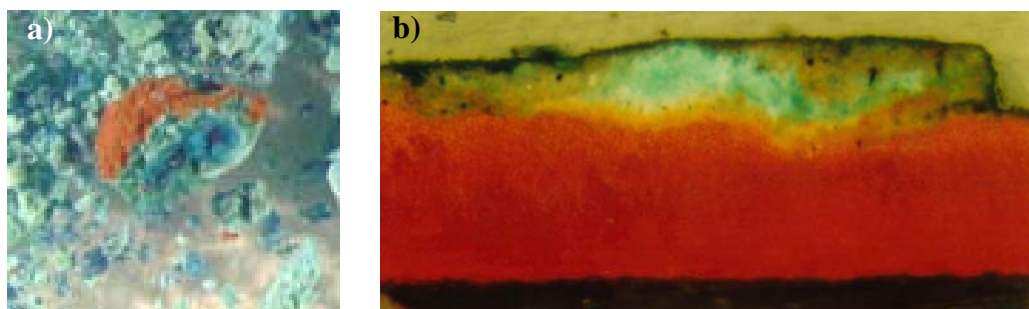
Los metales reactivos (Zn y Fe) se oxidan en el ánodo y pasan a la disolución, pero no se reducen en el cátodo. Asimismo, los metales más nobles (Ag y Au) no se oxidan en el ánodo y, por tanto, no pasan a la disolución. Mediante este proceso se obtiene un cobre de más del 99,5% de pureza [CHANG , 2002: 819, 881-882].

### I.2.1. MINERALES DE COBRE

De lo recogido en los párrafos anteriores, se deduce que los minerales de cobre son importantes menas de este metal. Además, históricamente, muchos de ellos también han tenido interés como pigmentos. Asimismo, muchos de estos compuestos se forman sobre los objetos de cobre o de bronce originando capas de corrosión que, en algunos casos pueden ser pátinas estables de importante valor estético e histórico [DÍAZ MARTÍNEZ, GARCÍA ALONSO, 2011: 14-37]. En este apartado se describen brevemente estos minerales.

#### *Óxidos e Hidróxidos*

Derivan de la oxidación del cobre provocada por la acción del oxígeno. El más importante es la cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), óxido de cobre(I) de color rojo. La cuprita se puede formar de manera natural, sin embargo también se produce de modo artificial como paso previo a la síntesis del verdigrís (Figs. I.11a y I.11b). Cuando el óxido de cobre(I) se expone a temperaturas elevadas, este se transforma en otro óxido denominado tenorita ( $\text{CuO}$ ), óxido de cobre(II) de color negro (Figs. I.12a y I.12b).



**Fig. I.11.** a) Restos de cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) mezclada con una sal de cobre [hidroxiacetato de cobre (II)], ambos formados artificialmente sobre una plancha de cobre; b) estratigrafía en la que se observa la cuprita en la capa inferior y la sal de cobre en la superior.



**Fig. I.12.** a) estratigrafía en la que se observa la cuprita en la capa inferior y la sal de cobre en la superior; c) tenorita ( $\text{CuO}$ ) y b) detalle de la tenorita (Imágenes IGME).

En la naturaleza, la cuprita suele aparecer asociada a otros minerales como la calcopirita, o bien mezclada con limonita [ $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ], tenorita, azurita y malaquita, así como acompañando al  $\text{Cu}$  nativo [MEDENBACH, SUSSIECK-FORNEFELD, 1983: 96].

En cuanto a los hidróxidos, el más frecuente es la espertinita [ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ], hidróxido de cobre (II) de color azul [BARTHELMY, 2009].

### ***Carbonatos***

Los más importantes, tanto por su frecuencia como productos de corrosión, como por tratarse de algunos de los pigmentos históricos más notables en todas las escuelas pictóricas, son la azurita, dihidroxibicarbonato de  $\text{Cu}(\text{II})$  de color azul [ $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ] (Fig. I.13) y la malaquita, dihidroxicarbonato de  $\text{Cu}(\text{II})$  de color verde [ $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ] (Fig. I.14).

Ambos minerales son menos importantes de cobre, están muy relacionados entre sí y, frecuentemente, aparecen asociados en los mismos yacimientos (Fig. I.14). Se forman cuando el metal o alguno de sus minerales, como la cuprita, se encuentran en un ambiente húmedo; tienen su origen en la acción combinada del  $\text{CO}_2$  atmosférico y el agua. Los mineros de la Edad Media denominaban a la azurita, azul de la montaña o azul de cobre. Los yacimientos de azurita y malaquita están muy extendidos en Europa, incluida España; también son importantes los existentes en Australia y

Estados Unidos (Arizona) [MEDENBACH, SUSSIECK-FORNEFELD, 1983: 146].

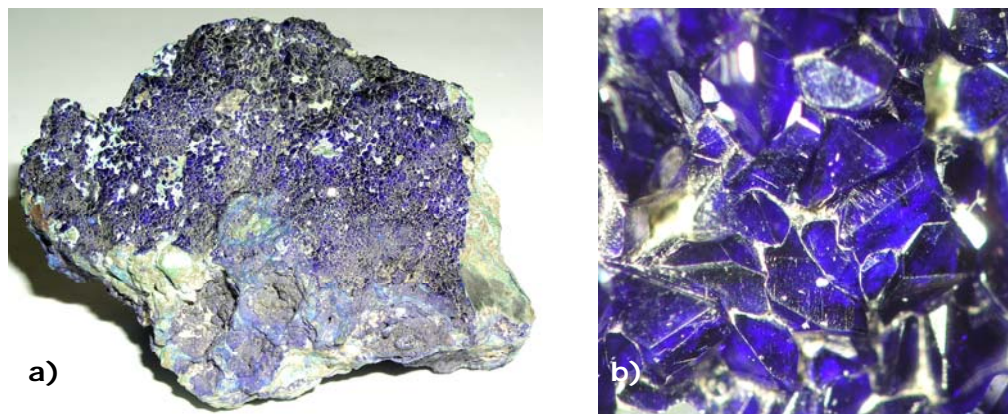


Fig. I.13. a) azurita y b) detalle. (Imágenes IGME).

La azurita y la malaquita han sido conocidas y utilizadas desde la antigüedad, no sólo como pigmentos, sino que también han tenido otro tipo de aplicaciones. En Egipto, la malaquita era empleada como cosmético, por ejemplo, se aplicaba como sombra de ojos<sup>7</sup> [LUCAS, 1962: 80-83]; en la Edad Media, como vomitivo y remedio contra los cólicos. En la actualidad, ambos minerales, especialmente la malaquita, mayoritariamente son empleados como piedra ornamental.

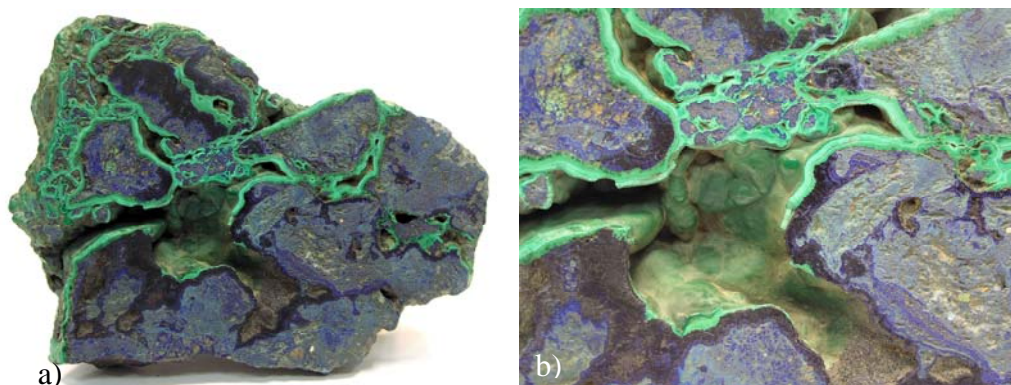


Fig. I.14. a) azurita y malaquita asociados; b) detalle de ambos. (Imágenes IGME)

<sup>7</sup> Las primeras sustancias empleadas como cosmético para los ojos, fueron la malaquita y la galena (sulfuro de plata de color oscuro), más tarde se utilizaron otras sustancias como, carbonato de plomo, óxido de cobre, óxido de manganeso y crisocola.

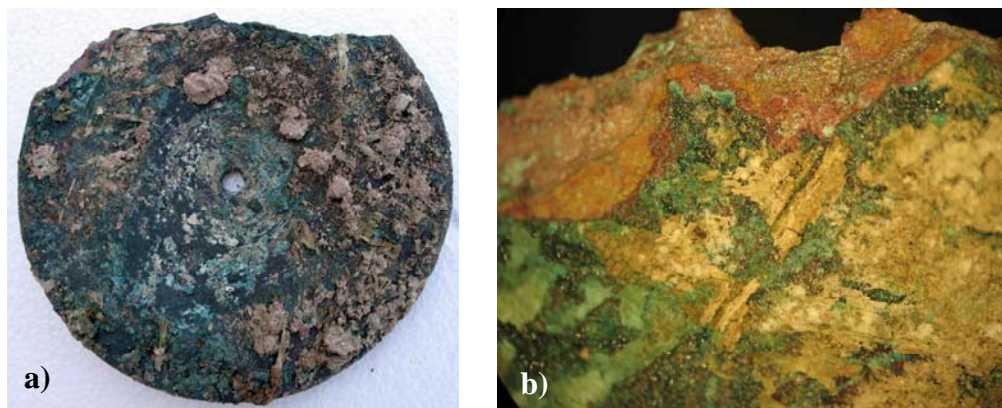
En cuanto a su uso como pigmentos, en las fuentes documentales sobre materiales pictóricos, la azurita es nombrada más frecuentemente que la malaquita [BÁEZ, SAN ANDRÉS, 1997]. La razón podría estribar en que para ser usada como pigmento, la malaquita tiene que ser previamente molida al igual que cualquier otro pigmento de origen mineral, y si se pretende conseguir un verde brillante, este proceso debe realizarse con ciertas precauciones, de manera que se alcance un grano suficientemente grueso, ya que, si es demasiado fino, el color se vuelve muy pálido [GETTENS, FITZHUGH, 1974]. Esta pudo ser una de las razones que limitaron su uso. La azurita presenta esta misma característica, es decir, debe ser previamente molida y en este proceso deben tomarse ciertas precauciones; sin embargo, fue profusamente utilizada debido a que el pigmento por el que podía ser sustituido, el azul lapislázuli, resultaba mucho más caro. Cuando la azurita se muele groseramente tiene un color oscuro, mientras que finamente molido presenta una tonalidad clara [GETTENS, FITZHUGH, 1966].

En la literatura se plantea la probabilidad del uso de malaquita artificial, tanto en la iluminación de manuscritos, como en ciertas pinturas murales al fresco rusas del siglo XVI. Asimismo, también se apunta la posibilidad de que la malaquita identificada en manuscritos sea, en realidad, un producto secundario resultante de la interacción del acetato de cobre (verdigrís) con la cal usada en el proceso de obtención del pergamino, o bien, con el dióxido de carbono del aire. Otra teoría relacionada con el uso de malaquita artificial, hace referencia a su formación como un subproducto de la preparación de los acetatos de cobre que componen el verdigrís. Sin embargo, con respecto a esta suposición, hay que indicar que la malaquita únicamente puede formarse en un medio débilmente ácido (a un pH de 6,4). A este respecto, todas las recetas medievales relacionadas con la elaboración de verdes de cobre, que obedecen a la composición de verdigrís, recomiendan el uso de vinagre fuerte o muy fuerte, que presenta un pH muy inferior y que, en ningún caso, pueden dar lugar a la formación de malaquita [NAUMOVA, PISAREVA, 1994].

### ***Cloruros***

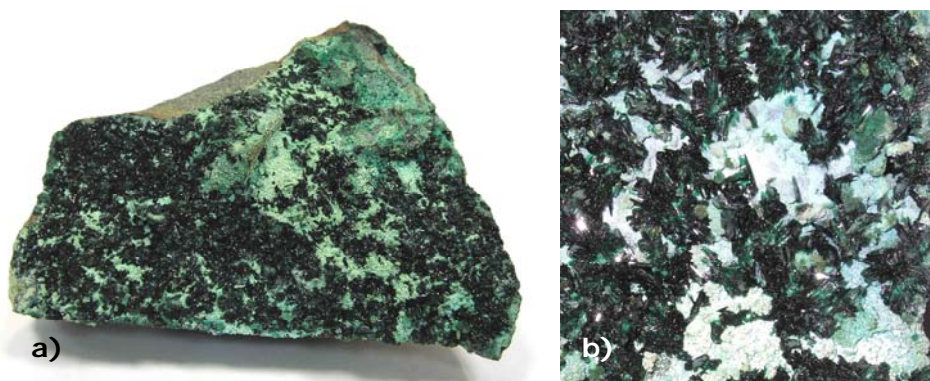
Los cloruros de cobre se forman cuando el metal o sus aleaciones se encuentran durante un largo período de tiempo en contacto con tierras salinas de las regiones desérticas, o bien en un ambiente húmedo cargado de aerosoles marinos ricos en

cloruro sódico (NaCl).



**Fig. I.15.** a) Pieza circular de bronce con corrosiones de cloruros, procedente del yacimiento de Calatrava (Ciudad Real); b) detalle de la misma pieza. [Imágenes cedidas por el Departamento de Prehistoria y Arqueología (UAM)].

Aparecen como incrustaciones de color verde (Fig. I.15) formadas por mezclas de diferentes cloruros básicos de cobre [SCOTT, 2002: 122-125]. Los más importantes son atacamita (Fig. I.16) y paratacamita; ambos responden a la misma composición química, trihidroxicloruro de cobre (II)  $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$  pero difieren en su estructura cristalina. Los colores que puede tener la atacamita son: verde, amarillo, verde-amarillento o verde oscuro, mientras que la paratacamita puede ser de color verde oscuro o negro verdoso. Otro mineral de interés es la nantokita, cloruro de cobre(I) (CuCl) que, al igual que los anteriores, puede adoptar distintos colores como son: blanco, gris o verde [BARTHELMY, 2009].

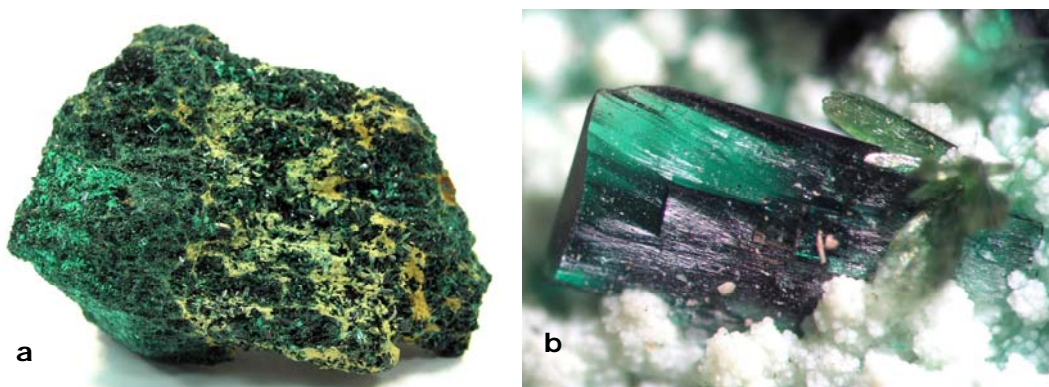


**Fig. I.16.** a) atacamita y b) detalle. (Imágenes IGME)

Dentro de esta variedad de cloruros de cobre, del que se tiene mayor constancia de su uso como pigmento es la atacamita. Ha sido identificada en pinturas del siglo XI y hasta el siglo XV; también ha sido detectada en frescos de principios del siglo XIII. Sin embargo, algunos autores atribuyen su presencia a la transformación de la azurita artificial en atacamita, debido a la presencia de cloruro sódico en el yeso existente bajo la capa pictórica [NAUMOVA, PISAREVA, 1994; NAUMOVA PISAREVA *et al.*, 1990].

### **Sulfatos**

Se desarrollan en ambientes que presentan niveles elevados de dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), sustancia de origen artificial que se encuentra en ambientes altamente contaminados, tal es el caso de las ciudades y zonas industriales. También puede formarse como consecuencia de la exposición de objetos metálicos a los contaminantes existentes en lugares cerrados. En este caso, pueden tener su origen en el sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ) generado por la alteración de ciertos materiales usados para embalar o exhibir piezas metálicas. Se ha comprobado que en unas condiciones ambientales de elevada humedad (80% de HR) y una temperatura de  $22^\circ\text{C}$ , el cobre es atacado por compuestos sulfurosos, formando los correspondientes sulfuros. Por otra parte, el sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ) puede experimentar reacciones de fotooxidación transformándose en dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), responsable a su vez de la formación de los correspondientes sulfatos.

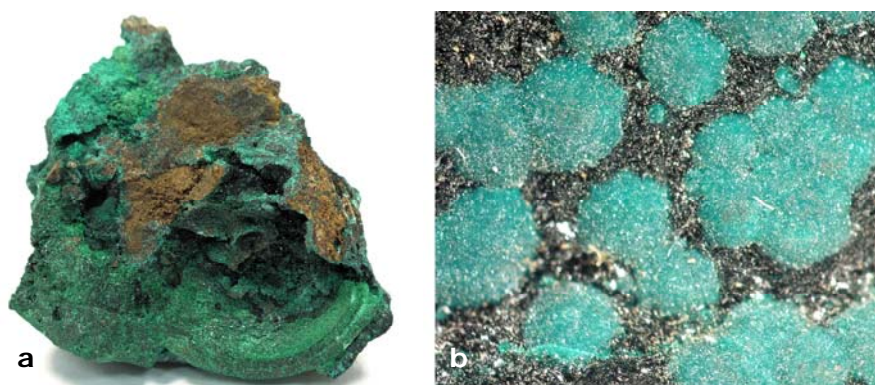


**Fig. I.17.** a) Brochantita [ $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ] y b) detalle. (Imágenes IGME)

Los sulfatos de cobre, además de formarse como consecuencia de la corrosión del cobre y sus aleaciones, también existen como minerales en la naturaleza. Uno de los más estables es la brochantita, hexahidroxisulfato de cobre(II)  $[\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6]$  (Fig. I.17), que puede ser de color verde o verde esmeralda. Por la literatura, se tiene constancia de su empleo como pigmento en iluminaciones [BURGIO, 2000: 241-243]. También se conoce el uso de otros sulfatos como la antlerita, tetrahidroxisulfato de cobre (II)  $[\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4]$ , cuyos colores más comunes son verde esmeralda, verde claro o verde oscuro; la lancita, hexahidroxisulfato de cobre(II) dihidratado  $[\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]$  de color verde azulado o azul verdoso, y la posnjakita, hexahidroxisulfato de cobre(II) hidratado  $[\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})]$ , cuyos colores característicos son el azul o el azul oscuro [BARTHELMY, 2009]. Estos sulfatos de cobre se emplearon como pigmento tanto en pintura de caballete como en pintura mural y en la elaboración de miniaturas [NAUMOVA, PISAREVA, 1994]. Concretamente la posnjakita ha sido detectada en un manuscrito del siglo XVI [DENOËL *et al.*, 2002].

### **Fosfatos**

Dentro de los fosfatos de cobre sólo hay uno que ha sido utilizado como pigmento; se trata de la pseudomalaquita, tetrahidroxifosfato de cobre(II)  $[\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4]$  (Fig. I.18), que puede ser de color verde azulado, verde o verde oscuro [BARTHELMY, 2009].



**Fig. I.18.** a) Pseudomalaquita y b) detalle. (Imágenes IGME)

Los fosfatos se forman en condiciones alcalinas. Los objetos de cobre que han estado enterrados en osarios u otras fuentes de fósforo, presentan corrosiones de

fosfatos. Estos productos aparecen sobre la superficie de los objetos, o en forma de manchas azules verdosas en los materiales orgánicos con los que han estado en contacto.

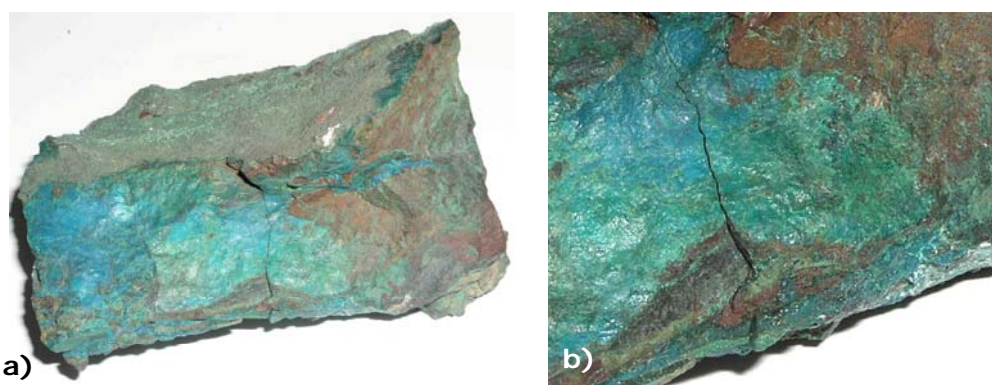
### ***Nitratos***

Estos compuestos son escasos como minerales, productos de corrosión y por supuesto también como pigmentos, ya que al igual que la mayor parte de los restantes nitratos son solubles en agua.

El más común es la gerhardtita, trihidroxinitrato de cobre(II)  $[\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3]$  de color verde. A pesar de lo inusual de su uso como pigmento, ha sido identificado en un estudio realizado sobre manuscritos iluminados de los siglos XV-XVI [BANIK, 1990].

### ***Silicatos***

El más comúnmente usado como pigmento es la crisocola (Fig. I.19). Silicato complejo de cobre (II) que obedece a la fórmula general  $(\text{Cu}^{2+}, \text{Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Presenta un color verde ligeramente azulado, es muy insoluble y sus yacimientos han tenido un origen muy variado. Puede aparecer asociada a la azurita, malaquita, cuprita e incluso al cobre nativo [KLEIN, HURLBUT, 2003: 580-581]. Fue utilizado como pigmento por las antiguas civilizaciones, hasta su sustitución por la variedad más verdosa del azul egipcio [GETTENS, STOUT, 1966; MAYER, 1985].



**Fig. I.19.** a) Crisocola; b) detalle. (Imágenes IGME)

Dioscórides (s. I d.C) describe detalladamente la crisocola, y la forma en que debe ser tratado el mineral para su posterior uso. También comenta como se presenta en la naturaleza. A este respecto Andrés de Laguna (1566) que traduce y comenta la obra de Dioscórides, en sus anotaciones del Cap. LXIII dedicado a la crisocola, dice lo siguiente [LAGUNA, 1999: 537]:

*(...) no es otra cosa sino un licor que destila por la vena el oro y se congela en piedra, con el frío del invierno. Hallase asimismo algunas veces, y aún más perfecta, en las mineras del cobre y hallase en las de la plata y del plomo, aunque no tan loable.*

Durante la antigüedad y la Edad Media, el nombre de crisocola (*chrysokolla*) fue utilizado para designar la malaquita y la azurita [BAEZ, SAN ANDRÉS, 1997] e incluso se empleó en relación al verdigrís [LAGUNA, 1999: 537]. Por esta razón, el significado de este término en los antiguos textos puede resultar algo confuso, puesto que siguió usándose en el siglo XVI, sin que tampoco en aquella época quedara claramente definido su significado [BRUQUETAS, 2002: 175].

Prueba de esta confusión es nuevamente el Cap. LXIII del texto de Dioscórides (s. I d.C). En las anotaciones que A. de Laguna añade a su traducción, este autor describe como puede hacerse la crisocola de forma artificial, aunque en realidad es más probable que se esté refiriendo a un carbonato de cobre preparado artificialmente [LAGUNA, 1999: 537]:

*Suelen también hacerla con artificio, regando blandamente las venas de los metales con agua todo el invierno, basta el mes de junio, la cual después recocida y secada con el calor estivo viene a hacer crisocola (...)*

Como resumen de lo recogido en los párrafos anteriores, en la Tabla I.1 se muestran los minerales más importantes del cobre [SCOTT, 2002: 11, 79], muchos de los cuales han tenido uso como pigmentos artísticos.

**Tabla I.1.** Distintos minerales y productos de corrosión del cobre y sus aleaciones

Tipo de compuesto	Productos formados		Color
<b>Óxidos</b>	Cuprita Tenorita	$\text{Cu}_2\text{O}$ $\text{CuO}$	Rojo Negro
<b>Hidróxidos</b>	Espertinita	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	Verde-azulado
<b>Carbonatos</b>	Azurita Malaquita	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	Azul Verde
<b>Cloruros de Cu</b>	Atacamita Paratacamita Nantokita	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ $\text{CuCl}$	Verde Verde oscuro Gris, verde
<b>Sulfatos</b>	Brochantita Antlerita Langita Posnjakita	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Verde Verde esmeralda Verde azulado Azul
<b>Fosfatos</b>	Pseudomalaquita	$\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$	Verde-azulado
<b>Nitratos</b>	Gerhardtita	$\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$	Verde

### I.3. PIGMENTOS DE COBRE DE ORIGEN SINTÉTICO

La existencia de numerosos minerales de cobre fácilmente disponibles y de atractivos colores, propició su uso como pigmentos, desde la antigüedad hasta finales del s. XVIII. Sin embargo, a pesar de esta abundancia, pronto se desarrollaron procesos que permitieron sintetizar pigmentos de cobre, a partir de algunos de sus minerales o bien mediante la oxidación de este elemento o sus aleaciones.

El primer pigmento de cobre de origen sintético fue el azul egipcio, también conocido como azul de Alejandría y azul pompeyano. Se trata de uno de los pigmentos más antiguo sintetizados por el hombre (c. 3100 a.C) y sobre el que se han realizado numerosos estudios [EASTAUGH *et al.*, 2004: 147-148; BIANCHETTIA *et al.*, 2000; PAGÈS-

CAMAGNA, COLINART, 2003]. Fue obtenido por primera vez por los egipcios a partir del calentamiento, a temperaturas elevadas (800-900°C), de una mezcla de sílice (SiO<sub>2</sub>), carbonato cálcico (CaCO<sub>3</sub>), natrón<sup>8</sup> y un compuesto de cobre, posiblemente malaquita [Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>]; el resultado de este proceso es un silicato doble de calcio y cobre (CaCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) [RIEDERER, 1997]. Originariamente fue utilizado en el arte egipcio y, en el primer milenio antes de Cristo, su empleo se extendió por toda el área del mediterráneo. Durante toda la época romana, fue el pigmento azul más empleado en los países de la cuenca mediterránea [GETTENS, STOUT, 1966: 112-113; DELAMARE, GUINEAU, 2000: 26].

La disponibilidad de cobre nativo y la evolución de la metalurgia, que hizo posible su obtención a partir de sus minerales, favoreció el desarrollo de procesos de producción de sustancias derivadas de este elemento que, entre otros usos, podían ser utilizadas como pigmentos.

Químicamente el cobre es un elemento bastante estable frente a la acción de los ácidos minerales; únicamente reacciona con el ácido sulfúrico concentrado caliente y el ácido nítrico. Sin embargo, tanto el elemento puro como sus aleaciones se ven afectados por la acción de los ácidos orgánicos (fórmico y acético) [LÓPEZ-DELGADO *et al.*, 1998; BASTIDAS *et al.*, 2000; TÉTREAU *et al.*, 2003] y por los cloruros y sulfuros [WALKER, 1980]. En cualquiera de los casos, la acción de estos agentes corrosivos se ve favorecida por la humedad y la temperatura [CANO, BASTIDAS, 2002; CANO *et al.*, 2001]. Como consecuencia de las reacciones de oxidación provocadas, se forma una pátina que puede ser definida como una capa superficial formada por la acumulación de productos de corrosión y otros materiales del ambiente [SCOTT, 2002: 10].

Las condiciones ambientales y la naturaleza del agente oxidante, determinarán la velocidad y desarrollo de la reacción, así como la naturaleza de los productos de corrosión [SAN ANDRÉS, DE LA VIÑA, 2004: 433]. Las pátinas más frecuentemente encontradas son: cuprita, malaquita, atacamita y paratacamita y brochantita (Tabla I.1). A excepción de la cuprita que es de color rojizo, las demás son de color verdoso; sus tonalidades pueden ser: verde-azulado, verde-amarillento o incluso azul-verdoso (Figs. I.20 y I.21). Por esta razón, vulgarmente esta pátina se conoce como *verdín*.

---

<sup>8</sup> El término natrón viene del árabe *natrum* y se refiere al carbonato sódico (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Esta sustancia existe como mineral, aunque también se puede obtener a partir de las cenizas de madera y plantas. Antiguamente, se obtenía por lixiviación, dejando filtrar agua a través de las cenizas, procedimiento que provoca la disolución del álcali. Fue utilizada en la antigüedad para la elaboración del jabón y del vidrio [BALL, 2001: 79].

Muchas de estas sustancias presentan unas características que las hacen apropiadas para ser empleadas como pigmentos.



**Fig. I.20.** *The Victorial Memorial*. Grupo escultórico realizado en bronce por Sir Thomas Broca y situado frente al Buckingham Palace (Londres). Diferentes detalles en los que se aprecian los efectos de la corrosión

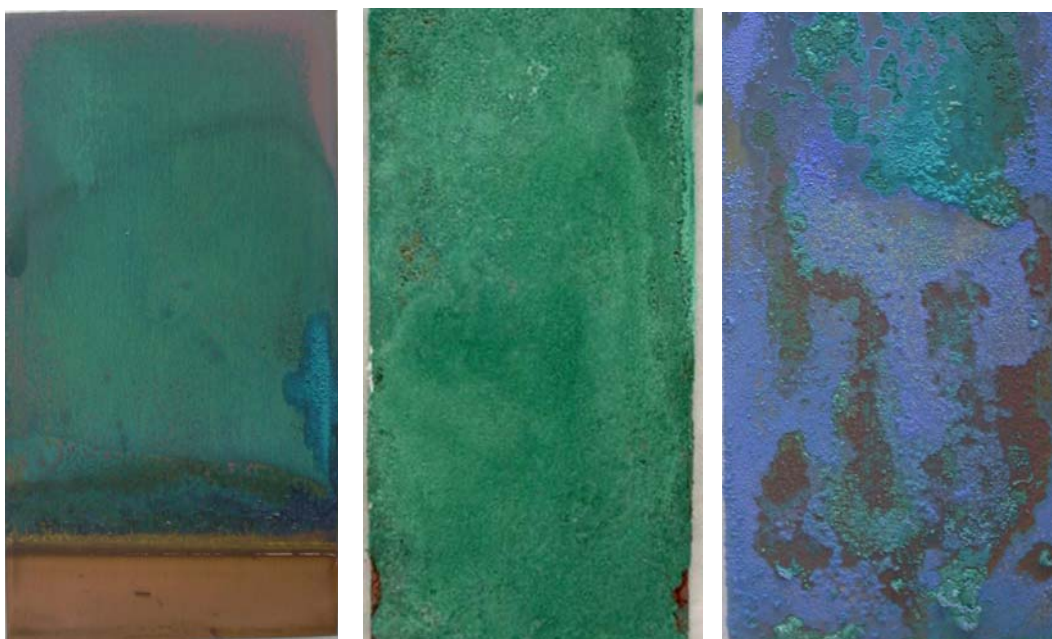


**Fig. I.21.** Objetos de bronce en los que se aprecia corrosión.

Este comportamiento del cobre y sus aleaciones era conocido en la antigüedad, época en la que ya fue provocado de manera intencionada. Por ejemplo, en la época clásica se conocía el efecto que ejerce el vinagre sobre el metal y, de esta manera, se obtenía una sustancia de color verde que era utilizada como imitación de piedras preciosas y medicamento, tal y como queda recogido en el Papiro de Estocolmo (s. III

d.C) [CALEY, 1927] y en el texto de Dioscórides [LAGUNA, 1999: 537], respectivamente.

Puesto que, en este caso, el agente responsable de la corrosión es el ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) contenido en el vinagre, las pátinas formadas están constituidas por distintas variedades de acetato de cobre (II), de color verde o verde azulado (Fig. I.22), que presentan diferentes grados de hidratación y basicidad [ $\text{Cu}_x(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{OH})_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ]. A partir de la Edad Media estas sustancias empiezan a utilizarse como pigmento y tinta, y estos usos se prolongaron hasta el s. XVIII, e incluso el s. XIX, en el caso de su empleo como tinta.



**Fig. I.22.** Planchas de cobre oxidadas artificialmente por la acción de los vapores del ácido acético contenido en el vinagre.

Actualmente este pigmento se conoce como verdigrís, pero al igual que los restantes pigmentos históricos, ha recibido diferentes denominaciones a lo largo de la Historia. Su interés deriva de su permanente presencia en la paleta de los pintores; ha sido usado sobre diferentes soportes y su identificación resulta constante en obras de todas las escuelas pictóricas. En la figura I.23 se muestran algunos ejemplos de obras en las que ha sido identificado [BAEZ *et al.*, 1998; CAMPBELL *et al.*, 1997; ISACCO, DARRAH, 1993; BEST *et al.*, 1995].



**Fig. I.23.** Usos del verdigrís sobre distintos tipos de soportes: a) Lienzo. “*Los dos profetas*”, atribuida al taller de Juan de Borgoña (1468/1470-1536); b) Tabla. Rogier van der Weyden. “*La Magdalena leyendo*”, 1399-1464, óleo sobre tabla. National Gallery, Londres; c) Papel. Miniatura del *Ms Jain* (Ms Indio c. 1460), Victoria and Albert Museum (Londres). c) Pergamino. Letra capital de la copia de Skarde (c. 1360) del *Ms. Jónsbók*, (Código de Leyes Islandés, 1271);

La importancia de este pigmento queda constatada por la existencia de múltiples procedimientos de preparación, que aparecen recogidos en fuentes documentales de todas las épocas. En ellos no sólo se describe su proceso de obtención, sino que, incluso, en algunos casos se explican sistemas de purificación para mejorar sus propiedades. También existen abundantes recetas referidas a la preparación de tintas derivadas de este pigmento; estas tintas han sido utilizadas sobre pergamino y papel y su empleo se ha mantenido hasta el s. XIX [HIDALGO

BRINQUIS, 1987]. Además del vinagre, en estas recetas se mencionan otros agentes corrosivos, tales como distintos tipos de cloruros; por esta razón, bajo la denominación de verdigrís, actualmente, se incluyen pigmentos que responden a composiciones muy variadas. Los más habituales son acetatos e hidroxiacetatos de cobre(II) con distintos grados de hidratación, pero también pueden ser hidroxiclорuros de cobre(II) [KÜHN, 1997].

Por tanto, puesto que este pigmento puede obedecer a composiciones químicas diferentes, algunas de sus propiedades físicas, tales como tamaño y morfología de sus partículas, al igual que su color pueden variar. Respecto a esta última característica el rango de colores que pueden presentar va desde el verde al azul, pasando por el verde-azulado o azul –verdoso [SANCHO *et al.*, 2004].

El resinato de cobre es un pigmento muy vinculado al verdigrís, puesto que se obtiene mezclando éste con resina, trementina de Venecia u otro tipo de bálsamo, o simplemente con aceite. El resultado es una sustancia de color verde de carácter translúcido que, tradicionalmente, se ha aplicado a modo de veladura sobre las capas de pintura de color verde obtenidas por mezcla de un pigmento de cobre (verdigrís o malaquita), blanco de plomo y, muy frecuentemente, amarillo de plomo y estaño. Su uso se inicia a finales de la Edad Media y se prolonga hasta el s. XIX [KÜHN, 1970; BILLINGE *et al.*, 1997].

Otros pigmentos de cobre de origen sintético son el azul verditer [ $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ] y el verde verditer [ $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ]; el primero es la versión sintética de la azurita y el segundo de la malaquita. Ambos son mencionados en la literatura del s.XVII. El azul verditer se conoce también como verditer de Refiner, azul Bremen<sup>9</sup>, azul de plata, azul bice, azul de cenizas y azul de montaña, entre otras denominaciones [EASTAUGH *et al.*, 2004: 386]. Existen numerosas recetas para su preparación, pero la más importante hace referencia a la adición de una mezcla de cal (CaO) o potasa (K<sub>2</sub>O) y sal amónica (NH<sub>4</sub>Cl) a una disolución de una sal soluble de cobre, como por ejemplo, vitriolo azul [sulfato de cobre(II) pentahidratado –  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ] [GETTENS, FITZHUGH, 1993a]. Este proceso va acompañado de la precipitación del pigmento [ $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ]. Este producto fue considerado el sustituto más económico de la azurita y el azul lapislázuli; ha sido identificado en manuscritos iluminados de origen inglés de principios del s. XVII y su uso se extiende

---

<sup>9</sup> El término de azul Bremen también se asigna al hidróxido de cobre(II).

a lo largo del s. XVIII [GETTENS, STOUT, 1966: 98].

El verde verditer se conoce también como verde bice, verde Bremen, verde granillo y verde montaña [EASTAUGH *et al.*, 2004: 177]. Una de sus formas de obtención es añadiendo carbonato sódico ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) a una disolución de vitriolo azul [ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ] lo que provoca la precipitación del pigmento [ $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ]. Aunque su composición química y estructura cristalina es idéntica a la de la malaquita, la morfología de sus partículas es muy diferente. El verde verditer se caracteriza por la forma esferulítica de sus partículas [GETTENS, FITZHUGH, 1993b]. Ha sido identificado en pintura sobre tabla del s. XV y es mencionado en la literatura del s. XVII al XIX. Fue menos utilizado que el azul verditer y en la actualidad no se emplea.

Los inicios de la Química en el s. XVIII y la posterior industrialización de materiales pictóricos, que tuvo lugar a lo largo del s. XIX, dio lugar a la introducción de nuevos pigmentos de cobre de origen sintético [SAN ANDRÉS, 2012]. Entre ellos hay que destacar el verde de Scheele y el verde Schweinfurt. El primero es sintetizado por el boticario sueco Carl Wilhelm Scheele en el año 1775. Este pigmento se conoce también como verde de arsénico, verde de París o verde esmeralda y químicamente es un arsenito de cobre(II) [ $\text{Cu}(\text{HAsO}_3)_2$ ]. Para su obtención se mezclan soluciones de sulfato de cobre(II) y óxido de arsénico(III) ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) (disuelto con la ayuda de carbonato potásico). El verde Schweinfurt es también conocido como verde de París y verde esmeralda, al igual que el anterior. Se trata de un acetato arsenito de cobre (II) que puede ser preparado de distintas formas, pero los más importantes son el método al acetal y el método al sulfato. En el primer caso se parte del verdigrís y arsenito sódico y en el segundo de sulfato de cobre (II), arsenito sódico, ácido acético y carbonato sódico. Fue obtenido por primera vez en 1814 por Wilhelm Sattler, fabricante de pinturas de Schweinfurt (Alemania).

En ambos casos se trata de pigmentos bastante económicos que fueron utilizados en la decoración de papel de paredes, aunque también han sido identificados en pinturas de grandes artistas del s. XIX [FIEDLER, BAYARD, 1997]. Se caracterizan por su elevada toxicidad y actualmente no se emplean.

Hay que esperar al s. XX para que aparezcan en el mercado dos importantes pigmentos de cobre de origen sintético que, actualmente, tienen gran relevancia en la paleta de los pintores. Se trata del azul y del verde ftalocianina de cobre. Ambos son compuestos órgano-metálicos de estructura compleja, cuyo color es debido a la

presencia de cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ). Como su nombre indica se trata de pigmentos que pertenecen al grupo de las ftalocianinas, que incluyen una variedad de sustancias coloreadas, cuyas tonalidades se encuentran dentro de los azules y verdes. Su uso se remonta a la década de los años 30 del siglo pasado. En la actualidad tienen una gran importancia en el campo artístico y a nivel industrial; por esta razón, siguen siendo objeto de investigaciones con el fin de optimizar el proceso de síntesis de la ftalocianina y de la posterior obtención de estos pigmentos [EASTAUGH *et al.*, 2004: 298-299].

El azul ftalocianina o azul Monastral es una ftalocianina de cobre(II) que obedece a la fórmula empírica  $[\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Cu}]$ . Fue desarrollado por la empresa ICI (Imperial Chemical Industries) e introducido en el mercado en el año 1935 [GETTENS, STOUT, 1966: 136-137].

El verde ftalocianina deriva del azul ftalocianina y se obtiene mediante su halogenación; el resultado es una ftalocianina de cobre clorada  $[\text{C}_{32}\text{H}_3\text{Cl}_{13}\text{N}_8\text{Cu}]$ . Se sintetiza en 1938 e inmediatamente es introducida en el mercado. Más tarde, en la década de 1950, se produce la ftalocianina de cobre clorobromada, de color verde amarillento, que también es utilizada como pigmento [PASCOE, 1988].

## **CAPITULO II**



La investigación en torno a los materiales empleados para la realización de las obras de arte es importante para los historiadores, al igual que para aquellos estudiosos interesados en la evolución de la tecnología artística, alquímica y química. Asimismo, esta información resulta muy útil para los conservadores y restauradores, puesto que puede estar relacionada con el estado de conservación de los bienes culturales, los tratamientos de restauración a los que deben ser sometidos y las condiciones ambientales en que se deben mantener.

Desde los inicios del s. XIX, y especialmente en las últimas décadas del siglo pasado y principios del actual, se han llevado a cabo múltiples análisis físico-químicos e investigaciones científicas en torno a las diferentes manifestaciones artísticas. Estos trabajos permiten conocer la naturaleza de los materiales utilizados en su ejecución a lo largo de las distintas épocas de la historia. Además, gracias a ellos, se puede comprobar la veracidad del contenido de las diferentes fuentes documentales sobre materiales y técnicas artísticas, especialmente en lo que respecta a la preparación y empleo de las sustancias utilizadas por los antiguos maestros en la producción de sus obras. Es decir, para obtener datos concluyentes es necesario contrastar la información recogida en estas fuentes, con los resultados de los estudios científicos contemporáneos [VAN DE GRAAF, 1962]. Esta metodología de trabajo es absolutamente necesaria, ya que las numerosas transcripciones a las que han sido sometidos estos textos, así como la época en la que fueron redactados y la, a veces, escasa formación intelectual de sus autores, son responsables de que puedan contener errores, tales como, por ejemplo, los relacionados con la terminología de las sustancias mencionadas. En ciertos casos, el error pudo producirse en algún texto

correspondiente a la antigüedad, pasando a otros posteriores, dado que muchos de sus párrafos eran copiados por los sucesivos autores de una forma casi literal.

Los materiales coloreados empleados por los artistas para el desarrollo de sus diferentes manifestaciones pictóricas, han ido variando a lo largo de la historia. Desde la antigüedad y hasta el s. XVII, esta diversidad tuvo una estrecha relación con el desarrollo de la Alquimia y, a partir del s. XVIII estuvo directamente relacionada con el nacimiento de la Química moderna [CLARKE, 2012, SAN ANDRÉS *et al.*, 2010a; SAN ANDRÉS, 2012]. Sin embargo, hasta llegar a estas últimas aportaciones, el hombre ha utilizado una gran variedad de sustancias como materiales pigmentarios.

En el Paleolítico, los pigmentos disponibles eran de origen natural; básicamente procedían de minerales, tierras y arcillas, que tras su molturación eran aplicados sobre la roca caliza. En el Neolítico, el hombre ya controla la tecnología del fuego y conoce los procesos de obtención de los metales a partir de sus correspondientes minerales. El uso de esta fuente de energía dio lugar a un importante avance en la síntesis de pigmentos (azul egipcio, masicote y minio). Por otra parte, desde muy pronto se conoce el efecto que el vinagre provoca sobre algunos metales (cobre y plomo), lo que da lugar a la obtención de ciertos productos de corrosión que pueden ser utilizados como pigmentos (blanco de plomo y verdigrís). En el período clásico (Grecia y Roma), el soporte utilizado es fundamentalmente el muro y la madera, sobre los que se aplicaban los pigmentos aglutinados con goma arábiga (pintura mural), cola animal o cera (pintura sobre madera) [LAURIE, 1914: 139]. La cera de abeja también se utilizó para la elaboración de barnices aplicados sobre pintura al fresco [LATILLA, 1842: 35]. En esta época también utilizaron estos pigmentos para la elaboración de tinta, aglutinados con un medio acuoso (goma arábiga) y aplicados sobre papiro.

Durante la Edad Media, e incluso antes, el huevo fue utilizado como medio para aglutinar los pigmentos [LAURIE, 1914: 142-143]. En este momento tuvieron gran importancia los documentos escritos, primero sobre pergamino y vitela y, después, sobre papel. Muchos de ellos fueron profusamente decorados; los pigmentos que se empleaban eran los mismos que los aplicados sobre otros soportes, aunque también fue muy frecuente el uso de colorantes. El aglutinante utilizado era goma arábiga.

Hasta el s. XVIII, continúan empleándose ciertas tierras y minerales que ya

habían sido usados en el pasado [HRADIL *et al.*, 2003]. Al mismo tiempo, dejan de utilizarse algunas sustancias que son sustituidas por otras elaboradas de forma sintética. Sigue siendo importante la pintura mural (fresco y seco) y la pintura sobre madera, aunque esta última paulatinamente es reemplazada por la pintura sobre lienzo, que se introduce alrededor del s. XV.<sup>1</sup> En cuanto a los aglutinantes, a finales de la Edad Media continúa empleándose el huevo, pero además se introduce la técnica al óleo con el uso del aceite de linaza, el de nuez y el de adormidera. A partir del s. XVII el aglutinante más importante es el aceite de linaza. Algunas de las primeras referencias al uso de aceites se recogen en el *Ms de Lucca* (s.VIII) y en el texto del Monje Teófilo (s.XI); en el primero se sugiere el empleo de un barniz de aceite [HEDFORDS, 1932] y en el segundo se mencionan las propiedades de un aceite, concretamente el aceite de linaza, como aglutinante para pigmentos [HAWTHORNE, SMITH, 1979: 32].

Es importante señalar, que los materiales coloreados empleados en Europa, son similares a los utilizados en Oriente. Así lo constatan los estudios realizados sobre pinturas del área del Tibet, que datan desde el s. XV y hasta prácticamente el s. XIX. Algunos de los pigmentos identificados son el bermellón y el cinabrio, empleados para resolver los rojos; el blanco de plomo para los blancos; la azurita y el lapislázuli para la elaboración de los azules; y el verdigrís y la malaquita para la obtención de los colores verde-azulados [HUNTINGTON, 1970]. También se comprueba que este tipo de pintura es muy conservadora, por lo que a lo largo de su historia se producen pocos cambios en cuanto al tipo de materiales empleados.

Ciertos pigmentos han sido utilizados durante muchos siglos, desde la época clásica hasta prácticamente el s. XIX, siendo uno de ellos el verdigrís. La fuente más antigua que menciona su forma de elaboración, es el texto de Teofrasto de Ereso, *De lapidibus* (s. IV a.C); su preparación y uso sigue describiéndose en numerosos documentos de épocas sucesivas, tanto de la alta y baja Edad Media, como del Renacimiento y Barroco. Incluso existen publicaciones del s. XIX y principios del XX en las que se recogen diferentes procesos para su preparación, bien sea en forma de pigmento o de tinta.

---

<sup>1</sup> Un ejemplo de las primeras pinturas realizadas sobre lienzo se encuentra en la National Gallery de Londres. Se trata de la obra *San Jorge y el dragón* de Paolo Ucello (1397-1475); la técnica empleada es óleo [DUNKERTON, ROY, 1998].

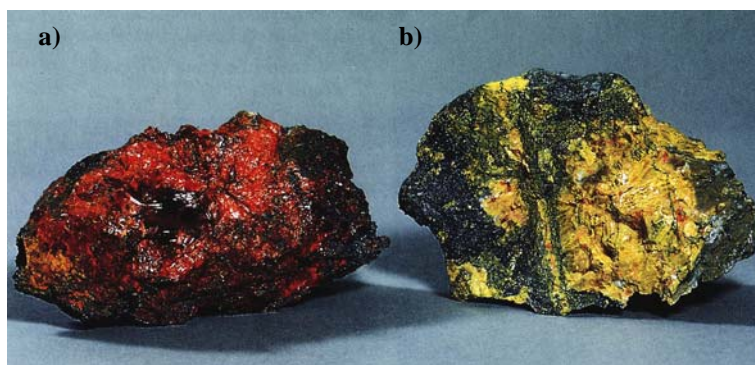
Con el fin de situar el uso de este pigmento dentro del contexto de los pigmentos históricos, en este Capítulo se describen brevemente las sustancias coloreadas utilizadas en Europa hasta el XIX. Asimismo, y teniendo en cuenta los objetivos de esta Tesis Doctoral, se explican detalladamente los métodos e ingredientes empleados en la obtención del verdigrís. Además, se discuten los distintos términos bajo los que ha sido denominado a lo largo de la Historia.

### II.1. BREVE REVISIÓN DE LOS PRINCIPALES PIGMENTOS HISTÓRICOS.

A través de los múltiples estudios realizados sobre las pinturas de la antigüedad, se conocen las características y composición química de los materiales coloreados empleados en la época clásica [DAVID *et al.*, 2001]. Los análisis efectuados revelan la existencia de numerosas sustancias pictóricas que, a su vez, son mencionadas por autores como Teofrasto de Ereso (s. IV a.C), Vitruvio (año 27 a.C), Plinio (siglo I d.C) y Dioscórides (siglo I d.C). En general, los pigmentos utilizados por el hombre en sus primeras manifestaciones artísticas, fueron mayoritariamente de origen mineral. Sin embargo, desde muy pronto se introdujo el uso de algunos pigmentos de origen sintético.

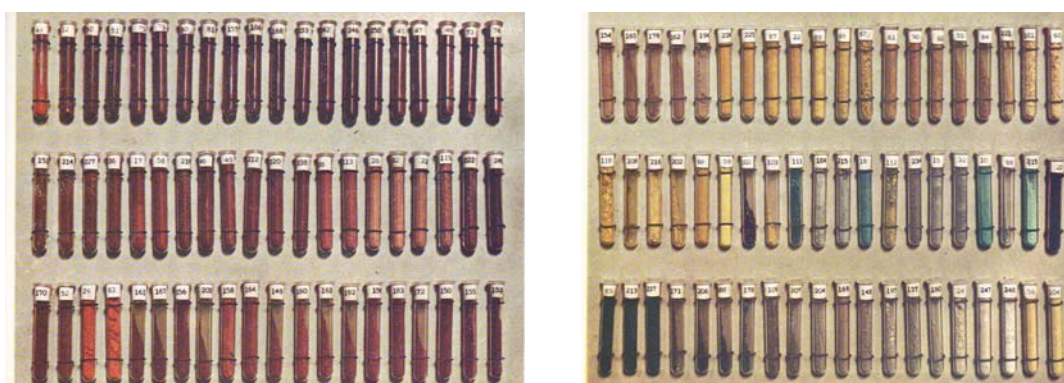
Los egipcios aprovecharon la amplia variedad de minerales coloreados existentes en sus territorios [DELAMARE, GUINEAU, 2002a: 21-22]. Este hecho queda constatado a partir de las investigaciones realizadas en numerosos yacimientos arqueológicos. Tomemos como ejemplo las pinturas de la tumba de Perneb (antiguo Egipto) que data del año 2650 a.C. Los primeros estudios realizados constataron que los colores utilizados fueron: azul, rojo, verde, amarillo, gris y negro. Todos ellos se lograron con pigmentos de origen mineral, a excepción de los azules, para los que, además de azurita, [dihidroxibiscarbonato de cobre(II)]  $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$ , se utilizó azul egipcio ( $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ), primer pigmento de cobre de origen sintético [TOCH, 1918]. Para conseguir el color rojo utilizaban óxido de hierro (III) (hematite) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y rejalgam, sulfuro de arsénico ( $\text{AsS}$  ó  $\text{As}_4\text{S}_4$ ) (Fig. II.1a). Para los amarillos empleaban el ocre, mezcla de diferentes aluminosilicatos coloreados con óxido de hierro (III) hidratado, y el oropimente, trisulfuro de diarsénico ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) (Fig. II.1b), cuyo nombre latino es "auripigmentum" (pigmento de oro). Para los verdes, además de malaquita,

dihidroxicarbonato de cobre (II)  $[\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$ , también usaban la atacamita, trihidroxicloruro de cobre (II) hidratado  $(\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl})$  y el verdigrís, acetato de cobre (II) hidratado,  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  [LUCAS, 1962]. Para la obtención del negro recurrían al negro carbón, que es madera carbonizada. El blanco se conseguía con piedra caliza ( $\text{CaCO}_3$ ) y el gris mezclando ésta con negro carbón.



**Fig. II.1.** a) Rejalgar y b) Oropimente. Imagen tomada de FITZHUGH (1997: 54).

Al igual que en el arte egipcio, el estudio analítico de los materiales encontrados en yacimientos arqueológicos de la época clásica aporta información sobre las sustancias usadas en la elaboración de pinturas decorativas [RAMALLO *et al.*, 2004], y en la preparación de tintes para los tejidos [BELTRÁN DE HEREDIA BERCERO, 2002; JUAN-TRESSERRAS, 2000]. Un claro ejemplo de estas aportaciones son los resultados de multitud de investigaciones realizadas en torno a la ciudad romana de Pompeya que, como es sabido, fue fundada antes de Cristo y sepultada por la erupción del Vesubio. En el contexto de estas investigaciones se han realizado numerosos estudios de las pinturas murales que allí se encuentran [AUGUSTI, 1967] (Fig. II.2).



**Fig. II.2.** Muestras de los diversos pigmentos encontrados en Pompeya. Imagen tomada de AUGUSTI (1967: 177).

En los frescos de Pompeya, además de los mismos pigmentos utilizados por los artistas egipcios, también han sido identificados otros como el cinabrio (Fig. II.3), sulfuro de mercurio (II) ( $\text{HgS}$ ) de origen natural. Para su uso como pigmento, el mineral tenía que ser purificado y molido de forma conveniente, ya que de lo contrario, su espléndido color rojo podía volverse negro [DELAMARE, GUINEAU, 2002b: 31; SPRING, GROUT, 2002]. El cinabrio se importaba de Almacén (Ciudad Real), localidad en la que se encuentra uno de los yacimientos históricos más importantes del mundo [GETTENS *et al.*, 1993]. Otra novedad de esta época fue el amplio uso de la tierra verde, constituida por minerales silicatados, mayoritariamente glauconita y celadonita [GRISSEON, 1986].

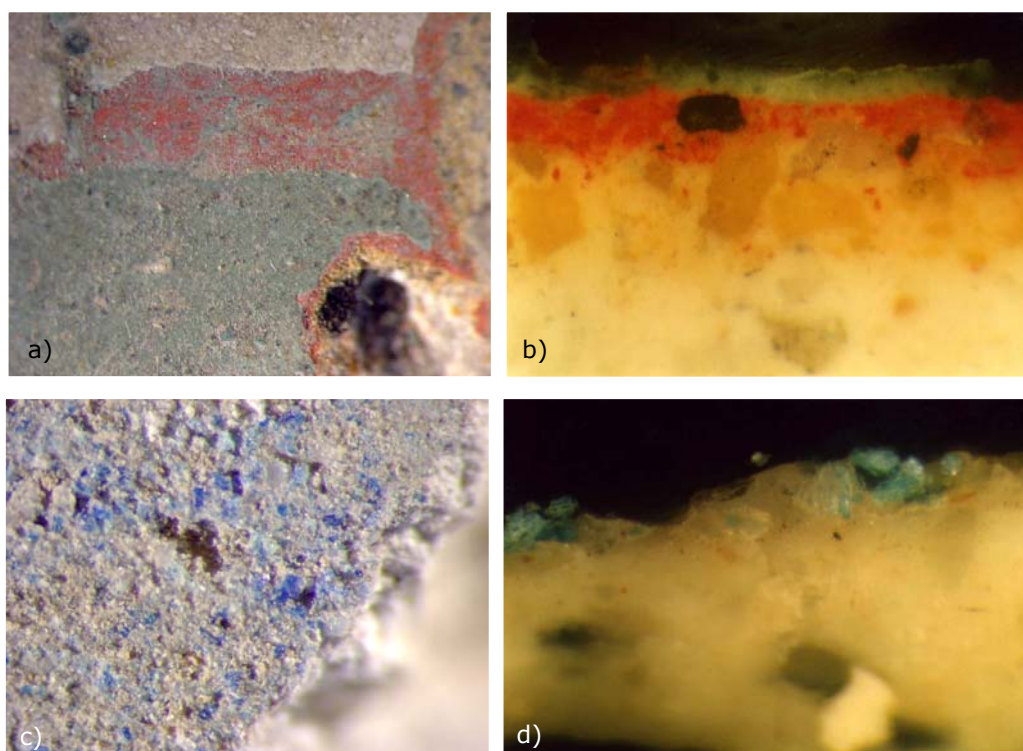


**Fig. II.3.** Mineral cinabrio. Imagen tomada de Gettens *et al.* (1993: 160).

En la figura II.4a se muestra un fragmento de pintura mural procedente del yacimiento arqueológico romano del *Castro Chao* Sanmartín de Asturias. El pigmento rojo es cinabrio, el pigmento verde es tierra verde y la capa blanca está elaborada con calcita. En el corte estratigráfico (Fig. II.4b) se aprecia la sucesión de capas que corresponde al área de color verde; la capa amarilla está aplicada con una tierra amarilla. La figura II.4c muestra un fragmento azul de esta misma pintura mural y la figura II.4d su corte estratigráfico. El pigmento azul es azul egipcio. Todos los pigmentos están aglutinados con carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ ) (técnica al fresco)<sup>2</sup>.

---

<sup>2</sup> Estas muestras han sido analizadas en el Laboratorio de Materiales de la Facultad de Bellas Artes (UCM), dentro del Convenio firmado con la Consejería de Cultura, Comunicación Social y Turismo, Servicio de Patrimonio Histórico y Cultural, Principado de Asturias.



**Fig. II.4.** a) Muestra de pintura mural romana procedente del yacimiento arqueológico de Castro Chao Sanmartin (Principado de Asturias); b) Corte estratigráfico de la muestra anterior (200X epi-iluminación). El pigmento verde es tierra verde, el rojo es cinabrio y el amarillo es una tierra. C) Muestra de pintura mural romana procedente del mismo yacimiento en la que se aprecian las partículas de azul egipcio envueltas en carbonato cálcico; d) Corte estratigráfico de la muestra anterior (200X epi-iluminación).

También fue bastante común el uso de la secreción de algunas especies de moluscos gasterópodos; el más común era el murex *ocenebra erinacea* [CARDON, 2003: 423]. De estos moluscos se extrae un colorante conocido como púrpura del Tiro, o simplemente púrpura, que utilizaban para conseguir los colores violetas.

Además de los pigmentos indicados, tanto en la época egipcia como en la época romana, ya fueron conocidos ciertos pigmentos de plomo de origen sintético: blanco de plomo (albayalde o cerusa), masicote y rojo de plomo (minio) [LAURIE, 1937]. El proceso de obtención del blanco de plomo, dihidroxibiscarbonato de plomo (II)  $[Pb_3(CO_3)_2(OH)_2]$ , aparece descrito en multitud de fuentes documentales de todas las épocas. La forma más usual consiste en suspender planchas de plomo en un recipiente que contiene vinagre y que, a su vez, se cubre con estiércol y se mantiene en un sitio cerrado. Pasado cierto tiempo, se forma el pigmento sobre la superficie de

la plancha [BALL, 2001: 89]. Una vez extraído, según algunos autores, debía calentarse para que, de esta forma, se lograra un color blanco como la nieve [MERRIFIELD, 1999: 234-237]. Para la elaboración del minio, el blanco de plomo se calcinaba hasta provocar su descomposición en tetróxido de plomo ( $Pb_3O_4$ ) (minio) vapor de agua y dióxido de carbono [DORHEIM *et al.*, 2005]. Una vez formado este compuesto, si se continúa calentando, desaparece parte del oxígeno, formando un monóxido de plomo (PbO), masicote o litargirio [DORHEIM, SAN ANDRÉS, 2004; BALL, 2001: 52]. El litargirio y el masicote también se pueden obtener a partir de la calcinación de blanco de plomo [SAN ANDRÉS *et al.*, 2008a; DE LA ROJA *et al.*, 2008]. El minio fue profusamente utilizado en la Edad Media para la elaboración de las iluminaciones que adornan los manuscritos.



**Fig. 11.5.** a) Obtención de masicote ( $\beta$ -PbO) a partir de la calcinación de blanco de plomo a 600°C. Cambios observados en función del tiempo. El masicote se obtiene después de 135 minutos; b) Obtención de minio ( $Pb_3O_4$ ) a partir de la calcinación de blanco de plomo a 480°C. Cambios observados en función del tiempo.

Asimismo, el blanco de plomo es uno de los pigmentos históricos más importantes. Ha sido el pigmento blanco más utilizado y su empleo se ha mantenido hasta prácticamente el siglo XIX, en que empieza a ser sustituido por el blanco de cinc (ZnO). En la actualidad ya no se comercializa y ha sido reemplazado por el blanco de titanio ( $TiO_2$ ) [GETTENS *et al.*, 1967].

A lo largo de la Edad Media se siguen utilizando pigmentos preparados a partir de sustancias minerales. En esta época, los artesanos, artistas o ayudantes

encargados de la elaboración de los colores (Fig. II.6) eran capaces de controlar el proceso de maceración, de manera que a partir de un mismo mineral, podían conseguir distintas tonalidades [BALL, 2001: 50]. Además, para conseguir una buena molienda se daban instrucciones concretas en los textos. Por ejemplo, *Eraclio* (s. X-XIII) indica que todos los colores se deben moler con agua clara, después se dejan secar y a continuación se mezclarán con: clara de huevo, aceite, agua de goma, vino o cerveza [MERRIFIELD, 1999: 232-233].



**Fig. II.6.** Ilustraciones medievales que representan a un ayudante o aprendiz de pintor moliendo pigmentos: a) Molienda de cinabrio (o bermellón), grabado del texto "*Ortus Sanitatis*" de Bartholomaeus Mantagnana, (parte: De Lapidibus, p. 21) [Mantagnana, 1517]; b) Ilustración de un manuscrito iluminado de origen italiano en el que se muestra en la parte superior y derecha a los pintores y a la izquierda al ayudante moliendo los pigmentos; versión del s. XV de la *Historia Natural* de Plinio [WHALEY, 1982: 45].

Una de las aportaciones más importantes de esta época es la introducción del bermellón (HgS), pigmento rojo de origen sintético similar en composición y propiedades al cinabrio. Las primeras referencias escritas en las que se describe su obtención aparecen en el *Ms de Lucca* (s. VIII). En siglos posteriores, se diseñó un sistema para obtener bermellón por sublimación de las piedras del cinabrio más puro; este sistema fue practicado en Almadén durante los s. XVI al XVIII [BRUQUETAS GALÁN, 2012]. La importancia de este pigmento queda constatada por ser referenciado en muchas otras fuentes documentales [BÁEZ, SAN ANDRÉS, 2003], además de haber sido identificado en multitud de obras de arte [GETTENS *et al.*, 1993].

Durante la baja Edad Media se intensifica el uso del azul ultramar natural o azul lapislázuli. El empleo de este mineral como pigmento exige su previa purificación, con el fin de extraer los minerales que le acompañan en el yacimiento de origen y que perjudican su calidad. La lejanía de los yacimientos de este mineral (Afganistán) y la laboriosidad de su purificación fueron responsables de su alto precio, razón por la que fue menos utilizado que la azurita [PLESTERS, 1993].

A principios del s. XIV empieza a utilizarse el amarillo de plomo y estaño, siendo su época de mayor uso la comprendida entre 1450 y 1700. Se trata de un óxido doble de plomo y estaño de origen sintético del que existen dos variedades: tipo I ( $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$ ) y tipo II ( $\text{PbSnO}_3$ ). Es nombrado como giallolino en los textos italianos y massicot en los textos del norte de Europa [KÜHN, 1968].

Los análisis científicos realizados sobre obras de la Edad Media: iluminaciones artísticas [TURNER, 1998; DENOËL *et al.*, 2003], pintura sobre tabla [BILLINGE *et al.*, 1997] y pintura mural al fresco, han permitido confirmar la veracidad del contenido general de las fuentes documentales medievales [THOMPSON, 1956; BOMFORD *et al.*, 1989-1990]. Estos estudios, certifican el empleo de pigmentos minerales, como son la azurita y el lapislázuli para la elaboración de azules. Para los blancos, se usa el blanco de plomo, y para los rojos, el minio y el bermellón. Para los colores verdes se siguen utilizando las tierras y la malaquita, aunque su uso es menos habitual, y los extractos de diferentes plantas [THOMPSON, 1956: 169-174]. Sin embargo, el pigmento verde más importante de este período de la historia es el verdigrís. En este sentido, las fuentes literarias de la Edad Media, describen muy bien su forma de elaboración y en los diversos tratados técnicos de la época aparecen multitud de recetas para su producción. Por ejemplo, el capítulo cuatro del *Ms Boloñés (Secreti per Colori)* está dedicado, de forma exclusiva, a la obtención de distintas sustancias de color verde, unas a partir de cobre y otras a partir de diferentes extractos vegetales [MERRIFIELD, 1999: 418-431].

Otro de los pigmentos de origen sintético para cuya elaboración la literatura medieval recoge muchas recetas, es el azul artificial (azure). Los tratados describen numerosos procedimientos para su producción; concretamente el *Ms. Boloñés* cita diversos métodos, bien mezclando verdigrís y blanco de plomo, a los que se añaden otros ingredientes [MERRIFIELD, 1999: 398-399], o bien partiendo de plata a la que se hace reaccionar con vinagre (rec. 45) [MERRIFIELD, 1999: 394-397]. Con respecto a

este último sistema, algunos investigadores afirman que el compuesto que se forma sobre la plata, es acetato de cobre(II) monohidratado  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ , es decir, en realidad se trata de una variedad de verdigrís, y su formación podría ser debida a las impurezas de cobre presentes en la plata [ORNA *et al.*, 1985].

Durante la Edad Media, las mismas sustancias que eran empleadas como tintes, fueron, a su vez, utilizadas para la elaboración de lacas, especialmente rojas. Para ello, el colorante se fijaba sobre un sustrato mineral de forma que el conjunto resultaba insoluble [BÁEZ, SAN ANDRÉS, 2001]. Algunos de los colorantes más importantes fueron el kermes, el palo de brasil, la india y la cochinilla [BÁEZ, SAN ANDRÉS, 1999]. También fue importante el empleo del índigo, que tuvo gran interés como tinte (forma soluble) y como pigmento (forma insoluble) [DELAMARE, GUINEAU, 2002b: 48-51].

A finales de la Edad Media se introduce el resinato de cobre (Fig. II.7), sustancia de color verde que, como ya se ha indicado en el Capítulo I, se obtiene a partir de la mezcla del verdigrís con trementina de Venecia, bálsamo o algún otro tipo de compuesto resinoso [GETTENS, STOUT, 1966: 110-111, 170]. Se trata de una especie de barniz coloreado que se aplicaba a modo de veladura sobre las capas de pintura de color verde [KÜHN, 1970; BILLINGE *et al.*, 1997; MASSING, CHRISTIE, 1988]. También puede ser utilizado como pigmento en la técnica al óleo [WOUNDHUYSE-KELLER, 1995].



**Fig. II.7.** Giovanni Bellini. "La agonía en el jardín", c. 1465. Temple sobre tabla, National Gallery, Londres. Obra en la que se ha constatado el uso de resinato de cobre [Kühn, 1993]

Los tratados de arte de los siglos XVI al XVIII versan fundamentalmente sobre cuestiones de tipo conceptual en torno al dibujo y la pintura, por tanto, la información que contienen en relación a los materiales artísticos es escasa. No obstante, existen algunos textos que aportan ciertos datos relacionados con la preparación de pigmentos y otras sustancias empleadas en la elaboración de obras de arte.

A partir de la aparición de la imprenta (1449), se produce una paulatina disminución en la producción de libros manuscritos y en la realización de iluminaciones. Por tanto, son escasos los textos en los que se recogen recomendaciones sobre los materiales a emplear para escribir e iluminar. Una de estas fuentes es el *Ms. de Padua* (siglos XVI-XVII), que contiene alguna receta relacionada con la elaboración de colores para su uso en el arte de la miniatura [MERRIFIELD, 1999: 664-665].

La mayoría de los materiales coloreados empleados durante los siglos XVI y XVII por los artistas europeos, fueron los mismos que los utilizados durante la Edad Media [DELAMARE, GUINEAU, 2002b: 75]. Usaron el blanco de plomo [MERRIFIELD, 1999: 804-805]; el bermellón y el ocre, para la elaboración de los rojos [MERRIFIELD, 1999: 808-809]; y para los amarillos, el extracto de ciertas flores (giallo santo o espino cerval) [MERRIFIELD, 1999: 708-709] y, también, el amarillo de plomo y estaño. Un pigmento característico de estos siglos es el amarillo de Nápoles, también conocido como amarillo de plomo y antimonio ( $Pb_2Sb_2O_7$ ) [WAINWRIGHT *et al.*, 1986]. En cuanto a los azules, los pigmentos obtenidos a partir de los minerales lapislázuli y azurita empiezan a ser sustituidos por otros azules producidos de forma artificial, tales como el azul esmalte (1540–1560), vidrio cuyo color azul es debido a su contenido en óxido de cobalto (II) ( $aSiO_2 \cdot bK_2O \cdot cAl_2O_3 \cdot dCoO$ ) [MÜHLETHLER, THISSEN, 1969; GÓMEZ *et al.*, 2012] y el azul verditer o azul Bremen, versión sintética de la azurita [ $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ ] [GETTENS, FITZHUGH, 1993].

Los colores verde-azulados se siguen preparando artificialmente y dentro de ellos el verdigrís mantiene su importancia, al igual que el resinato de cobre, aunque no dejan de emplearse los colorantes extraídos de plantas.

En cuanto a los negros, se usan diferentes tipos, algunos de ellos son: el negro hecho a base de carbón, el negro de huesos o de marfil, la tierra negra y el negro

humo, elaborado a partir del hollín obtenido quemando aceite o grasa [SPRING *et al.*, 2003].

Durante esta época se sigue dando importancia a la molturación de los colores. Por ejemplo, en el *Ms. Sloane* 1754 se recomienda moler los colores primero con agua y, después, mezclarlos con clara de huevo para su empleo en la aplicación de las iluminaciones de los manuscritos. En este mismo tratado se explica el tratamiento al que debe ser sometido el verdigrís; concretamente, aconseja poner el pigmento en un recipiente de bronce y añadir vino, de esta manera el vino será verde; a continuación se debe traspasar la mezcla que se ha formado a otro recipiente de bronce, y echar otra vez vino en el primer recipiente, pudiendo repetir la operación hasta una tercera vez [THOMPSON, 1926].

A lo largo del s. XVIII se producen importantes avances en la síntesis de pigmentos. El descubrimiento de nuevos elementos químicos y el estudio de sus derivados, dio lugar a la obtención de sustancias que pronto fueron utilizadas como pigmentos. Dentro de estas nuevas aportaciones se pueden destacar el azul de Prusia, ferrocianuro férrico [ $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ ] (1710), el verde Scheele, arsenito de cobre(II) [ $\text{Cu}(\text{HAsO}_3)_2$ ] (1775) y el blanco de cinc, óxido de cinc (ZnO) (1782). Sin embargo, es en el s. XIX cuando aparecen una gran variedad de pigmentos de origen artificial. Los más importantes son: azul de cobalto o azul Thenard, óxido doble de cobalto(II) y aluminio ( $\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (1802), verde Schweinfurt también conocido como verde de París o verde esmeralda, acetoarsenito de cobre(II) [ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 3\text{Cu}(\text{AsO})_2$ ] (1814), amarillo de cromo, cromato de plomo(II) ( $\text{PbCrO}_4$ ) (1816), naranja de cromo, dihidroxocromato de plomo(II) [ $\text{PbCrO}_4\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$ ], rojo de cromo, cromato óxido de plomo(II) [ $\text{PbCrO}_4\cdot\text{PbO}$ ], amarillo de cadmio, sulfuro de cadmio (CdS) (1818), azul ultramar artificial (1831), y verde viridian, óxido de cromo(III) hidratado ( $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) (1838) [SAN ANDRÉS, 2012].

La aparición de estos pigmentos con precios más asequibles y con una amplia variedad de colores, tuvo importantes consecuencias en el uso de los pigmentos utilizados hasta aquel momento, muchos de los cuales empezaron a desaparecer paulatinamente de la paleta de los pintores. Por esta razón, se conocen como pigmentos históricos. Dentro de este grupo se encuentra el verdigrís, que si bien tuvo una gran importancia hasta el siglo XIX y principios del XX, en la actualidad únicamente es comercializado por empresas especializadas en la elaboración y

suministro de este tipo de pigmentos<sup>3</sup>. Sin embargo, durante muchos siglos fue uno de los pigmentos de origen sintético más utilizados y sobre el que se han realizado algunos estudios de gran interés [SCOTT *et al.*, 2001]. En los siguientes apartados se revisan en detalle los distintos términos con los que ha sido conocido a lo largo de la historia, la literatura en la que se mencionan sus formas de síntesis, propiedades y usos y las recetas en las que se describe su preparación [SAN ANDRÉS *et al.*, 2012a].

## II.2. VERDIGRÍS. DENOMINACIONES, FUENTES DOCUMENTALES Y RECETAS DE OBTENCIÓN

El verdigrís es uno de los pigmentos de origen sintético más importantes de la historia de la pintura, puesto que su presencia ha sido permanente en la paleta de los pintores. Desde la antigüedad hasta el s. XIX, fue usado sobre diferentes soportes y ha sido identificado en obras de todas las escuelas pictóricas [KÜHN, 1993]. El término con el que se conoce actualmente ("verdigrís") es anglosajón y deriva del inglés medieval *vertgrez* que procede del francés antiguo *vert de Grice* ("verde de Grecia"). Hecha esta aclaración, hay que indicar que, a lo largo de la historia y dependiendo de la época y lugar de empleo, el verdigrís ha recibido diversas denominaciones. De acuerdo a la terminología castellana, se le conoce preferentemente como "cardenillo" o "verdete", siendo también denominado "verdet" en algunas zonas del estado español, como Valencia, tal como indica Covarrubias en su *Tesoro de la lengua castellana o española* (s. XVII) [COVARRUBIAS, 1995: 272]. Asimismo, Gual Camarena aporta como sinónimos de cardenillo los vocablos "verdeth", "uerdet" o "verdete" [GUAL CAMARENA, 1976: 448]. Otros términos utilizados comúnmente en la actualidad son "verderame", término italiano, "vert de gris", francés, y "grünspan" alemán.

Sin embargo, esta simplicidad y concreción de denominaciones no ha sido una constante en el tiempo. Al igual que la mayoría de las sustancias empleadas en el ámbito artístico, este pigmento ha sido designado de diferentes maneras. Los vocablos utilizados han ido variando en función del idioma, la zona geográfica y el período histórico en el que se escribieron los textos que lo mencionan. Esta misma diversidad

---

<sup>3</sup> *Kremer Pigmente* es una de las empresas más importantes dedicadas a la fabricación y comercialización de pigmentos históricos, <http://kremer-pigmente.de/es> [Acceso on line (21/12/2014)].

existe en las numerosas recetas en las que se describe su preparación, tanto en lo que se refiere a las denominaciones asignadas a los ingredientes de partida como en lo que respecta a la explicación del procedimiento aplicado.

Bajo sus distintas denominaciones, el verdigrís es mencionado en muchas de las fuentes documentales relacionadas con los materiales pictóricos utilizados antes de la Revolución Industrial. También es descrito en la literatura del s. XIX y principios del XX, en la que se explica su proceso de obtención, propiedades y aplicaciones. Incluso en los siglos XIX y XX se patentan nuevos métodos de elaboración del pigmento [BRUMLEN, 1857; JACOBI, 1869; SCHNEIDER, 1911; KHO *et al.*, 1985], así como aparatos para su producción [KESSLER, 1884].

Esta sustancia ya comenzó a ser de gran interés en la antigüedad clásica y, además, en textos de todas las épocas existen un gran número de recetas en las que se describe su elaboración [LOMBARDI *et al.*, 2000; SCOTT *et al.*, 2001; SCOTT, 2002: 268–293; SANTOS *et al.*, 2002; SANTOS *et al.*, 2003]. Estas fuentes documentales pertenecen a géneros muy distintos. Muchas de ellas son tratados de arte, pero otras corresponden a otro tipo de literatura, tales como libros de materia medicinal, recetarios, libros de secretos, de historia natural y alquimia. Las recetas relacionadas con el verdigrís no sólo se refieren a su preparación, algunas explican sistemas de purificación para mejorar sus propiedades. Por otra parte, la diversidad de procedimientos descritos es responsable de que el resultado obtenido varíe en cuanto a la composición química y propiedades físicas del pigmento (color y morfología de las partículas) [SANCHO *et al.*, 2004; DE LA ROJA *et al.*, 2007a; DE LA ROJA *et al.*, 2007b; SAN ANDRÉS *et al.*, 2010b; DE LA ROJA *et al.*, 2013; SAN ANDRÉS *et al.* 2015]. Por ejemplo, en relación al color, existen distintas variantes que pueden ser de color verde, verde – azulado o azul [SAN ANDRÉS *et al.*, 2010c; SANCHO *et al.*, 2015].

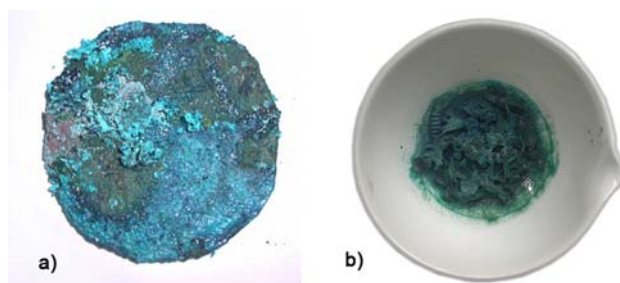
El verdigrís se obtiene a partir de la corrosión del cobre o sus aleaciones provocada por la acción del ácido acético contenido en el vinagre (4-5%). Como resultado de este proceso, se forman acetatos de cobre(II) con diferentes grados de hidratación y basicidad [ $x\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot y\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ]. El vinagre puede actuar sobre el metal de diferentes formas: por contacto directo, por ejemplo, mediante inmersión de una lámina o virutas de cobre en el interior de un recipiente que contiene el vinagre; o bien por la acción de sus vapores sobre la superficie del metal (Fig. II.8a y II.8b). Otra posibilidad es el uso de recipientes de cobre o latón que actúan como

contenedores del vinagre (Fig. II.8c y II.8d). La forma en que éste entra en contacto con el cobre, influye en la morfología de las partículas del pigmento [SANTOS *et al.*, 2002]. Asimismo, en muchas recetas se menciona el uso de otras sustancias tales como vino, casca de vino, heces de vino, cerveza y mosto, todos ellos promotores de la formación de acetatos de cobre(II).



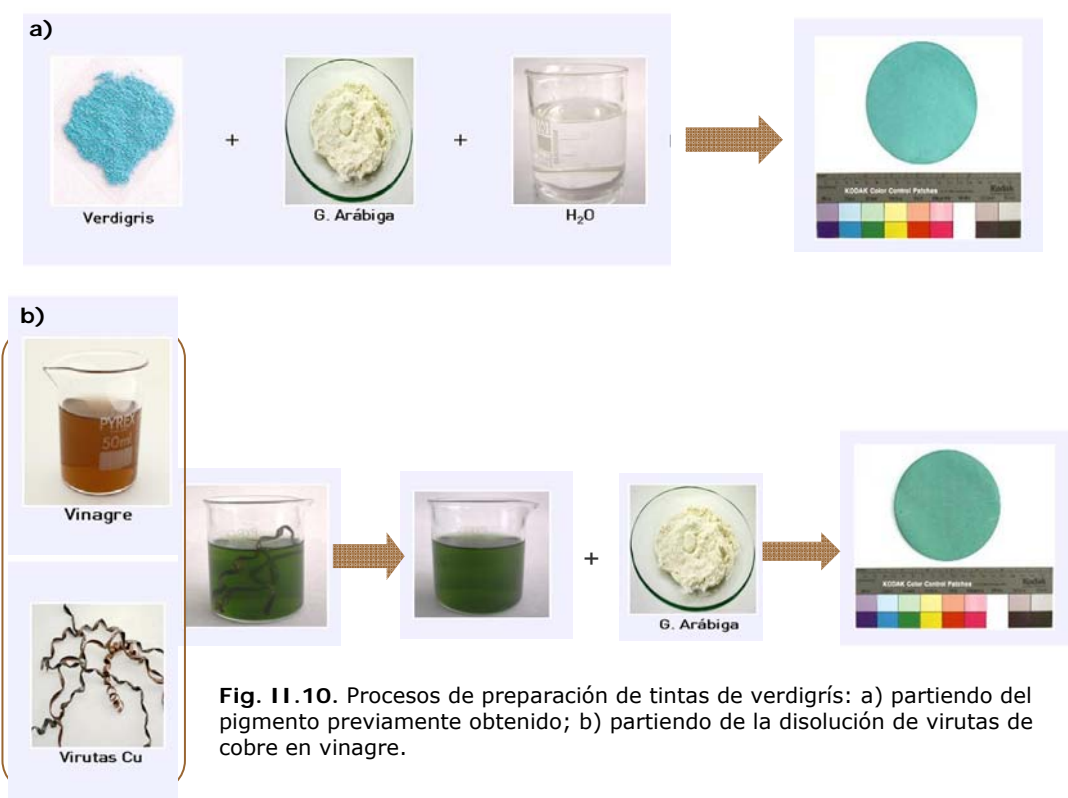
**Fig. II.8.** Diferentes ejemplos de obtención del verdigrís: a) inmersión de virutas de cobre en vinagre; b) acción de los vapores de vinagre sobre la superficie del cobre; c) vinagre en un recipiente de cobre; d) vinagre en un recipiente de latón.

Otro de los agentes corrosivos utilizados con frecuencia son los cloruros, bien sea en forma de sal común ( $\text{NaCl}$ ) o como sal amónica ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Las recetas que mencionan la sal común, indican que ésta se emplea junto con vinagre, mientras que la sal amónica se mezcla con orina (Fig. II.9). En cualquier caso, la presencia de estos cloruros da lugar a la formación de cloruros de cobre(II) de color verde, tales como tolbachita ( $\text{CuCl}_2$ ) y atacamita [ $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ] [SANTOS *et al.*, 2003; DE LA ROJA *et al.*, 2007a; DE LA ROJA *et al.*, 2013; SAN ANDRÉS *et al.*, 2015].



**Fig. II.9.** Obtención de verdigrís por la acción de cloruros. Efecto provocado por la acción combinada de: a) sal común, miel y vapores de vinagre sobre plancha de cobre; b) sal amónica y orina sobre virutas de cobre

Una de las peculiaridades del verdigrís es su solubilidad en aglutinantes acuosos, por lo que también ha sido utilizado en la elaboración de tintas [SANCHO, SAN ANDRÉS, 2013]. La importancia de este uso queda evidenciada por las recetas en las que se describe su preparación [BUCHOTTE, 1743] y los estudios publicados en relación a su empleo sobre documento gráfico [CARLSON, 1997; BANIK, 1989]. A lo largo de la historia han sido ampliamente usadas para representar áreas de color azul-verdoso; en este sentido, son frecuentemente encontradas en la iluminación de libros y en la coloración de mapas y planos [GIMÉNEZ, *et al.*, 2009]. Por esta razón, sus recetas de preparación aparecen en textos que cubren un amplio período cronológico que llega incluso al s. XIX.



A partir de la revisión de estas fuentes, se llega a la conclusión de que las recetas de preparación de las tintas de verdigrís se pueden dividir en dos grandes grupos (Fig. II.10). El primero comprende todas aquellas en las que se parte del pigmento verdigrís al que se añaden otros ingredientes. El segundo grupo incluye aquellas en las que la tinta se prepara a partir de la disolución resultante del

tratamiento del cobre (virutas, polvo o láminas) con vinagre; al igual que en el primer caso, se añaden otros componentes cuya naturaleza varía dependiendo de la receta [SANCHO, SAN ANDRÉS, 2013]. El procedimiento seguido para obtener la tinta de verdigrís es muy importante, puesto que la naturaleza y dosificación de sus componentes determina sus propiedades colorimétricas y también afecta al comportamiento de la tinta con el envejecimiento [SANCHO *et al.*, 2005; DE LA ROJA, *et al.*, 2005].

Aunque menos habitual que las anteriores, otra de las aplicaciones del verdigrís ha sido en la elaboración de tintes para su utilización en procesos de tinción de materiales tales como huesos, tejidos y cuero.

Lo indicado en los párrafos anteriores es una presentación de lo que se va a desarrollar en los siguientes apartados, en los que se realiza un recorrido histórico en torno a la amplia terminología asociada a este pigmento y las numerosas recetas en las que se describe su preparación. Los objetivos de esta revisión han sido: a) establecer el tipo de documentos en los que se puede encontrar información relacionada con su preparación y usos, b) identificar las recetas en las que el proceso descrito se refiere específicamente a la preparación de este pigmento, de sus tintas o de sus usos como tinte y c) identificar los diferentes vocablos utilizados a lo largo de la historia en relación a este pigmento. Hay que indicar que en algunos textos este pigmento no recibe un nombre específico, sino que simplemente es designado como "pigmento verde". En estos casos, es la lectura de la propia receta la que permite deducir su relación con el verdigrís.

Las fuentes documentales consultadas se refieren, mayoritariamente, al empleo de este pigmento dentro del contexto de la Europa Occidental y abarcan desde la antigüedad clásica hasta el s. XX. En ellas se hace referencia al uso y preparación del pigmento, de la tinta o de ambos y, en algunos casos, también se menciona su aplicación en procesos de tinción. Dada la amplitud del intervalo de tiempo que comprende este estudio, se ha considerado oportuno dividirlo en varios apartados que son: Antigüedad Clásica, Edad Media y principios del Renacimiento, siglos XVI al XVIII, para terminar con algunas referencias existentes en textos del s. XIX y principios del XX.

### II.2.1. ANTIGÜEDAD CLÁSICA

Las fuentes documentales de la antigüedad clásica (hasta el siglo V) que contienen información sobre este pigmento son textos de historia natural, materia médica, lapidarios y alquimia. Para designarlo emplean los términos latinos: *eruca*, *aerugo*, *aeruginis* y griego *Χαλκός έρυθρός* (Tabla II.1) que, dependiendo de las ediciones consultadas, han sido traducidos por el vocablo anglosajón "verdigrís" o bien por el castellano "cardenillo". En ciertos casos, algunos de estos términos van acompañados de otros, que pueden hacer referencia a ciertas características.

Todos estos textos contienen descripciones relacionadas con la preparación del verdigrís y sus usos; en relación a éstos, hay que señalar que tienen por finalidad diferentes aplicaciones medicinales (tratamientos de úlceras, abscesos, enfermedades oculares).

En orden cronológico, el primer texto clásico en el que se menciona este pigmento es *Liber de lapidibus graece et latine cum brevis annotationibus* de Teofrasto de Ereso (IV a.C). La edición consultada ha sido la de D. E. Eichholz que recoge el texto en griego y su correspondiente traducción en inglés. El término griego que se asigna al pigmento es *Χαλκός έρυθρός* y, lógicamente, el vocablo utilizado en la versión inglesa es "verdigris" [EICHHOLZ, 1965: 79]. Según describe Teofrasto, para su elaboración se parte de planchas de cobre que se colocan directamente sobre heces de vino<sup>4</sup>; sin embargo, no indica el tipo de recipiente que se debe usar, ni tampoco si éste debe permanecer cerrado o abierto y en unas condiciones determinadas.

El segundo texto es *De architectura libri decem* de Marco Lucio Vitrubio (27 a.C) y se ha consultado la traducción de J. Castañeda. Vitrubio utiliza la palabra latina *eruca* [CASTAÑEDA, 1761: 192], cuya traducción al castellano es "oruga". En realidad este término latino tiene un doble significado, ya que puede referirse a la oruga de un insecto o bien a una planta a la que se designa indistintamente como oruga o como jaramago [DE MIGUEL, 2000: 337]. El procedimiento descrito por Vitrubio consiste en poner planchas de cobre sobre sarmientos previamente cubiertos con vinagre; todo ello se coloca en tinajas cerradas para evitar que se escapen los vapores formados en el interior. El recipiente se abre pasado cierto tiempo que no se especifica en la receta.

---

<sup>4</sup> La denominación de heces del vino se asigna al depósito o sedimento que se recoge en el fondo de las cubas de vino durante su fermentación. Contienen entre el 20 y el 35% de tartrato ácido de potasio y hasta el 20% de tartrato cálcico [HAWLEY, 1975: 882].

II. El pigmento histórico Verdigrís: revisión de su terminología y recetas de obtención

El tercer autor que menciona este pigmento es Cayo Plinio Segundo (I d.C) que en su *Naturalis Historia (Historia Natural)* lo nombra como *aeruginis, Rhodian aeruginem, cruda aerugo* y también como *aeruginis scolea*; además indica que este último se obtiene de manera diferente al que se llama simplemente *aeruginis*. La traducción consultada ha sido la realizada al inglés por K. C. Bailey que lo nombra como "verdigris", "Rhodian verdigris", "crude verdigris" y "verdigris scolex", respectivamente [BAILEY, 1932: Liber XXXIV, 41-43]. También se ha revisado la versión en español realizada por F. Hernández que, a su vez, traduce estos términos latinos como "cardenillo", "cardenillo de Rhodas", "cardenillo crudo" y "cardenillo scolecio" [HERNÁNDEZ, 1976: Libro XXXIV, 142-143].

**Tabla II.1.** Autores y Textos de la época clásica que aportan información sobre la preparación del verdigrís. Denominaciones asignadas y Recetas.

Autor	Texto	Siglo	Denominación	Receta Componentes
Teofrasto de Ereso	<i>Liber de lapidibus graece et latine cum brevis annotationibus</i>	IV a.C	<i>Χαλκός ἐρυθρός</i>	Cap. VIII / 57 a+e
Marco Lucio Vitrubio	<i>De architectura libri decem</i>	I a.C (27a.C)	<i>Eruca</i>	Cap. XII a+b
			<i>Aeruginis</i>	Cap. XI 110 a+b 111 a+f
Cayo Plinio	<i>Naturalis Historia (Parte II) (Lib. XXXIV)</i>	I d.C	<i>Rhodian aeruginem</i>	Cap. XI (-) 112
			<i>Cruda aerugo</i>	Cap. XI (-) 115
			<i>Aeruginis scolea</i>	Cap. XII 116 a+b+d/g+h
Pedacio Dioscórides	<i>De materia medica [interpretación al latín de Ioanne Ruellio (1516)] (Lib. V)</i>	I d.C	<i>Erugine rasa</i>	Cap. LXXXII a+b a+f
			<i>Aerugine scolecia</i>	Cap. LXXXIII a+b+d+h
Anónimo	Papiro de Estocolmo	III-IV d.C	Verdigris*	74 a+b+i

\* Esta denominación corresponde a la versión inglesa consultada

(-) El tratado menciona el uso del verdigrís, pero no contiene ninguna receta de preparación

Componentes: a (cobre), b (vinagre), c (orina), d (sal común), e (heces de vino=tartrato), f (casca de vino), g (nitro), h (alumbre), i (aceite)

Según Plinio, el verdigrís (*aeruginis*) puede ser natural o artificial. El primero se obtiene simplemente rascando el mineral a partir del cual se funde el cobre<sup>5</sup>. Para obtener el *aeruginis* artificial explica diferentes procedimientos. En uno de ellos se suspenden planchas de cobre en barriles que contienen vinagre y, una vez hecho esto, se cierran. Otra forma consiste en introducir las planchas de cobre en el interior del vinagre, de manera que queden cubiertas por éste; finalmente, concluye indicando que después de diez días se raerá el pigmento que se haya formado. Sin embargo, esta explicación no es del todo exacta, ya que si se siguen estas instrucciones, los productos de corrosión formados (acetatos de cobre) pasan a la fase líquida en la que son perfectamente solubles; por tanto, para poder recoger el pigmento habría que dejar evaporar el vinagre. Otro agente corrosivo mencionado por este autor son hollejos de la uva<sup>6</sup>; en este caso el cobre se introduce entre éstos. También hace referencia a otro sistema consistente en mezclar virutas de cobre con vinagre y agitar la solución varias veces al día, hasta que el cobre haya reaccionado por completo.

Sin embargo, el proceso descrito por Plinio para preparar el *aeruginis scolea* presenta notables diferencias con respecto a los anteriores. En este caso se muele una mezcla, a partes iguales en peso, de alumbre [ $KAl_3(OH)_6(SO_4)_2$ ] y sal común o sal nitro ( $KNO_3$ ) con vinagre ácido en un recipiente de cobre de Chipre<sup>7</sup>. La molienda se realiza hasta que la mezcla adquiere un color verde y cuando el líquido evapora aparecen unas formas que, según el propio Plinio, recuerdan a gusanos.

El siguiente autor clásico es Pedacio Dioscórides (s. I d.C), que lo recoge en su libro *De materia medica*. Aunque el original fue escrito en griego, la edición más antigua consultada en esta investigación es la interpretada en latín por Ioanne Ruellio en 1516 (Fig. II.11). En este texto las denominaciones asignadas al verdigrís son *erugine rasa* y *aerugine scolecia* [RUELLIO, 1516: Lib. V, Cap. LXXXII, 128r y Cap. LXXXIII, 128v]. En la traducción al castellano, comentada y anotada por Andrés de Laguna en 1566, el primero es traducido por “cardenillo raydo” y el segundo por “cardenillo vermicular o scolecio” (Lib. V, Cap. L y Cap. LI) (Fig. II.12) [LAGUNA, 1999: 530-531].

---

<sup>5</sup> De esta explicación se deduce que se está refiriendo a un mineral de cobre, por ejemplo, de un carbonato de cobre(II).

<sup>6</sup> También se conocen como: orujos de uva o casca de uva.

<sup>7</sup> Como ya se ha indicado en el Capítulo I, el cobre procedente de Chipre fue muy valorado en la antigüedad.



L del Libro V dedicado a la obtención del "cardenillo raydo", se indica que se pone *vinagre fortísimo* en el fondo de una vasija que, a su vez, se cubre con un vaso de cobre, de forma que su parte cóncava mire hacia abajo. A continuación debe cerrarse bien y, pasados unos diez días, se recoge el pigmento que, como explica el autor, estará pegado en la superficie interior del recipiente de cobre con el que se ha tapado la vasija. Otra posibilidad es partir de una lámina de cobre que se cuelga en el recipiente que contiene el vinagre, sin tocarlo, y así se deja diez días [LAGUNA, 1999: 530]. Resulta evidente que la información recogida en esta receta es más completa que en cualquiera de las explicadas anteriormente. En este caso, se define el tiempo que deben permanecer los componentes en el recipiente contenedor, se describe la colocación del cobre y, además, queda claro que el cobre no debe tocar el vinagre. Otro de los procedimientos descritos por Dioscórides en este mismo capítulo, consiste en introducir una lámina de cobre en vinagre o casca de vino ácida<sup>8</sup> (Fig. II.13). En ambas recetas, se especifica que el recipiente con los reactivos debe permanecer en un lugar cálido.



**Fig. II.13.** Aplicación de una de las recetas de Dioscórides, para obtener la variedad de verdigrís designada como *erugine rasa* ("cardenillo raydo"), partiendo de cobre y casca de vino.

<sup>8</sup> La casca de vino debe estar aireada para que se acidifique.

Otra posibilidad apuntada por este mismo autor consiste en rociar las planchas de cobre con vinagre hasta que se cubran de pigmento; en este caso, Dioscórides no hace referencia a si los ingredientes deben permanecer en un lugar templado o dentro de un recipiente, como en las recetas anteriores. Respecto a este último sistema, se ha comprobado que cuando la plancha de cobre está en contacto directo con el vinagre, el pigmento se forma fácilmente y no es necesario que la plancha se encuentre en un sitio cálido. Por otra parte, se entiende que la plancha de cobre debe estar en posición horizontal.

En el capítulo LI, de la versión de Laguna, referido al “cardenillo vermicular o scolecio”, Dioscórides recoge otras recetas en las que se mencionan otros ingredientes y procedimientos [LAGUNA, 1999: 530-531]. Tal es el caso, por ejemplo, de una receta en las que se prescribe el uso de: vinagre blanco, alumbre y sal marina, que se colocan en un mortero de cobre, sobre el que se formará el pigmento, y además según especifica el autor, se deben moler al sol en los días más calurosos.

Por tanto, resumiendo lo recogido en los párrafos anteriores, los términos latinos relacionados con este pigmento son: *eruca*, *aeruginis*, *Rhodian aeruginem*, *cruda aerugo*, *aeruginis scolea*, *erugine rasa* y *aerugine scolecia*. A continuación pasamos a discutir ciertas particularidades de los mismos.

Como ya se ha indicado, *eruca* significa “oruga” en castellano. Según el diccionario de la Real Academia de la Lengua Española, una de las acepciones de este vocablo está relacionada con una planta herbácea de la familia de las crucíferas. Asimismo, en la traducción que Juan Iarava hace de la *Historia de las yerbas y plantas, sacadas de Dioscórides Anazarbeo y otros insignes autores, con los nombres griegos, latinos y españoles*, se recoge el término de *eruca* y se relaciona con una planta de la que, a su vez, existen dos variedades: la *eruca sativa* (oruga de los huertos) y la *eruca sylvestre* (oruga silvestre). En la figura II.14c se muestra la imagen de la segunda tal y como aparece en el texto impreso en 1557 [FUCHS, 1557: 147-148].



Por otra parte, el término latino *aeruca*, *aerugo*, *aeruginis*, *aerugine* significa “moho”, “orín”, “cardenillo” [DE MIGUEL, 2000: 29]. Respecto al vocablo *scolecía*<sup>9</sup> que lleva asociado este último (*aerugine scolea*), nos remitimos nuevamente a la transcripción de *De materia médica* de Dioscórides (s. I d.C) realizada por Laguna (1566). Este autor titula el capítulo LI (del Lib. V) de la siguiente manera: *del cardenillo vermicular, llamado también scolecio*, y, además, en la anotación correspondiente especifica lo siguiente: *el scolecio se llama así por la forma de gusanillos que toma, visto que los gusanos se dicen en griego scolece* [LAGUNA, 1999: 530-531].

Por tanto, según lo anterior, se podría plantear la hipótesis de que el empleo de estos términos (*scolea*, *scolecio*, *scoleces*) debió tener relación con la manera en que, a veces, se forma el pigmento sobre la plancha de cobre corroída, a modo de “gusanos”, tal y como se puede comprobar en las figuras II.14a y II.14b.

Por último, en el *Papiro de Estocolmo*, también conocido como Papiro Holmensis (s. III-IV d.C), se recoge una receta de preparación de este pigmento. Se trata de la receta 74 en la que se hace referencia a un ingrediente que no aparece

<sup>9</sup> En el *Nuevo Diccionario Latino – Español Etimológico* figura el vocablo *scolecía* que es traducido por “color verde gris” [DE MIGUEL, 2000: 838].

mencionado en los textos anteriores. Este es el aceite, con el que, según se indica, se debe untar la plancha de cobre. La plancha así preparada se cuelga sobre un recipiente que contiene vinagre y después se cierra. El texto original, escrito en griego antiguo, no ha podido ser consultado y en la traducción al inglés de E. R. Caley publicada en 1926, el pigmento es nombrado como "verdigris" [CALEY, 1927].

-----

A partir de lo recogido en los párrafos anteriores, cabe pensar que el uso artístico del verdigrís ya tendría que haber sido destacado en la antigüedad. Sin embargo, los análisis realizados sobre las diversas manifestaciones pictóricas de aquella época, revelan el uso mayoritario de la malaquita, dihidroxicarbonato de cobre (II) [Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>], así como de diversas tierras verdes, mientras que el empleo del verdigrís no era tan habitual. No obstante, además de la información recogida en las fuentes documentales indicadas, existen otras pruebas del uso de este pigmento. Tal es el caso de los análisis llevados a cabo por el profesor Augusti sobre los pigmentos en polvo encontrados en diversas tiendas de venta de colores de Pompeya. Estos análisis han permitido identificar diferentes pigmentos de color verde: verdes de origen natural (malaquita y diversos tipos de tierra verde) y verdes de origen artificial, como el denominado en la antigüedad *aerugo* (verdigrís - acetato básico de cobre) [AUGUSTI, 1967: 100-107]. Otro investigador que señala el uso de verdigrís por parte de los antiguos romanos y que detecta este pigmento en las pinturas murales de Pompeya es Church [CHURCH, 1901: 200-202].

Los soportes sobre los que fue utilizado el pigmento fueron: muro, madera y papiro. Respecto al uso de este último, los textos clásicos no mencionan su empleo como soporte de las tintas de verdigrís, y tampoco hacen referencia a este tipo de tintas. Sin embargo, investigaciones recientes llevan a la conclusión de que fueron empleadas en la ejecución de "El Libro de los Muertos", datado en la dinastía 19 (1295-1186 a.C) [OLSSON *et al.*, 2001].

### II.2.2. EDAD MEDIA Y PRINCIPIOS DEL RENACIMIENTO

Las denominaciones asignadas al verdigrís en la literatura medieval, han sido igualmente variadas. Muchas de ellas están relacionadas con la zona de elaboración del pigmento, o bien con el lugar de procedencia del autor del manuscrito, y otras con la naturaleza de alguno de los ingredientes empleados en su elaboración (Tabla II.2). En los siguientes párrafos se comentan estas cuestiones a través de diferentes ejemplos.

Ciertos textos, como el *Ms. de Eraclio* (s. X-XIII), *Teófilo* (s. XI) y el de Saint Audemaro (s. XIII-XIV), junto con el *Ms. de Munich* (s.XIV) se refieren al verdigrís como “verde de sal”. Concretamente en el *Ms. de Eraclio*, una de las recetas en las que se describe su preparación (rec. XXXVIII), nombra este pigmento como *viridis color cum sale* [MERRIFIELD, 1999: 237]. Asimismo, en la traducción al inglés del manuscrito de *Teófilo*, el pigmento es designado como “salt green” [HAWTHORNE, SMITH, 1979: 41] y, a su vez, Saint Audemaro dedica la receta 150 a la preparación del *viridem de sale* [MERRIFIELD, 1999: 237]. En los tres casos, esta denominación tiene relación con la sal común mencionada por todos ellos para su obtención [SANTOS *et al.*, 2003]. Igualmente en el *Ms. de Munich* (s. XIV) (párrafo [28a]) es designado como *viride salsum* [THOMPSON, 1935-1936].

La referencia al “verde bizantino” (Byzantine green) que aparece en la receta v del texto *Mappae Clavícula* (s. XII) puede tener relación con las raíces orientales de este recetario [SMITH, HAWTHORNE, 1974]. Este manuscrito también recoge términos relacionados con otras zonas geográficas, tal es el caso del “verde de Ruan” (Rouen green) (rec. vi). Asimismo, Saint Audemaro (s. XIII-XIV) emplea el término latino *viride rothomagensia* (rec. 156) [MERRIFIELD, 1999: 125], para referirse al procedente de la ciudad francesa de Ruan y, en el párrafo [VI] del *Ms. de Sloane 1754*, igualmente se menciona el *viride rotomagense* [THOMPSON, 1926].

En otros casos se hace referencia a su origen griego, español o romano. Como ejemplos de la primera procedencia tenemos, nuevamente, a Saint Audemaro (s. XIII – XIV) que lo denomina como *viride eris grecum* (rec. 155) [MERRIFIELD, 1999: 125], el *Ms. de Sloane 1754* que emplea los términos *viride de Gretia* (párrafo I), *viride greco* y *viride grecum* (párrafo [VI]) [THOMPSON, 1926] y el *Ms. de Munich* que también lo nombra como *viride grecum* (párrafo [6]) [THOMPSON, 1935-1936]. La procedencia

española es mencionada en el capítulo 36 del tratado de Teófilo (Spanish green) [HAWTHORNE, SMITH, 1979], así como en la receta 14 del texto anónimo *De coloribus, naturalia excripta et collecta (Ms. Amplonius Quarto 189)* (s. XIII-XIV), en la que se explica la preparación del *viridi hispanico* [THOMPSON, 1935]. Por último, el origen romano, *viride romanicum*, es indicado en el *Ms. de Munich* (párrafo [31]) [THOMPSON, 1935-1936]. Todos estos ejemplos sirven para comprobar la influencia que ejercían en su denominación los distintos lugares de elaboración del pigmento.

No obstante, durante la Edad Media se siguió utilizando el término latino *viride rami*, que en castellano significa verde de cobre, y del que deriva el término italiano *verderame* [EASTAUGH *et al.*, 2004a: 384]. Su uso se mantuvo hasta los inicios del Renacimiento; así, es empleado por *Le Begue* (1431) en su receta 8 [MERRIFIELD, 1999: 67] y por *Filarete* (c. 1465) que lo nombra concretamente como *verde di rame* [AVERLINO, 1990: 667], mientras que Cennino Cennini ya utiliza el término italiano *verderame* [SIMI, 1913: 46].

Otra denominación de interés es *azinhavre*, vocablo portugués tradicionalmente asignado al pigmento, que significa verdigrís en inglés y verdet, verdín y cardenillo en español [BECKER, 1992: 290]. Este término es utilizado por Abraham Ben Judah Ibn Hayyim en los capítulos XI y XII de su texto *Livro de como se fazen as cores* (1262) (*Ms. de Rossi 945*) [BLONDHEIM, 1928].

El verdigrís fue igualmente un pigmento relevante en el arte oriental. En la literatura persa es nombrado con el término indio *zangar* que, además de tener este significado, también se refiere a una mezcla de oropimente e índigo, a veces, denominada "verdigrís artificial", *zangar-i-amali* [EASTAUGH *et al.*, 2004a: 403]. El vocablo *zangar* es utilizado por Fadlu'llah Ansari Wal Faruqi en su texto *Asrarul Khat (Los Secretos de la Caligrafía)* (1102) en referencia a la tinta de verdigrís [BUKHARI, 1963]. Asimismo, el *Ms. de Lucca* (s.VIII), que presenta influencia de los textos de alquimia árabes, en su receta O12-16 designa el pigmento como *iarin, iarim* [HEDFORS, 1932: 32].

Hay que señalar, que al igual que ocurre con otros pigmentos históricos, algunas de las denominaciones del verdigrís hacen únicamente referencia a su color, tal es el caso de la designación de *viridi* ("verde"), rec. 159 y 160 de Saint Audemaro (s. XIII - XIV) [MERRIFIELD, 1999: 127 y 129] y *verde bono*, rec. 95 del *Ms. Boloñés* (s.

XV) [MERRIFIELD, 1999: 423 y 427]. Otras tienen relación con sus propiedades, por ejemplo, *viride corrosivum* y *viridem non corrosivum* (“verde corrosivo” y “verde no corrosivo”), rec. 300 y 301 del *Ms. de Alcherio* (s. XIV) [MERRIFIELD, 1999: 285 y 287].

En lo que respecta a la literatura española, el verdigrís también aparece mencionado en los escasos textos medievales que existen en nuestro territorio. El más antiguo data del s. VII y son las *Etimologías* de San Isidoro de Sevilla, que lo nombra con el término latino *aeruginem* [OROZ, MARCOS, 1993: 306]. En el *Codex Matritensis* (s. XII) se utilizan distintas denominaciones relacionadas con los verdes de cobre: *chrisocolle* (rec. XXXXI) y *eruginem* (rec. LXVIII) [BURNAM, 1912: 19]. El segundo término es similar al empleado por Isidoro de Sevilla, sin embargo, el primero puede llevar a confusión, ya que tiene relación con el vocablo crisocola que deriva de *chrysos*, oro, y de *kolla*, cola. El origen de la palabra *chrisocolle* tiene relación con una de sus aplicaciones (en la antigua Grecia se utilizaba para soldar oro). En la actualidad este término corresponde a un mineral de cobre de color verde azulado [un silicato de cobre(II) hidratado–  $(\text{Cu}^{2+}, \text{Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ]; pero, antiguamente, se asignaba a diferentes compuestos de cobre, todos ellos de color verde, como por ejemplo, la malaquita [BÁEZ, SAN ANDRÉS, 1997; CLARKE, 2001: 30], o incluso al verdigrís, como es este caso; esta última deducción se hace tras la lectura de la receta XXXXI del *Codex Matritensis* en la que se describe la preparación de *chrisocolle*.

En el *Primer Lapidario* de Alfonso X (s. XIII) el término utilizado es *azingar* [BREY MARIÑO, 1982: 128], vocablo que tiene relación con el *azinhavre* y *zangar* asignados al verdigrís en la literatura portuguesa y persa del s. XII, respectivamente. Esta relación es lógica teniendo en cuenta las distintas culturas que convivían en la España de aquella época.

Hechos estos comentarios referidos a algunas particularidades de la terminología medieval aplicada al verdigrís, en los siguientes párrafos se describen los aspectos más relevantes de las fuentes documentales en las que se hace referencia a las recetas en las que se explica su preparación, bien sea para su uso como pigmento, tinta o tinte (Tabla II.2).

En muchos de los manuscritos medievales (s. V–XV), especialmente los correspondientes a la alta Edad Media (s. V–XI), se aprecia una influencia significativa de algunos textos de la antigüedad clásica. Incluso, en ciertos casos, pueden

encontrarse recetas idénticas a las mencionadas en los textos clásicos. Sin embargo, a diferencia de éstos, los correspondientes a la época medieval generalmente se refieren a un tema específico. Por tanto, los relacionados con los materiales artísticos sólo tratan de este tema, aunque suelen hacerlo de una forma bastante desordenada. Este tipo de fuentes podrían ser incluidas dentro de las clasificadas como libros de recetas, puesto que están estructurados como una recopilación de recetas, muchas de las cuales se refieren a la elaboración de pigmentos y sustancias tintóreas [KROUSTALLIS, 2008a].

En todos estos textos aparecen numerosas recetas de obtención del verdigrís para su empleo como pigmento y, en algunos casos, también para la preparación de tintas. Algunas son bastantes sencillas y, además, similares a las que aparecen en textos de la antigüedad clásica, siendo transcripciones exactas de las que aportan los textos antiguos o con alguna leve modificación. Sin embargo, otras difieren significativamente en cuanto a las sustancias empleadas y el método seguido en el proceso de obtención del pigmento.

En las *Etimologías* de Isidoro de Sevilla (c. 560 – 636), su autor se refiere a la elaboración del *aeruginem* (“cardenillo”) de la siguiente forma: *sobre un vaso que contiene vinagre, se deben colocar las virutas o las limaduras extraídas de las chapas de cobre, que poco a poco se van desprendiendo en gotas, finalmente esto se debe pulverizar y cribar* [OROZ, MARCOS, 1994: 306-307].

En la receta O 12–16 del *Ms. de Lucca* (s. VIII, c. 796 – 816), *Compositiones ad tingenda musiva*, se explica la preparación del *iarin* (“flores de cobre”), diciendo: *toma planchas de cobre puro y cuélgalas sobre vinagre fuerte. Colócalas al sol sin tocarlas. Después de dos semanas abre el recipiente y saca las planchas. Recoge las eflorescencias y tendrás iarin muy puro* [HEDFORDS, 1932: 32].

En el manuscrito anónimo *De coloribus et artibus romanorum*, conocido como *Ms. de Eraclio* (s. X-XIII) se explica la forma de obtención de dos tipos de verdigrís, *viridis color cum sale* (“verde de sal”) y *viridem cupri* (“verde de cobre”) [MERRIFIELD, 1999: 236-239]. La receta XXXVIII describe la elaboración del “verde de sal” a partir de cobre, sal y miel, además, de vinagre u orina (Fig. II.15). El procedimiento consiste en espolvorear la sal sobre la plancha de cobre, previamente impregnada con miel. La plancha así preparada se introduce en un recipiente de madera de roble. En el fondo

de éste se introduce vinagre u orina calientes y se colocan ramas sobre las que se ponen las planchas de cobre, de modo que no toquen el líquido. El recipiente debe estar bien cerrado con arcilla mezclada con estiércol de burro. En esta misma receta se dan instrucciones relativas al calentamiento de la sal antes de su aplicación sobre la plancha de cobre. La receta XXXIX explica la obtención del *viridem cupri* ("verde de cobre"). Para ello se rellena un recipiente con vinagre de vino blanco, en el que se introducen tiras de cobre. Transcurridos de uno a tres meses se obtiene un excelente color verde.



**Fig. II.15.** Reproducción de la receta XXXVIII del *Ms. de Eraclio* para preparar *Viridis color cum sale* y de la receta del Cap. 35 del *Ms. de Teofilo* ("salt green").

El *Ms. de Eraclio* es uno de los primeros textos en los que se recoge una receta referida a la preparación de tinta de verdigrís. Se trata de la receta XI, en la que el autor da instrucciones para la preparación de una tinta de color verde (*De viridi colore ad scribendum*) que tiene como objetivo el embellecimiento de la escritura (*Si quaeris viridi scriptura colore notari*). Según se indica en esta receta, una mezcla de vinagre y miel fuerte se introduce en un recipiente de cobre o latón, que se cubre con estiércol

muy caliente y se deja así doce días [MERRIFIELD, 1999: 194-195]. Esta receta correspondería al segundo grupo, en el que, como ya se ha explicado, se incluyen todas aquellas que permiten la obtención directa de la tinta; es decir, mediante la corrosión del cobre y disolución inmediata del producto formado. En este caso, el vinagre, además de provocar la corrosión, actúa como disolvente de la tinta y permite su aplicación sobre el soporte.

El texto *Schedula Diversarium Artium*, también conocido como *Ms. del Monje Teófilo* (s. XI-XII), aunque en realidad su autor es desconocido, puede ser considerado como la primera enciclopedia medieval de tecnología artística. Consta de tres libros; el primero trata de temas relacionados con pintura de miniaturas, sobre tabla y mural; además recoge varias recetas para preparar colores. Los otros dos están dirigidos a las artes decorativas. Dentro del conjunto de recetas relacionadas con la preparación de colores, que aparecen en el primer libro de este texto, hay dos que se refieren al verdigrís. En el capítulo 35 se describe la elaboración de un pigmento designado como "salt green" ("verde de sal") por Hawthorne y Smith, autores que comentan y traducen al inglés este tratado [HAWTHORNE, SMITH, 1979: 41]. El procedimiento que se explica es bastante parecido al recogido en la receta XXXVIII del *Ms. de Eraclio* y en él se indica que, sobre la plancha de cobre previamente impregnada con miel, se espolvorea la sal. La plancha así preparada se introduce en un recipiente de madera de roble que contiene vinagre y se cubre con estiércol de burro. Además, especifica que el tiempo de permanencia del recipiente en estas condiciones debe ser de cuatro semanas. Por tanto, ambas recetas coinciden en los reactivos (cobre, miel, sal común y vinagre) y tipo de recipiente contenedor de los ingredientes (de madera de roble). Sin embargo, en la receta del *Ms. de Teófilo* el recipiente se cubre simplemente con estiércol de burro mientras que en el *Ms. de Eraclio* se sella con arcilla mezclada con estiércol de burro. En el capítulo 36 del texto de Teófilo se recoge otra receta de interés. Se trata de la referida a la preparación del "Spanish green" ("verde español"), en la que se indica que se parte de planchas de cobre, que se lijan, se untan con vinagre puro muy caliente y después se aplica miel y sal. Estas planchas se introducen en un recipiente que contiene en el fondo orina de hombre y se colocan de manera que no la toque. Pasadas dos semanas se raspa el pigmento.

El *Codex Matritensis* (s. XII) se conserva en la Biblioteca Nacional de Madrid. Fue escrito en Cataluña, y probablemente tiene su origen en fuentes literarias griegas

e italianas. En este manuscrito se describe la elaboración de dos pigmentos de cobre y de dos tintas. Los pigmentos se nombran como *chrisocolle* (rec. XXXXI) y *eruginem* (rec. LXVIII) [BURNAM, 1912: 19 y 24] y las tintas (recetas LIIII y LV), no reciben ninguna denominación en particular [BURNAM, 1912: 21]. Como ya se ha comentado, este segundo término se refiere al verdigrís y, aunque la traducción del primero es crisocola, el autor de este manuscrito en realidad lo está utilizando para designar el verdigrís. Esta deducción se hace a partir de la lectura de su receta de preparación (rec. XXXXI) en la que se indica que se parte de sal molida y limaduras de cobre que se mezclan y empapan con vinagre en un vaso; así se deja durante tres días y finalmente se obtendrá verde. En lo que respecta a la preparación del *eruginem* la rec. LXVIII dice lo siguiente: *Coges limadura de cobre de Chipre, ponlas en vinagre y las dejas secar. Después añades ocho dracmas de nitro griego molido y luego lo metes en un paño de lino limpio y lo dejas suspendido en vinagre, evitando tocarlo. Déjalo así tres días y después descubrirás que, de este modo, las limaduras han atraído el líquido. Entonces, lo que está en el paño de lino lo metes en el vinagre y lo guardas dentro de paja durante diez días y encontrarás verdigrís.* En lo referente a las tintas, en ambas recetas se parte del pigmento (*flos eris* – “flor de cobre”) al que se añade agua y alumbre en el caso de la primera (rec. LIIII), y agua y goma en el caso de la segunda (LV).

El texto anónimo *Mappae Clavícula* (s. XII) versa sobre la elaboración de sustancias empleadas en el arte de la miniatura. Se trata de una de las fuentes documentales más importantes de la Edad Media aunque, en realidad, es una compilación de escritos anteriores (s. X–XI), siendo algunas de sus recetas similares a las que aparecen en textos de la época clásica: Vitrubio (*Los diez libros de arquitectura* – s. I aC), Plinio (*Historia Natural*– s. I), Dioscorides (*Sobre la materia medicinal y los venenos mortíferos* – s. I) y los Papiros de Leyden y Estocolmo (s. III) [JOHNSON, 1935].

Este manuscrito, contiene varias recetas para la elaboración de verdigrís, al que se refiere bajo distintas denominaciones, que son traducidas por Smith y Hawthorne como “Byzantine green” (“verde bizantino”), “Rouen green” (“verde de Ruan”), “verdigris”, o simplemente “green pigment” (“pigmento verde”) [SMITH, HAWTHORNE, 1974]. Entre estas recetas se encuentra la más común (rec. 106) y que específicamente se refiere a la preparación de “verdigris”. En ella se indica que se parte de láminas de cobre que se introducen en un recipiente que contiene vinagre y

se disponen de manera que no entren en contacto directo. Transcurridos catorce días, se recogerá la eflorescencia formada sobre el cobre (Fig. II.16). Otra receta es la que se refiere a la preparación de un “pigmento verde” (“green pigment”) (rec. 96). El procedimiento seguido es similar al anterior, si bien en este caso, en lugar de vinagre, se emplea orina de hombre y, además, la plancha de cobre se frota con miel. La plancha no tocará la orina y el recipiente permanecerá cerrado durante catorce días.



**Fig. II.16.** Reproducción de la receta más común de la preparación del verdigrís. Acción de los vapores de vinagre sobre la plancha de cobre y resultado después de 14 días (rec. 106 *Mappae Clavicula*)

Como ya se ha comentado, las denominaciones asignadas antiguamente al verdigrís, podían tener relación con el nombre de la zona geográfica de la que era originario el autor del texto. Así, en la receta v del *Mappae Clavicula* (s. XII) se explica la elaboración de un verde designado como “verde bizantino” (“Byzantine green”); de su lectura se deduce que bajo esta denominación el autor se está refiriendo al

verdigrís. Aunque este texto es de origen anglosajón, se tiene constancia de que parte de sus contenidos fueron copiados del *Ms. De Lucca* (s. VIII), texto de origen bizantino, y ésta podría ser la razón de la denominación de verde bizantino [SCHLOSSER, 1976: 45; MUÑOZ VIÑAS, 1998]. Según se explica en esta receta (rec. v), este pigmento se obtiene a partir de vinagre y planchas de cobre, que se introducen en un recipiente. En este caso no se especifica si las planchas deben tocar o no el vinagre, pero sí se indica que el recipiente se debe mantener cerrado en un lugar cálido durante seis meses (Fig. II.17 y II.18)



**Fig. II.17.** Reproducción de la receta v del *Mappae Clavicula* para preparar el “verde bizantino” (*Byzantine green*). Acción de los vapores de vinagre sobre la plancha de cobre y resultado después de seis meses de exposición.

Otra denominación asignada al verdigrís es “verde de Ruan” (“Rouen green”). De los textos que se han consultado, hay tres que se refieren a su elaboración; en orden cronológico, el primero de ellos es el *Mappae Clavicula* (s. XII), que en la receta vi, explica que se emplean planchas de cobre que, una vez frotadas con jabón, se colocan en un recipiente con vinagre fuerte. No se hace ninguna recomendación respecto a la disposición de las planchas, pero sí se especifica que el recipiente,

después de cerrado y sellado, debe permanecer en un sitio cálido durante quince días. Transcurrido este tiempo se retira la sustancia formada sobre las planchas, se coloca en un recipiente de madera y se deja secar al sol.



**Fig. II.18.** Resultado de la reproducción de la receta v del *Mappae Clavicula* para preparar el “verde bizantino” (*Byzantine green*). Diversos ejemplos de la acción de los vapores de vinagre sobre la plancha de cobre después de seis meses de exposición (en recipiente cerrado y a temperatura de 40°C).

El *Mappae Clavicula* es otra de las fuentes que contiene una receta para preparar la tinta de verdigrís, si bien en este caso para su elaboración se parte del pigmento previamente obtenido. Se trata de la receta 92-B, referida a la preparación de “una escritura verde” (“a green writing”), en la que se prescribe el uso de vinagre, verdigrís, eflorescencias de cobre, azufre y goma<sup>10</sup>.

<sup>10</sup> La goma actuaría como aglutinante, pero la función del azufre se desconoce. Asimismo, por eflorescencia de cobre se puede interpretar sales de cobre formados sobre el metal.

II. El pigmento histórico Verdigrís: revisión de su terminología y recetas de obtención

**Tabla II.2.** Autores y Textos medievales y de principios del renacimiento que aportan información sobre la preparación del verdigrís. Denominaciones asignadas y Recetas.

Autor	Texto	Año/Siglo	Denominación*	Receta		
				Pigmento	Tinta	Tinte
				Componentes		
Isidoro de Sevilla	<i>Etimologías</i>	VII	<i>Aeruginem</i>	(+) a+b		
Anónimo	<i>Compositiones ad tingenda musiva (Ms. de Lucca)</i>	(c.796-816)	<i>Iarin, iarim</i>	<b>O 12-16</b> a+b		
Anónimo	<i>De coloribus et artibus romanorum (Ms. de Eraclio)</i>	X-XIII	<i>Viridis color cum sale</i>	<b>XXXVIII</b> a+b/c+d+f		
			<i>Viridem cupri</i>	<b>XXXIX</b> a+b		
			<i>Viridi colore</i>			<b>XI</b> a+b+f
<i>Ms. del Monje Teófilo</i>	<i>Schedula Diversarium Artium</i>	XI-XII	Salt green	<b>Cap. 35</b> a+b+d+f		
			Spanish green	<b>Cap. 36</b> a+b+c+d+f		
Anónimo	<i>Codex Matritensis</i>	XII	<i>Chrisocolle</i>	<b>XXXXI</b> a+b+d		
			(No se asigna un nombre específico)			<b>LIII</b> V+I+A
			(No se asigna un nombre específico)			<b>LV</b> V+G+A
			<i>Eruginem</i>	<b>LXVIII</b> a+b+h		
Anónimo	<i>Mappae Clavicula</i>	XII	Byzantine green	<b>v</b> a+b		
			Rouen green	<b>vi</b> a+b+g		
			Green pigment	<b>96</b> a+c+f		
			Verdigris	<b>106</b> a+b		
			Green Writing			<b>92-B</b> V+b+z+ S+G

\* Algunas denominaciones corresponden a la traducción inglesa o española del término original

(+) Las recetas no están numeradas en el texto consultado

(-) El tratado menciona el uso de verdigrís, pero no contiene ninguna receta de preparación

Componentes: a (cobre), b (vinagre), c (orina), d (sal común), e (sal amónica), f (miel), g (jabón), h (nitro=sal petre), i (latón), j (vino), k (azafrán), l (alumbre), m (cerveza), n (yema de huevo), ñ (bronce), o (perejil), p (tártaro), q (vidrio calcinado), r (cal viva), s (vitriolo romano), t (leche de cabra), u (lejía), v (jugo de gladiolo), w (jugo de mora), x (almojate = sal amónica), y (salitre = nitro), z (eflorescencias de cobre), C (cenizas de madera), D (sal gema), E (jugo de arándanos), J (jugo de rábano), L (alumbre de plomo), R (jugo de ruda), S (azufre), T (caparrosa)

V: pigmento verdigrís

G: goma arábica

A: agua

II. El pigmento histórico Verdigrís: revisión de su terminología y recetas de obtención

Tabla II.2. (continuación)

Autor	Texto	Año/Siglo	Denominación*	Receta		
				Pigmento	Tinta	Tinte
				Componentes		
Fadlu' llah nsari Wal Faruqi	<i>Asrarul Khat (Los Secretos de la Caligrafía)</i>	1102	<i>Zangar</i>		(+) a+b+e	
Abraham Ben Judah Ibn Hayyim	<i>Livro de como se fazen as cores (Ms de Rossi 945)</i>	1262	<i>Azinhavre</i>	Cap. XI a+b Cap. XII c+i		Cap XX V+b+e
Alfonso X El Sabio	<i>Primer Lapidario</i>	XIII	<i>Azingar</i>	(+) a+b		
Pietro Di Saint Audemaro	<i>Liber magister Petri de Sancto Audemaro de coloribus faciendis</i>	XIII-XIV	<i>Viridem colorem de sale</i>	150 a+b+d+g +j/m/c		
			<i>Aqua viridi colore</i>			153 i+b/j+k
			<i>Viride eris grecum/Viride commune</i>	155 a/i+b		
			<i>Viride Rothomagense</i>	156 a/i+b+g		
			<i>Viridi</i>	159 i+b/c		
			<i>Viridi eris</i>			157 a/i+b+f
Anónimo	<i>De coloribus, naturalia exscripta et collecta (Ms. Amplonius Quarto 189)</i>	XIII-XIV	<i>Viridi colore</i>	10 a+c+d+f+ n		
			<i>Viridem colorem</i>	12 a+c+d+f		
			<i>Viridi hispanico</i>	14 a+b		
			<i>Viride</i>	18 a+b		
			<i>Viridi</i>			19 ñ+b+f

\* Algunas denominaciones corresponden a la traducción inglesa o española del término original

(+) Las recetas no están numeradas en el texto consultado

(-) El tratado menciona el uso de verdigrís, pero no contiene ninguna receta de preparación

Componentes: a (cobre), b (vinagre), c (orina), d (sal común), e (sal amónica), f (miel), g (jabón), h (nitro=sal petre), i (latón), j (vino), k (azafrán), l (alumbre), m (cerveza), n (yema de huevo), ñ (bronce), o (perejil), p (tártaro), q (vidrio calcinado), r (cal viva), s (vitriolo romano), t (leche de cabra), u (lejía), v (jugo de gladiolo), w (jugo de mora), x (almojate = sal amónica), y (salitre = nitro), z (eflorescencias de cobre), C (cenizas de madera), D (sal gema), E (jugo de arándanos), J (jugo de rábano), L (alumbre de plomo), R (jugo de ruda), S (azufre), T (caparrosa)

V: pigmento verdigrís

G: goma arábica

A: agua

II. El pigmento histórico Verdigrís: revisión de su terminología y recetas de obtención

Tabla II.2. (continuación)

Autor	Texto	Año/Siglo	Denominación*	Receta		
				Pigmento	Tinta	Tinte
				Componentes		
Anónimo	<i>Ms de Innsbruck</i>	c. 1330	Grünspat			(+) V+c+l+G
Anónimo	<i>Tractatus de coloribus (Ms de Munich)</i>	XIV	<i>Viride grecum</i>			6 V+b+l
			<i>Viride grecum</i>	28 a+b		
			<i>Viride salsum</i>	28a a+b??+f		
			<i>Viridi salso</i>	29 a+b+d		
			<i>Viride hispanicum</i>	30 a+b+d		
			<i>Viride romanicum</i>	31 a+b+g		
			<i>Viridis</i>		32 a+j	
			<i>Viride grecum (Flos eris)</i>	33 a+b/c+e		
	(No se asigna un nombre específico)	34 a+b/c+d+n				
	(No se asigna un nombre específico)	35 a+b+d+p+q+r				
Anónimo	<i>Liber de coloribus illuminatorum sive pictorum (Ms Sloane 1754)</i>	XIV	<i>Viride de Gretia</i>		I V+j+k	
			<i>Viride greco, viride grecum</i>	VI a+b		
			<i>Viride rotomagense</i>	VI a+b+g		
			<i>Viridi</i>		VI a+b+f	
			<i>Viridis color in books</i>		XV V+b/j	
Cennino Cennini	<i>Il libro dell'arte</i>	XIV	Verderame	(+) a+b		

\* Algunas denominaciones corresponden a la traducción inglesa o española del término original

(+) Las recetas no están numeradas en el texto consultado

(-) El tratado menciona el uso de verdigrís, pero no contiene ninguna receta de preparación

Componentes: a (cobre), b (vinagre), c (orina), d (sal común), e (sal amónica), f (miel), g (jabón), h (nitro=sal petre), i (latón), j (vino), k (azafrán), l (alumbre), m (cerveza), n (yema de huevo), ñ (bronce), o (perejil), p (tártaro), q (vidrio calcinado), r (cal viva), s (vitriolo romano), t (leche de cabra), u (lejía), v (jugo de gladiolo), w (jugo de mora), x (almojatre = sal amónica), y (salitre = nitro), z (eflorescencias de cobre), C (cenizas de madera), D (sal gema), E (jugo de arándanos), J (jugo de rábano), L (alumbre de plomo), R (jugo de ruda), S (azufre), T (caparrosa)

V: pigmento verdigrís

G: goma arábiga

A: agua

II. El pigmento histórico Verdigrís: revisión de su terminología y recetas de obtención

Tabla II.2. (continuación)

Autor	Texto	Año/Siglo	Denominación*	Receta		
				Pigmento	Tinta	Tinte
				Componentes		
Anónimo	<i>Secreti per Colori (Ms Boloñés)</i>	XV		82 a+b		
			<i>Viridem ramum</i>	84 a+b		
				85 a+b+d		
			<i>Viridem</i>	83 a+b		
			Verde	86 a+b+l+s		
			<i>Verde bono</i>	95 a+b+f		
			<i>Verde (verderamo depurgato)</i>	101 V+b		
			<i>Tentura verde</i>		B109 V+A	B109 V+A
			<i>Verderamo</i>	227 V+b		
			<i>Tenta verde</i>			335 V+l+A
<i>Verde</i>			371 V+b			
<i>Verde</i>			377 V+t+u			
<i>Tenta verde</i>			B392 a+b+s+l +V			
<i>Giovanni Alcherio</i>	<i>De diversis coloribus</i>	1398-1411	<i>Viride corrosivum</i>		300 V+b+p	
			<i>Viridem non corrosivum</i>		301 V+v/R+G	

\* Algunas denominaciones corresponden a la traducción inglesa o española del término original

(+) Las recetas no están numeradas en el texto consultado

(-) El tratado menciona el uso de verdigrís, pero no contiene ninguna receta de preparación

Componentes: a (cobre), b (vinagre), c (orina), d (sal común), e (sal amónica), f (miel), g (jabón), h (nitro=sal petre), i (látón), j (vino), k (azafrán), l (alumbre), m (cerveza), n (yema de huevo), ñ (bronce), o (perejil), p (tártaro), q (vidrio calcinado), r (cal viva), s (vitriolo romano), t (leche de cabra), u (lejía), v (jugo de gladiolo), w (jugo de mora), x (almojatre = sal amónica), y (salitre = nitro), z (eflorescencias de cobre), C (cenizas de madera), D (sal gema), E (jugo de arándanos), J (jugo de rábano), L (alumbre de plomo), R (jugo de ruda), S (azufre), T (caparrosa)

V: pigmento verdigrís

G: goma arábica

A: agua

II. El pigmento histórico Verdigrís: revisión de su terminología y recetas de obtención

Tabla II.2. (continuación)

Autor	Texto	Año/Siglo	Denominación*	Pigmento	Receta	
					Tinta	Tinte
				Componentes		
			<i>Viride rami</i>	8 b+i		
			<i>Aquam viridem</i>		28 b+d+e+i	
			<i>Azurrum</i>		29 V+e+p+A	
			<i>Viridem ramum</i>	43 c+e+i		
			<i>Viridem</i>	44 i+b/c+d+h+l		
			<i>Viridem</i>		45 V+b+k+R	
			<i>Colore viridi</i>			40 b+i+l+s
Jean Le Begue	<i>Experimenta de Coloribus (Ms de Jean Le Begue)</i>	1431	<i>Viridissimum colore</i>			81 b+i+l+s
			<i>L'eau verte</i>		90 V+b+l+k+o	
			<i>Aqua viride</i>		94 V+b+l+k+w	
			<i>Aqua viride</i>		98 V+p+D+l+l+d+A	
			<i>Couler verde pour escrire</i>		99 V+T+h+J+A	
			<i>Couler verde pour escrire</i>		331 a+b+f	

\* Algunas denominaciones corresponden a la traducción inglesa o española del término original

(+) Las recetas no están numeradas en el texto consultado

(-) El tratado menciona el uso de verdigrís, pero no contiene ninguna receta de preparación

Componentes: a (cobre), b (vinagre), c (orina), d (sal común), e (sal amónica), f (miel), g (jabón), h (nitro=sal petre), i (latón), j (vino), k (azafrán), l (alumbre), m (cerveza), n (yema de huevo), ñ (bronce), o (perejil), p (tártaro), q (vidrio calcinado), r (cal viva), s (vitriolo romano), t (leche de cabra), u (lejía), v (jugo de gladiolo), w (jugo de mora), x (almojatre = sal amónica), y (salitre = nitro), z (eflorescencias de cobre), C (cenizas de madera), D (sal gema), E (jugo de arándanos), J (jugo de rábano), L (alumbre de plomo), R (jugo de ruda), S (azufre), T (caparrosa)

V: pigmento verdigrís

G: goma arábiga

A: agua

II. El pigmento histórico Verdigrís: revisión de su terminología y recetas de obtención

Tabla II.2 (continuación)

Autor	Texto	Año/Siglo	Denominación*	Receta		
				Pigmento	Tinta	Tinte
				Componentes		
Antonio Averlino Filarete	<i>Trattato d'architettura</i>	c. 1465	<i>Verde di rame</i>	(-)		
Juan de Celaya (atribución)	<i>Manuscrito H490 (Ms de Montpellier)</i>	1460 - 1480	<i>Azurum</i> Tinte de cardenillo o verdet	<b>36</b> Ag**+b+e		<b>30</b> V+x+y+c <b>34</b> V+b+e+l
Anónimo	<i>Ms de Estrasburgo</i>	XIV-XV	<i>Grün</i>  <i>Spangrün</i>		(+) V+b+k+ G  (+) V+b+k+ n+p+G	(+) V+b <sup>11</sup> (+) a+b+l+C +E

\* Algunas denominaciones corresponden a la traducción inglesa o española del término original

\*\* La plata (Ag) utilizada en este proceso contiene cobre. Esto explica la formación de corrosión azul

(+) Las recetas referidas al pigmento o tinta no están numeradas en el texto consultado

(-) El tratado menciona el uso de verdigrís, pero no contiene ninguna receta de preparación

Componentes: a (cobre), b (vinagre), c (orina), d (sal común), e (sal amónica), f (miel), g (jabón), h (nitro=sal petre), i (latón), j (vino), k (azafrán), l (alumbre), m (cerveza), n (yema de huevo), ñ (bronce), o (perejil), p (tártaro), q (vidrio calcinado), r (cal viva), s (vitriolo romano), t (leche de cabra), u (lejía), v (jugo de gladiolo), w (jugo de hojas de mora), x (almojate = sal amónica), y (salitre = nitro), z (eflorescencias de cobre), C (cenizas de madera), D (sal gema), E (jugo de arándanos), J (jugo de rábano), L (alumbre de plomo), R (jugo de ruda), S (azufre)

V: pigmento verdigrís

G: goma arábica

A: agua

El Manuscrito de Fadlu'llah Ansari Wal Faruqi (1102), *Asrarul Khat*, también conocido como *Los Secretos de la Caligrafía*, explica las técnicas del arte de la caligrafía [BUKHARI, 1963]. Contiene información muy valiosa sobre los materiales y utensilios requeridos para la escritura, la preparación de las tintas, así como de algunos pigmentos (bermellón y lapislázuli). En este texto se recoge una receta para preparar tinta de verdigrís (*zangar*), en la que se indica que se utiliza sal amónica (*naushagar*) y virutas de cobre que se introducen en una vasija. Sobre esta mezcla se

<sup>11</sup> Según se menciona en esta receta, referida a un tinte para pergamino, a estos ingredientes se les añade además el verde que se emplea para teñir el cuero.

añade vinagre de uva, gota a gota, la mezcla se muele en el recipiente hasta que se forma *zangar* (tinta de verdigrís).

El *Livro de como se fazen as cores* de Abraham Ben Judah Ibn Hayyim, también conocido como *Ms. de Rossi 945*, se conserva en la Biblioteca Palatina de Parma. Está escrito en portugués con caracteres hebreos y fechado en 1262, pero tal vez pudiera ser posterior (s. XV–XVI) [BORDINI, 1995: 95]. Se trata de un pequeño tratado, dividido en cuarenta y cinco capítulos, en el que se dan recetas de preparación de materiales artísticos utilizados en la iluminación de manuscritos [BLONDHEIM, 1928]. Dos de estos capítulos (XI y XII) están referidos al verdigrís al que el autor nombra como *azinhavre*. El capítulo XI describe la preparación de “*azinhavre* muy fino”, a partir de hojas de cobre muy delgadas que se mojan con vinagre muy fuerte y caliente, y se dejan en una olla cuya boca se unta con miel y se cubre con *testo*<sup>12</sup>. Hecho esto, se deja enterrado en estiércol (de animales grandes) durante treinta y un días. Transcurrido este tiempo, se rompe el recipiente y aparecerá el *azinhavre* que se raspa con una paleta. El capítulo XII se refiere a “otro *azinhavre*” para cuya obtención se utiliza orina y latón. Finalmente, en el capítulo XX se describe el proceso a seguir para teñir mangos de “color verde *azhinhavre*”, indicando que se utiliza una mezcla de *azinhavre* (verdigrís) y *anoxatar* (sal amoníaca)<sup>13</sup>, que se muele con vinagre muy fuerte. Se introducen los mangos y se añade más vinagre hasta que quedan cubiertos; se deja hasta que se vuelven verdes. Para mejorar el proceso recomienda cocer en caldera de cobre.

*Alfonso X el sabio* (s. XIII), incluye en su *Primer Lapidario*, las características del cobre e indica que mezclado con vinagre produce *azingar* (“cardenillo”) [BREY, 1982: 128].

El manuscrito *Liber magistri Petri de Sancto Audemaro de coloribus faciendis*, escrito por el monje Pietro di Saint Audemaro (XIII–XIV), contiene una interesante recopilación de recetas para hacer pigmentos, colorantes y colas. Algunas de estas recetas proceden de otros textos: *Ms. de Lucca*, *Ms. de Eraclio* y el primer libro del *Ms. de Teófilo*.

---

<sup>12</sup> No se ha identificado el significado de este término, aunque podría tener relación con el sellado del recipiente con algún tipo de barro o arcilla.

<sup>13</sup> El término *anoxatar* es de origen árabe y se refiere a la sal amónica [MATOS, ALFONSO, 2014]

Este manuscrito recoge varias recetas de preparación del verdigrís al que nombra como *viridem colorem de sale*, *viride eris grecum*, *viride rothomagense*, *viridi eris* y *viridi*. Según comenta M. P. Merrifield al comienzo de la transcripción que hace de este tratado, su autor, Pietro Di Saint Audemaro (s. XIII-XIV), pudo ser francés o residir en Francia. Precisamente, esta deducción se establece a partir de la denominación *viride Rothomagense*, ya que este vocablo deriva de Rothomagus que es el nombre latino de la localidad de Ruan [MERRIFIELD, 1999: 112]. Además, según esta misma autora, se trata de una receta similar a la que se recoge en el *Mappae Clavicula* (s. XII) y el *Ms. Sloane 1754* (s. XV), para preparar el "verde de Ruan". Probablemente esta receta fue copiada de unos textos a otros aunque entre ellas presentan pequeñas diferencias.

Según se recoge en la receta 156 del texto de Pietro Di Saint Audemaro [MERRIFIELD, 1999: 124-127], para la obtención del *viride Rothomagense* se parte de planchas de cobre o latón muy puros que se deben frotar con jabón. Después se colocan en un recipiente limpio que se rellena con un vinagre muy puro. En esta receta se explica que las planchas deben situarse en la parte superior del recipiente, de manera que no toquen el vinagre y tampoco entre sí. Una vez hecho esto, el recipiente cerrado y sellado se mantiene entre los excrementos de caballo o entre los desperdicios de la uva pisada; además, especifica que en invierno el recipiente debe cubrirse o bien ser enterrado haciendo un agujero profundo. El tiempo de permanencia en estas condiciones debe ser de un mes. Transcurrido este tiempo se retira la sustancia formada sobre la plancha y se deja secar al sol en un recipiente de barro.

La preparación del *viride eris grecum* ("verde griego"), denominación asignada al verdigrís por algunos tratadistas, es recogida por Pietro Di Saint Audemaro que lo llama también "verde común" (*viride commune*). Concretamente corresponde a la receta número 155 que titula *quomodo fit viride eris quod grecum dicitur seu commune* [MERRIFIELD, 1999: 124-125]. Para su elaboración, se utilizan planchas de cobre o de latón que se introducen en un recipiente en el que previamente se ha colocado vinagre; el recipiente se cierra y mantiene bajo tierra o en un sitio con estiércol. Así debe permanecer durante seis meses. Las diferencias con respecto al "*viride Rothomagense*" son que para la elaboración de este último las planchas de cobre se deben de frotar previamente con jabón y, además, que el tiempo que debe transcurrir es muy inferior (un mes).

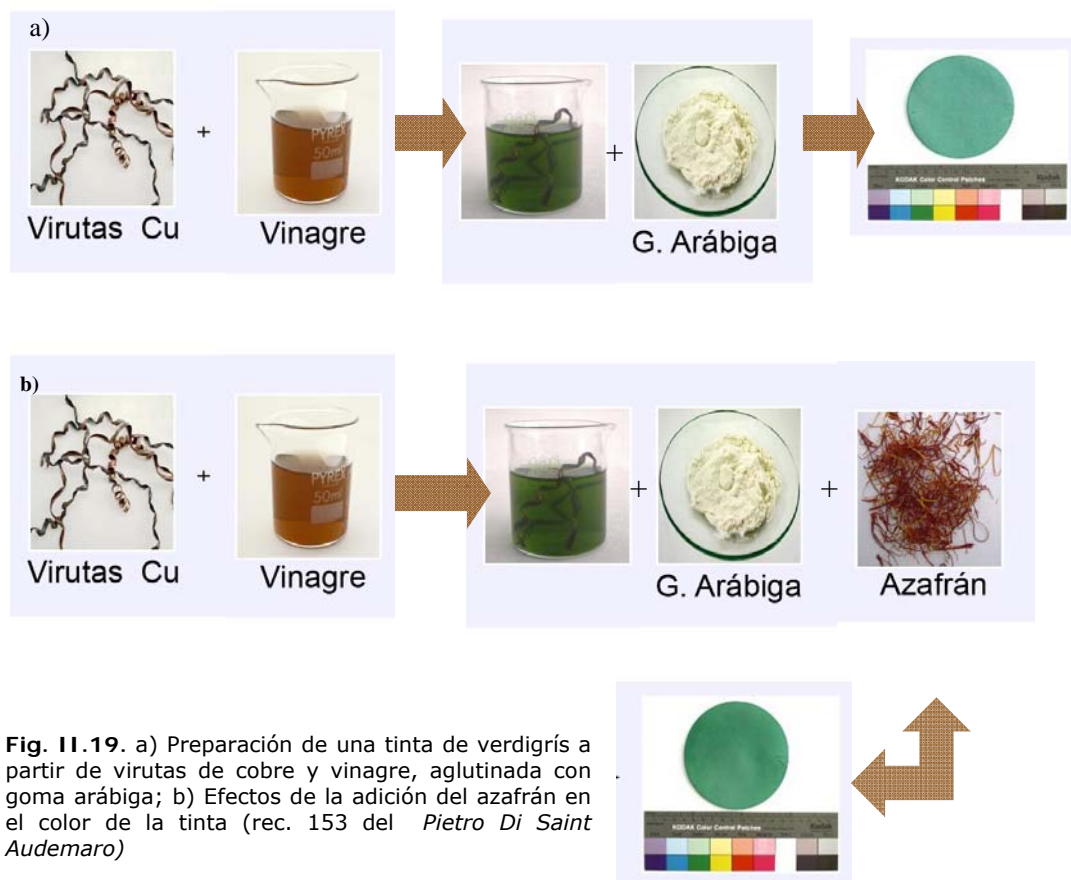
En la receta 150, Pietro Di Saint Audemaro describe la preparación de un "color verde de sal" – "*de modo faciendi viridem colorem de sale*" [MERRIFIELD, 1999: 116-117]. En primer lugar, el autor da ciertas instrucciones relacionadas con la preparación previa de algunos de los componentes de la receta (sal común y jabón). Respecto a la sal indica que se calentará en un recipiente, agitándola hasta que pierda su color primitivo y se vuelva morena, después se triturará y pasará por un cedazo<sup>14</sup>. Asimismo, en lo referente al jabón, comenta que debe templarse (mezclarse) con vino o con vinagre, pero si no se tiene jabón, según dice la receta, no importa, *has de mojar las planchas de cobre sólo con vinagre o con vino y después espolvorear con sal la plancha formando una capa fina y uniforme*. La plancha así preparada se debe colocar en un recipiente de madera o de barro, que contiene vino, cerveza u orina "rancia" (el autor, afirma que es mejor que fresca). En esta receta, además, se indica que la plancha no debe resbalar y tocar el líquido. A continuación, el recipiente se cierra y rodea de estiércol para que se caliente durante ocho o nueve días. Pasado este tiempo, se asegura que la sal se habrá vuelto verde. En cuanto a otras recomendaciones, en una de ellas se comenta que cuanto más caliente esté el estiércol, antes se formará el pigmento y, en otra, que puede usarse latón en vez de cobre, pero que el proceso será más rápido si se se usa cobre. Finalmente se hacen sugerencias acerca de su mezcla con el aglutinante; según se indica se puede aglutinar con agua, aunque es mejor con vinagre y también puede templarse con aceite de lino o con clara de huevo. Las primeras recomendaciones, referidas al uso del agua y del vinagre, están dirigidas a su aplicación como tinta y las últimas (aceite de lino o clara de huevo) a su empleo como pigmento.

La receta 159 tiene por finalidad la elaboración de un color "verde" (*viridi*) a partir de orina o vinagre y una lámina de latón que se colocan en un recipiente, de manera que el metal no toque el líquido; este recipiente se mantendrá en un lugar cálido durante nueve días y pasado este tiempo se recoge lo que se haya formado [MERRIFIELD, 1999: 126-127].

Al igual que ocurre con otras fuentes documentales, en ésta también se aporta alguna recomendación para mejorar el color del verdigrís. Así, en la receta 161, aconseja mezclar el verde español (verdigrís) con azafrán antes de aglutinarlo. De esta manera *el color será precioso* [MERRIFIELD, 1999: 128-129].

---

<sup>14</sup> Una recomendación similar se hace en la receta XXXVIII del *Ms. de Eraclio*.



El *Ms. de Pietro Di Saint Audemaro* también hace referencia a la tinta de verdigrís. Concretamente, la receta 153 se refiere a la obtención de “un agua de color verde, para escribir” (*De aqua vel viridi colore ad scribendum*) para lo cual se pone polvo verde de latón, u otra aleación de cobre, en vino o vinagre, se agita con el dedo e inmediatamente el vino o vinagre serán verdes. Para obtener un color muy “hermoso” recomienda añadir un poco de azafrán (Fig. II.19) [MERRIFIELD, 1999: 122-123]. Por tanto, en este caso la tinta se prepara a partir del pigmento verdigrís previamente obtenido. Otra receta es la 157 en la que describe la preparación de verdigrís (*viridi eris*) para escribir, indicando que se pone la misma cantidad de miel y vinagre en un recipiente de cobre o latón, que se entierra en estiércol de caballo. Después de 12 días se obtiene el color [MERRIFIELD, 1999: 126-127]. En el título de la receta 160 no se especifica que se refiera a la elaboración de una tinta, puesto que únicamente dice que se describe otra forma de preparar el verdigrís (*viridi eris*); sin embargo, de su lectura se deduce que, en realidad, es ésta su finalidad. En este caso se hierve vinagre en un recipiente de latón o cobre, después el líquido se muele con

alumbre y finalmente se deja en un recipiente de latón durante uno o dos días para que el residuo sólido sedimente. El líquido se decanta y guarda para su posterior utilización. Sobre el sedimento se añade más vinagre, se mezcla y se deja durante cuatro días. Pasado este tiempo se obtiene un buen verde (*bonum viride*).

El texto anónimo *De coloribus, naturalia excripta et collecta* (*Ms. Amplonius Quarto 189*) (s. XIII–XIV) es originario del norte de Europa. Trata sobre la elaboración de colores y la forma de templar pigmentos [THOMPSON, 1935]. Varios de sus párrafos están relacionados con la preparación del verdigrís. El párrafo [10] se refiere a la preparación de un color verde (*De viridi colore*). Según se indica, se emplea un recipiente de madera que contiene orina y en el que se introduce la plancha de cobre sobre la que se formará el pigmento. Lo más novedoso de esta receta es que la plancha se untará con yema de huevo, antes de espolvorearla con sal; a continuación se añade miel. Aunque no se especifica nada al respecto, se entiende que la miel se dispone sobre la sal aplicada a la plancha. Dentro del recipiente la plancha se coloca de manera que no toque la orina. No se menciona el tiempo que debe transcurrir para que se forme el pigmento. En el párrafo [12] se describe la preparación de un color verde (*viridem colorem*), a partir de una plancha de cobre untada con miel y recubierta de sal que ha sido previamente tostada al fuego y molida. La plancha así preparada se introduce en un recipiente que contiene orina de manera que no la toque. El recipiente se cierra y se deja un tiempo que no se especifica. El párrafo [14] está dedicado a la obtención del *viridi hispanico* a partir de planchas de cobre, previamente lijadas, y vinagre puro caliente que se aplica sobre la superficie de la plancha. Hecho esto se mantienen en un pequeño recipiente<sup>15</sup> durante dos semanas. Pasado este tiempo se raspa el color formado. En el párrafo [18], referido al *viride*, se parte de planchas de cobre que se ponen con vinagre fuerte, se cubren con estiércol caliente y así se dejan durante doce días. Después se raspa. Por último, en el párrafo [19] se indica la forma de hacer *viridi* partiendo de una mezcla a partes iguales de miel y vinagre que se coloca en un recipiente de bronce, éste se entierra en estiércol caliente y después de doce días se recoge el resultado. En realidad el proceso descrito se refiere a la preparación de una tinta y es similar al recogido en la receta 157 del *Ms. de Saint Audemaro* que corresponde a la preparación del *viridi eris* para escribir.

---

<sup>15</sup> Se ha interpretado que es un recipiente aunque la traducción literal sería “pequeño hueco” (*minore cavo*).

El texto anónimo conocido como *Manuscrito de Innsbruck* (c. 1330) procede del monasterio tirolés de Stam y es uno de los primeros recetarios escritos en alemán [BORDINI, 1995:33-34]. Se trata de un compendio de recetas para la preparación de tintas y colorantes de origen vegetal y mineral. Describe un procedimiento para preparar un tinte verde a partir de verdigrís (*grünspat*), que consiste en hervir el pigmento con orina y añadir alumbre<sup>16</sup> y goma arábiga [ANÓNIMO, c.1330].

El *Tractatus de Coloribus*, también conocido como *Ms. de Munich* (s. XIV), es un manuscrito anónimo que se encuentra en la Bayerische Staatsbibliothek de Munich, catalogado como *Ms. Latino 444*. Según D.V. Thomson es la versión ampliada del *Tractatus qualiter artificiales color fieri possit, Ms. Latino 6749* de la Biblioteca Nacional de París [THOMPSON, 1935-1936]. Muchos de los párrafos de este manuscrito hacen referencia al verdigrís (Tabla II. 2). Así, el párrafo [6] se refiere a la tinción de diversos materiales (huesos, lienzo) y dentro de este contexto menciona el uso de *viride grecum* templado con vinagre muy fuerte; como etapa previa, sobre la superficie que se va a teñir se debe aplicar una disolución de alumbre. A su vez la preparación del *viride grecum* está descrita en el párrafo [28], partiendo de cobre lijado y rociado con vinagre muy fuerte que se suspende en un recipiente de barro o madera que contiene vinagre. Se cierra, se coloca en un sitio cálido o en estiércol de caballo y se deja durante 24 días. Después se sacan las planchas y se extrae el pigmento de la superficie del metal. El procedimiento descrito es similar al de la receta 155 del *Ms. de Saint Audemaro*, referido a la preparación del *viride eris grecum*.

El párrafo [28a] explica la preparación de *viride salsum* partiendo de planchas de cobre lijadas sobre las que se aplica miel cocida. La interpretación del resto del contenido de esta receta no es fácil, pero parece indicar que el proceso es similar al relacionado con la preparación del *viride grecum* [párrafo 28]. A este respecto hay que señalar que, en este caso, la denominación asignada al pigmento, no tiene relación con el uso de sal, puesto que este componente no es mencionado en este párrafo [28a] ni en el anterior [28]. Sin embargo en las recetas referidas al *viride salso* y *viride hispanicum*, párrafos [29] y [30], respectivamente, si se menciona su empleo. Asimismo Thompson apunta que estas recetas son similares a las del *Ms. de Teófilo* [THOMPSON, 1935-1936].

---

<sup>16</sup> El carácter mordiente del alumbre favorece la unión de la tinta al soporte.

El párrafo [31] está dedicado al *viride romanicum*. El procedimiento indicado es similar al descrito por otros autores para preparar el *verde rotomagense*. Las planchas de cobre se frotan con jabón y se colocan en un recipiente que contiene vinagre. Se cierra y se mantiene en un lugar cálido durante 24 días. Finalmente se saca, se deja secar y se raspa el pigmento. El párrafo [32] se refiere a otro modo de elaborar *viridis* ("verde"). En este caso se parte de cobre en polvo que se introduce en un recipiente metálico y se añade vino, se coloca al fuego y se cuece; cuando se considere que la cantidad de verde formado es suficiente, se deja enfriar y se extrae. A partir de esta descripción se deduce que este procedimiento daría lugar a la formación de una tinta. El párrafo [33] se refiere a otra forma de elaborar el *viride grecum*. En este caso las planchas de cobre se introducen en una disolución de sal amónica. Después se suspenden sobre vinagre u orina salada en un recipiente que se cierra y mantiene en estiércol de caballo durante al menos 14 días. El resultado es un verde al que el autor del Manuscrito se refiere como *flos eris* ("flor de cobre"). En el párrafo [34] puntualiza que las planchas de cobre se untan con yema de huevo y se espolvorea sal común, después se procede como antes (se sobreentiende que como se indica en el párrafo [33]). Por último, la descripción recogida en el párrafo 35 es más compleja, especialmente en lo que respecta al número de ingredientes: tártaro pulverizado de vino blanco, sal común, sal amónica, vidrio calcinado o cal viva<sup>17</sup> de huesos o yeso o cal de mármol. Todo ello en forma de polvo muy fino se mezcla con vinagre fuerte de vino blanco y miel y después se aplica sobre planchas de cobre; finalmente estas planchas se introducen en un recipiente de madera de roble o de cobre que se cierra y mantiene durante algunos días en un sitio cálido (al sol o en estiércol de caballo). Al pigmento así obtenido no le asigna una denominación específica.

El Manuscrito anónimo de finales del s. XIV *Liber de coloribus illuminatorum sive pictorum* se encuentra en la British Library de Londres y está catalogado como *Ms. Sloane 1754*. Recopila recetas de tratados anteriores que, en general, están dedicadas a los materiales y técnicas de iluminación [THOMPSON, 1926]. Este tratado también contiene recetas de preparación del verdigrís, al que se refiere como *viride greco* o *viride grecum* ("verde griego") y *viride rotomagense* ("verde de Ruan"). El párrafo VI de este manuscrito se inicia diciendo: *de viride greco faciendo*, es decir se refiere a la

---

<sup>17</sup> Se trataría de la cal viva (CaO) obtenida tras la descomposición de estas sustancias al ser sometidas a un proceso de calcinación.

elaboración del “verde griego”. En esta receta se prescribe el uso de cobre y vinagre que deben permanecer en un sitio cálido o enterrado, durante seis meses. Generalmente el tiempo recomendado en las otras recetas que se refieren a este mismo proceso es muy inferior (quince días o un mes), exceptuando la receta v del *Mappae Clavicula* referida al “verde bizantino”, que igualmente recomienda seis meses. En este mismo párrafo se describe la elaboración del *viride rotomagense* (“verde de Ruan”) diciendo: *las planchas de cobre se frotan con un buen jabón y se colocan en la parte superior de un recipiente limpio que se rellena con un vinagre muy puro; las planchas no deben tocar el vinagre. El recipiente debe permanecer cerrado y sellado durante un mes. Después se retira la sustancia formada sobre la plancha y se deja secar.* Este proceso es similar al descrito en la receta vi del *Mappae Clavicula* igualmente referida a la preparación del “verde de Ruan” y a la receta 156 del *Ms. de Saint Audemaro* referida al “verde rothomagensian”.

El *Ms. Sloane 1754* también hace referencia a la tinta de verdigrís. Así en el párrafo [I], en el que se describe el uso de diferentes pigmentos y colorantes, se explica la forma de utilización del *Viride de Gretia*<sup>18</sup> (“verdigrís”), indicando que el pigmento se pone en un plato de bronce o electrum<sup>19</sup> y se añade vino, que se vuelve verde. Esta disolución se trasvasa a otro recipiente de bronce; a su vez en el primero se añade nuevamente vino y se espera hasta que se forma la disolución verde y se decanta nuevamente. La misma operación se repite una tercera vez. El verde obtenido puede ser utilizado, pero si se desea modificar su color se recomienda la adición, por ejemplo, de azafrán. Volviendo nuevamente al párrafo VI de este manuscrito, al final del mismo se hace una puntualización, que se inicia con el título *Item de viridi* y continúa diciendo: *si alguien desea hacer un verde para escribir, debe poner miel mezclada con la misma cantidad de vinagre, en un recipiente de cobre y enterrarlo en excrementos de caballo donde guardará su virtud y al final de los doce días se recogerá.* Por tanto, en esta receta se está refiriendo a la preparación de una tinta de verdigrís. Por último, en el párrafo XV se incluye una recomendación relacionada con el uso del verdigrís para su empleo sobre libros, es decir para su uso como tinta. En este caso, dice que *no se debe moler el pigmento, sino que se ha de dejar empapado*

---

<sup>18</sup> El *viride de Gretia* sería el *viride greco* o *viride grecum* cuyo proceso de elaboración se describe en el párrafo VI de este mismo manuscrito (*Ms. Sloane 1754*).

<sup>19</sup> La receta 140 del *Mappae Clavicula* se refiere a la obtención de *electrum*, a partir de plata, cobre y oro [SMITH, HAWTHORNE: 1974].

*en buen vino blanco y muy claro o en vinagre, se removerá un poco la solución e inmediatamente el líquido será verde.*

*Il libro dell'arte* (El libro del Arte) fue escrito por el pintor italiano Cennino Cennini a finales del s. XIV. Es considerado el primer tratado moderno de pintura y en él se describen de una forma muy didáctica diferentes temas directamente relacionados con la práctica artística. Cennino se refiere a la producción de verdigrís (*verderame*), pero sólo comenta que se obtiene por alquimia a partir de cobre y de vinagre, sin especificar el método [BRUNELLO, 2002: 100].

El *Ms. Boloñés (Secreti per Colori)* (s. XV) recoge multitud de recetas para la elaboración de diferentes colores. Se trata de una de las fuentes documentales que contiene más información relacionada con la obtención del verdigrís. El capítulo cuatro, como indica en su propio título, está dedicado a la preparación de distintos verdes, unos a partir de cobre (*viridibus ramis*) y otros a partir de jugos de hierbas (*viridibus factis cum erbarum succis*). Las recetas relacionadas con la preparación del verde de cobre son numerosas (Tabla II. 2) [MERRIFIELD, 1999: 418-431]. La receta 82 referida al *viridem ramum* indica que se parte de láminas de cobre muy finas que se introducen en un recipiente hundido en estiércol, bajo tierra y en un lugar húmedo. Se deja así durante treinta o cuarenta días, después de los cuales las láminas de cobre se frotan con vinagre fuerte y se vuelven a colocar en el recipiente, se cubren y se dejan durante un mes. La receta 83 es similar a la descrita en otros tratados; tiene por finalidad la obtención de *viridem*, y para ello se parte de un recipiente de cobre que dispone de una tapadera que puede ser sellada. Este recipiente se llena con vinagre fuerte, se cierra y se mantiene sesenta o setenta días bajo tierra en un lugar cálido y húmedo. Después se extrae y se raspa el verdigrís que se encuentre en el fondo. La receta 84 describe otra forma de preparar el *viridem ramum*, tratándose igualmente de un sistema ya descrito en otros tratados. Se parte de láminas de cobre que se suspenden en un recipiente que contiene vinagre. El recipiente se cubre con arcilla y se coloca entre estiércol o deshechos de uvas durante quince días. La receta 85, aunque igualmente se refiere a la preparación de *viriden ramum*, su lectura lleva a la conclusión de que es otra variedad de verdigrís (verde de sal), puesto que en este caso uno de los componentes es sal común que se aplica sobre la plancha de cobre. La plancha así preparada se introduce en un recipiente que contiene vinagre fuerte; el

recipiente se cubre con *luto de sapientia*<sup>20</sup> y se deja bajo tierra en un lugar cálido y húmedo durante un mes. La receta 95 da instrucciones para hacer un *verde bono* a partir de una mezcla de miel y vinagre fuerte que se introduce en un recipiente de cobre que, una vez cerrado, se deja entre estiércol caliente y al sol. El verdigrís se habrá formado después de quince días.

Las recetas anteriores no resultan novedosas con respecto a las incluidas en otros manuscritos; sin embargo, en las explicaciones que aparecen en la receta 86 para hacer *verde* para pintar sobre yeso, se menciona el uso de vitriolo romano ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), junto con vinagre, alumbre y láminas de cobre. Todos estos componentes, de los que se indican las cantidades<sup>21</sup>, se muelen y se dejan secar. Según se especifica en la receta, para su uso se templan con agua de goma.

Otras recetas muy interesantes del *Ms. Boloñés* se refieren a la preparación de diferentes verdes a partir de verdigrís. La receta 101 describe la preparación de *verde* a partir de *verderamo*, para lo cual este segundo se muele finamente con vinagre, se coloca en un ladrillo que tenga un pequeño orificio. Se deja así hasta que el vinagre y la humedad desaparecen (Fig. II. 20). Según se indica en la receta este proceso se llama *verderamo depurgato* ("purificación del verdigrís") [SAN ANDRÉS *et al.*, 2008b]. Un sistema similar se menciona en la receta 227 de este mismo manuscrito.



**Fig. II. 20.** Aplicación de la rec. 101 del *Ms. Boloñés* para la obtención del verdigrís purificado (*verderamo depurgato*) a partir del verdigrís crudo (*verderamo*).

<sup>20</sup> La denominación luto sapiente o luto de sapientia aparece en tratados italianos relacionados con los procesos metalúrgicos y oficios artísticos. R. Córdoba de la Llave publica algunos sistemas de preparación de luto sapientia; algunas de las recetas lo describen como una mezcla a base de arcilla, estiércol, cal viva, clara de huevo y ceniza [CÓRDOBA DE LA LLAVE, 2005].

<sup>21</sup> Las cantidades indicadas en esta receta (rec.86) son: cinco onzas de vinagre, lo mismo de vitriolo y un poco de alumbre.

Algunas recetas del *Ms. Boloñés* tienen como objetivo la obtención de distintas tonalidades de verde a partir de la mezcla de verdigrís con otros colores. Una de estas recetas es la 98 que describe la producción de un “verde azulado” (*verde azurro*) [MERRIFIELD, 1999: 424-425]. Con esta finalidad, primeramente se prepara verdigrís con agua y azafrán en un recipiente de vidrio y se deja reposar. Después se recoge el agua verde formada y ésta se añade al pigmento azul (no especifica cual) que previamente se ha molturado con agua; todo el conjunto se mezcla bien y se deja secar. Si se desea se puede añadir un poco más de agua verde y, finalmente, para darle consistencia se puede aglutinar con goma. La receta 103 [MERRIFIELD, 1999: 426-427] describe la obtención de un color “verde fino” mediante la mezcla de verdigrís con varias sustancias como vinagre blanco, alumbre, azafrán, jugo de ruda y goma arábica. La combinación del verdigrís con todos estos aditivos debe permanecer durante cinco días en el vinagre y pasado este tiempo mezclarse con blanco de plomo (*ceruse*). La receta 106 describe la obtención de otra tonalidad de verde (*naturali verde*) a partir de la mezcla de verdigrís con pigmento amarillo. Para ello el verdigrís se muele muy fino con agua, se deja secar y se añade un poco del amarillo obtenido en la receta 105<sup>22</sup>; las proporciones de mezcla indicadas son: tres partes de verde y una de amarillo. Finalmente se concluye diciendo que *de esta manera se producirá un verde muy duradero*.

Solamente una de las recetas recogida en el *Ms. Boloñés* se refiere a la preparación de tintas. Se trata de la receta B109 que tiene por finalidad “hacer una tinta verde para escribir” (*a fare tintura verde da scrivere*), para lo cual se parte de verdigrís (*verderamo*) calcinado<sup>23</sup> reducido a un polvo fino que se destila en un alambique, el líquido que se recoge es bueno para escribir. El verde producido en esta receta, según se comenta al final de la misma, puede ser utilizado igualmente como tinte.

El capítulo ocho del *Ms. Boloñés* está dedicado a la preparación de tintes y, algunas de las recetas tratan sobre los tintes de verdigrís. La primera de estas recetas es la 335, referida a la *tenta verde*, y en ella, además, se describe el proceso previo

---

<sup>22</sup> El pigmento amarillo es el producido en la receta anterior de este mismo manuscrito (rec. 105). Se trata de un colorante amarillo extraído de los frutos (bayas) del espino cerval.

<sup>23</sup> Los acetatos se descomponen por la acción del calor. El principal producto es ácido acético o acetona o una mezcla de ambos; dependiendo de la temperatura alcanzada, el residuo sólido puede ser el óxido o el carbonato del metal. Posiblemente, en este caso este producto sea un carbonato de cobre(II).

de preparación de la tela para su tinción. Según se especifica, se parte de una mezcla de alumbre en agua<sup>24</sup> que se hierva hasta la completa disolución del primero. Una vez fría, se introduce la tela que se quiera teñir, dejándola en remojo durante un día y una noche. Por otra parte, el verdigrís (*verderamo*) se hierva en agua y cuando la mezcla esté tibia se introduce la tela anteriormente tratada con el mordiente (alumbre). Después se deja secar y si le pones más alumbre de roca, *el color llegará a estar muy brillante*. La receta 377 describe una forma para teñir huesos de color verde, que se lleva a cabo introduciendo los huesos bien limpios en un recipiente lleno de lejía<sup>25</sup>, leche de cabra y verdigrís (*verderamo*) finamente molido. Este recipiente cerrado se entierra en estiércol durante diez días. La receta 371 igualmente se refiere a la tinción de huesos, pero el proceso descrito es más simple. En este caso se parte de verdigrís (*viridem ere*) finamente molido y vinagre muy fuerte. La última de las recetas (B392) se refiere a la tinción de ropa, huesos y lo que quieras (*affare tenta verde et rossa et pavonada a tengnare ossi pan refi et cio che volj etc*). Para su realización, se pone vinagre blanco fuerte en un recipiente al que se añadirán escamas de cobre, vitriolo romano, alumbre de roca y un poco de verdigrís (*verderamo*).

El tratado de *Giovanni Alcherio* en realidad está integrado por dos recetarios: *De coloribus diversis modis tractatur* y *De diversis coloribus*. La primera versión fue escrita en 1398 y la versión corregida data de 1411. El texto original fue transcrito por Jean Le Begue en su propio manuscrito (*Manuscrito de J. Le Begue-1431*). El texto de *Alcherio* contiene recetas e instrucciones relacionadas con la técnica de la miniatura y también pintura sobre tabla, papel, muro y lienzo. Las relacionadas con el verdigrís se encuentran en el segundo recetario (*De diversis coloribus*) y se refieren a la preparación de tintas a partir del pigmento. Se trata de las recetas 300 y 301, la primera describe la preparación de un "verde corrosivo sin cuerpo" (*viride corrosivum absque substantia seu corpori*) para lo que se parte del verdigrís al que se añade tártaro y vinagre y se muele. La receta 301 se refiere a la preparación de un "color verde con cuerpo y no corrosivo" (*viridem cum corpore et non corrosivum*), en este caso el verdigrís se mezcla con el jugo del gladiolo o de la ruda, y se añade un poco de goma [MERRIFIELD, 1999: 284-285 y 286-288].

En el s. XV, Jean Le Begue recopila una serie de tratados de épocas anteriores, a los cuales ya se ha hecho referencia [*Ms. de Eraclio* (s. XI – XIII), *Ms. de Alcherio*

---

<sup>24</sup> Aunque el agua no se menciona, se supone que es éste el disolvente empleado.

<sup>25</sup> Carbonatos alcalinos.

(s. XIV) y *Ms. Di Saint Audemaro* (1411)]. Esta recopilación, en su conjunto, se conoce como *Ms. de Jean Le Begue* y data de 1431 [MERRIFIELD, 1999: 46-111]. Además de los textos indicados, el autor añade una primera parte original que consta de un diccionario de nombres y sinónimos de colores, *Tabula de Vocabulis Sinonimus et Equivocis Colorum*, y de un conjunto de 118 recetas para preparar pigmentos y colores, titulado *Experimenta de Coloribus*. Asimismo, al final del *Ms. de Alcherio*, el propio Le Begue añade una serie de recetas para hacer tintas.

Dentro del conjunto de las 118 recetas, Jean Le Begue describe bastantes relacionadas con el verdigrís (pigmento, tinta y tinte). En la receta 8 se refiere a la preparación de un verde de cobre (*viride rami*) e indica que se parte de planchas de latón que se someten a un proceso similar al descrito en la receta anterior (receta 7)<sup>26</sup>, en la que se dice que las planchas se cuelgan en un recipiente de barro vidriado en cuyo interior se ha dispuesto vinagre muy fuerte. Este recipiente se cierra y se mantiene en un lugar cálido durante quince días. En la receta 43, referida a la elaboración del *viridem ramum*, se parte de orina (no se comenta su estado) a la que se añade un poco de sal amónica. Esta mezcla se introduce en el recipiente de latón que se expone a la acción del sol fuerte para que seque. Cuando esto ocurre se debe raspar lo que se encuentre en el recipiente y, según especifica el autor, *el verde que obtendremos será muy bueno*. Por último, para llevar a cabo la receta 44, referida igualmente a la preparación del *verde ramum*, primeramente se prepara una mezcla a que contiene dos tipos de alumbre, zucarino<sup>27</sup> (6 oz) y de roca<sup>28</sup> (3 oz), limaduras de latón (1 lb), sal común (2 lb) y nitro (2 oz.). Esta mezcla se aplica sobre planchas de latón y éstas se colocan en un recipiente en el que se realiza un agujero por el que se añade el reactivo (vinagre u orina calientes). El recipiente se cubre con estiércol y se mantiene en estas condiciones durante 40 días. Pasado este tiempo, según indica Le Begue, se raspa el metal y *obtendrás color verde*.

Este texto también incluye algunas recomendaciones para variar la tonalidad del verdigrís. Este es el caso de la receta 29 que tiene por objetivo la transformación

---

<sup>26</sup> La receta 7 del *Ms. de Jean Le Begue* se refiere al proceso de obtención del azul celeste (*azure*), para lo que se parte de planchas de plata que se someten a la acción de vapores de vinagre. En realidad la formación de una corrosión de color azul sería debida a la presencia de impurezas de cobre en la plancha de plata.

<sup>27</sup> El alumbre zucarino se prepara a partir de alumbre molido que se calienta con agua de rosas, azúcar y clara de huevo; después se deja endurecer por enfriamiento. En la preparación del verdigrís actúa como espesante [Merrifield, 1999: xii].

<sup>28</sup> El alumbre de roca se quema y blanquea previamente.

de verde en azul (*viridem conversum in optimum azurrum*). Para ello el verdigrís (*viridis eris*) (6 oz), se mezcla con sal amónica (3 oz) y una disolución de tártaro (no se indica la cantidad). La pasta formada se introduce en un recipiente de cristal, se tapa con *lute* y se mantiene en estiércol cálido durante varios días. Cuando se abra se se encontrará que el verde se ha transformado en un excelente azul (*azurrum*).

Muchas otras recetas aportadas por Le Begue se refieren a la obtención de tintas. En total son siete, en cinco de ellas se parte del verdigrís previamente sintetizado y en las dos restantes se parte de cobre o de latón. Respecto a estas últimas, se trata de las recetas 28 y 331. La rec. 28 da instrucciones para la preparación de "una tinta verde para escribir" (*Ad faciendum aquam viridem ad scribendum*) indicando que se parte de un buen vinagre (2 oz), sal común (2 oz), sal amónica (2 oz) y limaduras de latón (2 oz); todo junto se introduce en un frasco de vidrio durante seis días. Pasado este tiempo se obtendrá una tinta verde. La receta 331 es una de las que Jean Le Begue incluye al final del Ms de Alquerio y en ella describe la elaboración de un "color verde para escribir" (*couler verte pour escrire*); en este caso se utiliza un recipiente de cobre en el que se introducen vinagre y miel, éste se cubre con estiércol y se mantiene así durante doce días.

En el resto de recetas de Le Begue referidas a la preparación de tintas (rec. 45, 90, 94, 98 y 99), se parte del pigmento (verdigrís) al que se le añade un diluyente (vinagre o agua) y otros componentes.

En algunas recetas, el pigmento se disuelve en vinagre (rec. 45, 90 y 94). A veces se añade alumbre (mordiente). Este es el caso de las recetas 90 y 94, ambas referidas a la preparación de agua verde (*l'eau verte*). En la primera (rec. 90) se parte de 1 oz de verdigrís, ½ oz de alumbre y, además, se añaden azafrán y perejil de los que no se indican las cantidades. Esta mezcla se muele y después se templea con un vaso de vinagre, se filtra y se deja reposar durante un día.

En la receta 94 se parte de 1 oz de agua de hojas de mora, ½ oz de alumbre y cinco hilos de azafrán; a esta mezcla se añaden 2 oz de verdigrís (*vert de gris*). En la receta 45 el color verde (*veridem*) de la tinta se matiza mediante la adición de jugo de ruda y azafrán; con esta finalidad, primero se añade el jugo de ruda al verdigrís, se mezcla mediante molienda y, después, se añade un poco de vinagre fuerte coloreado con azafrán. También se indica que la adición de este último es opcional.

En las recetas 98 y 99 el verdigrís y los restantes componentes se diluyen en agua. En la receta 98 estos componentes son: tártaro (1 oz), sal gema (1 oz), alumbre de glace<sup>29</sup> (1 oz), alumbre de plomo (½ oz) y sal común (1 chopin)<sup>30</sup>, que se mezclan con 6 esterlinas<sup>31</sup> de verdigrís (*vert de gris*). En la receta 99 se utilizan 2 oz de caparrosa<sup>32</sup>, ½ de verdigrís, 1 onza de sal petre<sup>33</sup> y ½ oz de jugo de rábano. En ambas recetas, estas mezclas, una vez preparadas, se añaden a una chopina de agua hirviendo. Hecho esto, se retira del fuego, se filtra y se deja enfriar.

El texto de Jean Le Begue también contiene tres recetas referidas a la preparación de tintes de verdigris. Las recetas 40 y 81 de *Experimenta de Coloribus* son similares y describen el proceso de tinción en color verde (*colore viridi*) de ciertos materiales, como son: huesos, madera, lienzos de lino, hilo y mangos de cuchillo. Respecto a la preparación del tinte indica que en un recipiente de cristal se mezclan limaduras de latón, vinagre fuerte y rojo, un poco de vitriolo romano y algo de alumbre de roca, se hierven durante un corto período de tiempo y el producto resultante se deja en reposo durante unos días. Para teñir cualquiera de los materiales indicados, éstos se introducen en el recipiente que contiene el tinte y se hierve un poco [MERRIFIELD, 1999: 64-65; 80-81]. La receta 46, para la síntesis del *viridissimum colore* recoge las instrucciones para teñir pieles. Difiere de las anteriores tanto en composición como en el proceso de elaboración. En esta ocasión se prepara una mezcla de escamas de cobre (1 parte), sal amónica (2 partes) y se templea con orina, después se aplica sobre la piel estirada [MERRIFIELD, 1999: 66-67].

Antonio Averlino Filarete en el libro vigésimo cuarto de su *Trattato d'architettura* (c. 1465) hace una breve descripción de los colores y su forma de preparación. En lo que respecta al verde indica que se hace de cobre (*verde di rame*), pero no incluye ninguna receta, puesto que según comenta, desconoce el modo de hacerlo [AVERLINO, 1990: 371].

---

<sup>29</sup> El alumbre de glace es el sulfato de aluminio y potasio cristalizado

<sup>30</sup> 1 chopin es equivalente a ½ pinta

<sup>31</sup> La esterlina es una medida utilizada en orfebrería. Es equivalente a 18 granos y medio, siendo 1 grano = 0,064 798 91g

<sup>32</sup> Bajo el término de caparrosa, sinónimo de vitriolo, se incluyen diferentes sulfatos: caparrosa azul (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O), caparrosa verde (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O), caparrosa blanca (ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)

<sup>33</sup> La sal petre es el nitro (nitrato potásico - KNO<sub>3</sub>)

Uno de los escasos textos españoles en los que se describe la preparación del verdigrís es un recetario técnico castellano del s. XV (1460 – 1480), atribuido a Juan de Celaya [CÓRDOBA DE LA LLAVE, 2005]. Se trata de un tratado medieval originario de la Península Ibérica, aunque en la actualidad se encuentra en la Biblioteca de la Facultad de Medicina de Montpellier. Está catalogado como *Manuscrito H490* y se conoce como *Ms. de Montpellier*. En este tratado se discuten cuestiones relacionadas con la tecnología artística y materiales pictóricos. Aunque fundamentalmente trata de la aplicación práctica de pigmentos y tintes, contiene una receta de preparación de un pigmento de color azul, que necesariamente tiene que ser verdigrís, tal y como se deduce de la lectura del procedimiento descrito. Es la receta 36 titulada *Ad faciendum azurrum acre* en la que se indica que en una vasija se introduce una mezcla de vinagre fuerte y sal amoníaco. Sobre esta mezcla se suspende una lámina de plata de manera que esté próxima a la mezcla, pero sin tocarla. La vasija se cierra y transcurridos cuarenta días la lámina aparece de color azul. Esta receta es muy similar a la rec. 45 de *Ms. Boloñés (a faciendum azurrum)*. En ambos casos la formación de una corrosión azul deriva de la presencia de cobre en la lámina de plata.

El *Ms. de Montpellier* es otro de los textos en los que se hace referencia al uso del verdigrís en procesos de tinción. Este manuscrito contiene numerosas recetas que versan sobre: el teñido del cuero, minería y metalurgia, el trabajo del vidrio, preparación de pigmentos y tintas para iluminadores, y afinación (“purificación”) de metales preciosos. Dentro de este contexto, las referencias que se hacen al verdigrís, nombrado como *cardenillo* o *verdet*, tienen relación con su empleo en la “recocción de oro” (rec. 30) y la tinción del vidrio (rec. 34). En la receta 30 se explica como se puede intensificar el color dorado del oro, para lo cual se mezcla cardenillo con almojatre (sal amónica) y salitre (nitratos de sodio y potasio), se mezcla con orina y se aplica sobre la lámina de oro seca que, previamente, ha sido lavada con sal y vinagre. Una vez aplicada esta mezcla sobre la superficie de la lámina, se calienta sobre carbones al rojo, hasta que se oscurece, después se enfría y templea con orina. En la receta 34 se describe la forma de hacer vidrio verde, para ello se toma vinagre en el que se añade cardenillo y un poco de alumbre y sal amónica pulverizada; esta mezcla se echa en el vidrio<sup>34</sup> y de esta manera se logra que éste se haga verde.

---

<sup>34</sup> Se sobreentiende que el vidrio está fundido

El manuscrito de Estrasburgo data de los siglos XIV-XV y es el primer texto sobre materiales artísticos escrito en alemán. En este trabajo se describen tanto el modo de fabricar pigmentos, tintas y tintes como su forma de aglutinarlos. También se incluye la forma de preparar algunos aglutinantes como el aceite. El manuscrito contiene dos recetas para producir tinta de verdigrís, otras dos referidas a la preparación de tinte y una para variar la tonalidad del verdigrís. Ninguna de las recetas esta numerada. En el caso de las dos recetas de tintas, se parte de verdigrís (*grün*), al que se añade vinagre, azafrán y goma arábiga; en la segunda, además se añade yema de huevo y tártaro. Este último ingrediente es el que le dará intensidad al color verde [BORRADAILE, BORRADAILE,1966: 20-23].

En cuanto a los tintes, el primero es para teñir pergamino y se prepara con verdigrís y vinagre, a esta mezcla se añadirá el verde que emplean los talabarteros para teñir cuero [BORRADAILE, BORRADAILE,1966: 34-37]. Para el segundo de los tintes cuyo objetivo es el de teñir fibras de color azul, no se emplea verdigrís, sino escamas de cobre (kupher) que se mezclan con el jugo de arándanos, alumbre, cenizas de madera<sup>35</sup> y vinagre [BORRADAILE, BORRADAILE,1966: 40-41].

La última de las recetas que muestra el texto alemán tiene como finalidad variar el tono del verdigrís [BORRADAILE, BORRADAILE,1966: 42-43]. En este caso se emplean tanto verdigrís como cobre. El cobre en forma de recipiente en el que se incluirán el verdigrís, vinagre, tartrato potásico, yema de huevo, miel y goma arábiga. Con esto se obtendrá un verde brillante y transparente, pero si lo que se busca es un color verde hoja, entonces a lo anteriormente comentado se le añadirán dos o tres flores de azafrán.

-----

Algunas de las recetas medievales relacionadas con la elaboración de verdigrís, especialmente las recogidas en textos de la baja Edad Media, comienzan a especificar la aplicación de este pigmento sobre un soporte concreto. Tal es el caso de aquellas que hacen referencia a su empleo para la elaboración de una "escritura de color verde", cuya aplicación, lógicamente sería sobre pergamino o papel. En relación a este

---

<sup>35</sup> Las cenizas de madera contienen carbonatos alcalinos

uso, numerosos análisis realizados sobre este tipo de soportes lo han confirmado. Por ejemplo, un estudio reciente de las iluminaciones de un tratado árabe del s. XIII en soporte de papel, confirma la presencia de verdigrís en los verdes utilizados en la decoración de una de las páginas [CHAPLIN et al., 2006]. El texto estudiado es una copia del denominado *Kitab Ghara'ib al-funun wa-mulah al-'uyun'* (*Libro de curiosidades de las ciencias y maravillas para los ojos*), cuyo original data del siglo XI.

Estos textos también hacen referencia a otros tipos de soportes. Por ejemplo, algunos especifican su empleo en pintura mural, aunque no existe unanimidad respecto a este uso. Así, el pintor italiano Cennino Cennini (s. XIV) no recomienda su aplicación en pintura al fresco, aunque no tiene nada en contra de su uso en pintura al secco [THOMPSON, 1954: 50-52].

Los estudios científicos realizados sobre pintura mural confirman los datos recogidos en las fuentes documentales medievales en lo que respecta a su uso en este tipo de soporte. Según los resultados de algunas publicaciones, durante la Edad Media, el verdigrís fue empleado en la decoración de las bóvedas y muros de diferentes iglesias [NAUMOVA, PISAREVA, 1990; HOWARD, 2003: 74-76 y 87-90]. También se empleó en grupos escultóricos realizados en piedra policromada [BÁEZ et al., 1999; HOULBROOKE, 2005-2006].

Otros autores hacen recomendaciones en relación al tipo de aglutinante con el que se debe templar<sup>36</sup> el pigmento, según el tipo de soporte sobre el que va a ser aplicado. Este es el caso de Pietro di Sant Audemaro (s. XIII – XIV) que al final de la receta 159 indica que el pigmento obtenido, primero se templea con agua y, a continuación, con huevo para su posterior aplicación sobre madera o muro [MERRIFIELD, 1999: 126-127]. Asimismo, en la receta 152 hace recomendaciones en cuanto al mejor medio para templar el "pigmento sin sal". Según comenta, para pintar con verde sobre tabla, se debe templar el pigmento con aceite; mientras que para usarlo sobre muro, se mezclará con vino o con aceite y para pintar en pergamino, aconseja mezclar previamente el pigmento con vino muy claro y bueno o con vinagre [MERRIFIELD, 1999: 120-123].

---

<sup>36</sup> Del latín *temperare*. Mezclar una cosa con otra para suavizar o corregir su actividad. En el Diccionario de la Real Academia de la Lengua.

Igualmente, en la receta XV del *Ms. Sloane 1754* (s. XV) aparece una recomendación para templar pigmentos verdes y blancos, en la que, además, se comenta el uso del verdigrís sobre muro [THOMPSON, 1926: 303]. El autor de este manuscrito opina que *se tiene que moler y templar el verde con aceite, pero para realizar trabajos de madera y muro, hay que molerlo con vino, o si se prefiere, igualmente con aceite*. En la receta número I de este mismo texto se aconseja la forma de templar el verde; concretamente se dice que *no se debe templar con vinagre, sino con el mejor vino. Para ello se cuece en un recipiente de bronce o cobre; una vez cocido se debe quitar la nata que aparezca y, a continuación, se guarda y se pone al calor o a un sol moderado hasta que espese, y con esto, se temple el verde* [THOMPSON, 1926].

En cuanto a la mezcla de verdigrís con aceite, el tratado de Cennino (s. XIV) es uno de los primeros textos que lo menciona [THOMPSON, 1960: 113-114], y esta técnica continuará empleándose en épocas posteriores.

Las fuentes documentales medievales también hacen ciertas recomendaciones relacionadas con las mezclas de los diferentes pigmentos. Con respecto al verdigrís, varios textos indican que no debe mezclarse con blanco de plomo. A este respecto, Cennino (s. XIV), aconseja que no se coloque cerca del blanco de plomo, porque son *enemigos mortales* [THOMPSON, 1960: 33]. Sin embargo, esta recomendación no fue seguida por los artistas de la época, puesto que, por ejemplo, esta mezcla ha sido identificada en miniaturas del siglo XV [TURNER, 1998], así como en la pintura sobre tabla del norte de Europa. Concretamente, Roger van der Weyden, a finales del siglo XIV, principios del siglo XV, empleó la mezcla de verdigrís con blanco de plomo y amarillo de plomo y estaño [ROY *et al.*, 1997].

Aunque en la literatura medieval y de principios del Renacimiento (s.XV) consultada no se mencionan recetas de elaboración del resinato de cobre, verdigrís aglutinado con resina, se tiene constancia de su empleo en pintura de caballete y en escultura policromada. El primero de estos usos se ha constatado en algunas obras del s.XV que se encuentran en la National Gallery de Londres [KÜHN, 1993: 154]. Respecto al segundo, ha sido identificado en esculturas policromadas de las catedrales inglesas de Wells (s.XIII) y Exeter (s.XIII – XV) [HOWARD, 2003: 94-95].

### II.2.3. SIGLOS XVI – XVIII

Los tratados de arte del Renacimiento y Barroco versan, especialmente, sobre cuestiones de tipo conceptual. Con el fin de ennoblecer la pintura dan especial protagonismo al “artista”, en consecuencia, de forma casi intencionada, olvidan su aspecto material. Por otra parte, hay que señalar que en esta época los pintores no solían producir sus pigmentos, puesto que en las principales ciudades existían tiendas de materiales artísticos donde los podían adquirir. No obstante, muchos de estos textos, siguen haciendo referencia al uso y elaboración de diversos materiales pictóricos. En lo que respecta al verdigrís, en unos casos se refieren a sus usos prácticos y, en menos ocasiones, al proceso de obtención del pigmento o de la tinta. Respecto a esta última son frecuentes las recetas en las que se parte de verdigrís para su elaboración con distintas finalidades, tales como: escribir, ilustrar miniaturas y obtener un color verde o verde azulado para pintar con acuarela.

Asimismo, a partir del s. XVI resultó muy frecuente la traducción, a las distintas lenguas vernáculas, de tratados y textos escritos en siglos anteriores y que, originariamente, habían sido redactados en griego o latín. Por otra parte, los textos relacionados con la práctica y oficios artísticos se escriben en el idioma de la zona geográfica originaria del autor, por lo que contienen los vocablos característicos de las distintas regiones. Lógicamente, esta situación afectó a la terminología asociada al verdigrís.

A lo largo de los siglos XVI al XVIII la variedad de denominaciones asignadas a este pigmento se reduce y ciertos términos derivan directamente de los empleados anteriormente (Tablas II.1 y II.2). Tal es el caso de los que aparecen en el *Ms. Marciana* (s. XVI) [MERRIFIELD, 1999: 611], el *Ms. de Padua* (s. XVI-XVII) [MERRIFIELD, 1999: 659] y en el tratado de Turquet De Mayerne (1620 – 1646). En los dos primeros se designa como *verderame*, término italiano que procede del latín “viride rami”, mientras que De Mayerne lo designa con el vocablo francés *ver de gris* que, a su vez, deriva de la denominación latina *viride grecum* (“verde de Grecia”), aunque también lo nombra como *verdet* [FAIDUTTI, VERSINI, 1965-1967: 102, 108, 127, 137]. Otro autor francés del s. XVI es Pierre Lebrun (1635) que, al igual que el anterior, emplea los términos *verdegris* y *verdet* [MERRIFIELD, 1999: 807, 809, 813 y 815]. Asimismo, Gian Batista Volpato (s. XVII) emplea la denominación de *verde eterno* para referirse a este pigmento [MERRIFIELD, 1999: 745].

En cuanto a la literatura española, los términos tradicionalmente utilizados han sido *cardenillo* y *verdet* o *verdete*. Francisco Pacheco (1649) y Antonio Palomino (1714-1724) emplean la denominación de cardenillo [PACHECO, 2001: 484; PALOMINO, 1988: Tomo II, 528-529], que igualmente se recoge en otras publicaciones relacionadas con los diferentes oficios artísticos, así como en las traducciones que en aquellos siglos se realizaron de los textos escritos en otras lenguas. Dentro de estas últimas, hay que destacar la realizada por Andrés de Laguna que, en 1516, traduce y comenta la obra de Pedacio Dioscórides *De materia medica*. Laguna se refiere al pigmento como *cardenillo raydo* y *cardenillo vermicular*, respecto a este último indica que también se llama *scolecio* (Fig. II.12) [LAGUNA, 1999: 530-531]. Obviamente, las recetas referidas a la preparación del verdigrís son las que ya se comentaron en el apartado II.2.1, al describir las aportaciones de Dioscórides.

Etimológicamente, el vocablo *cardenillo* deriva de *cárdeno* ("amorado") que, a su vez, procede de *cardus* ("cardo") por el color azul de las flores de esta planta [COROMINAS, 2000: 132]. Su reconocimiento como parte de la lengua española, queda recogido en los diccionarios de la época. Así, aparece definido en el *Tesoro de la Lengua Española y Castellana* (1611) de Sebastián de Covarrubias, que en su primera acepción, se refiere al cardenillo como "la flor o herrumbre del cobre" [COVARRUBIAS, 1995: 272]. Igualmente figura en el *Diccionario de Autoridades*, primer diccionario editado por la Real Academia Española (RAE). El primer tomo, de un total de tres, fue publicado en 1726, poco después de la fundación de la RAE (1713). Este incluye tres significados y todos se relacionan con el verdigrís, puesto que en ellos se indica que se obtiene por tratamiento del cobre con: vinagre, casca medio ácida u orina [REAL ACADEMIA ESPAÑOLA, 1990: Vol.1, 168-169]. También se recoge en el *Diccionario Castellano y Portugués* de Rafael Bluteau, publicado en 1721. En este texto se comenta que se hace del cobre y, además, se especifica que en portugués significa *azevre* o *verdete* [BLUTEAU, 1721: 3 y 53].

En relación al vocablo *vermicular* que a veces acompaña a cardenillo, hay que aclarar que etimológicamente deriva del latín *vermiculus* que, a su vez, deriva de *vernix* que significa gusano, lombriz [COROMINAS, 2000: 603]. A este respecto hay que recordar la imagen recogida en la figura II.14.

En cuanto al otro término que aparece en los tratados españoles y que, como ya se ha indicado, también es utilizado por el autor francés Pierre Lebrun (1635), se

trata de *verdet* y *verdete*. Andrés de Laguna (1516) en su traducción y comentarios de la obra de Dioscórides (s. I d.C) explica que el término *verdet* significa cardenillo en catalán [LAGUNA, 1999: 530]. Sebastián de Covarrubias (1611) señala que este pigmento es conocido como *verdet* en algunas regiones como Valencia [COVARRUBIAS, 1995: 272]. Otro tanto se afirma en el *Diccionario de Autoridades* (1726 – 1737), en el que se especifica que *verdete* es lo mismo que cardenillo [REAL ACADEMIA ESPAÑOLA, 1990: Vol.3, 461]. Igualmente Antonio Palomino (1715 – 1724) aclara que en algunas zonas el cardenillo es conocido como *verdete* [PALOMINO, 1988: Tomo II, 528]. Asimismo, el tratadista portugués Felipe Núñez, autor del texto *Arte poética e da pintura e symetría, com principios da perspectiva. Arte da pintura, simetría e perspectiva*, utiliza el término de *verdete* al referirse a un pigmento verde utilizado para hacer este color y, nuevamente hace uso de él, en la descripción de una receta para su preparación, de cuya lectura se interpreta que se está refiriendo al pigmento verdigrís [NÚÑEZ, 1615: 57r y 66r].

En la literatura actual, los términos *verdeth*, *uerdet* o *verdete* se consideran sinónimos de cardenillo [GUAL CAMARENA, 1976: 448]. Así, según la Real Academia de la Lengua el término *verdete* es el diminutivo de *verde*, *cardenillo del cobre* y en una segunda acepción dice que es *un color verde claro hecho con el acetato o el carbonato de cobre* y, además, especifica que se emplea en pintura y en tintorería.

Como ya se ha indicado, las referencias relacionadas con el verdigrís que aparecen en las fuentes documentales de los siglos XVI al XVIII aluden a sus usos prácticos o a su elaboración, bien sea como pigmento o como tinta. Respecto al segundo uso, durante el Renacimiento se sigue trabajando el arte de las iluminaciones y la miniatura, por lo que existen textos en los que se dan instrucciones al respecto; algunas se refieren al empleo de tintas o colores verde-azulados obtenidos a partir de verdigrís, para su aplicación en la iluminación y la escritura. En los siguientes párrafos se comentan los textos de estos siglos en los que se hace referencia al uso o a la obtención del verdigrís y lo que dicen al respecto; asimismo en las Tablas II.3 a II.5 se resume la información recogida en estos textos.

En el s. XVI adquieren gran importancia los libros de secretos, cuya lectura resulta de gran interés, puesto que contienen numerosas recetas de pigmentos y barnices. En comparación con los tratados de arte de esta época, es en este tipo de textos donde se encuentra más información relacionada con la obtención y preparación

de los materiales pictóricos. Uno de los más relevantes es *De secretis* (El libro de secretos) del Reverendo Don Alexo Piamontese (siglo XVI), considerado por algunos como el seudónimo del humanista veneciano Gerolamo Ruscelli, autor, a su vez de numerosos libros (Fig. II.21). Esta atribución queda constatada en la catalogación que se hace de este texto en ciertas Bibliotecas, tal es el caso de la Biblioteca Digital Dioscórides de la Universidad Complutense de Madrid (UCM) [<http://www.ucm.es/BUCM/foa/25889.php>]. Sin embargo, según otros, aunque Ruscelli estuvo implicado en su producción, probablemente esta relación fue como editor y no como autor del original que, verdaderamente, fue Alexo Piamontese. Este texto tuvo un gran éxito y fue objeto de múltiples reediciones (hasta 104). La primera es de 1555 siendo la última de 1699 [BORDINI, 1995: 57; EAMON, 1996: 139-140]. Dentro de estas ediciones se incluyen las que corresponden a su traducción a diferentes idiomas: italiano, latín, español, inglés, francés, alemán, holandés y polaco. En la versión española de 1640, lógicamente, se emplea el vocablo *cardenillo* [RUSCELLI, 1640: 270], sin embargo, en la traducción del italiano al latín realizada por el médico Ioannem Iacobum VVeckerum en el año 1561, es designado como *floris aeris* [RUSCELLI, 1561: 265], cuyo significado en castellano sería “flores de cobre”.

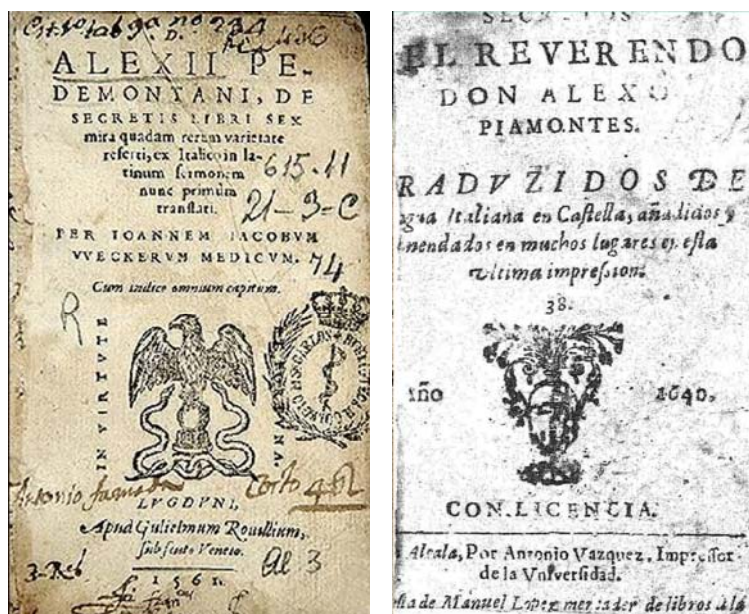


Fig. II.21. *De secretis* de Alexo Piamontese. a) Edición del italiano al latín de Ioannem Iacobum VVeckerum de 1561. b) Edición del italiano al castellano de A. Vázquez y M. López (1640)

**Tabla II.3.** Autores y Textos del s. XVI que aportan información<sup>37</sup> sobre el verdigrís. Denominaciones asignadas y Recetas

Autor	Texto	Año/Siglo	Denominación	Receta Pigmento Tinta Componentes
Andrés de Laguna	<i>Acerca de la materia medicinal y los venenos mortíferos</i> [Trad. y com. de "De materia médica" Dioscórides (s. I)] (Lib.V)	1516	Cardenillo raydo	Cap. LXXXII a+b a+s
			Cardenillo vermicular	Cap. LXXXIII a+b+f+j
Alexo Piamontese	<i>De Secretis</i>	1555	Cardenillo [Traducción al español de 1640] Floris aeris [traducción al latín de 1561]	(+) V+e+d+G  (+) V+b+c+G
Anónimo	<i>Secreti Diversi (Ms Marciana)</i>	XVI	<i>Verderame</i>	(-) 309
			<i>Azurro</i> <sup>38</sup> <i>fino</i>	315 <sup>39</sup> a+b+h+i+k

(+) La receta referida al pigmento o tinta no está numerada en el texto consultado

(-) El tratado menciona el uso del verdigrís, pero no contiene ninguna receta de preparación. Se refiere a sus usos y mezclas con barnices, aglutinantes y otros pigmentos o características del pigmento.

Componentes: a (cobre), b (vinagre), c (miel), d (azafrán), e (ruda), f (alumbre), g (sal común), h (cal viva), i (cáscaras de huevo), j (casca de vino), t (sal álcali).

V: verdigrís

G: goma

El texto de Alexo Piamontese contiene dos recetas que hacen referencia a su empleo como tinta. Una de ellas da instrucciones para la elaboración de letras verdes a partir de verdigrís, al que en la edición española consultada se nombra como *cardenillo* y, según se indica, el pigmento se mezcla con ruda, azafrán y agua gomada<sup>40</sup> [RUSCELLI, 1640: 245]. La otra receta describe la preparación de un color

<sup>37</sup> La información recogida en esta tabla no incluye las mezclas de verdigrís con otras sustancias (pigmentos, colorantes u otros aditivos) que tienen por finalidad modificar el color inicial del pigmento. Estas recetas son comentadas en el texto.

<sup>38</sup> El término *azurro* es traducido por Merrifield como *azure* y genéricamente es utilizado para designar cualquier tipo de azul [MERRIFIELD, 1999: xiv].

<sup>39</sup> Aunque esta receta se incluye dentro de las referidas a la preparación del verdigrís, no es seguro que el resultado de su aplicación de lugar a este pigmento. Muy posiblemente, los productos resultantes sean mayoritariamente carbonatos de cobre.

<sup>40</sup> El término de "agua gomada" o "agua de goma" se refiere a una disolución acuosa de goma arábica

verde que sirve para iluminar y también para escribir o pintar; en ella se especifica que el *cardenillo* se disuelve en vinagre, se cuele con un paño delgado y se muele bien en piedra de pórfido, o en cualquier otra piedra, usando agua clara y poniendo un poco de miel. Se deja en reposo y se muele nuevamente con agua gomada y, según indica el propio autor, *será perfecto* [RUSCELLI, 1640: 246].

El *Ms. Marciana* es un texto anónimo del s. XVI titulado *Secreti Diversi*, se encuentra en la Biblioteca Marciana de Venecia, donde está catalogado como Ms. Ital. IV 48. Comprende un conjunto de recetas médicas, químicas y pictóricas [BORDINI, 1995: 49]. Estas últimas fueron recopiladas por Merrifield y constituyen un total de 34 recetas, en las que se describe la obtención de diversos colores a partir de la mezcla de pigmentos y lacas, y la preparación de mordientes, colas y barnices [MERRIFIELD, 1999: 603-640]. Algunas de las recetas se refieren a la obtención de pigmentos o a cuestiones relacionadas con sus usos. En lo que respecta al verdigrís, en la receta 309 y dentro del contexto de los pigmentos que “no tienen cuerpo”, se hace referencia expresa a este pigmento (*verderame*), diciendo que es muy apropiado para ser mezclado con otros pigmentos que “tienen cuerpo”.

La receta 315 de este manuscrito no dice expresamente que se refiere a la preparación del verdigrís, sino que simplemente indica que es para elaborar azul (*a fare azurro fino*). Sin embargo, algunos de sus componentes tienen relación con este pigmento. Según se indica, se parte de una mezcla de 6 oz de virutas de cobre, 8 oz de cáscara de huevo, 4 oz de sal álcali<sup>41</sup> y 2 oz de cal viva. Una vez molida, la mezcla se coloca en el interior de un recipiente de cobre y se cubre con vinagre blanco fuerte, se cierra y se deja bajo estriercol de caballo de veinte a veinticinco días. Hay que indicar, que la abundancia de componentes carbonatados (cáscara de huevo y sal álcali), junto con la presencia de cal viva puede ser responsable de que el resultado de esta receta tengan una marcada presencia de carbonatos de cobre.

El texto anónimo *Ricette per far ogni sorte di colori* (s. XVII), que se encuentra en la Biblioteca de la Universidad de Padua (Ms. 992), por lo que también se conoce como *Ms. de Padua*, contiene numerosas referencias al verdigrís. Este texto está estructurado en un total de 148 apartados o recetas; en algunos se describe el proceso de obtención de distintos colores a partir de mezclas de pigmentos, lacas y

---

<sup>41</sup> La sal álcali es carbonato potásico (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

colorantes, y en otros la manera de preparar y refinar pigmentos y colorantes. Además aporta numerosas recetas referidas a la elaboración de barnices y colas [BORDINI, 1995: 63; MERRIFIELD, 1999: 643-717].

Muchas de las recetas relacionadas con el verdigrís (*verderame*) describen su utilización práctica, mientras que otras explican la elaboración del pigmento y de las correspondientes tintas. En cuanto a las recetas que específicamente se refieren a la tinta de verdigrís, algunas son muy similares a las que aparecen en el texto de Piamontese. Este es el caso de las recetas 69, 82 y 84. La primera (rec. 69) explica el proceso "para escribir letras verdes" (*Per scrivere lettere verdi*) consistente en mezclar vinagre fuerte, goma arábiga en polvo, verdigrís y alumbre de roca. A esta mezcla se le añade jugo de ruda y el producto obtenido será tan fluido que podrá ser aplicado como una tinta. La receta 84 tiene un título similar, "para hacer letras verdes" (*A far lettere verdi*) y en ella se indica que se muele una mezcla de verdigrís, jugo de ruda y azafrán, y se escribe con agua de goma. La receta 82 también es semejante a una de las recogidas en el texto de Piamontese, sin embargo, su título hace referencia a la preparación de un verde para hacer miniaturas y pintar (*A far verde per miniare e dipingere*). Según se indica, el verdigrís primeramente se disuelve con vinagre, se cuela con un paño fino y se muele en la piedra de pórfido con agua clara, añadiendo miel durante la molienda. El producto resultante se dejará secar y después se muele con agua de goma. Sin embargo, la receta 81 "para hacer un verde para escribir y pintar miniatura" (*A far verde per scrivere e miniare*) presenta diferencias significativas. En este caso, se parte de verdigrís, litargirio y mercurio<sup>42</sup> que se muelen con orina. Con esta mezcla se escribe o se pinta y proporciona un hermoso color verde, como el de la esmeralda.

La receta 41 describe la elaboración de unas acuarelas de verdigrís (*acquarella di verderame*). Los ingredientes son verdigrís, tártaro de vino y vinagre. El pigmento se mezcla con vinagre muy fuerte y se introduce en una olla de barro que se cubre, excepto por un pequeño agujero, para evitar la evaporación del vinagre. El recipiente se pone al fuego y durante la cocción se añade el tártaro. Cuando la mezcla es capaz de teñir el papel, se considera que ha finalizado el proceso. Después se deja enfriar y se trasvasa a un recipiente de vidrio. Si en el momento de su uso, se considera que el color es muy intenso, se puede añadir más vinagre.

---

<sup>42</sup> Llama la atención la referencia al uso de este elemento para preparar la tinta del verdigrís.

Este texto contiene dos recetas para elaborar tinte de verdigrís. Se trata de las recetas 73 y 75; ambas tienen la finalidad de teñir huesos de color verde. En la primera (rec. 73), el verdigrís en polvo (3 oz) se mezcla con limaduras de latón (3 oz) y se añade un puñado de ruda. Cada ingrediente se muele previamente y una vez mezclados se añade una taza de vinagre. Después se intriducen en un recipiente de vidrio en el que también se encuentra el hueso, se tapa y se deja durante una noche. En la receta 75 el verdigrís se mezcla con leche de cabra y se introduce en un recipiente de cobre hasta que se vuelve verde. Despues se transfiere a un recipiente de cobre junto con el hueso, se cierra y se mantiene recubierto de estiércol durante una semana y finalmente el hueso será de color verde.

El *Ms. de Padua* únicamente contiene una receta en la que se explica el proceso de elaboración del verdigrís. Se trata de la receta 130 (*A far verde rame*) según la cual se usan trozos de cobre con miel purificada – se entiende que las planchas se untan con la miel – que se fijan a la tapa de una olla de barro vidriada, que se llena de vinagre fuerte caliente. También se especifica que el vinagre se obtiene a partir de vino fuerte. Finalmente, se cierra el recipiente, y se mantiene en un lugar cálido, durante cuatro o cinco semanas.

Asimismo, la receta 32 describe el sistema de obtención del verdigris refinado (*Verde rame come si raffini*) indicando que, después de su molienda, el verdigrís se mantiene en vinagre durante tres o cuatro días, se filtra y el líquido recogido se añade a otra porción de verdigrís molturado y se deja dos días más. Nuevamente se filtra y el líquido se trasvasa a un recipiente de cristal y se añade un poco de azafrán. Se guarda bien cerrado.

Otras recetas del *Ms de Padua* relacionadas con el verdigrís tienen como objetivo variar su tonalidad mediante su mezcla con otras sustancias. Así, la receta 16 se refiere a la obtención de un “buen verde de verdigris” (*Per fare un bel verde di verderame*); para ello, el verdigrís se trata con una mezcla de corrosivo sublimado<sup>43</sup>, azafrán, agallas de Istria<sup>44</sup> (*Colotea Istria*) y sal amónica. La receta 17 se refiere a la forma de obtener “otro verde brillante” (*Per fare un altro verde lustro*); en este caso, el verdigrís se mezcla con tártaro de Bolonia, alumbre de roca, vinagre destilado y azafrán. La receta 33 describe la obtención de un “color verde más hermoso” (*Color*

---

<sup>43</sup> El termino de corrosivo sublimado se refiere a sulfuro de mercurio [MERRIFIELD, 1999: xvii].

<sup>44</sup> Istria es una península de Croacia.

*verde bellissimo*). Según se indica, el verdigrís en polvo se disuelve en zumo de limón y así se deja durante 24 horas. El filtrado se pasa a un recipiente de vidrio y se añade un poco de pasta verde<sup>45</sup>, se deja secar, y en el momento de su uso se añade nuevamente un poco de zumo de limón. Según se indica en la receta, cuanto más zumo de limón se añada más hermoso será el color, *como el de una esmeralda*. Por último, la receta 74 da instrucciones para obtener un "bellísimo color verde para pintar miniatura" (*verde bellissimo per miniare*). El procedimiento consiste en mezclar, a partes iguales, verdigrís, litargirio y mercurio, se muele con orina hasta obtener un polvo muy fino y se deja en una botella que se mantiene hundida en estiércol de caballo curante veinte días; después se extrae, se muele nuevamente y según se indica se obtendrá *un noble color verde para miniaturas, escritura y pintura*.

El religioso portugués Felipe Núñez escribe en el año 1615 el tratado *Arte poética e da pintura e symetría, com principios da perspectiva*, en el que se comentan de manera breve las técnicas de la pintura al óleo, temple, fresco y miniatura, entre otras cuestiones. Este texto se incluye dentro de la literatura española, puesto que en la época en la que fue realizado, Portugal pertenecía a la corona de Castilla. Felipe Núñez describe la preparación del pigmento (*verdete*) a partir de planchas y limaduras de cobre. En el primer caso, las planchas se colocan sobre la boca de un recipiente de barro en el que hay vinagre y se tapa; así se deja durante diez días. Cuando se utilizan limaduras de cobre, éstas se introducen en el recipiente junto con el vinagre, se tapa y se deja al sol si es verano, o en un horno si es invierno. Así se mantiene hasta que *una cosa es compuesta con la otra*; se sobreentiende que hasta que se ha formado el verdigrís [NÚÑEZ, 1615: 57r y 66r].

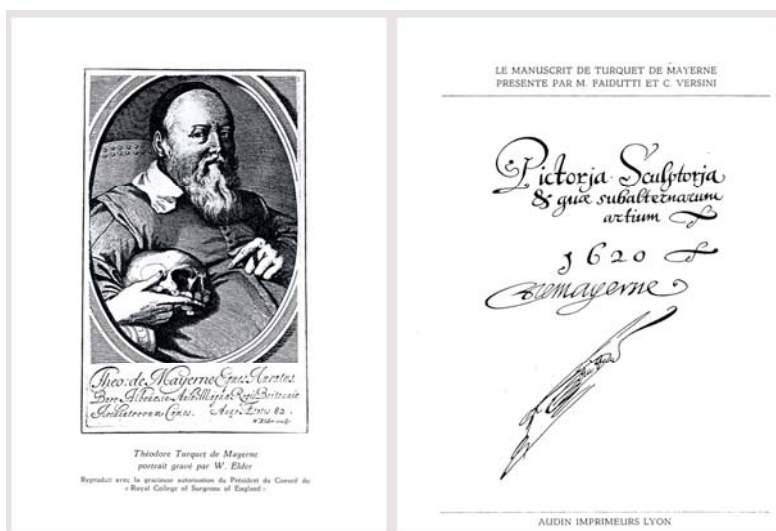
En 1620 Theodore Turquet De Mayerne, médico de la corte de Carlos I de Inglaterra, escribe *Pictoria, sculptoria, tinctoria et quae subalternarum artium spectantia* (Fig. II.22). De Mayerne escribe este texto a lo largo de veinte años (1620-1640). El original se encuentra en la British Library, catalogado como *Ms. Sloane 2052*. Se trata de una recopilación de recetas y procedimientos relacionados fundamentalmente con la técnica de la pintura al óleo, aunque también comenta técnicas y procedimientos para la elaboración de miniatura, temple y acuarelas. La edición consultada es la publicada por Faidutti y Versini (1965-1967). De Mayerne

---

<sup>45</sup> Bajo la denominación de pasta verde, el autor se está refiriendo al verde sapo, colorante que se extrae de las bayas maduras del espino cerval. Su proceso de preparación se describe en la receta 31 de este mismo tratado [MERRIFIELD, 1999: 662-663]

## II. El pigmento histórico Verdigrís: revisión de su terminología y recetas de obtención

hace varias alusiones al verdigrís bajo diferentes denominaciones (*verdet distillé*, *vert de gris*, *ver de gris*). En todos los casos se refiere a cuestiones referidas a sus usos prácticos [FAIDUTTI, VERSINI, 1965-1967: 102, 108, 127, 137]. Por ejemplo, indica que el *verdet distillé pour glacer* ("verdigrís destilado para veladuras") es más bello cuando se cubre con una ligera capa de barniz.



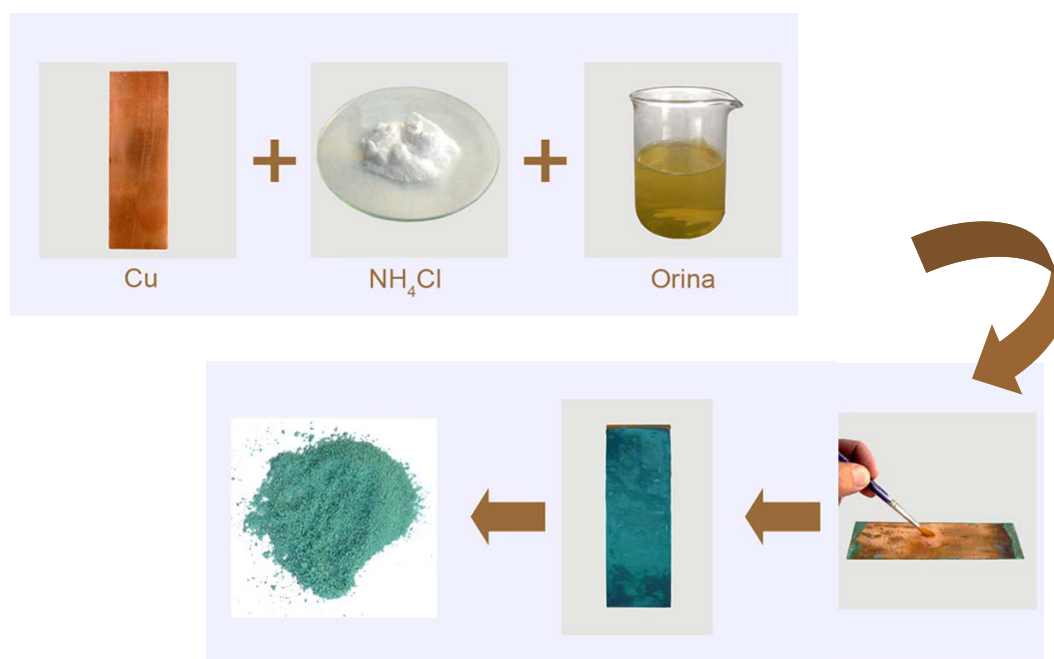
**Fig. II.22.** Théodore Turquet de Mayerne autor del tratado *Pictoria, sculptoria, tinctoria et quae subalternarum artium spectantia*

Otro texto que hace referencia a la obtención del pigmento es el de Pierre Lebrun (1635), *Recueil des essais des merveilles de la peinture*, también conocido como *Ms. de Bruselas* (Fig. II.23). Trata acerca de la arquitectura, perspectiva, escultura y pintura. Merrifield recoge la parte dedicada a pintura que consta de once capítulos.



**Fig. II.23.** Pierre Lebrun. Pintor y comerciante de arte. Autor del tratado *Recueil des essais des merveilles de la peinture* (1635) (*Ms. de Bruselas*)

En el capítulo VII se describe la composición y naturaleza de los colores, la manera de molturarlos y la mejor forma de aglutinarlos [Merrifield, 1999: 804-810]. En la receta 10 explica la forma de hacer *verdet* a partir de láminas de latón o cobre sobre los que se espolvorea orina y sal amónica, se deja secar al sol y se repite nuevamente la operación hasta que la plancha se vuelve verde (Fig. II.24). En este mismo capítulo se muestra otra receta (rec. 19) para la síntesis del verdigrís que, según se dice, es el método moderno (*le verdegris à la moderne*). En este caso se emplean limaduras de cobre, sal común, sal amónica, tártaro de vino, vinagre y levadura de trigo. Este último componente no es común encontrarlo en las recetas de síntesis de verdigrís. Las restantes recetas se encuentran en el capítulo VIII (rec. 9, 12 y 44) y hacen referencia a sus usos y mezclas con barnices, aglutinantes y otros pigmentos [MERRIFIELD, 1999: 806-807, 812-813, 814-815, 822-823].



**Fig. II.24.** Reproducción de la rec. 10 del Capítulo VII del tratado de Pierre Lebrun (*Ms de Bruselas*) para la obtención de *verdet*

La literatura relacionada con el uso de los metales también aporta información sobre el verdigrís. No obstante, a veces la terminología asociada a su denominación resulta confusa, este es el caso de *El Arte de los Metales* escrito por el mineralogista Alvaro Alonso Barba en 1640. En el capítulo VII, el autor describe que la *crisocola*, a la

que también llama *atincar* y *borrax*, se forma con orines meneados al calor del sol, en almirez de cobre con mano de lo mismo, hasta que se espese y cuaje. Por tanto, de la lectura del proceso se deduce que se está refiriendo al verdigrís [BARBA, 1998: 17]. Como ya se ha indicado, la confusión existente en torno al significado del término crisocola tiene su origen en la Edad Media.

Francisco Pacheco en su Tratado *Arte de la Pintura* (1649) menciona el *cardenillo* dentro del apartado que titula *De los verdes y su variedad*. No describe su forma de obtención, pero sí hace referencia a su proceso de *purificación*. El autor indica que con esta finalidad el pigmento se debe moler en agua con vinagre y con unas hojas de ruda, a continuación se cuela con un cedazo y finalmente se muele con aceite de linaza [PACHECO, 2001: 484].

El tratado realizado por el pintor Giovanni Batista Volpato, *Modo da tener nel dipinger* (finales del s. XVII), está escrito a modo de diálogo entre dos aprendices de pintor, en el cual el mayor de ellos explica al joven ciertos detalles técnicos relacionados con la pintura, tales como los referentes a la preparación de los lienzos y la molienda de los pigmentos, entre otras cuestiones. En el texto no se menciona, sin embargo, la forma de elaborar los colores. En relación a la denominación del verde de cobre lo nombra como verde eterno [MERRIFIELD, 1999: 739] y la primera mención que se hace en el texto de este verde aparece dentro del contexto de la molienda de los colores, especificando que se debe de moler con aceite de linaza [MERRIFIELD, 1999: 739]. Además, en cuanto a las características de los pigmentos se dice que el verde eterno debería de ser cristalino, claro y de un color vivo [MERRIFIELD, 1999: 744-745].

II. El pigmento histórico Verdigrís: revisión de su terminología y recetas de obtención

**Tabla II.4.** Autores y Textos del s. XVII que aportan información<sup>46</sup> sobre el verdigrís. Denominaciones asignadas y Recetas

Autor	Texto	Año/siglo	Denominación	Pigmento	Receta Tinta Componentes	Tinte
Anónimo	<i>Ricette per far ogi sorte di colore (Ms. De Padua)</i>	XVII	<i>Verde rame (come si raffini)</i>	<b>32</b> V+b+d		
			<i>Verderame</i>		<b>41</b> V+b+q	
			<i>Lettere verdi</i>		<b>69</b> V+b+e+f+G	
			<i>Verde</i>			<b>73</b> V+b+j+e
			<i>Verde</i>			<b>75</b> V+a+m
			<i>Verde per scrivere</i>		<b>81</b> V+g+h+i	
			<i>Verde per miniare</i>		<b>82</b> V+b+c+G+A	
			<i>Lettere verdi</i>		<b>84</b> V+d+e+G	
			<i>Verde rame</i>	<b>130</b> a+b+c		
Felipe Nunez	<i>Arte poética e da pintura e symetria, com principios</i>	1615	<i>Verdete</i>	(+) a+b		
				(+) a+b		
Turquet De Mayerne	<i>Pictoria, sculptoria, tinctoria et quae...</i>	1620 - 1646	<i>Ver de gris, vert de gris, verdet distillé</i>	(-)		
Pierre Lebrun	<i>Recueil des essaies des merveilles... (Ms de Bruselas)</i>	1635	<i>Verdet, verdigris</i>	<b>Cap. VII</b> (rec.10) a/j+g+l		
			<i>Verdigris à la moderne</i>	<b>Cap. VII</b> (rec.19) a+b+k+l +p+n		
Alvaro Alonso Barba	<i>El Arte de los Metales</i>	1640	<i>Crisocola (Atincar o Borrax)</i>	<b>Cap. VII</b> A+g		
Francisco Pacheco	<i>Arte de la Pintura</i>	1649	<i>Cardenillo, verdet (purificado)</i>	(+) V+b+e		
Gian Batista Volpato	<i>Modo da tener nel dipinger (Ms. de Volpato)</i>	XVII	<i>Verde eterno</i>	(-)		

(+) La receta referida al pigmento o tinta no están numeradas en el texto consultado

(-) El tratado menciona el uso del verdigrís, pero no contiene ninguna receta de preparación. Se refiere a sus usos y mezclas con barnices, aglutinantes y otros pigmentos o características del pigmento.

Componentes: a (cobre), b (vinagre), c (miel), d (azafrán), e (ruda), f (alumbre), g (orina), h (litargirio), i (mercurio), j (latón), k (sal amónica), l (sal común), m (leche de cabra), n (levadura de trigo), o (sal común), p (tártaro de vino), V: pigmento verdigrís / G: goma / A: agua

<sup>46</sup> La información recogida en esta tabla no incluye las mezclas de verdigrís con otras sustancias (pigmentos, colorantes u otros aditivos) que tienen por finalidad modificar el color inicial del pigmento. Estas recetas son comentadas en el texto.



También son de interés las aportaciones de Genaro Cantelli, autor del *Tratado de barnizes y charoles en que se da el modo de componer uno perfectamente parecido al de la China,.....* y Francisco Vicente Orellana, autor del *Tratado de barnices, y charoles, enmendado, y añadido en esta segunda impresión...*(1755) (Fig. II.26). Ambos textos están constituidos por varios tratados y es en el Tratado III, titulado "Secretos varios", donde se recogen las referencias al *cardenillo*. Además de ésta, hay otras coincidencias entre ellos, por esta razón es posible que los dos se hayan basado, al menos en parte, en los mismos textos y que quizás el segundo se haya inspirado o copiado información del primero [MUÑOZ VIÑAS: 1990].

La receta IV del texto de Cantelli describe la preparación de *cardenillo vermicular*, a partir de un almirez de cobre en el que se introduce una parte de vinagre blanco y dos de orina podrida. Esta mezcla se agita con la mano del almirez hasta que espese; después se añade sal y alumbre y se deja al sol para que seque. La receta XXVIII corresponde a la preparación del *verdadero cardenillo* a partir de orujo<sup>47</sup>, cobre, vinagre, nitro y alumbre. Estas sustancias se introducen en un barril, que se tapa y se conserva en un lugar húmedo durante al menos quince días. Pasado este tiempo *raerás el verde que se encuentre en las planchas*. Por último, la receta LXXV describe el proceso a seguir para la producción de un *agua de color verde*. Para ello, se emplea vinagre fuerte blanco, que se mezcla con ciertos componentes que le darán la tonalidad verdosa y la consistencia necesaria. El tono preciso, se consigue con jugo de ruda, cardenillo y azafrán y la viscosidad y el poder fijativo, se obtienen gracias a la goma arábiga y al alumbre, respectivamente [CANTELLI, 1735: 189, 211-212, 252-253].

---

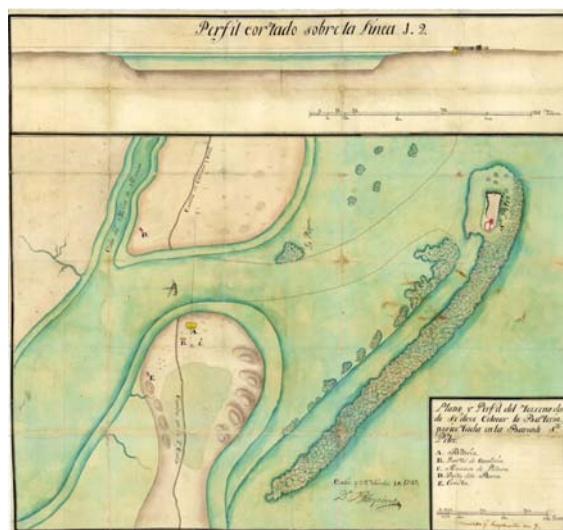
<sup>47</sup> Dentro de este contexto el término de orujo se refiere al hollejo o casca de la uva



Fig. II.26. Tratados de Genaro Cantelli y Francisco Vicente Orellana

El texto de Orellana contiene igualmente varias recetas para preparar cardenillo; dos de ellas están referidas al *cardenillo vermicular* y una tercera al *verdadero cardenillo*. Las dos primeras son similares entre sí y también con respecto a la recogida en el texto de Cantelli, relacionada igualmente con la preparación del cardenillo vermicular [ORELLANA, 1755: 87 y 117]. Asimismo, la receta en la que se describe la preparación del verdadero cardenillo, es idéntica a la que propone Cantelli para esta misma variedad de cardenillo [ORELLANA, 1755: 90]. Por último, Orellana contiene otra receta para hacer *cardenillo* en la que, de manera resumida, se indica que se parte de vinagre fuerte, escamas de arambre ("bronce"), sal común, rasuras de vino<sup>48</sup>, sal amónica, agua fuerte (ácido nítrico) y vinagre. Esta mezcla se introduce en un recipiente vidriado, se cubre y se mantiene en estiércol quince o veinte días. Después se saca y se elimina el exceso de vinagre. Se introduce en una bolsa, se cierra y se mete en una caja. Todo ello se mantiene nuevamente en estiércol ocho o diez días. Finalmente, se saca y, según indica el autor *se tendrá un cardenillo muy lindo* [ORELLANA, 1755: 116].

<sup>48</sup> Contienen sal de tártaro (tartratos).



**Fig. II.27.** Documento Cartográfico: Plano y perfil del terreno de la batería de S. Pedro. Archivo Cartográfico (CEGET).

Como ya se ha ido comentando, uno de los usos del verdigrís fue la elaboración de tintas para su aplicación en documento gráfico. Dentro de este contexto, fue muy utilizado para colorear mapas y planos (Fig. II.27). Puesto que algunas de sus variedades presentan un color azul o azul verdoso, su empleo resultaba muy apropiado para representar zonas de agua: ríos, lagos, mares, zonas de costa. Por esta razón, una denominación muy frecuente fue la de *couleur d'eau* ("color de agua"). De esta forma, aparece designado en los textos que recogen la normativa relacionada con los materiales y procedimientos aplicados por el Cuerpo de Ingenieros Militares para la elaboración de los documentos cartográficos del XVIII [GIMÉNEZ *et al.*, 2009].

Dentro de estos textos se destaca el libro de M. Buchotte *Les regles du Dessein et du Lavis* impreso en París en 1743, en el que se dice que el *verd-de-gris liquide o couleur d'eau* (verdigris líquido o color de agua), *para ser bello, debe de ser un azul celeste y no tirando al verde como aquel que venden en las droguerías de París que es más verde que el azul*. Además, especifica que este color es necesario para representar las aguas [BUCHOTTE, 1743: 4]. En la sección IV de su libro, Buchotte explica como debe prepararse este "color de agua", partiendo de 2 oz de verdigris, ½ oz de tártaro blanco de Montpellier y una nuez de goma arábiga. Estas sustancias se pulverizan y se ponen en un recipiente al que se añaden 3 vasos de agua. Se hierve durante dos o tres horas y después se deja al sol durante quince días. Finalmente se filtra y almacena para su uso [BUCHOTTE, 1743: 11] (Fig. II.28).

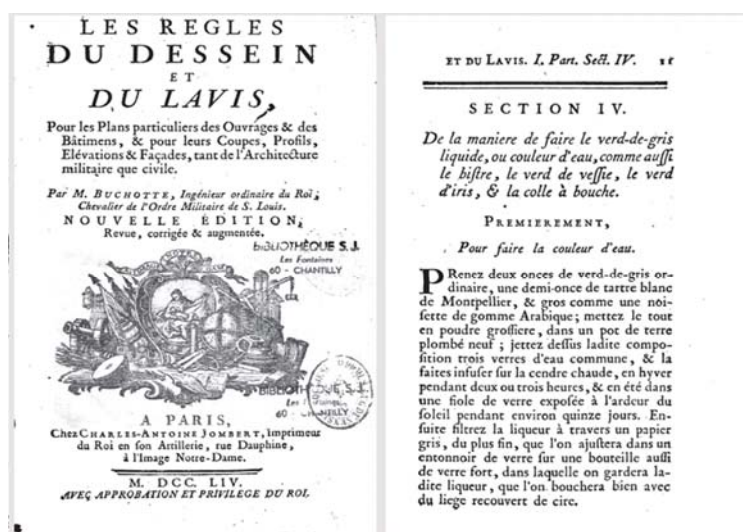


Fig. II.28. *Les Regles du Dessein et du Lavis* de M. Buchotte (1743): Contraportada del libro y primera página de la Sección IV que trata sobre la manera de hacer el "color de agua"

La denominación de "color de agua" se mantuvo en las primeras décadas del s. XIX y así es nombrado en un pequeño tratado titulado *De los colores propios para delinear y lavar planos*, en el que se describen los materiales usados para el diseño y coloración de los planos [HIDALGO BRINQUIS, 1978]. En éste se dice que el *verde de gris líquido o color de agua, para ser bueno, ha de tener un color azul celeste y que no tire a verde el cual se usa para representar las aguas*. Para su obtención se emplea cardenillo, tártaro, goma arábiga, alumbre y agua. Asimismo, las variedades de color verde fueron utilizadas para la representación de la vegetación.

Otro tipo de literatura interesante es la que surge dentro del marco de las Reales Academias y Sociedades que se instauran en Europa a partir del s. XVIII. Tal es el caso de las Reales Academias de Bellas Artes, Química, Agricultura y Matemáticas, entre otras. Entre estos textos se destacan las *Memorias Instructivas y Curiosas sobre Agricultura, Comercio, Industria, Economía, Botánica, Historia Natural, &c.* Fueron publicadas, entre 1778 y 1786, por Miguel Gerónimo Suárez, miembro de la Sociedad Económica Madrileña que, a su vez, fue la impulsora de su publicación.<sup>49</sup>

En el Tomo II de estas memorias, dos de ellas están dedicadas de forma

<sup>49</sup> Se publicaban los martes de cada semana, en la librería de Orcél, calle de las Carretas, y en la casa del Traductor, calle de la Magdalena. Versaban fundamentalmente sobre temas de Agricultura, la materia más estudiada por las Sociedades Económicas y las Academias de otros países. Cada número constaba de aproximadamente 30 páginas y los más amplios se publicaban por partes y en números sucesivos [ACOSTA MENESES, 2009: 80 – 81].

exclusiva al *cardenillo*; se trata de las Memorias XXIX y XXX. La primera se titula "Modo de hacer el Cardenillo en Montpellier. Parte primera" [GERÓNIMO SUAREZ, 1778: Tomo II, 277-307] y la segunda "Sobre el modo de hacer el Cardenillo en Montpellier, Parte segunda" [GERÓNIMO SUAREZ, 1778: Tomo II, 308-348] (Fig. II.29). Para la obtención del pigmento se partía del cobre y alguno de los productos asociados a la producción del vino (orujo, vino, vinagre, etc.).

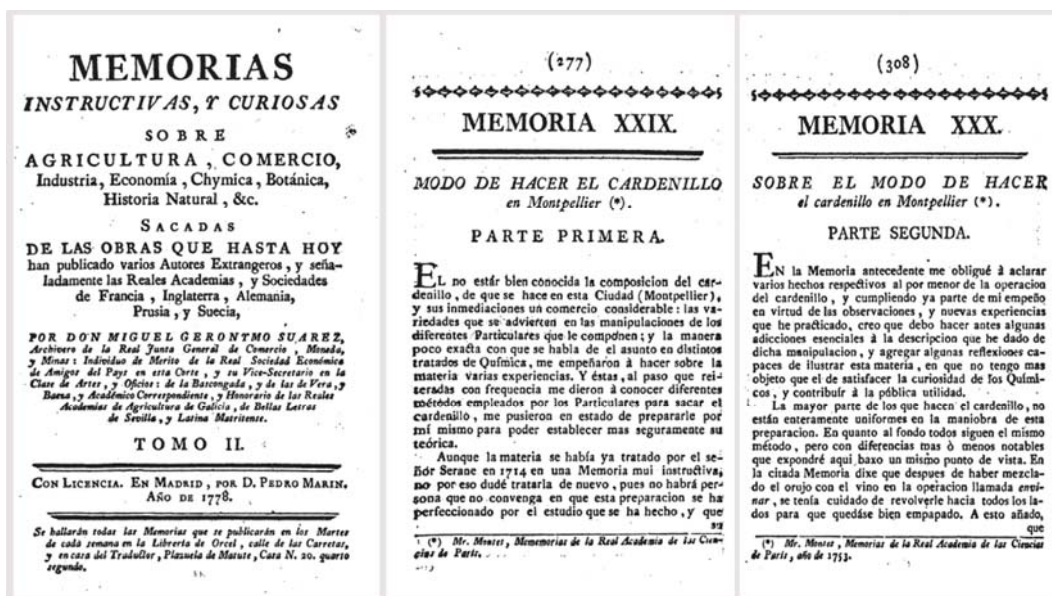


Fig. II.29. Memorias Instructivas y Curiosas sobre Agricultura, Comercio, Industria, Economía, Botánica, Historia Natural, &c.. de Miguel Gerónimo Suarez. Memorias XXIX y XXX dedicadas al *cardenillo* de Montpellier

II. El pigmento histórico Verdigrís: revisión de su terminología y recetas de obtención

**Tabla II.5.** Autores y Textos del s. XVIII y principios del XIX que aportan información sobre el verdigrís. Denominaciones asignadas y Recetas

Autor	Texto	Año/Siglo	Denominación	Receta	
				Pigmento	Tinta Componentes
Antonio Palomino	<i>El Museo Pictórico y Escala Optica</i>	1714 - 1724	<i>Cardenillo, verdete</i>	(+) a+n+b a+b	
Genaro Cantelli	<i>Tratado de barnices y charoles...</i>	1735	<i>Cardenillo vermicular</i>	Trat. III IV a+b+f+g+l	
			<i>Verdadero cardenillo</i>	Trat. III XXVIII a+b+f+ñ+o	
			<i>Agua de color verde</i>	Trat. III LXXV V+b+d+e+f+G	
M. Buchotte	<i>Les Règles du Dessein et du Lavis puor les plans des ouvrages et des bâtimens..</i>	1743	<i>Verd-de-gris, couleur d'eau</i>		(+) V+q+G+A
Francisco Vicente Orellana	<i>Tratado de barnices y charoles, emendado, y añadido en esta segunda impresión de muchas curiosidades...</i>	1755	<i>Cardenillo vermicular</i>	(+) a+b+f+g+l	
			<i>Verdadero cardenillo</i>	(+) a+b+f+ñ+o	
			<i>Cardenillo</i>	(+) b+l+k+p+q +r	
Miguel Gerónimo Suárez	<i>Memorias Instructivas y Curiosas sobre Agricultura, Comercio, Industria, Economía, Química, Botánica, Historia Natural</i>	1778	<i>Cardenillo (Cardenillo de Montpellier)</i>	(+) a+b/ñ/s	
Anónimo	<i>De los colores propios para lavar y delinear planos</i>	Principios del XIX	<i>Verde de gris liquido, color de agua</i>	(+) V+f+q+G+A	

+ La receta referida al pigmento o tinta no están numeradas en el texto consultado  
Componentes: a (cobre), b (vinagre), d (azafrán), e (ruda), f (alumbre), g (orina), h (litargirio), i (mercurio), j (latón), k (sal amónica), l (sal común), m (latón), n (mosto), ñ (orujo=casca de vino), o (nitro), p (bronce), q (rasuras de vino=tártaro), r (agua fuerte), s (vino), V: pigmento verdigrís / G: goma / A: agua

No se puede terminar este apartado dedicado a las denominaciones y procesos de elaboración del verdigrís durante los siglos XVI-XVIII, sin hacer referencia al desarrollo de la industria relacionada con su producción. Como ya se ha indicado a lo

largo de este apartado y de forma más evidente en el anterior, Francia fue un importante productor del pigmento, e incluso algunas de sus denominaciones hacen referencia a este hecho. Esta producción se estableció en el sur del país, donde, a su vez, tradicionalmente ha existido un importante cultivo de uva y elaboración de vino. Se inicia en el s. XIII, pero es en el XVIII cuando experimenta un mayor auge, que se prolonga hasta principios del XX. Por otra parte, teniendo en cuenta su proceso de producción y la escasa infraestructura necesaria para llevarla a cabo, estuvo estrechamente vinculada al entorno familiar y, normalmente, eran las mujeres las que se dedicaban a esta tarea [BENHAMOU, 1990]. Durante mucho tiempo, el pigmento utilizado tuvo este origen geográfico, de donde derivan la denominación de *verde de Montpellier*. El procedimiento que aplicaban era uno de los ya mencionados anteriormente, consistente en introducir planchas de cobre entre casca de uva, es decir los restos de la uva después de su prensado para obtener vino.

-----

Al igual que en la Edad Media, las fuentes documentales del Renacimiento y Barroco también contienen recomendaciones sobre el uso práctico de los materiales pictóricos, tales como las relacionadas con las mezclas de diferentes pigmentos, para conseguir tonalidades específicas. Respecto al verdigrís, además de estas cuestiones se describen diferentes procedimientos para mejorar sus características y durabilidad.

Así, en el Glosario de Términos que M. P. Merrifield incluye en su obra *Medieval and Renaissance Treatises on the Arts of Painting Original Texts with English Translation* se mencionan instrucciones referidas a la mezcla del verdigrís con otras sustancias para, de esta forma, conseguir distintas variedades de color verde. Por ejemplo, el “verde pálido” se consigue mezclando blanco de plomo con verdigrís y el “verde brillante” se logra mezclando blanco de plomo con *verderame* y con giallo santo (espino cerval) [MERRIFIELD, 1999: xx]. También contiene recomendaciones para la elaboración de un “verde oscuro”, empleando: verdigrís, índigo y ocre oscuro [MERRIFIELD, 1999: xxxii].

Los análisis efectuados en pintura de estos siglos, confirman la mezcla del verdigrís con los pigmentos indicados anteriormente. También es frecuente identificar

su mezcla con amarillo de plomo y estaño en pintura sobre lienzo [PENNY, SPRING, 1995], al igual que ha sido constatado en pintura sobre tabla de la época medieval.

El *Ms. de Padua* (s. XVI-XVII) *Ricette per far ogni sorte di colore* recoge interesante información relacionada con sus aplicaciones prácticas y con los tratamientos que se pueden aplicar para mejorar sus características. Por ejemplo, en el primer apartado de este tratado, referido a los distintos colores y a las mezclas de pigmentos y colorantes con los que éstos se consiguen, lógicamente, el verdigrís está incluido entre los pigmentos utilizados para obtener el color verde. Asimismo, en el segundo apartado dedicado a la *composición y mezclas de los colores, siendo uno de ellos el blanco de plomo*, es mencionado como uno de los componentes de las mezclas apropiadas para la obtención de un “verde pálido” (*verde smorto*) y de un “verde luminoso” (*verde vivo*). Por último, el apartado cinco está dedicado de forma exclusiva a las mezclas del *verderame* para la obtención de “verde claro” (*verde vivo*), “verde claro para pintar a la acuarela” (*verde vivo per l’acquarella*) y “verde oscuro” (*verde perso*) [MERRIFIELD, 1999: 648-653].

Respecto a los tratamientos que se pueden aplicar para mejorar la calidad del color de este pigmento, el *Ms. de Padua* describe diferentes procedimientos [MERRIFIELD, 1999: 658-663] que ya han sido comentados anteriormente.

Algunos textos también aportan ciertas recomendaciones para mejorar la durabilidad del verdigrís. Por ejemplo, en la receta 9 del capítulo VIII del Tratado de Pierre Lebrún (*Ms. de Bruselas*) (s. XVII), referida a la preparación de un “verde brillante hermoso” (*pour faire de très beau verd glassé*), se indica que debe mezclarse con barniz muy brillante y además se especifica que de de esta manera no se decolorará con rapidez [MERRIFIELD, 1999: 812-813]. Esta misma recomendación la hacen otros autores.

En cuanto al tipo de aglutinante utilizado, además de goma arábiga [MERRIFIELD, 1999: 682-683] y aceite de linaza [PACHECO, 2001: 484], se empleaban distintas resinas.

Como ya se ha comentado, la mezcla de verdigrís con sustancias resinosas da lugar a la formación de resinato de cobre, sustancia que ya era utilizada en la Edad Media y principios del Renacimiento. Sin embargo, las primeras recetas de elaboración de las que se tiene constancia, son de los años 1601 y 1620. La primera de ellas, está

contenida en el texto *Secreti* de *Giovan Battista Birelli* [KHÜN, 1970: 149] y especifica que se emplea una mezcla de resina de pino, resina mastic y cera, a la que, tras su cocción se añade el verdigrís. La segunda se recoge en el texto de Turquet de Mayerne; en ella se indica que el resinato de cobre se obtiene añadiendo verdigrís (*vert de gris*) a un recipiente que contiene trementina de Venecia y aceite de trementina, y que se mantiene sobre cenizas calientes [FAIDUTTI, VERSINI, 1965-1967: 48].

Los procedimientos descritos se empleaban para obtener recubrimientos o barnices coloreados que se aplicaban sobre madera (muebles), vidrio y metal. Sin embargo, según lo recogido en tratados de los s. XVII y XVIII cuando se trataba de conseguir veladuras para su aplicación sobre capas de pintura, el verdigrís se mezclaba con un medio oleoso o resinoso o una mezcla de ambos, pero, en este caso, sin calentar [VAN EIKEMA HOMMES, 1998]. Por ejemplo, Pierre Lebrun en su tratado *Recueil des essais des merveilles de la peinture (Manuscrito de Bruselas)* (1635), recomienda mezclar el verdigrís (verdegris) con barniz que se volverá *muy brillante y hermoso*; además, añade que de esta manera *no se decolorará pronto* [MERRIFIELD, 1999: 812-813]. Sin embargo, a este respecto, hay que destacar que los análisis efectuados sobre veladuras de color verde aplicadas sobre capas de pintura de este mismo color, constatan que son poco frecuentes los casos en los que se detecta la presencia de componente resinoso [VAN DEN BERG *et al.*, 2000].

#### II.2.4. SIGLO XIX Y EPOCA ACTUAL

A partir del s. XIX y hasta la actualidad los términos asociados a la denominación de este pigmento son los propios de cada idioma, cuyo uso ya se había ido introduciendo a lo largo del s. XVIII. Como ya se ha indicado al principio de este Capítulo, actualmente se conoce como *verderame* (italiano), *vert de gris* (francés), *grünspan* (alemán) y *verdigris* (inglés). Sin embargo, no resulta extraño el empleo de otros más tradicionales; por ejemplo, en español se sigue manteniendo el término *cardenillo*, aunque cada vez es más frecuente el uso del vocablo verdigrís [KROUSTALLIS, 2008b: 100, 416]. Otra denominación que se utiliza es *verdín*, que según el Diccionario de la Real Academia de la Lengua Española es el cardenillo del cobre. Igualmente se han

conservado otras denominaciones como las latinas: *aerugo* y *viride aeris*, que todavía son empleadas en el s. XIX. Por ejemplo, así aparece nombrado dentro de la colección de pigmentos encontrada en una antigua farmacia alemana de principios del s. XIX [RICHTER, HARLIN: 1974]. Asimismo, H. C. Standage, autor de finales del s. XIX principios del XX, utiliza el termino latino *Viride Aeris* junto con el de verdigris [STANDAGE, 1896: 20].

Especial referencia merecen las aportaciones de Mary P. Merrifield, autora de *Medieval and Renaissance Treatises on the Arts of Painting* publicado por primera vez en 1849. Este texto ha sido referenciado numerosas veces a lo largo de este Capítulo, puesto que traduce y comenta algunos de los más importantes tratados medievales y renacentistas sobre materiales pictóricos. En su "Glosario de Términos Técnicos", define diferentes acepciones históricas referidas a los pigmentos. La revisión de los relacionados con el verdigrís facilita la lectura de los tratados recogidos en su libro. Entre estos vocablos se encuentran: *verde eterno*, *verderame* y *verdet*. Respecto a este último especifica que se trata de un tipo de verdigris. Hay que aclarar que existe otro término, *verdetto*, que no se debe confundir con el pigmento verdigrís, ya que según aclara esta misma autora, se refiere a un pigmento verde procedente de Alemania o a un color amarillo-verdoso obtenido del jugo de ciertas plantas y precipitado sobre una tierra blanca. Dentro de este mismo glosario, Merrifield también incluye como sinónimos de verdigris los términos: *Common green* (Verde común), *Greek green* (Verde griego), *Rothomagensian green* (Verde Rothomagensian) y *Spanish green* (Verde español) [MERRIFIELD, 1999: xvii, xx, xxviii y xxx].

En cualquier caso, conviene considerar todo lo recogido en los apartados anteriores, puesto que incluso en la bibliografía más actualizada se hace referencia a los antiguos términos utilizados en la época clásica y medieval [BERGEON, CURIE, 2009: 913].

Los importantes avances científicos y tecnológicos acaecidos a lo largo del siglo XVIII y especialmente en el XIX, son responsables de que en ese último siglo tuviera lugar una importante industrialización de los procesos químicos; esta situación repercute en la producción de todo tipo de materiales y también en la fabricación de pigmentos. Además, algunos químicos dedican sus esfuerzos a la elaboración de materiales artísticos y muestran interés por el estudio de sus propiedades [San Andrés, 2012]. Otra consecuencia es la aparición de manuales técnicos de elaboración

de pigmentos, en los que no sólo se trata acerca de su producción, sino que además, se mencionan cuestiones relacionadas con su composición química y propiedades. Además de este tipo de literatura, hay otra fuente de información muy valiosa que son las patentes de invención [SAN ANDRÉS, GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA, 2008].

Otra importante consecuencia del desarrollo de la Química moderna es el uso de una terminología específica relacionada con la composición química de las sustancias. Esta nueva situación tuvo sus efectos en la denominación del verdigrís. La consulta de los textos editados en la primera mitad del s. XIX y escritos por reconocidos químicos de aquellos años, constata que en relación a esta sustancia se establecían dos grandes grupos de compuestos. Valga como ejemplo la clasificación que aparece recogida en el *Traité de Chimie élémentaire, Théorique et Pratique* de Louis Jacques Thénard que, en su descripción del acetato de cobre, dice lo siguiente:

*"Según Berzelius existen 5 acetatos de bi-óxido de cobre: uno es neutro, el segundo sesquibásico, el tercero bi-básico, el cuarto tri-básico y el último mucho más básico todavía".*

Thénard indica que el neutro y el bi-básico son los más conocidos, y también específica, que son los empleados en el arte. El primero es comercializado como *verdet cristalizado* y *cristales de Venus*, y el segundo, simplemente como *verdet* y más frecuentemente como *vert de gris*. De todos ellos describe detalladamente su proceso de obtención y sus propiedades más relevantes, pero además aporta sus correspondientes fórmulas químicas, siguiendo para ello la normativa establecida en aquella época [THÉNARD, 1836: 49-50] (Tabla II.6).

**Tabla II.6.** Diferentes variedades de acetatos de bi-óxido de cobre\*

Nomenclatura química	Fórmula asignada	Nombre vulgar
Acetato bi-óxido de cobre neutro	$(C^8H^6O^3 + CuO) + H^2O$	Verdet cristalizado, cristales de Venus
Acetato bi-óxido de cobre sesquibásico	$(2C^8H^6O^3 + 3CuO) + 6H^2O$	
Acetato bi-óxido de cobre bi-básico	$(C^8H^6O^3 + 2CuO) + 8H^2O$	Vert - de - gris
Acetato bi-óxido de cobre tri-básico	$(C^8H^6O^3 + 3CuO) + 3H^2O$	

\*Forma en que a principios del s. XX se nombraban y formulaban los acetatos de cobre

Asimismo, muchos autores de finales del siglo XIX y principios del XX, que escriben sobre materiales artísticos (pigmentos, aglutinantes, barnices, etc), incluyen

entre éstos al verdigrís, haciendo referencia a sus denominaciones históricas, procesos de obtención, propiedades y usos. En los siguientes párrafos se comentan algunos autores que pueden ser considerados representativos.

H. C. Standage indica que el verdigris o *viride aeris* es un acetato de cobre cristalizado o destilado. Atendiendo a los conocimientos químicos de aquel momento, especifica que se trata de un compuesto de ácido acético y óxido de cobre. También aclara que el que se comercializa es un subacetato de cobre, es decir, se trata de una sal en la que el óxido se encuentra en mayor proporción. En cuanto a su color indica que es un verde frío muy brillante [STANDAGE, 1896: 20-21].

A. H. Church además de utilizar los términos tradicionales, *Vert-de-Gris* y *Verdet de Montpellier*, incluye la denominación química de acetato básico de cobre. Pero en relación a esta última especifica que en realidad es una mezcla de tres tipos de acetatos básicos, cuya tonalidad varía del verde al verde-azulado, dependiendo de la proporción relativa de acetato. A este respecto, también menciona que el acetato básico más azul contiene 1 molécula de acetato de cobre y 1 de hidrato de cobre con 5 moléculas de agua, mientras que el más verde tiene el doble de acetato [CHURCH, 1901: 200-202].

Años más tarde, J. G. Bearn, además de nombrarlo también como *Vert de Gris*, especifica que es un acetato básico de cobre que responde a la fórmula  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 2\text{Cu}(\text{OH})_2]$  [BEARN, 1923: 106-107]. Asimismo, M. de Wild describe que el producto resultante de la acción ejercida por el ácido acético sobre el cobre es un acetato básico [DE WILD, 1929: 77-78].

A pesar de estas aportaciones, sin duda uno de los primeros investigadores que hicieron un estudio más detallado de este pigmento fue J. Gauthier. En un artículo publicado en 1959, este autor hace una completa revisión de los numerosos científicos que a lo largo de los siglos XIX y XX estudian este pigmento y las discusiones que surgen en torno a su composición [GAUTHIER, 1959]. Finalmente es el propio Gauthier quien establece una clasificación, que puede ser considerada el punto de inicio de los estudios realizados a partir de la segunda mitad del siglo pasado [KÜHN, 1993] (Tabla II.7).

**Tabla II.7.** Clasificación y composición química de las distintas variedades propuestas por Gauthier [KÜHN, 1993]

---

## II. El pigmento histórico Verdigrís: revisión de su terminología y recetas de obtención

Tipo de verdigrís	Fórmula asignada	Otras denominaciones
Verdigrís neutro	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (verde-azulado)	Verdigrís cristalizado, purificado, destilado
Verdigrís básico	$2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (azul)	Verdigrís de Montpellier, de Grenoble, de Francia, de Inglaterra, de Alemania, Verdigrís ordinario o crudo
	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (azul)	
	$2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ (azul)	
	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (verde)	

Además de las dos variedades establecidas por Gauthier: acetato de cobre (II) hidratado (*verdigrís neutro*) [ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ] e hidroxiacetato de cobre (II) hidratado (*verdigrís básico*) [ $x\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot y\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ], existe una tercera variedad, cuya fórmula general respondería a la composición de un hidroxiclорuro de cobre (II) hidratado [ $x\text{CuCl}_2 \cdot y\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ] y que corresponde al tradicionalmente designado como *verde de sal*.

En el s. XIX se introduce la producción industrial de pigmentos artísticos y el uso de nuevos pigmentos de color verde de origen artificial se hace habitual. Esta situación tuvo importantes consecuencias en el uso del verdigrís. Uno de los pigmentos que más rivalizaron en color, permanencia y precio fue el *verde Schweinfurt*, también conocido como verde de París y verde esmeralda. Se trata de un acetato arsenito de cobre (II) [ $\text{Cu}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)(\text{AsO}_2)_2$ ] que fue fabricado por primera vez en 1814 por Wilhelm Sattler, fabricante de pinturas de Schweinfurt (Alemania), con la colaboración del farmacéutico Friedrich Russ. Lo comercializaron bajo el nombre de *verde Schweinfurt* y durante un tiempo (1814–1822) mantuvieron en secreto su proceso de obtención<sup>50</sup>. En 1849 Theodore Schwartz patenta una mejora en el proceso de fabricación del verde de París (*Improvement in the manufacture of Paris-green*) y según indica el propio autor de la invención, para su manufactura no se parte de verdigrís sino de un compuesto verde y brillante obtenido a partir del vitriolo azul<sup>51</sup>. Asimismo, Schwartz especifica que esta variación en el proceso de fabricación del verde de París, permite obtener un color más intenso y permanente que el verdigrís, y a un precio de venta más barato [SCHWARTZ, 1849].

Sin embargo, a pesar de estas nuevas contribuciones, se sigue manteniendo el interés por el uso del verdigrís y por lo tanto por su producción, bien sea como

<sup>50</sup> Para su preparación partían de verdigrís y un compuesto de arsénico.

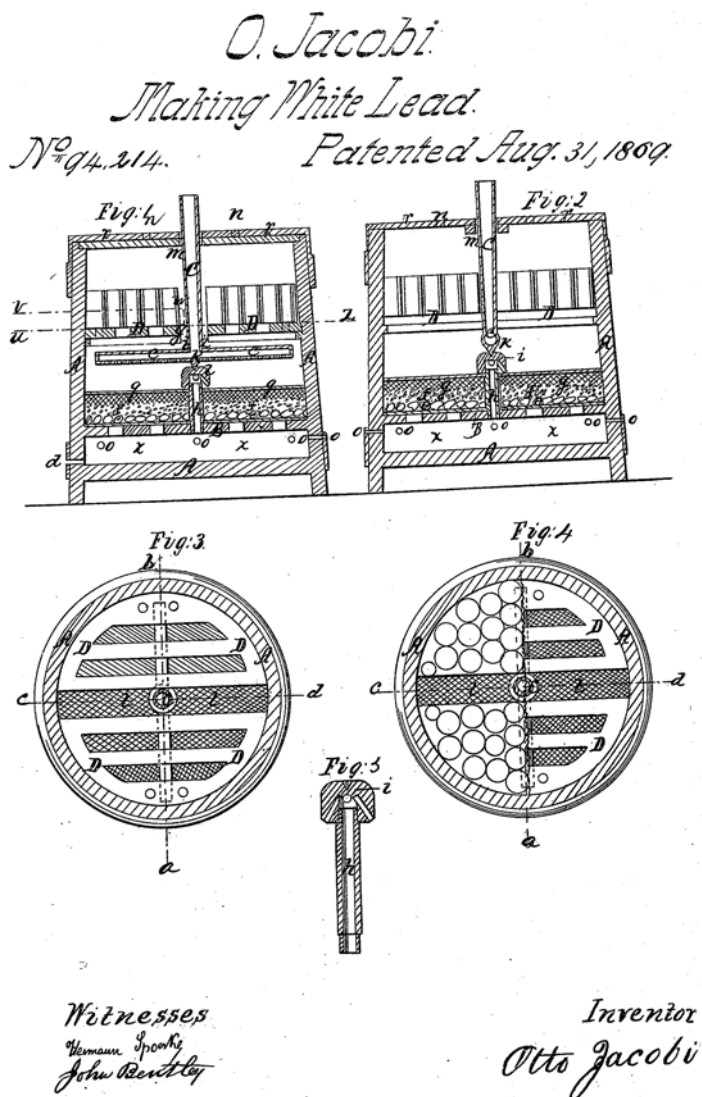
<sup>51</sup> El vitriolo azul es sulfato de cobre(II) pentahidratado [ $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ].

pigmento [KOH, 1985], como tinta [ANTISELL, 1869] o como tinte [DREYFUS, 1934]. En consecuencia se emprenden investigaciones tratando de introducir nuevos métodos de fabricación que agilicen su obtención y faciliten, por tanto, su producción a mayor escala.

Con esta finalidad, en el año 1869 Otto Jacobi patenta un aparato que tiene como objetivo favorecer la transformación de determinados metales en los correspondientes acetatos o carbonatos. El título de la patente *Improvement in the manufacture of carbonate of lead, acetate of copper, and acetate of iron* (“Mejora en la fabricación de carbonato de plomo, acetato de cobre, y acetato de hierro”) hace referencia al verdigrís que, asimismo, es mencionado de forma expresa en la descripción de la invención. Esta recuerda a los antiguos métodos de obtención del blanco de plomo y del verdigrís, es decir, se basa en la acción de los vapores del ácido acético contenido en el vinagre<sup>52</sup> sobre el plomo y el cobre. Al igual que en los métodos tradicionales el proceso se completa en varios días (de nueve a diez días). En su patente, Jacobi describe con todo detalle este aparato: sus distintas partes, la función de cada una de ellas y la forma de trabajar para conseguir los mejores resultados [JACOBI, 1869]. En la figura II.30 se muestran los dibujos ilustrativos que acompañan a la explicación del diseño de la cuba en la que se realiza el proceso descrito.

---

<sup>52</sup> Además de vinagre, Jacobi plantea el uso de melaza, malta o azúcar, todas ellas sustancias capaces de generar ácido acético mediante un proceso de fermentación de sus azúcares. En este proceso, primeramente se forma ácido carbónico ( $H_2CO_3$ ) que posteriormente se oxida a ácido acético ( $CH_3COOH$ ). Esta transformación es similar a la que tiene lugar cuando se usa casca de vino para producir verdigrís (sistema tradicionalmente utilizado para la obtención de este pigmento).



**Fig. II.30.** Patente de Otto Jacobi otorgada en 1869 (USPO Nº 94,214): *Improvement in the manufacture of carbonate of lead, acetate of copper, and acetate of iron.* Las figuras muestran las distintas partes de la cuba en la que se realiza el proceso de obtención de diferentes compuestos derivados de la corrosión del plomo, el cobre o el hierro. Las Fig. 1 y 2 corresponden a la sección vertical de la cuba. La Fig. 3 es la sección horizontal siguiendo la línea *uzy* de la Fig. 1. La Fig. 4 es la sección horizontal de la parte superior de la cuba, siguiendo la línea *vwyz* y la Fig. 5 es la sección de la tubería de aire *h*

Sin embargo, otras aportaciones muestran diferencias significativas. Este es el caso de la patente americana otorgada a Ludwing Brumlen por las "Mejoras introducidas en el proceso de fabricación del verdigrís" (*Improvement in processes for manufacturing verdigris*) (Fig. II. 31). Esta patente data de 1857 y el proceso que en

ella se describe consta de dos etapas: 1) neutralizar el vinagre con bicarbonato sódico ( $\text{NaHCO}_3$ ) y 2) mezclar el vinagre neutralizado con vitriolo azul [sulfato de cobre (II) pentahidratado -  $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ] [BRUMLEN, 1857]. La primera etapa daría lugar a la obtención de acetato sódico ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), que al mezclarse con el vitriolo azul reaccionaría produciendo acetato de cobre (II), es decir, verdigrís.

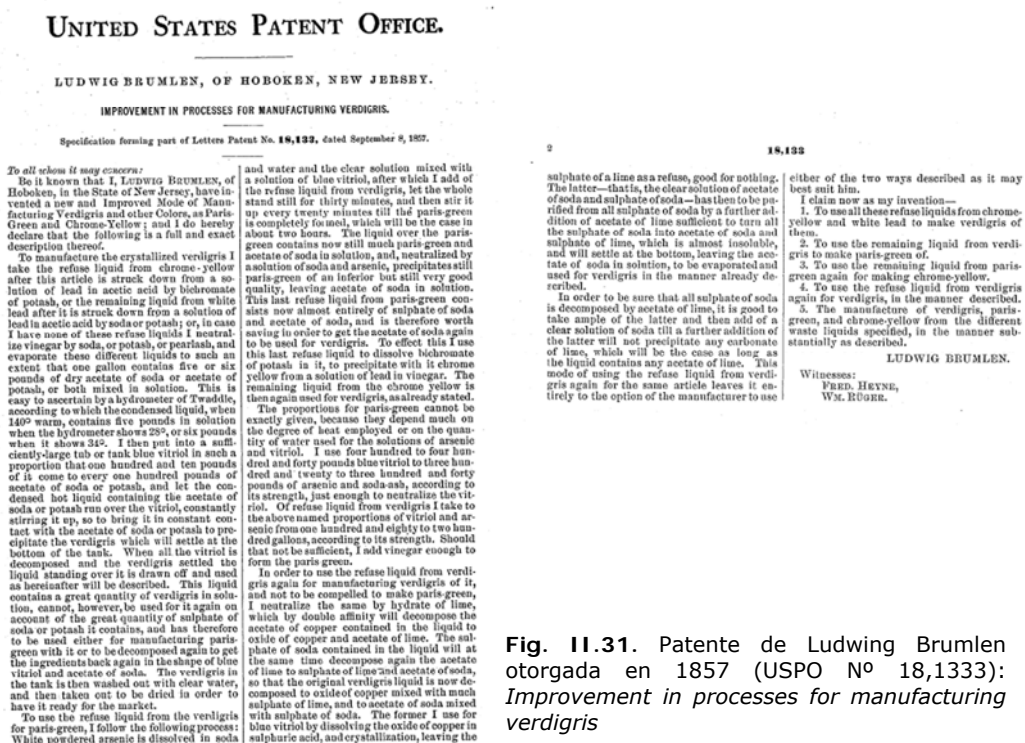


Fig. II.31. Patente de Ludwig Brumlen otorgada en 1857 (USPO Nº 18,133): *Improvement in processes for manufacturing verdigris*

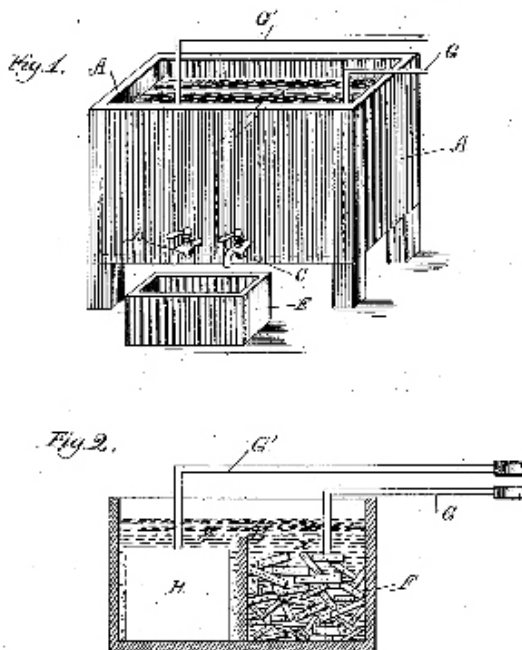
Un proceso similar es propuesto por J. Gauld Bearn en su libro *The Chemistry of Paints, Pigments and Varnishes* (1923), dentro del contexto de los sistemas que el autor describe para obtener el pigmento. El autor se refiere a él como "Proceso Químico Moderno" y según indica, se parte de sulfato de cobre que se disuelve en agua fría hasta obtener una disolución concentrada. Después se añade una disolución de acetato sódico ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), se hierve durante dos horas y finalmente se formará el verdigrís [BEARN, 1923: 106].

La convivencia de estos nuevos métodos y los más tradicionales, queda reflejado en este mismo texto de Bearn que, dentro del apartado dedicado al pigmento verdigrís, incluye el proceso que denomina "Proceso Frances" y al que hace referencia como un sistema muy utilizado en Francia en otras épocas y dentro de un contexto de

industria familiar [BEARN, 1923: 106]. Señala su relación con la industria vinícola y su descripción es similar a uno de los métodos empleados en los siglos anteriores. Es decir se parte de planchas de cobre que se someten a la acción de casca de uva, que tras su fermentación produce ácido acético con la consiguiente formación de verdigrís.

Otra aportación novedosa es la patentada por Johann Katl Kessler en 1884 bajo el título *Process of making copper salts by the aid of electricity* ("Proceso para hacer sales de cobre con la ayuda de la electricidad"). El principal objetivo de esta contribución es disminuir el tiempo invertido en la producción del pigmento y mejorar el rendimiento del proceso. Este procedimiento describe la obtención de verdigrís básico o verdigrís neutro a partir del subóxido de cobre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) hidratado o anhidro, respectivamente que, a su vez, han sido obtenidos previamente mediante un proceso electrolítico en el que el ánodo es cobre metálico y el electrolito es una disolución de un cloruro alcalino. En la figura II.32 se muestra el equipo en el que tiene lugar el proceso de obtención del subóxido de cobre hidratado ( $\text{Cu}_2\text{O}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Para la obtención del acetato de cobre básico, el subóxido de cobre hidratado se mezcla con acetato de cobre neutro, se rocía con agua y se expone al aire. Transcurridas 24 horas, el color de la sustancia anterior, verde amarillento se habrá transformado en azul. Si se quiere obtener acetato de cobre neutro, se aplica ácido acético sobre el acetato de cobre básico y se calienta hasta la disolución del primero. Una vez evaporado el líquido se recoge el verdigrís neutro [KESSLER, 1884].

**J. K. KESSLER.**  
**PROCESS OF MAKING COPPER SALTS BY THE AID OF ELECTRICITY.**  
 No. 294,051. Patented Feb. 26, 1884.



*Witnesses:*  
 Chas. C. Boyford.  
 W. Limbach.

*Inventor:*  
 Johann Karl Kessler  
 by P. C. Rosenfeld  
 Attorney

**Fig. 11.32.** Dibujo explicativo del equipo utilizado en el proceso de obtención del subóxido de cobre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) hidratado que, posteriormente, se utiliza para la obtención del verdigrís. La Fig. 1 representa una visión en perspectiva de la cuba en la que se desarrolla el proceso electrolítico y la Fig. 2 una sección vertical. A es el tanque, B la pared divisoria entre las dos celdas, D los grifos para trasvasar las disoluciones formadas en ambas celdas a un segundo recipiente (E). Las piezas de cobre (F) se introducen en uno de los compartimentos (x) al que se encuentra conectado el electrodo positivo del generador, que actúa como ánodo (G). En la otra celda (y) se dispone una pieza de cobre o de otro elemento que sea buen conductor (H) y se conecta con el electrodo negativo, que actúa como cátodo (G'). Patente de Johann Karl Kessler otorgada en 1884 (USPO Patent N° 294,051): *Process of making copper salts by the aid of electricity.*

II. El pigmento histórico Verdigrís: revisión de su terminología y recetas de obtención

Estos esfuerzos para implantar nuevos sistemas de fabricación del verdigrís continúan hasta el siglo XX. Concretamente en el año 1911, bajo el título *Process of producing verdigris* ("Proceso de producir verdigrís") (Fig. II.33), Georg Schneider patenta un sistema de síntesis del pigmento, mediante el tratamiento de minerales que contienen carbonato de cobre, con ácido acético diluido, por ejemplo al 15%. De esta disolución se elimina el exceso de ácido acético y las posibles impurezas de hierro, alumina, cal etc. Finalmente, el verdigrís se obtiene de la disolución purificada mediante su cristalización.

**UNITED STATES PATENT OFFICE.**

**GEORG SCHNEIDER, OF FRIEDRICHSGERHARDEN, GERMANY, ASSIGNOR TO HUGEN ABERGHE, OF FRIEDRICHSGERHARDEN, GERMANY.**

**PROCESS OF PRODUCING VERDIGRIS.**

1,009,864. Specification of Letters Patent. Patented Nov. 28, 1911.  
Application filed Feb 29, 1906. Serial No. 44,885.

To all whom it may concern:

Be it known that I, GEORG SCHNEIDER, royal counselor of mines, and resident of Friedrichsgerharden, Schloßstrasse No. 56, Friedberg, in the Kingdom of Saxony, Germany, have invented a new and useful Process of Producing Verdigris, of which the following is a specification.

Certain copper ores which are according to present practice treated only with mineral acids may be caused to furnish more valuable products than have hitherto been obtained if acetic acid be employed for their extraction. In this case verdigris in crystalline form is obtained.

According to the present invention the process is carried out by treating ore containing copper carbonate with suitably diluted acetic acid, for instance with a 15% acid. From the impure solution thus obtained, first the free acetic acid is removed by saturation or distillation, and then the impurities such as iron, alumina, lime, etc., are precipitated by means of sodium, calcium or ammonium carbonate or the hydrated oxide of these metals. From the purified solution the verdigris can be obtained by crystallization.

The reactions involved in treating malachite and azurite with acetic acid, are as follows:

(1)  $CuCO_3 + Cu(OH)_2 + 4(C_2H_3O_2)H = 2Cu(C_2H_3O_2)_2 + 4H_2O + CO_2$

(2)  $2CuCO_3 + Cu(OH)_2 + 4(C_2H_3O_2)H = 3Cu(C_2H_3O_2)_2 + 4H_2O + 3CO_2$

and from the resultant solutions the copper acetate may be recovered in crystalline form, which characterizes the neutral acetate of verdigris.

In carrying out the process with an ore containing approximately 1% of copper, for example azurite or malachite, which also contain small quantities of iron, alumina, lime, calcium and magnesium, the following procedure for the production of crystalline verdigris has been found effective. The crude ore is first comminuted or granulated so as to pass through a screen leaving 3 millimeter mesh. The granulated ore is then placed in wooden soaking vats, preferably provided with false bottoms and is covered to a depth of approximately 10 cm. with a 15% solution of acetic acid, which may be produced by diluting the ordinary 30% commercial acid with an equal part of water. The carbon dioxide which is freed by the reaction between the acid and the ore is sufficient to penetrate some 40 to 50 cm. of the comminuted ore, and the passage of the gas through the ore opens the acid to pass through the body of ore and take up the copper therein in about 15 hours, without the application of artificial heat to raise the temperature. If, however, a moderate heat is employed, 8 hours or less is found sufficient to convert all of the copper into acetate. After this operation, the liquor is run off and the residuum, which contains much free acetic acid, is washed once or twice with water for the purpose of recovering the acid. It will be found that the remaining portion of the ore generally contains less than 12 to 15% of copper. If the pulverized ore contains much alumina, it may be desirable to assist the passage of the acid through the body of the ore by exhausting the air from the lower portion of the vat, and this may be effected in any well known manner. As the ore becomes poorer in carbonate of copper, fresh portions of the comminuted ore may be added from time to time, and in case malachite or azurite is employed, it has been found that three separate batches of crude ore may be subjected to a single portion of the acid, the copper content of the solution increasing and the amount of the free acetic acid correspondingly decreasing.

In addition to the copper taken up by the acid, it will be found that iron, aluminum, calcium and magnesium, contained in the ore are converted into acetate and dissolved in the solution, but inasmuch as the addition of fresh portions of the ore enables the copper to replace the elements just mentioned in the formation of copper acetate, the formation of these undesirable by-products in the mother liquor does not proceed so rapidly as the production of the desired copper acetate. For example it has been found that by subjecting three separate portions of comminuted ore to the action of a single portion of the acid bath, the copper content of the first resulting solution (corresponding to 22.5 grams of verdigris as a final product) with a content of iron, calcium and clay amounting to 1.45 grams, and the second solution contained 11.25 110

grams of copper per liter (corresponding to 35.35 grams of verdigris) with the accompanying recovery of 4.00 grams of iron oxide and clay; and that in the third phase of the operation the solution contained 13.45 grams of copper (corresponding to 47.65 grams of verdigris) as compared with 3.97 grams of the impurities above noted. Hence it will be observed that while the copper content constantly increases, the content of impurities does not rise above a certain limit (in this case 4.00 grams). This result follows from the fact that the iron or other undesirable acetate formed by the carbonate of the ore and the acetic acid, is converted into a carbonate and copper acetate. In this manner the chief impurity, i. e. iron acetate, is kept down below a certain minimum notwithstanding the increased yield of copper acetate as the operation progresses; and the same is true of the other acetates which form objectionable impurities.

After the solution has taken up a definite quantity of copper acetate or verdigris, for instance, as in the case above indicated, approximately 50 grams per liter, the solution is preferably placed in an ordinary distilling apparatus to distill off the free acetic acid, which is collected and after being diluted to the proper proportions, is employed for treating further batches of ore. The solution, after it has been deprived of the free acid is then treated with an appropriate quantity of soda in order to precipitate all impurities in the form of iron, aluminum, calcium, and magnesium salts, without however affecting the copper salts. The copper salts are not thrown down by the soda because the copper precipitate is not formed so quickly as those of the elements above mentioned, but on the other hand sometime after the precipitation of the salts of these elements, so that by the addition of predetermined measured quantities of soda to the solution, which will be sufficient to throw down the impurities without a further reaction, the purifying of the solution by the elimination of the aforesaid impurities can be readily effected. The precipitates formed in this way, carry down with them any fine slimes in the solution, and, after settling, the latter is filtered in order that nothing but copper acetate and sodium acetate will be present in the clear final solution. The latter is then concentrated and cooled in any suitable way, whereupon the pure verdigris is crystallized out, without any accompanying crystallization of the sodium acetate, which is much more easily soluble.

Now what I claim and desire to secure by Letters Patent is the following:

1. The process of treating copper carbonate ores for the production of verdigris, which consists in treating the ores with diluted acetic acid, removing from the impure solution thus obtained the free acetic acid, precipitating the impurities such as iron, alumina, lime and the like, and recovering the verdigris from the purified solution by crystallization; substantially as described.

2. The process of treating copper carbonate ores for the production of verdigris, which consists in treating the ore with an acetic acid solution containing approximately 15% of acetic acid, removing by distillation the free acetic acid in the impure solution thus obtained, precipitating the impurities such as iron, alumina, lime and the like by adding a suitable carbonate, and recovering the verdigris from the purified solution by crystallization; substantially as described.

In testimony, that I claim the foregoing as my invention, I have signed my name in presence of two witnesses, this seventeenth day of June, 1908.

GEORG SCHNEIDER.

Witnesses:  
FRANZISCH KUHNEN,  
MARTIN HENSLER.

Fig. II.33. Patente de Georg Schneider otorgada en 1911 (USPO Patente Nº 1,009,864): *process of producing verdigris*

Además de estas aportaciones, referidas específicamente a la fabricación del pigmento, hay otras que tiene por objetivo su uso para la producción de diferentes sustancias con distintas finalidades; tal es el caso de Levin Albert que desarrolla un tipo de pintura específica para la protección del casco de los barcos (*Improved paint or coating for ships bottoms*) [ALBERT, 1870]. Otro ejemplo es la aportación de G. Sanger que elabora un producto para refinar el sebo utilizado en la manufactura de velas (*Improved process for refining tallow*) [SANGER, 1869]. Ya en el siglo XX George G. Bowlus patenta un ungüento para curar o aliviar problemas de la piel, (*Salve or Ointment*) [BOWLUS, 1923] y W. Emil propone su uso para la eliminación del óxido

junto con otros ingredientes como aceite de linaza y óxido de hierro (*Process of removing rust*) [EMIL, 1922].

Tras este extenso recorrido histórico que abarca desde la antigüedad clásica hasta el siglo pasado, resulta evidente la importancia que ha tenido este pigmento y la amplia variedad de fuentes documentales en las que se explican sus procesos de obtención y sus variadas aplicaciones. En los siguientes Capítulos se profundizará en cuestiones referidas a su obtención, composición y propiedades.

## II. El pigmento histórico Verdigrís: revisión de su terminología y recetas de obtención

### **CAPITULO III**



**S**egún se recoge en el Capítulo II de esta memoria, son muchos los procedimientos de obtención del verdigrís. Esta diversidad es responsable de que existan diferentes variedades en cuanto a su composición, color, morfología y tamaño de sus partículas. En algunos casos estas diferencias son bastante evidentes e incluso están relacionadas con ciertas denominaciones asignadas a este pigmento; tal es el caso de: *aeruginem scolecia*, *cardenillo vermicular*, *verdigris cristalizado* y *color de agua*. Las tres primeras hacen referencia a la morfología de las partículas y la última al color.

Lógicamente los reactivos utilizados en la síntesis del pigmento y las condiciones en las que el proceso se lleva a cabo, influirán en la composición del producto final y en las propiedades indicadas anteriormente. Por ejemplo, las variedades obtenidas a partir de la corrosión del cobre o sus aleaciones, originada por la acción combinada de cloruros con orina o con vinagre, o con una mezcla de ambos, presentarán diferencias muy significativas, con respecto a las variedades resultantes de la acción corrosiva provocada por el vinagre (en fase vapor o líquida) o alguno de los productos relacionados con la obtención del vino. En el primer caso, los compuestos formados son hidroxiclорuros de cobre(II) mezclados con otras sustancias, mientras que en el segundo, son acetatos o hidroxiacetatos de cobre(II) hidratados.

Aunque no son muy numerosas, existen algunas recetas en las que se describe el proceso de obtención del verdigrís constituido por hidroxiclорuros de cobre(II). Esta variedad fue conocida bajo distintas denominaciones; a las anteriormente indicadas (*aeruginem scolecia* y *cardenillo vermicular*) hay que añadir *viride salsum* y *viridis*

*color cum sale*, e incluso algunos autores la conocen simplemente como *verdet* [este es el caso de Pierre Lebrun (1635)]. Este tipo de verdigrís es mencionado en fuentes documentales que abarcan desde la antigüedad clásica hasta el s. XVII, sin embargo, en la literatura más moderna (a partir del s. XVIII) no se hace referencia a su uso ni a sus métodos de preparación. Asimismo, los estudios analíticos realizados sobre una amplia variedad de obras de arte demuestran su empleo frecuente, habiendo sido identificado en obras pictóricas desde la Edad Media hasta el s. XVII. Por ejemplo, en pinturas murales medievales inglesas [HOWARD, 2003: 72–78] y también del norte y centro de Europa [LEPOT *et al.*, 2006; BIDAUD *et al.*, 2008]. Igualmente en estucos policromados hispano-musulmanes [GARCÍA BUENO, MEDINA FLÓREZ: 2004], escultura en piedra policromada [CAMPOS-SUÑOL, *et al.*, 2009], pintura de caballete [SALVADÓ *et al.*, 2002; FAVARO *et al.*, 2005] y documento gráfico [CASTRO *et al.*, 2008]. En todos estos trabajos, siempre llama la atención la identificación de esta variedad de verdigrís, al ser su utilización menos frecuente que la de otros pigmentos verdes de cobre, como la malaquita y especialmente la variedad de verdigrís que responde a la composición de un acetato de cobre(II).

Los hidroxiclорuros de cobre(II) también han sido identificados en pátinas formadas sobre esculturas y objetos de cobre y sus aleaciones. Estas pátinas pueden ser debidas a procesos de corrosión que, de manera natural, son provocados por las condiciones ambientales, o bien pueden tener un origen intencionado [SCOTT, 2002: 122–144]. En este último caso, para su obtención se emplean algunos de los reactivos que ya eran mencionados en las recetas tradicionales para preparar esta variedad de verdigrís; éstos son, cloruro amónico ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) y cloruro sódico ( $\text{NaCl}$ ) [HAYEZ *et al.*, 2005].

En cuanto a la composición exacta de esta variedad de verdigrís, existen algunos trabajos relacionados con esta cuestión, en los que se apunta la posibilidad de que esté constituido por uno o más de los cuatro isomorfos del hidroxiclорuro de cobre(II): atacamita, paratacamita, botallackita y clinoatacamita. Todos ellos responden a la misma composición química, trihidroxiclорuro de cobre(II) [ $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ], y son compuestos de color verde, o verde azulado en el caso de la botallackita. Las publicaciones existentes a este respecto señalan que los más frecuentemente identificados en pinturas son atacamita y paratacamita [Scott, 2000], especialmente el primero. En las primeras investigaciones que se llevaron a cabo, su identificación se apoyaba en técnicas de análisis multielemental (FRX, SEM-EDX) y

difracción de rayos X (XRD); más recientemente se han empezando a utilizar técnicas de espectroscopía vibracional (FTIR y Raman).

En lo que respecta a la variedad de verdigrís más frecuente, es decir, la constituida por diferentes tipos de acetatos de cobre(II), sus recetas y procedimientos de preparación se extienden hasta principios del siglo XX. Su uso fue constante desde la Edad Media hasta el s. XIX. Ha sido identificado en obras de todas las escuelas pictóricas y sobre una gran variedad de soportes (madera, tela, papel, pergamino) [KÜHN, 1993; CAMPBELL *et al.*, 1997; ISACCO, DARRAH, 1993; BEST *et al.*, 1995]. Sin embargo, la determinación de su composición exacta ha sido objeto de investigación en las últimas décadas y, todavía, no está totalmente resuelta. Desde la primera mitad del siglo XIX, se sabe que el producto resultante de la acción del ácido acético sobre el cobre es un acetato de cobre y en la bibliografía científica de ese siglo ya se utiliza esta denominación, aplicando con ello la nomenclatura asociada al desarrollo de la química moderna. No obstante dentro del ámbito artístico todavía se siguen manteniendo las designaciones más tradicionales.<sup>1</sup>

Como ya se ha comentado en el capítulo II, fue Gauthier el primero en plantear una clasificación de los distintas variedades de verdigrís que obedecen a la composición de una acetato de cobre(II), pero que se diferencian en su grado de hidratación y/o basicidad. A partir de este planteamiento, se establecen dos grandes grupos de verdigrís, la variedad neutra  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  y la variedad básica  $[\text{xCu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{yCu}(\text{OH})_2 \cdot \text{zH}_2\text{O}]$ . Estas distintas composiciones dan lugar a productos de colores diferentes, incluidos dentro de la gama de azul a verde, pasando por el azul-verdoso (Véase Tabla II. 7) [KÜHN, 1993].

Con el objetivo de establecer una relación entre la composición química y las propiedades del verdigrís, en este Capítulo se exponen los resultados correspondientes a la reproducción de una serie de recetas de elaboración de este pigmento, siguiendo un proceso sistematizado. Se explica el procedimiento aplicado para su síntesis, las características morfológicas y la composición química de los productos obtenidos. Antes de proceder a describir la metodología aplicada en esta parte experimental y los resultados obtenidos, se describirán brevemente las técnicas analíticas utilizadas.

---

<sup>1</sup> Todas estas cuestiones ya han sido discutidas en el Capítulo II (apartado II.2.4)

### **III.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL. TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS**

Los pigmentos naturales y artificiales pueden ser analizados con distintas técnicas que aportan datos referidos a su morfología, propiedades ópticas y composición química [DOMÉNECH CARBÓ, YUSÁ MARCO, 2006; GÓMEZ, 2012] La morfología y las propiedades ópticas son estudiadas mediante técnicas microscópicas y la composición química puede ser establecida por diferentes procedimientos; algunos son muy simples, tal es el caso de aquellos que se basan en el análisis microquímico [PALET, 1997; PALET, 2002] y otros son más complejos. Estos últimos necesitan el apoyo de una instrumentación específica y una especialización referida a los fundamentos de la técnica analítica que se vaya a aplicar y a las prestaciones del equipamiento experimental del que se dispone.

En el estudio de los materiales constitutivos de los objetos patrimoniales, al igual que en otros campos científicos, es habitual emplear diferentes técnicas analíticas, cuyo uso combinado proporciona resultados complementarios [STUART, 2007]. Siguiendo este planteamiento, los productos obtenidos en esta investigación han sido sometidos a diferentes análisis. Las técnicas utilizadas han sido: microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido – dispersión de energía de rayos X (SEM-EDX), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), microespectroscopía Raman y difracción de rayos X (XRD). Estas técnicas, el equipamiento utilizado y las condiciones de trabajo en las que han sido aplicadas se describen en los siguientes apartados.

#### **III. 1. 1. TÉCNICAS DE MICROSCOPIA**

Como es bien sabido, un microscopio es un instrumento que permite obtener una imagen aumentada de un objeto minúsculo o detalles muy pequeños de su superficie. Cualquier microscopio consta de una fuente de iluminación y de un sistema de lentes que, adecuadamente dispuestas, proporcionan una imagen aumentada de la muestra situada en la platina. Cuando la fuente de iluminación es luz visible se trata de un microscopio óptico y su funcionamiento está basado en las leyes de formación de imágenes ópticas aumentadas, mediante el uso de lentes convergentes. Cuando la

fuente de iluminación es un haz de electrones acelerados se trata de un microscopio electrónico; en este caso la imagen se forma mediante lentes electromagnéticas.

### **Microscopio estereoscópico**

Se emplea para obtener una imagen estereoscópica de la muestra. Para conseguir este efecto es necesario que los dos oculares enfoquen el objeto (situado en la platina) con ángulos ligeramente distintos. Su uso resulta muy apropiado para la observación de muestras relativamente grandes; además presenta la ventaja de que éstas no tienen que ser preparadas previamente.

Esta técnica ha sido utilizada para observar la evolución del proceso de formación del pigmento verdigrís sobre el cobre (planchas o virutas). Su uso ha permitido detectar ciertos detalles relacionados con las características de los productos formados, tales como: morfología de las partículas, formación de aglomerados, homogeneidad o heterogeneidad de los productos formados, etc.

### ***Equipamiento utilizado***

Se ha utilizado un microscopio estereoscópico Leica MZ125 con iluminador de luz fluorescente y equipado con una cámara digital Leica DC150 (Fig. III.1). La adquisición de las imágenes se ha hecho a través del software Leica LAS EZ.<sup>2</sup>

---

<sup>2</sup> Este equipo pertenece al Laboratorio de Materiales de la Facultad de Bellas Artes de la Universidad Complutense de Madrid.



**Fig. III. 1.** Microscopio estereoscópico Leica MZ125 con iluminador de luz fluorescente y equipada con cámara digital Leica DC150

### Microscopio óptico

Es una de las técnicas más utilizadas en la caracterización de materiales y tienen múltiples aplicaciones en el contexto del Patrimonio. Resulta muy útil en los análisis de muestras de pintura, materiales pétreos y cerámicos, metales, aleaciones, textiles, microorganismos, productos de alteración y, por supuesto, pigmentos [VELILLA, 1996; JUANES BARBER *et al.*, 2008].

Para el estudio de minerales y sustancias inorgánicas, en general, se emplean microscopios petrográficos, también conocidos como microscopios de polarización. Presentan ciertas peculiaridades que les diferencian de un microscopio compuesto ordinario (microscopio biológico) aunque su función primaria es la misma; es decir, proporcionar una imagen aumentada de la muestra que se coloca en la platina. Además de las lentes, condensador y diafragma, constan de otros elementos que le confieren unas características y aplicaciones muy particulares. Se trata de dos láminas que producen luz polarizada, es decir luz que vibra en un único plano, por lo que, de manera general, se conocen como *polarizadores*. Una de ellas es el *polarizador* propiamente dicho y produce luz polarizada que vibra en la dirección N-S (delante-atrás); se sitúa debajo de la platina. El *analizador* produce también luz polarizada, pero en este caso vibra en la dirección E-O (derecha-izquierda); se sitúa en el tubo del

microscopio, entre el objetivo y el ocular. Cuando ambos, polarizador y analizador están situados en la trayectoria del rayo luminoso se dice que están cruzados.

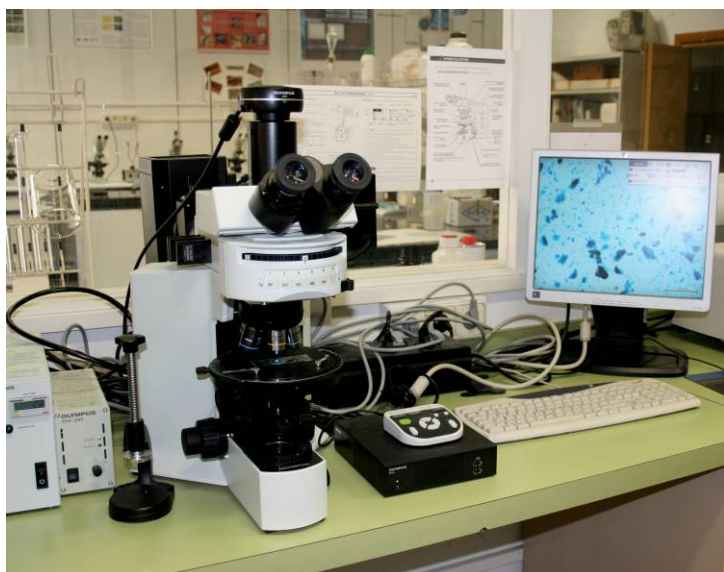
Por tanto, en este tipo de microscopio, la observación de la muestra puede realizarse de diferentes formas: con luz ordinaria, cuando el polarizador y el analizador se retiran de la trayectoria de la luz; con luz polarizada, cuando se ha insertado el polarizador y con polarizadores cruzados, cuando polarizador y analizador están situados en la trayectoria del haz. En este último caso, la percepción que tengamos de la muestra, dependerá de la naturaleza de ésta; si se trata de una sustancia anisótropa no se verá nada –oscuridad– debido a que la luz transmitida por el polarizador es perpendicular a la transmitida por el analizador. Si es una sustancia isótropa su color variará al girar la platina del microscopio; cuando muestra dos colores diferentes se dice que es dicróico, cuando presenta tres o más colores se clasifica como pleocroico [FELLER, BAYARD, 1986; EASTAUGH *et al.*, 2004b: xxv-xxvi].

Además de lo anterior, los microscopios petrográficos permiten trabajar con luz transmitida o con luz reflejada; en el primer caso la luz pasa a través de la muestra, que se dispone en una platina giratoria, llega al objetivo y la imagen se observa a través de los oculares. Cuando se trabaja con luz incidente o reflejada, ésta, a través del objetivo, incide sobre la muestra que la refleja volviendo nuevamente al objetivo y llegando hasta el ocular. Independientemente del sistema de iluminación, la observación se puede realizar con luz ordinaria o con luz polarizada.

Ciertos equipos, además de trabajar con lámpara de luz día disponen de lámpara de Wood. Mediante este tipo de iluminación se pueden apreciar los distintos tipos y grados de fluorescencias de los componentes de las capas de pintura (pigmentos, aglutinantes y recubrimientos), por tanto, su uso resulta especialmente interesante cuando se estudian cortes transversales de muestras de pintura.

### ***Equipamiento utilizado y condiciones de trabajo***

En esta investigación se han utilizado dos microscopios.<sup>3</sup> En la figura III.2 se muestra la imagen que corresponde a un microscopio petrográfico marca OLYMPUS modelo BX51 con accesorio de fluorescencia U-MNU2 y equipado con cámara digital DP21-CU. También se ha utilizado un microscopio petrográfico marca ZEISS modelo Jenapol y equipado con equipo de microfotografía analógica. La utilización de un microscopio petrográfico requiere que la muestra sea previamente preparada. Cuando se trata de muestras en polvo, tal es el caso de minerales y pigmentos, se ponen una pequeña cantidad en un portaobjetos, se añade una gota de un líquido adhesivo y encima se coloca el cubre-objetos, presionando ligeramente para que no queden burbujas de aire. Una vez seco el adhesivo, la muestra está lista para su observación. En nuestro caso el adhesivo utilizado ha sido DePex de la casa Serva.



**Fig. III. 2.** Microscopio petrográfico OLYMPUS modelo BX51 con accesorio de fluorescencia U-MNU2 y equipado con cámara digital DP21-CU

---

<sup>3</sup> Ambos microscopios pertenecen al Laboratorio de Materiales de la Facultad de Bellas Artes de la Universidad Complutense de Madrid.

### **Microscopía Electrónica de Barrido**

El estudio de pigmentos por microscopía electrónica de barrido (SEM) complementa la información suministrada por la microscopía óptica (MO), puesto que permite trabajar a mayores aumentos y realizar un estudio más detallado de la morfología de las partículas. Además, aporta información sobre su composición elemental mediante su análisis por dispersión de energía de rayos X (EDX) [VILLEGAS SÁNCHEZ, 2002; ORTEGA LÓPEZ, DE LA TORRE LÓPEZ, 1996; JUANES BARBER *et al.*, 2008].

En este caso, la radiación electromagnética que incide sobre la muestra es la asociada a un haz de electrones acelerado, al ser sometido a una cierta diferencia de potencia. Esta radiación provoca una serie de fenómenos que aportan diferentes tipos de información sobre las características y composición de la muestra.

Cuando se trabaja en modo de electrones secundarios (SE) se obtiene información sobre la topografía de la superficie de la muestra; se logran imágenes con una gran profundidad de campo y de gran interés cuando se pretende estudiar la morfología, bien sea de partículas individuales o de aglomerados. Cuando se trabaja en modo electrones retrodispersados (BSE) se obtiene una imagen con distintas intensidades de blancos, grises y negros que tienen relación con el número atómico de los elementos químicos presentes en la muestra. Los tonos más blancos corresponden a áreas donde están presentes elementos pesados y los tonos más negros a elementos más ligeros. Por último, el elevado contenido energético de la radiación provoca la excitación de los electrones internos de los átomos y, en consecuencia, se produce una emisión de rayos X que se detectan mediante un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDX) acoplado al microscopio electrónico de barrido. Este análisis por EDX proporciona una valiosa información sobre la composición elemental de la muestra [GOLDSTEIN, 1981].

Para que estos análisis sean posibles la muestra tiene que ser conductora. Por tanto, en el caso de minerales, pigmentos y muestras pictóricas, para poder realizar su estudio por SEM-EDX es necesario recubrir las con una fina capa de material conductor (grafito u oro).

### ***Equipamiento utilizado y condiciones de trabajo***

El estudio ha sido realizado en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM 6400 con un voltaje de aceleración de 20kV, que lleva incorporado un espectrómetro de dispersión de energía marca LINK modelo eXL, con una resolución de 138 eV a 5,39 keV (Fig. III. 3).<sup>4</sup>

Las muestras fueron metalizadas con oro y se examinaron con electrones secundarios (SE). En ningún caso las muestras fueron molturadas antes de su análisis, con el fin de no modificar su morfología original.



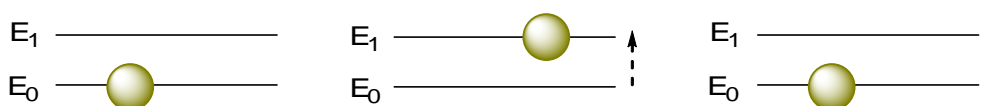
**Fig. III. 3.** Microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM 6400. Lleva un incorporado un espectrómetro de dispersión de energía marca LINK modelo eXL

---

<sup>4</sup> Este equipo pertenece al Centro Nacional de Microscopía Electrónica, centro de Apoyo a la Investigación (CAI) de la Universidad Complutense de Madrid,

### III. 1. 2. TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPÍA MOLECULAR

Las técnicas espectroscópicas se fundamentan en el análisis de la radiación electromagnética que es absorbida, emitida o dispersada por una sustancia cuando ésta es excitada por una fuente de energía radiante. Inicialmente, las moléculas y los átomos que la constituyen se encuentran en unos determinados niveles energéticos. No obstante, se pueden producir saltos entre distintos niveles (Fig. III. 4) y la energía de la radiación electromagnética asociada a esta transición viene regida por la expresión:  $\Delta E = h\nu$ , siendo  $\Delta E$  la diferencia de energía entre niveles,  $h$  la constante de Planck y  $\nu$  la frecuencia de la radiación.



**Fig. III. 4.** Representación de saltos entre distintos niveles o estados energéticos. El salto entre el estado fundamental ( $E_0$ ) y el excitado ( $E_1$ ) necesita un determinado aporte energético ( $\Delta E = E_1 - E_0$ ), que es suministrado por la radiación electromagnética de un cierto valor de frecuencia ( $\nu$ ). Cuando la sustancia vuelve a su estado fundamental ( $E_0$ ) se produce una emisión de energía radiante.

La representación de la intensidad de la radiación electromagnética absorbida o emitida por la muestra, en función de su longitud de onda, se conoce como espectro de absorción o de emisión, respectivamente. Dentro de las distintas técnicas espectroscópicas que se basan en los fenómenos de absorción de energía destacan las de espectroscopía molecular. Se denomina así porque proporciona información sobre la composición molecular de las sustancias analizadas.

Los enlaces químicos que mantienen unidos los átomos de una molécula están vibrando continuamente en torno a una posición de equilibrio. Asimismo, las moléculas también pueden experimentar rotaciones. Tanto las vibraciones como las rotaciones moleculares se producen entre distintos niveles o estados energéticos. Estos saltos se pueden producir como consecuencia de la absorción de radiación en la región del infrarrojo (IR) del espectro electromagnético y del IR y visible en Raman, y hay dos posibilidades de detectarlos y medirlos [HESSE et al., 1997: 29-70]:

- Directamente, como absorción en el espectro IR
- De forma indirecta, como radiación dispersa en el espectro Raman

Está ampliamente demostrado que los métodos de espectroscopía molecular (infrarrojo y Raman) son muy útiles para analizar materiales constitutivos de obras de arte: aglutinantes, barnices, geomateriales y pigmentos. La información aportada por estas técnicas analíticas es muy interesante para conservadores-restauradores, arqueólogos e historiadores del arte [DERRICK, *et al.*, 1999; STUART, 207: 109-157; EDWARDS, CHALMERS, 2005]. Por otra parte, aunque la información que suministran estas técnicas no es idéntica, sí puede considerarse complementaria [BOUCHARD *et al.*, 2009]. Esta complementariedad ha sido aplicada, por ejemplo, para el estudio de cortes transversales de muestras pictóricas [FRANQUELO *et al.*, 2009].

En los siguientes apartados se explican brevemente los fundamentos de estas dos técnicas analíticas, su interés para el estudio de pigmentos, las características de los equipos utilizados en esta investigación y las condiciones de trabajo.

### **Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)**

Esta técnica utiliza como fuente de excitación de la muestra la radiación infrarroja y más específicamente el infrarrojo medio ( $4.000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ). Este tipo de radiación es capaz de provocar la excitación de los enlaces que mantienen unidos los átomos que forman la sustancia. Dependiendo de la naturaleza de los grupos químicos presentes y del contenido energético de la radiación, la muestra absorberá determinados valores de frecuencia o número de onda. El contenido energético que llevan asociado estas frecuencias provoca cierto tipo de vibraciones en estos grupos (tensión, deformación) (Fig. III. 5) o en el conjunto de la molécula (vibraciones de esqueleto). El estudio de las bandas absorbidas aportará información sobre la estructura molecular del compuesto [SÓCRATES, 2001; SANZ RODRÍGUEZ *et al.*, 2010].

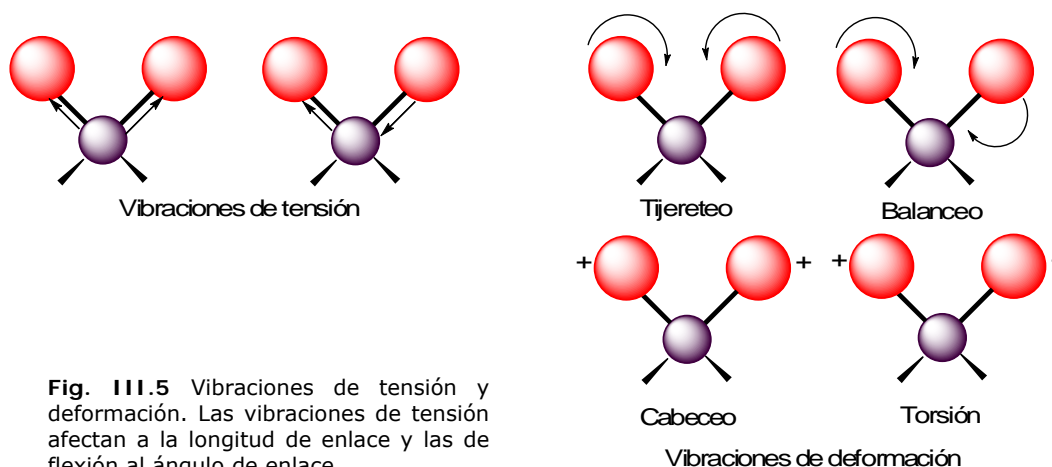
Por tanto, el resultado de este análisis es un espectro en el que aparecen una serie de bandas; cada una de ellas estará asociada a un determinado modo de vibración de un cierto grupo químico ( $4.000\text{--}1.300\text{ cm}^{-1}$ )<sup>5</sup> o bien al conjunto de la estructura del compuesto ( $1.300\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ )<sup>6</sup>. El fundamento en el que se basa la interpretación de los espectros obtenidos con esta técnica, se apoya en la

---

<sup>5</sup> Intervalo de número de onda correspondiente a las vibraciones asociadas a los grupos funcionales.

<sup>6</sup> Región de la huella dactilar.

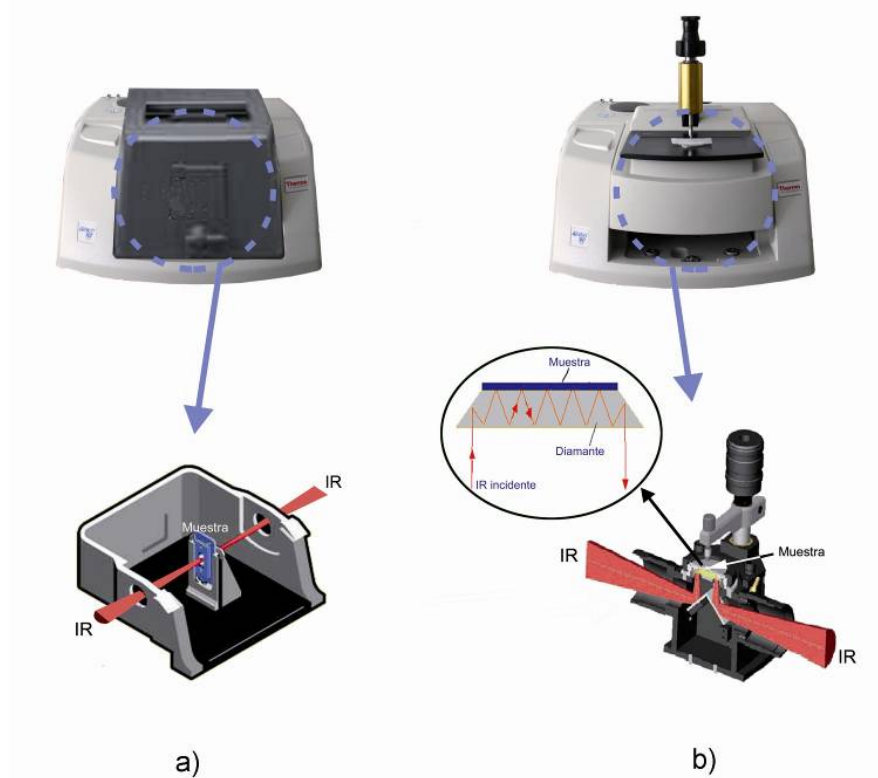
identificación de las bandas de absorción de radiación IR, asociadas a las vibraciones de tensión o deformación que corresponden a determinados grupos químicos.



**Fig. III.5** Vibraciones de tensión y deformación. Las vibraciones de tensión afectan a la longitud de enlace y las de flexión al ángulo de enlace

La *Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)* ha sustituido al espectrómetro infrarrojo o dispersivo. La diferencia entre ambos radica en el sistema de medida de la absorción de la radiación IR y el procesado de la señal [SKOOG, WEST, 1989: 253-266]. La espectroscopía FTIR es una técnica muy empleada en el campo del patrimonio artístico y resulta útil para la caracterización de ciertos materiales inorgánicos y pigmentos (carbonatos, sulfatos) y compuestos organometálicos, tales como los acetatos metálicos. La composición de la sustancia se establece mediante la utilización de tablas, que permiten correlacionar las energías de absorción en el infrarrojo con bandas químicas específicas [SÓCRATES, 2001]. Además, el espectro obtenido puede ser comparado con los programas informáticos que contienen librerías espectrales o con bases de datos de espectros, todo lo cual facilita su identificación [IRUG, 2012]. Prueba del interés de esta técnica son las numerosas librerías de espectros que han sido recientemente publicadas sobre materiales que forman parte de la estructura de obras de arte y objetos patrimoniales. Algunas contienen espectros de materiales inorgánicos [CASTRO *et al.*, 2003] y otras están dedicadas de forma específica a pigmentos y colorantes [SILVA, *et al.*, 2006, BELL *et al.*, 1997].

Normalmente, la espectroscopia FTIR se suele llevar a cabo en bancada y, en este caso, la radiación IR pasa a través de la muestra, por tanto, ésta debe permitir el paso de la radiación (Fig. III.6a). Cuando esta condición no se cumple tiene que ser convenientemente preparada. Habitualmente los materiales cristalinos se preparan en forma de pastillas de 13mm de diámetro. Para ello, la muestra se muele finamente en mortero de ágata junto con *bromuro de potasio* (KBr) en polvo que contiene en torno a 1-2% de la sustancia objeto de análisis y, a continuación, se conforma la pastilla mediante su compresión a vacío.



**Fig. III.6.** Equipo de espectroscopia FTIR: a) en modo bancada; b) en modo reflexión total atenuada (ATR)

Una interesante alternativa a la preparación de pastillas de KBr es el uso de espectroscopia IR con reflexión total atenuada (ATR) (Fig. III.6b). En este caso la radiación IR incide directamente sobre la muestra a través de un cristal de alto poder de reflexión (diamante, ZnSe, Ge) y experimenta múltiples reflexiones. Se trata, por tanto, de un análisis superficial y la calidad del espectro obtenido depende del contacto entre el cristal y la muestra.

Ambas técnicas espectroscópicas (FTIR y FTIR-ATR) han sido utilizadas en esta investigación. Para la asignación de las bandas de las distintas variantes de verdigrís sintetizadas en este trabajo, se han tenido en consideración los grupos químicos característicos de los posibles componentes de las muestras analizadas. En todos los casos, las frecuencias asociadas a estas bandas han sido contrastadas con los datos recogidos en la literatura especializada, así como en las publicaciones referidas a la identificación de los acetatos y cloruros de cobre mediante espectroscopia FTIR. Asimismo, en algunos casos se han realizado búsquedas en librerías de espectros de pigmentos, haciendo un estudio comparativo con espectros de referencia.

#### ***Equipamiento utilizado y condiciones de trabajo***

El equipo utilizado en esta investigación se muestra en la figura III.7. Se trata de un espectrometro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) Thermo Nicolet 380 con detector DTGS/KBr, cubriendo el rango de detección de 4.000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>7</sup> Puesto que el proceso de molturación de las muestras para la preparación de las pastillas de KBr podría afectar a su grado de hidratación, el análisis ha sido realizado utilizando un accesorio de reflexión total atenuada (ATR) equipado con celda de cristal de diamante (Fig. III.8). Los espectros fueron obtenidos en modo absorbancia después de 64 barridos a 4 $\text{cm}^{-1}$  de resolución espectral. Todos los espectros han sido recogidos a temperatura ambiente, han sido analizados utilizando el software Omnic v 7.3 y procesados con Origin v 7.0.

Algunos análisis han sido realizados en bancada para lo cual se prepararon las correspondientes pastillas de KBr. En estos casos se ha utilizado un equipo FTIR Nicolet mod. Magna-IR 750 equipado con un detector de tipo DTGS/KBr, cubriendo el intervalo de número de ondas 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>8</sup> Todos los espectros se han realizado con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y una acumulación de 100 barridos.

---

<sup>7</sup> Este equipo pertenece al Laboratorio de Materiales de la Facultad de Bellas Artes de la Universidad Complutense de Madrid.

<sup>8</sup> Este equipo pertenece al Centro de Espectroscopía de Infrarrojo-Raman-Correlación, Centro de Apoyo a la Investigación (CAI) de la Universidad Complutense de Madrid.

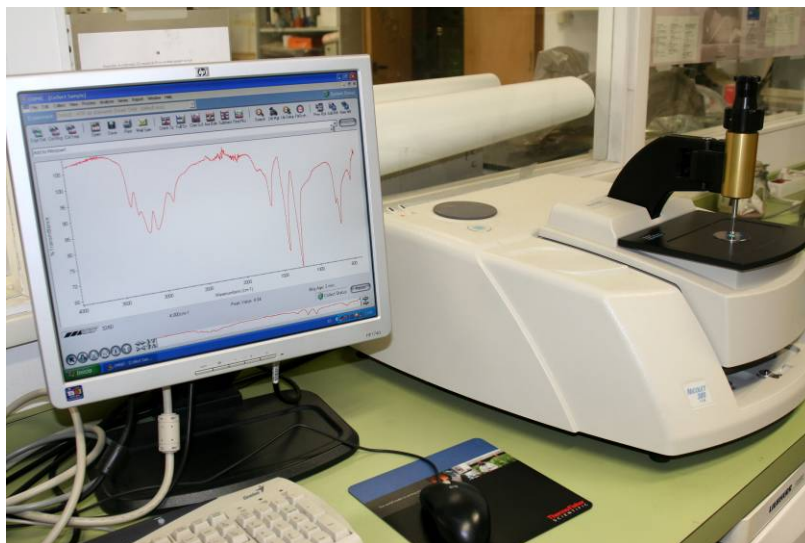


Fig. III.7. Equipo de FTIR-ATR Thermo Nicolet 380

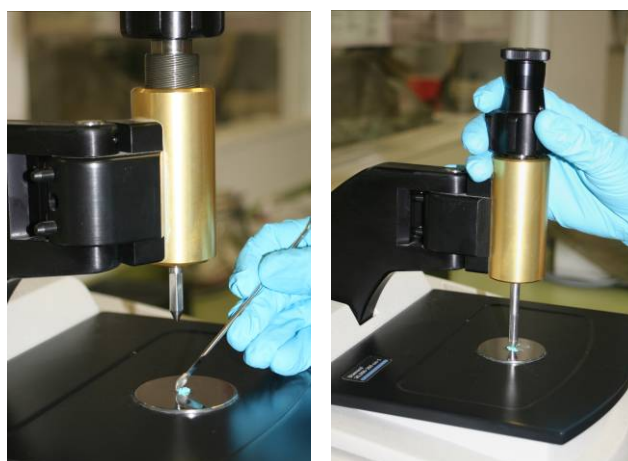


Fig. III.8. Detalle del accesorio ATR y colocación de la muestra para su análisis

### Espectroscopía Raman

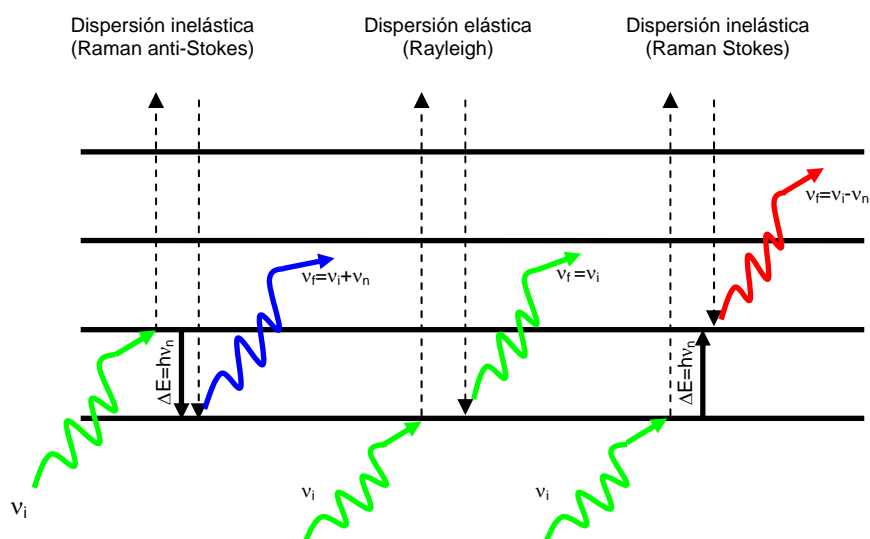
Esta técnica se fundamenta en el fenómeno conocido como dispersión o efecto Raman, que debe su nombre al físico hindú C. V. Raman, que en 1928 lo descubrió al estudiar la dispersión de la luz en moléculas orgánicas. Este efecto ya había sido propuesto

teóricamente por A. Smekal en 1923, pero fue Raman quien lo demostró experimentalmente. Por este hallazgo fue galardonado con el Premio Noble de Física en 1930.

Por tanto, la espectroscopía Raman es una técnica en la que se estudia la forma en la que la radiación electromagnética es dispersada por la muestra objeto de análisis. Esta técnica exige el uso de una fuente de luz monocromática de elevada intensidad, cuya frecuencia o longitud de onda puede corresponder al UV cercano, al visible o al IR próximo. La elección de este tipo de fuentes minimizan los fenómenos de absorción de la radiación por parte de la muestra, que interfieren en el análisis.

El llamado *efecto Raman* tiene su origen en los fenómenos que se producen cuando la radiación electromagnética de una determinada frecuencia ( $\nu_i$ ) incide sobre la materia. Cuando esto ocurre, la radiación, además de ser absorbida, puede experimentar procesos de dispersión. Gran parte de la radiación dispersa se emite en todas direcciones y con la misma frecuencia que la radiación incidente ( $\nu_i$ ). Este fenómeno de dispersión elástica se conoce como dispersión Rayleigh. Sin embargo, una pequeña parte de la radiación dispersa posee un contenido energético diferente, que puede ser inferior o superior al de la radiación incidente; estas dispersiones inelásticas constituyen el efecto Raman y se conocen como dispersiones Raman Stokes y Raman anti-Stokes, respectivamente.

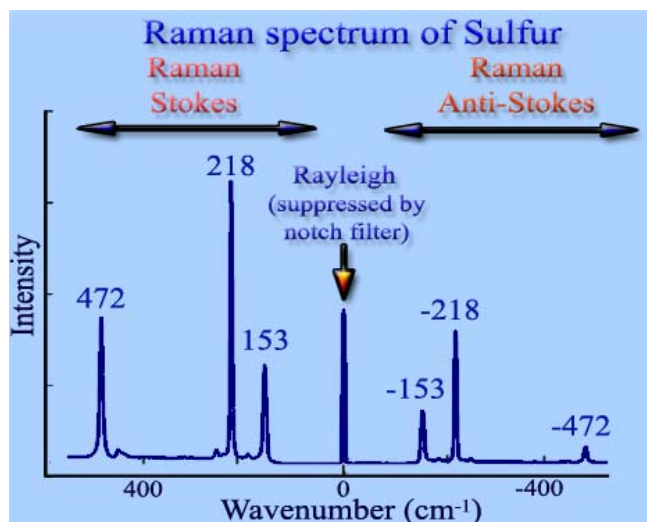
La dispersión Raman Stoke es debida a que algunas moléculas absorben energía de una determinada frecuencia ( $\nu_n$ ) y, en estos casos, la radiación que se dispersa tiene menor contenido energético que la incidente, es decir su frecuencia de emisión es menor, o lo que es lo mismo, su longitud de onda es más alta. A su vez, la dispersión Raman anti-Stokes se produce cuando la radiación incide sobre moléculas que ya están excitadas y son éstas las que ceden parte de su energía, de manera que la radiación que se dispersa tiene más energía que la que incide. En la figura III. 9, se muestra un esquema en el que se representa el desarrollo de estos distintos fenómenos. Como se puede apreciar en esta misma figura, la emisión de la dispersión elástica (Rayleigh) es mucho más intensa que cualquiera de las que corresponden a las dispersiones Raman; respecto a estas últimas, la dispersión Raman Stokes es más intensa que la Raman anti-Stokes.



**Fig. III.9.** Diagrama energético de los distintos tipos de transiciones energéticas resultantes de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia. Relación de intensidades de las señales correspondientes a los tres tipos de dispersión.

Por tanto, un espectro Raman es un espectro de emisión que estará formado por una banda principal Rayleigh y dos series de bandas secundarias situadas simétricamente con respecto a esta primera. Estas bandas secundarias serán las resultantes de los efectos Raman Stokes y anti-Stokes. Como ejemplo, véase el espectro Raman del azufre (Fig. III.10). Puesto que el desplazamiento de las bandas Raman es independiente de la frecuencia de excitación y, por otra parte, la intensidad de las bandas Stokes es muy superior a la de las bandas anti-Stokes, normalmente, sólo se suelen medir las bandas Stokes, tomando como origen del eje de abscisas la banda Rayleigh.

Las frecuencias de excitación que se utilizan no son lo suficientemente energéticas como para producir saltos electrónicos, por lo que las frecuencias de las líneas Raman se corresponden con saltos entre niveles de energía vibracional, rotacional o vibrorotacional; además, a cada especie química le corresponderán diferentes saltos, cada uno de los cuales se producirá a un determinado valor de frecuencia. Por tanto, cada sustancia tendrá un espectro Raman característico que dependerá de su estructura poliatómica y de la naturaleza química de los enlaces que la forman; es decir, el espectro proporciona información sobre su composición química y cristalográfica (en el caso de sustancias cristalinas).



**Fig. III.10.** Espectro Raman del azufre. Disposición simétrica de las bandas Raman Stokes y anti-Stokes respecto a la banda Rayleigh. Imagen Tomada de [http://www.fis.unipr.it/phevix/raman\\_tutorial.html](http://www.fis.unipr.it/phevix/raman_tutorial.html)

El uso de la espectroscopia Raman en el estudio del Patrimonio se inicia en la década de los 90 y, en la actualidad, está cada vez más extendido en el campo del Arte y de la Arqueología [EDWARDS, CHALMERS, 2005; DOMINGO, 2012]. Puede considerarse que R.J.H. Clark junto con su grupo de investigación fue uno de los pioneros en su aplicación en el análisis de pigmentos artísticos, demostrando su gran utilidad en el estudio de manuscritos iluminados [CLARK, 1995; BELL *et al.*, 1997; CLARK, MIRABAUD, 2005]. Asimismo, con el fin de facilitar la interpretación de los resultados experimentales a los usuarios de esta técnica, se han publicado interesantes bases de datos en las que se recogen los espectros Raman de numerosos pigmentos [VANDENABEELE *et al.*, 2000; BURGIO, CLARK, 2001; BOUCHARD, SMITH, 2003; CASTRO *et al.*, 2005]. Algunas de estas bases de datos son accesibles on line.<sup>9</sup>

La espectroscopía Raman resulta muy útil en la identificación de pigmentos y, al igual que para el análisis de otro tipo de materiales, la información que proporciona resulta complementaria de la aportada por la espectroscopía IR. Concretamente, mediante su uso es posible identificar ciertos pigmentos, cuyo análisis no es viable con

<sup>9</sup> Algunas de estas bases de datos son:

IRUG: Infrared and Raman User Group. En <http://www.irug.org/> [Acceso on line 25/10/2015]  
e-Vibrational Spectroscopy Databases (e-Visart Database; e-Visarch Database). En <http://www.ehu.es/udps/database/database.html>

espectroscopía IR, debido a que sus bandas de absorción más intensas aparecen a valores de frecuencia bajas, que no son detectables en el infrarrojo medio. Así ocurre, por ejemplo en los pigmentos inorgánicos que están constituidos por óxidos (ej.: blanco de zinc, blanco de titanio, minio), sulfuros (ej.: bermellón, rojo de cadmio). En el caso de las distintas variedades de verdigrís, esta complementariedad ha sido demostrada [SAN ANDRÉS et al., 2010b; SAN ANDRÉS et al., 2010d].

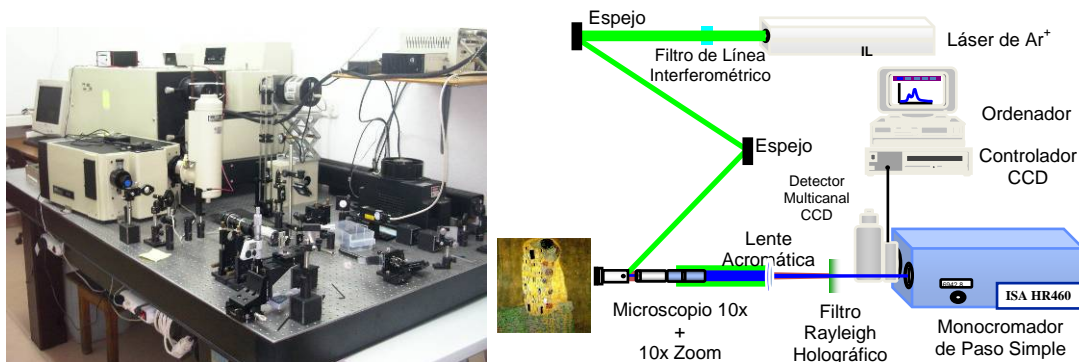
No obstante, a pesar de estas ventajas, hay que señalar que esta técnica tiene el inconveniente de la marcada fluorescencia provocada por los materiales orgánicos (aglutinantes, barnices), que puede llegar a enmascarar la señal Raman.

#### ***Equipamiento utilizado y condiciones de trabajo***

Para la realización de los análisis se ha utilizado un equipo de micro-espectroscopía Raman, cuyo diseño ha sido desarrollado por el grupo de investigación liderado por el profesor V. G. Baonza de la Universidad Complutense de Madrid [BAONZA *et al.*, 2003]. En la figura III.11 se muestra una imagen del equipo y un diagrama en el que se especifican sus distintos componentes. Como fuente de excitación se ha empleado un láser ILT de argón ionizado que emite a 488 nm. El haz monocromático del láser se enfoca sobre la muestra mediante una lente de 18 mm de longitud focal, que se sitúa próxima al sistema de sujeción de la muestra. El diámetro típico del spot del láser sobre la muestra es de aproximadamente 25  $\mu\text{m}$ . La luz dispersa es recogida en geometría retrodispersada mediante un objetivo Mitutoyo 10X, que trabaja a larga distancia. Este objetivo está acoplado a un sistema zoom Navitar 10X y enfocado a la rendija (slit) de un monocromador HR460. Este monocromador está equipado con dos rejillas de difracción holográficas de 600 y 2400 ranuras/mm. La señal difractada por el monocromador es adquirida por un detector CCD refrigerado con nitrógeno líquido (ISA CCD3000, 1024x256 pixels); este detector registra el espectro.

El filtrado espacial se lleva a cabo a través del camino óptico, que nos permite optimizar la señal que procede de la muestra. La resolución espacial es de aproximadamente 4  $\text{cm}^{-1}$  usando una rejilla holográfica de 600 ranuras/mm. La óptica del sistema es siempre calibrada usando diez líneas de emisión de una lámpara de descarga estándar de neon. Usando la anchura mínima de rendija permitida por el tamaño de pixel del detector CCD (27  $\mu\text{m}$ ), las desviaciones numéricas de las líneas

de neón de calibración estándar son de un promedio de  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ , usando una función de mérito parabólica.



**Fig. III.11.** Equipo de microespectroscopía Raman utilizado para la realización de los análisis, componentes y disposición.

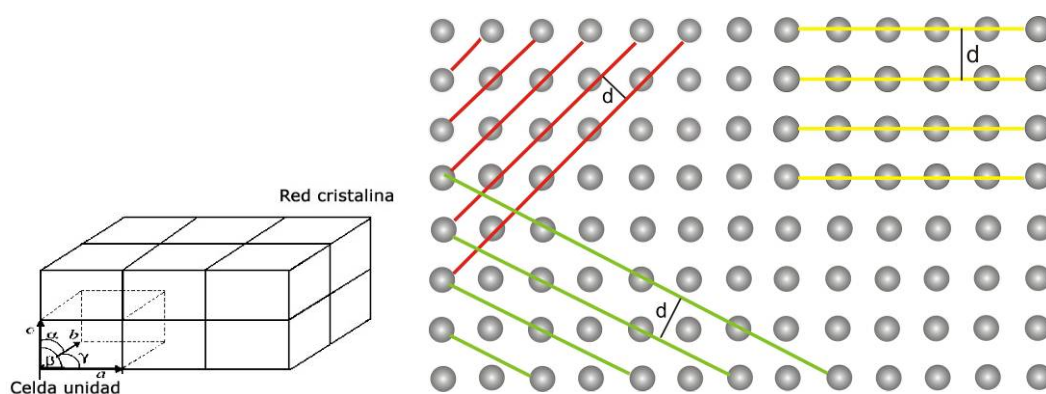
Los espectros obtenidos en estas condiciones cubren un rango espectral de  $500\text{--}3700 \text{ cm}^{-1}$ . En todos los casos, las medidas han sido repetidas en diferentes puntos de las muestras analizadas y en el espectro resultante no ha sido sustraída la línea base. Todos los espectros han sido procesados con el programa Origin v 7.0.

Para la realización de los análisis, la muestra se moltura en mortero de ágata. Sobre un porta-objetos se deposita una pequeña cantidad (del orden de  $\mu\text{g}$ ) y sobre ésta se pone un cubre-objetos circular. Ambos, porta y cubre-objetos, se unen en su perímetro con un papel adhesivo circular hueco en su parte central. De esta manera queda un área de visualización de muestra de aproximadamente 5mm de diámetro.

La muestras así preparada se monta sobre una plataforma micrométrica de precisión, que permite el movimiento de todo el conjunto en las tres direcciones del espacio. Sobre la muestra incide la radiación láser que provoca su excitación y la luz dispersada se recoge, lo que nos dará un espectro Raman que es característico de cada compuesto

### III. 1. 3. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD) es un método óptico no espectroscópico basado en la capacidad de los cristales para dispersar la radiación X. Las unidades de una sustancia con estructura cristalina presentan una determinada orientación interna, es decir, se agrupan siguiendo ciertos modelos geométricos (celda unidad) que se repiten indefinidamente en el espacio y dan lugar a una red cristalina. Dentro de esta red, se pueden definir diferentes planos cristalinos o planos reticulares que están separados entre sí unas determinadas distancias [espaciado de red o distancia interplanar ( $d$ )] (Fig. III.12).



**Fig. III.12.** Celda unida y red cristalina. Representación de diferentes planos reticulares. Se señalan los espaciados entre diferentes planos ( $d$ )

La longitud de onda de los rayos X es del mismo orden de magnitud ( $\text{Å}$ ) que los espaciados de las redes cristalinos. Esta es la razón por la que cuando un haz monocromático de rayos X irradia una muestra cristalina, sus rayos se dispersen en todas direcciones. Este efecto es provocado por la acción del entorno de los electrones, asociados a cada átomo o ión, que se encuentran en el recorrido del haz. La estructura ordenada del cristal es responsable de que los rayos incidentes sean reflejados por cada uno de los planos reticulares y de esta manera se producen fenómenos de interferencia de ondas que, mayoritariamente, son destructivas, es decir se anulan mutuamente. Sin embargo, existen determinadas direcciones para las que las interferencias son constructivas y en estos casos tiene lugar un fenómeno de difracción. Este fenómeno viene regido por la ley de Bragg, que establece las

condiciones para que un haz de rayos X sea difractado por la familia de planos reticulares de un cristal:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$\lambda$  = longitud de onda de la radiación X empleada

$d$  = distancia entre planos reticulares

$\theta$  = ángulo del haz incidente

En la figura III.13 se representa el fenómeno de difracción de rayos X y los parámetros que definen su desarrollo. En esta imagen, dos rayos alcanzan el cristal a un determinado ángulo ( $\theta$ ), con respecto a dos planos reticulares adyacentes, y son reflejados bajo el mismo el mismo ángulo de reflexión. Cuando se da esta coincidencia, las reflexiones están en fase y los rayos son difractados.

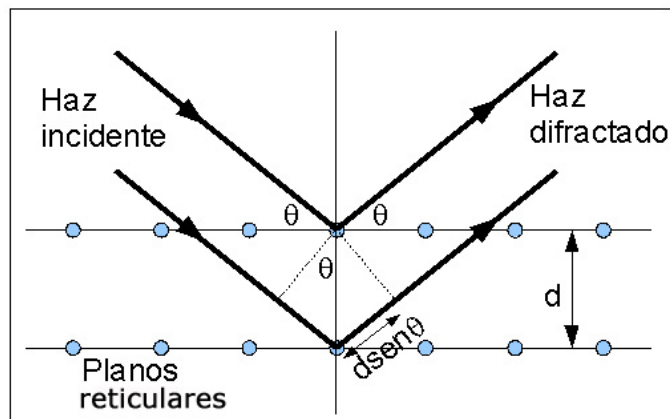
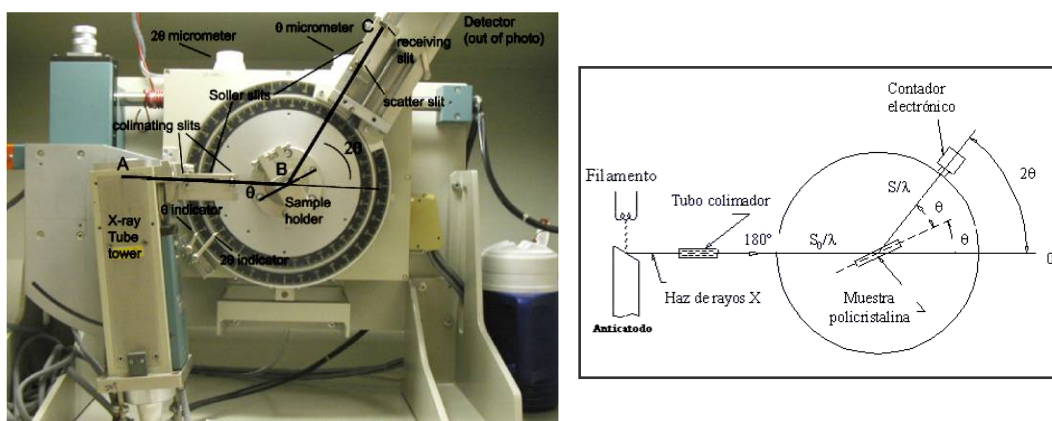


Fig. III.13. Difracción de rayos X entre dos planos reticulares separados una distancia "d"

Según la ley de Bragg, sólo ciertos valores de  $\theta$  producirán reflexiones desde plano paralelos y, por tanto, constructivas (o en fase). Para favorecer la difracción de las distintas familias de planos reticulares se varían independientemente los valores de  $\lambda$  y de  $\theta$ . Normalmente, el valor de  $\lambda$  se mantiene constante y es el ángulo de incidencia el que se modifica. Esto se logra sometiendo el cristal a un movimiento giratorio o pulverizándolo.

El equipo utilizado para realizar este tipo de análisis se conoce como difractómetro y el resultado analítico es un difractograma. Existen diferentes tipos de difractómetros; en el campo del Patrimonio los más utilizados se basan en el método del polvo policristalino [NAVARRO, 2008]. Estos equipos constan de un tubo de rayos X que emite radiación monocromática, un monocromador o colimador, un portamuestras y un detector. Estos elementos están montados sobre un goniómetro en el que se sujeta el portamuestras (Fig. III.14). Este goniómetro gira a una velocidad angular constante (ángulo  $\theta$ ), de manera que el ángulo de incidencia del haz de rayos X sobre la muestra va cambiando. A su vez, el detector (o contador eléctrico) gira a una velocidad angular doble (ángulo  $2\theta$ ).

Esta geometría hace posible que aquellos rayos X, cuyo ángulo de incidencia sobre la muestra cumpla la ley de Bragg, difractarán y serán detectados por el detector o contador de radiación X. De esta manera se obtienen las figuras de difracción o difractogramas que sirven para identificar sustancias con estructura cristalina [JENKINS, SNYDER, 1996].



**Fig. III. 14.** Difractómetro de polvo policristalino. Elementos y y esquema de funcionamiento. Imágenes tomadas de <http://epswww.unm.edu/xrd/xrdclass/01-XRD-Intro.pdf> y [http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm03/pfcm3\\_4\\_1.html](http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm03/pfcm3_4_1.html)

En el diagrama de difracción se registran las líneas de difracción y sus intensidades relativas. Además mediante la aplicación de la ley de Bragg, se determina el espaciado entre planos.

A cada sustancia cristalina le corresponde un determinado diagrama de difracción. Las fichas de los diagramas de difracción de multitud de sustancias están recogidos por el Joint Comité on Power Difrattion (JCPDS). En estas fichas se registran los espaciados interplanares, correspondientes a los ángulos de difracción, y sus intensidades relativas.

Para aumentar la probabilidad de que la muestra objeto de análisis cumpla la ley de Bragg y, por tanto, difracte, es necesario molturarla previamente. De esta manera se logra que alguna de sus múltiples partículas cristalinas presente la orientación adecuada para que se produzca este fenómeno. Para facilitar la molienda, esta molturación se realiza en mortero de ágata y con la muestra suspendida en un disolvente (etanol, agua o acetona). Esta suspensión se extiende en el portamuestras (de vidrio o de silicio) con la ayuda de una pipeta, y se deja evaporar el disolvente.

#### ***Equipamiento utilizado y condiciones de trabajo***

Los análisis han sido realizados en un difractómetro marca Philips modelo X'Pert (Fig. III.15).<sup>10</sup> Está equipado con tubo de rayos X de cobre y dos goniómetros configuración vertical  $\theta$ - $2\theta$ , con óptica Bragg-Brentano. Trabaja con una tensión de 45kV y una intensidad de 40mA. Utiliza dos rendijas una con divergencia de  $1^\circ$  para la óptica primaria y una rendija anti-scatter  $1^\circ$  (rendija recepción 0,05 mm) para la óptica secundaria. Para eliminar la contribución de la línea  $K\beta$  utiliza un monocromador curvado de Cu. Uno de los goniómetros cuenta con una plataforma portamuestras multi-propósito, que permite analizar muestras de gran tamaño<sup>11</sup>. La plataforma portamuestras del segundo goniómetro es un dispositivo de rotación de muestras ("spinner") asociado a un cambiador automático de muestras de 21 posiciones.

---

<sup>10</sup> Este equipo pertenece al Centro de Difracción de Rayos X, Centro de Apoyo a la Investigación (CAI) de la Universidad Complutense de Madrid.

<sup>11</sup> Muestras de hasta 1kg y 10x10x10cm de tamaño.



**Fig. III.15.** Difractómetro de rayos X de polvo policristalino. Marca Philips, mod. X'Pert utilizado en la realización de los análisis.

Para proceder a su análisis, una pequeña cantidad de muestra (del orden de 1mg) se suspende en etanol y se mueltra en un mortero de ágata. Con una pipeta, unas gotas de suspensión se depositan en un portamuestras de silicio. Una vez evaporado el disolvente, se obtiene una fina película de partículas que pueden ser analizadas mediante XRD.

### III. 2. PATRONES DE IDENTIFICACIÓN DEL VERDIGRÍS

Como se ha comentado al principio de este Capítulo, existen ciertas imprecisiones respecto a la composición de las distintas variedades de verdigrís, especialmente en lo que se refiere a la variedad básica; por esta razón, en las últimas décadas se han hecho numerosos estudios con el objetivo de establecer patrones de identificación de sus distintas variantes. Para ello se han utilizado diferentes técnicas instrumentales de análisis que permiten su caracterización analítica a partir del estudio de su estructura cristalina, morfología y estructura molecular. Estas técnicas han sido: microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido en modo electrones secundarios [SEM(SE)], difracción de rayos X (XRD), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopía Raman. Otro tanto se ha hecho en el caso de la variedad constituida por hidroxiclорuros de cobre.

A partir de la revisión bibliográfica realizada se ha constatado que, aunque son escasos, en algunos de estos trabajos se ha llevado a cabo la reproducción de ciertas recetas de preparación del pigmento [LOMBARDI *et al.*, 2000, MIGUEL *et al.*, 2009]. Otros autores han centrado sus esfuerzos en sintetizar, a escala de laboratorio, determinadas variedades de verdigrís básico que, atendiendo al procedimiento aplicado, obedecen a una determinada composición. Sin embargo, se constata que estas aportaciones no son suficientes, dada la gran variedad de recetas y procedimientos descritos en las fuentes documentales históricas. Por tanto, con el fin de incrementar los datos existentes sobre esta cuestión, en este Capítulo se muestran los resultados obtenidos tras la reproducción de algunas de las recetas más comunes de preparación del verdigrís. Los objetivos perseguidos han sido, en primer lugar comprobar la viabilidad de las recetas y, además, proceder a la identificación de los productos obtenidos mediante la aplicación de las distintas técnicas analíticas instrumentales indicadas anteriormente [SAN ANDRÉS *et al.* 2012b].

### III. 2. 1. PATRONES DE IDENTIFICACIÓN DEL VERDIGRÍS. ANTECEDENTES

Los primeros estudios relacionados con la obtención de patrones de identificación de las distintas variedades de verdigrís, se han fundamentado en la caracterización analítica de ciertos productos sintetizados a escala de laboratorio y que, supuestamente, obedecían a una determinada composición química. Como punto de partida de estas primeras investigaciones se han considerado los trabajos de Schweizer y Mühlethaler y Rahn-Koltermann *et al.*, que logran sintetizar diferentes tipos de verdigrís básico hidratado [ $x\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot y\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ]. Según explican estos autores, se obtienen por reacción del verdigrís neutro [ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ] con disoluciones de hidróxidos amónico o sódico [SCHWEIZER, MÜHLEHALER, 1968; RAHN-KOLTERMANN *et al.*, 1991). Dependiendo del tipo de hidróxido, la concentración de los reactivos, las condiciones de reacción (temperatura y agitación) y la forma en que se recoge el precipitado, se obtienen las siguientes variantes: [ $2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ], [ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] y [ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ]. Para obtener el verdigrís básico anhidro

$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2]$ , se parte igualmente del verdigrís neutro, pero en este caso se hace reaccionar con hidróxido de cobre(II).

La composición de estos productos fue establecida a partir de los correspondientes análisis elementales cuantitativos y en algunos casos también se obtuvieron sus diagramas de difracción (XRD). Aplicando la metodología referida por estos autores, otros investigadores han sintetizado estos mismos compuestos y los han analizados por difracción de rayos X (XRD) [SCOTT, 2002: 406-411, 437, SCOTT *et al.*, 2001] y también por espectroscopía Raman [CHAPLIN *et al.*, 2006]. Aunque no cabe duda que estos trabajos tienen gran interés, una lectura detallada de estas aportaciones pone de manifiesto una cierta controversia en las interpretaciones de los resultados obtenidos por estos autores.

Respecto a los hidroxidocloruros de cobre se han publicado algunos trabajos relacionados con su identificación. Ciertos autores han reproducido la receta de Teófilo relacionada con la preparación del "verde de sal"; el compuesto obtenido (atacamita) ha sido identificado por XRD [NAUMOVA, PISAREVA, 1994; SALVADÓ *et al.*, 2002]. También se han publicado patrones de identificación de esta variedad de verdigrís, mediante espectroscopia vibracional (FTIR y Raman). Con esta finalidad se han analizado distintos minerales que responden a la composición de atacamita y paratacamita [FROST, 2003; FROST *et al.*, 2002].

Lo recogido en los párrafos anteriores lleva a la conclusión de que es necesario seguir investigando en torno a las distintas variedades de verdigrís y aportar más datos relacionados con sus distintas composiciones químicas y propiedades. Estas cuestiones serán tratadas en los siguientes apartados.

### **III. 2. 2. REPRODUCCIÓN DE DISTINTAS RECETAS DE OBTENCIÓN DEL VERDIGRÍS. RECETAS ENSAYADAS**

En el conjunto de esta investigación se han ensayado una gran variedad de recetas que han sido clasificadas en dos grandes grupos. Esta clasificación se ha hecho en función del agente que provoca la corrosión del cobre, que puede ser:

- Ácido acético procedente del vinagre o bien de algún otro producto derivado de la fabricación del vino. En este caso, se formarán acetatos de cobre(II)
- Cloruro sódico (NaCl) o cloruro amónico (NH<sub>4</sub>Cl) mezclados con otras sustancias. El producto resultante suele ser un hidroxiclورو de cobre(II) mezclado con otros compuestos, cuya naturaleza estará determinada por la de los otros aditivos presentes en la receta de preparación del pigmento.

Para la reproducción de estas recetas se ha utilizado cobre de una pureza del 97,6% de riqueza y con un contenido aproximado del 2,4% de plomo.<sup>12</sup> Se ha utilizado vinagre de vino tinto, obtenido de forma artesanal y sin ningún tipo de aditivo.<sup>13</sup> La orina empleada ha sido de origen humano y la casca era procedente de uva negra de vino. Los restantes reactivos han sido: sulfato aluminio potásico dodecahidratado [KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O] de Panreac, calidad PRS (141103.1210); cloruro amónico (NH<sub>4</sub>Cl) de Panreac, calidad PA (131121.1210) y cloruro sódico (NaCl) de Merck (1.06400.1000).

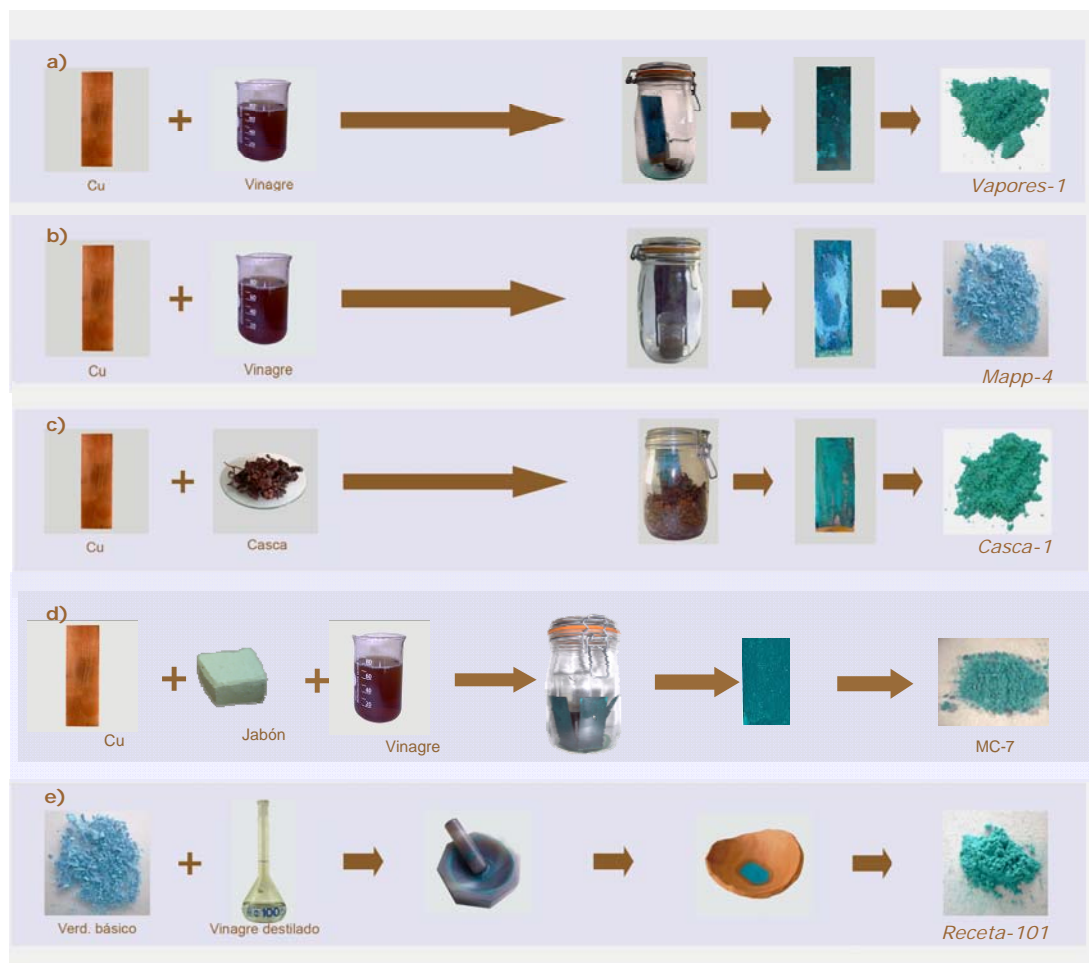
Las recetas de preparación del verdigrís fundamentadas en el uso del vinagre son muy abundantes. Sus ingredientes y forma de actuación ya han sido descritos en el Capítulo II, correspondiente a la terminología y recetas de preparación de este pigmento, y en trabajos anteriores [SANTOS *et al.*, 2002; SAN ANDRÉS *et al.*, 2012b]. Muchas de estas recetas han sido reproducidas en nuestro laboratorio y en este apartado se muestran los resultados correspondientes a las más representativas.<sup>14</sup> En la figura III. 15 se muestra un esquema del procedimiento seguido en cada caso y el resultado obtenido.

---

<sup>12</sup> El cobre utilizado es el que normalmente se emplea en la realización de planchas de grabado. Ha sido suministrado por Silverio Bellas Artes ([www.bellasartes.ucm.es/tienda](http://www.bellasartes.ucm.es/tienda)) y ha sido analizado mediante SEM-EDX.

<sup>13</sup> En algunos ensayos también se ha empleado vinagre comercial. En estos casos se especifica el tipo de vinagre (véase el Anexo de esta memoria).

<sup>14</sup> En el Anexo de esta memoria se incluyen todas las recetas ensayadas en esta investigación y los resultados obtenidos.



**Fig. III.15.** Esquema del procedimiento seguido en nuestro laboratorio para reproducir diferentes recetas de preparación de verdigrís: a) Lib. V, Cap. L de *De Materia Medica* de P. Dioscórides (s. I) (ref. *vapores-1*). b) Rec. v del *Mappae Clavicula* (s. XII) (ref. *Mapp4*); c) Lib. V, Cap. L de *De Materia Medica* de P. Dioscórides (s- I) (ref. *casca-1*); d) rec. vi del *Mappae Clavicula* (s. XII) (ref. MC-7); e) Rec. 101 del *Ms Boloñés* (s. XV) (ref. *receta 101*).

La receta más común es aquella en la que láminas de cobre son sometidas a la acción de vapores de vinagre. Uno de los primeros autores que la explica en detalle es Dioscórides (s. I) en su obra *De Materia Medica*. Dentro del Capítulo L del libro V, que dedica a la obtención del *aerugo rasa* (traducido como *cardenillo raído* por A. de Laguna 1566), describe diferentes procedimientos entre los que se encuentran los siguientes [LAGUNA, 1999: 530]

*Del Cardenillo raydo. El cardenillo que se rae comúnmente se prepara en esta manera.*

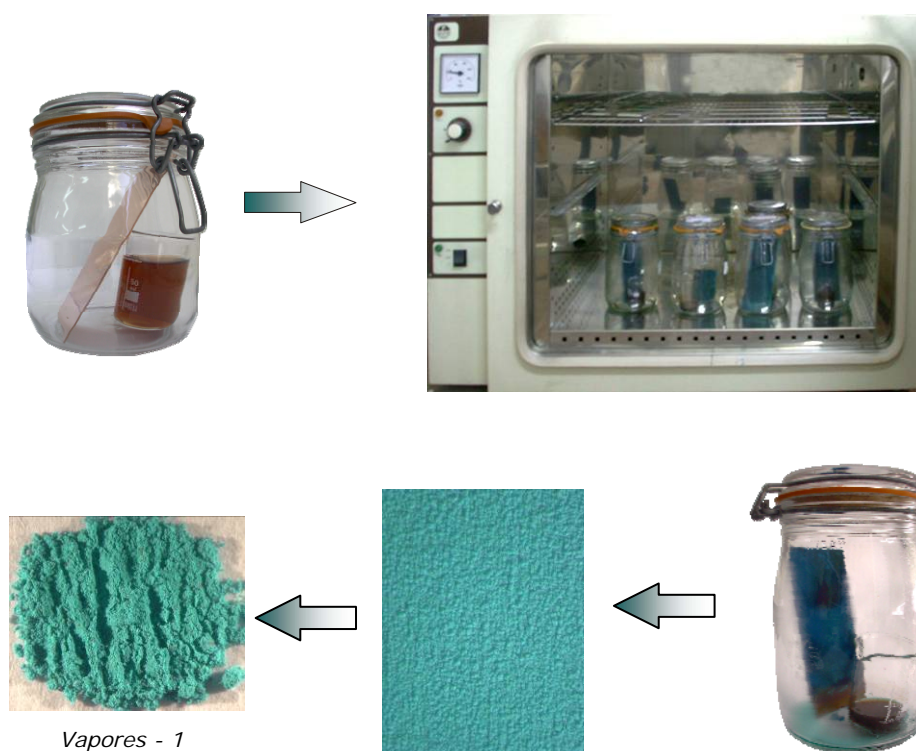
*1. En un barril, o en otra semejante vasija, echarás vinagre fortísimo y cubrirásle con otro vaso de cobre, cuya concavidad mire hacia abajo, el cual para ser a propósito tiene de ser hecho a manera de bóveda, o al menos ha de tener llano e igual el suelo. Hase pues de tapar de tal suerte el vinagre, con esta cubierta muy limpia, que no tenga respiradero y dejarse así reposar diez días, los cuales pasados, quitarás la dicha cubierta y raerás el cardenillo que vieres pegado a ella.*

*2. O haciendo del cobre una lámina, la colgarás dentro del barril de tal modo que no llegue al vinagre, y raerásla pasados los mismos diez días.*

En nuestro caso el procedimiento aplicado es el descrito en el segundo apartado. Para ello una plancha de cobre ha sido introducida en un recipiente en el que previamente se ha colocado un vaso que contiene vinagre (pH=2,97). El recipiente se cierra y mantiene en estufa a una temperatura de 40°C durante 10 días. Transcurrido este tiempo la plancha se extrae y se mantiene en condiciones ambientales durante 24 horas. Después se guarda en un desecador. El producto obtenido se ha referenciado como *Vapores – 1* (Fig. III.16).

La receta v del *Mappae Clavicula* (s. XII) referida a la preparación del “verde bizantino”, es similar, si bien en este caso se especifica que hay que esperar seis meses [SMITH, HAWTHORNE, 1974]. En esta receta se indica lo siguiente:

*Verde. Si deseas elaborar verde Bizantino, toma un recipiente nuevo y coloca láminas del cobre más puro en él; entonces llena el recipiente con vinagre muy puro, cúbrelo, y ciérralo. Coloca el recipiente en un lugar cálido, o en la tierra, y déjala allí durante 6 meses. Entonces descubre el recipiente y coloca lo que encuentres sobre una tabla de madera y déjalo secar al sol.*



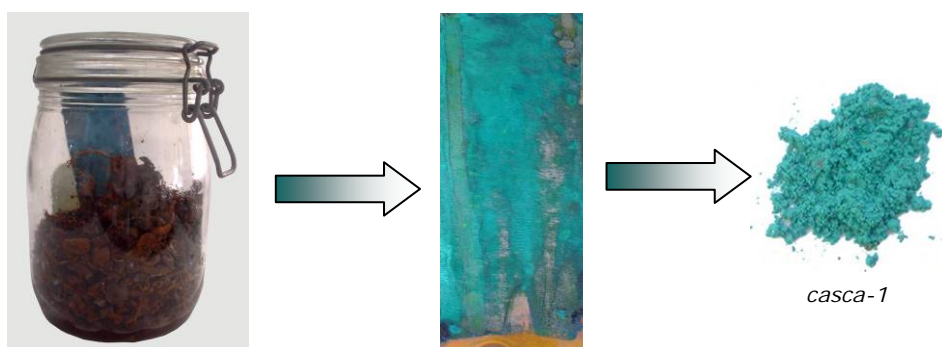
**Fig. III. 16.** Reproducción de la receta de Dioscórides (s. I) para la obtención del *cardenillo raydo* (*aerugo rasa*) a partir de cobre y vinagre (vapores). El tiempo de permanencia del recipiente que contiene la lámina de cobre y el vinagre en la estufa (40°C) ha sido de 10 días. El pigmento obtenido se ha referenciado como *vapores-1*.

Respecto a su reproducción (Fig. III.15b), el procedimiento aplicado ha sido similar al indicado anteriormente, con la única diferencia del tiempo de permanencia en la estufa (seis meses). Esta muestra ha sido referenciada como *Mapp-4*. Más adelante se comprobará que esta variación de tiempo, 10 días o 6 meses, da lugar a importantes diferencias en la naturaleza química y características de los productos obtenidos.

Como ejemplo de una receta en la que se utiliza un producto asociado a la fabricación del vino, volvemos nuevamente a lo indicado por Dioscórides respecto a la elaboración del *aerugo rasa* o *cardenillo raydo*. En el mismo contexto en el que describe las recetas anteriores y a continuación de éstas, incluye otra posibilidad en la que explica lo siguiente [LAGUNA, 1999: 530]:

*Del cardenillo raydo... meteras un pedazo de cobre, o una lamina, o muchas, dentro de la caxca no fresca, sino ya medio azeda, y sacadas después, las raeras en la mesma suerte.*

En este caso la lámina de cobre se ha introducido en un recipiente de vidrio en el que se encuentra la casca de uva (Fig. III.17). La receta no especifica nada respecto al tiempo y las condiciones. En nuestro caso se ha comprobado que el resultado es similar independientemente de que el ensayo se realice en condiciones ambientales o en estufa a 40°C. En cuanto al tiempo, se han obtenido resultados significativos después de 25 días; el producto formado ha sido referenciado como *casca-1*. Un detalle importante es que el recipiente no debe estar herméticamente cerrado, para favorecer la oxidación de los azúcares contenidos en la casca y su posterior transformación en ácido acético.

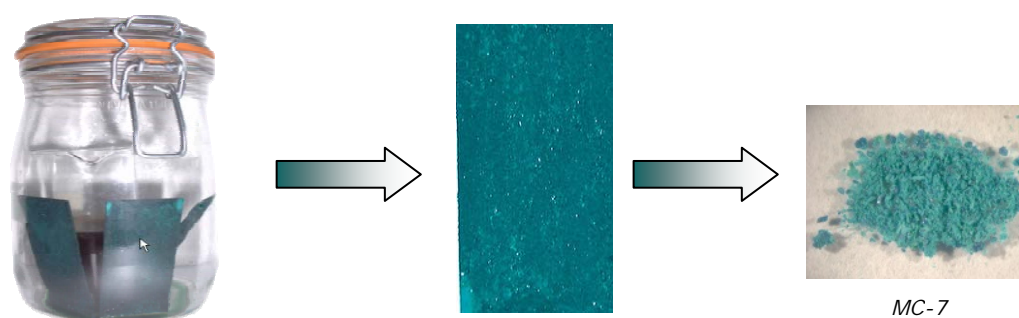


**Fig. III. 17.** Reproducción de la receta de Dioscórides (s. I) para la obtención del *cardenillo raydo* (*aerugo rasa*) partiendo de cobre y casca de uva. La plancha de cobre se mantiene a temperatura ambiente en el interior del recipiente que contiene la casca de vino y se extrae después de 25 días. El pigmento obtenido se ha referenciado como *casca-1*.

La receta vi del *Mappae Clavícula* (s. XII) se refiere a la preparación la preparación del "verde de Ruan", diciendo:

*Si deseas elaborar un verde de Ruan, toma láminas del cobre más puro y mánchalos sobre todos ellos con el mejor jabón. Coloca las láminas dentro de un recipiente nuevo y llénalo con vinagre muy fuerte. Cúbrela, ciérralo, y colócalo en un lugar cálido durante 15 días. Entonces descubre el recipiente, agita las láminas sobre una tabla de madera y coloca el producto en el sol para que sequ].*

Procedimientos similares son descritos en el tratado de Pietro di Sant Audeamar (rec. 156), Ms. Sloane 1754 (rec. VI) y Ms de Munich (rec. 31). En nuestro caso, la plancha se frota con jabón hecho a partir de grasa animal, se introduce en un recipiente que contiene un vaso con vinagre, se cierra herméticamente y se mantiene en estufa a la temperatura de 40°C durante 20 días (Fig. III.18). El producto obtenido ha sido referenciado como MC-7.



**Fig. III. 18.** Reproducción de la receta vi del *Mappae Clavicula* para la obtención de "verde de Ruan". Las planchas de cobre, previamente frotadas con jabón, se mantiene, durante 15 días y a la temperatura de 40°C, en el interior de un recipiente que contiene un vaso con vinagre. El pigmento obtenido se ha referenciado como MC-7.

Las recetas descritas en los apartados anteriores son ejemplos de procedimientos referidos a la preparación del verdigrís, que algunos autores designan como verdigrís crudo o verdigrís básico, aunque esta segunda denominación no implica necesariamente la obtención de la variedad básica<sup>15</sup>. Sin embargo, existen otras que específicamente se refieren al proceso de purificación o refinado del pigmento [SANCHO *et al.*, 2006; SAN ANDRÉS *et al.*, 2008b, DE LA ROJA *et al.*, 2007a]. Con la aplicación de esto procesos se pretendía obtener un pigmento de mejor calidad [HARLEY, 1982: 80] que era conocido como recristalizado, purificado, refinado y neutro.

Algunos textos contienen recetas para la preparación de ambos tipos de verdigrís (crudo y purificado) [MERRIFIELD, 1999: 418-419]. Este es el caso del texto del s. XV *Secreti per colori*, también conocido como *Ms Boloñés*, que en la receta 84

<sup>15</sup> Es decir, su composición no tiene que responder forzosamente a la de un hidroxiacetato de cobre(II).

describe la preparación del verdigrís crudo, al que nombra como *viridem ramum*, diciendo:

*Para hacer viridem ramum.- Toma dos planchas de cobre, y suspéndelas sobre los vapores de vinagre fuerte en una jarra cubierta con arcilla y bien cerrada, de manera que esté herméticamente cerrado; después introduce la jarra en estiércol o desechos de uvas, en la época de la vendimia, por espacio de quince días, cuando abras la jarra, encontrarás el viridem ramum adherido a las planchas, ráscalo y vuelve a hacer como antes..].*

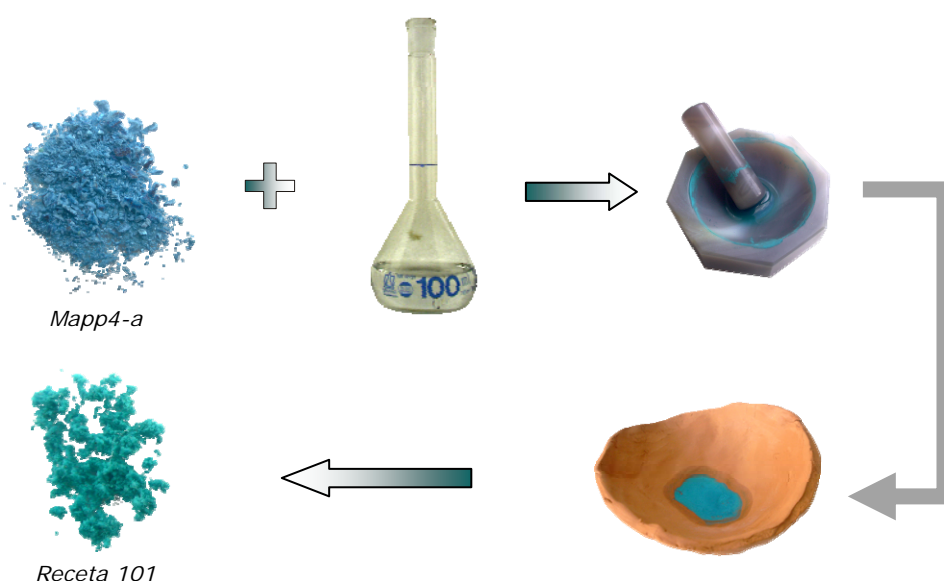
De su lectura se puede comprobar que se trata de un proceso similar al recogido en otros textos, por ejemplo, en el de Discórides. Sin embargo, en la receta 101, que titula *Affare verde* (para hacer verde), se refiere específicamente a la preparación del verdigrís refinado o purificado a partir del crudo, al que llama *verde ramo*, explicando:

*Affare Verde. Toma verde ramo y muélelo muy finamente con vinagre fuerte, y colócalo en un ladrillo nuevo que tenga una superficie cóncava en el centro; y déjalo reposar hasta que la humedad y el vinagre desaparezcan, esto es, hasta que el ladrillo haya absorbido la humedad. Haz esto 4 o 5 veces, y cada vez sumerge el verde ramo con vinagre fresco y muy fuerte. Y a esto se le llama purificar el verde ramo.*

Para la reproducción de esta receta, se ha partido del verdigrís obtenido tras la aplicación de la receta v del *Mappae Clavicula* (*Mapp 4-a*).<sup>16</sup> Siguiendo las instrucciones recogidas en la receta 101 del Ms Boloñés, este pigmento ha sido molido con vinagre en un mortero de ágata. Puesto que en esta receta se indica que se debe utilizar vinagre muy fuerte, en este proceso se ha utilizado un vinagre destilado obtenido en nuestro laboratorio. Una vez molido, la mezcla se coloca en un cuenco de arcilla cocida. Cuando el vinagre ha evaporado se vuelve a añadir la misma cantidad de vinagre utilizado en el proceso de molienda. Esta operación se repite tres veces. El producto finalmente obtenido se ha referenciado como *receta 101* (Fig. III.19).

---

<sup>16</sup> Como se verá más adelante este producto ha sido caracterizado analíticamente como verdigrís básico.



**Fig. III. 19.** Reproducción de la receta 101 del Ms Boloñés (s. XV), para la obtención del verdigrís purificado (*verderame depurgato*) a partir del verdigrís natural. En esta imagen se muestra el procedimiento seguido, partiendo de un verdigrís (*Mapp4-a*) obtenido siguiendo la receta v del Mappae Clavicula; este pigmento (verdigrís básico) ha sido tratado con vinagre destilado. El producto formado es un verdigrís neutro (referenciado como *receta 101*)

Cuando el agente corrosivo es un cloruro, la variedad formada es un hidroxicloruro de cobre(II) que, tradicionalmente, ha sido designado como: *viride salsum*, *viride vermicular*, *viridis color cum sale*", *cardenillo vermicular* o simplemente *verde de sal*. Las recetas referidas a su preparación están incluidas en el texto de Dioscórides (s. I), el *Ms de Eraclius* (s. X – XIII), el Ms de Teófilo (s. XI–XII), y en el texto de Pierre Lebrun (1635). Todas tienen en común que el responsable de la corrosión del cobre es un cloruro, sin embargo, algunas muestran diferencias en lo que respecta al tipo de cloruro utilizado y la naturaleza de los otros reactivos que intervienen en el proceso. A todo lo anterior hay que añadir que el procedimiento operativo presenta modificaciones significativas. En la figura III. 20 se recoge de manera resumida el proceso seguido en esta investigación para la reproducción de estas recetas.

III. Procesos de obtención del Verdigrís. Reproducción de recetas y análisis del producto obtenido



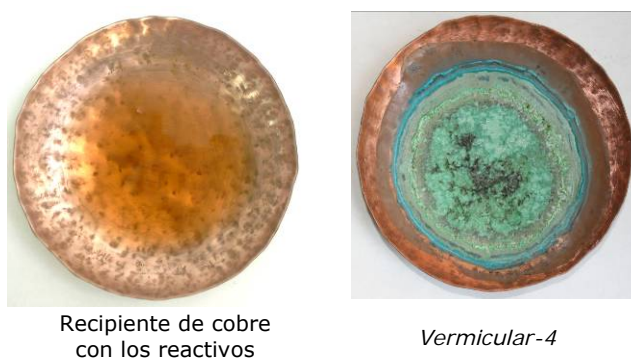
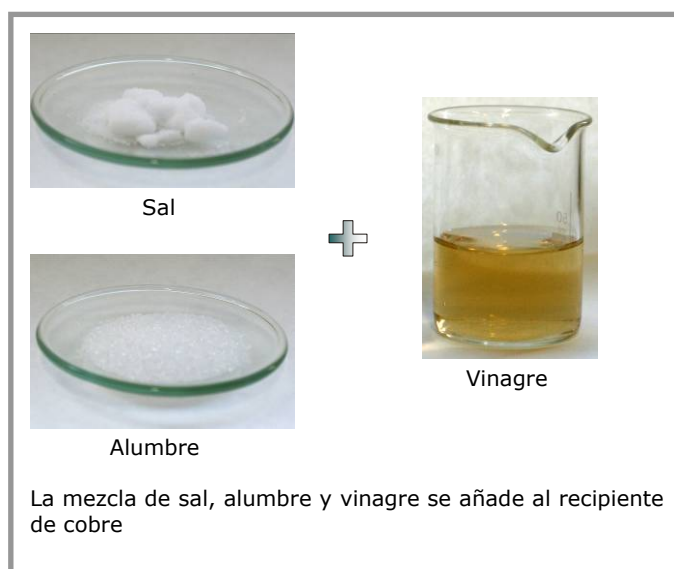
**Fig. III.20.** Esquema del procedimiento seguido en nuestro laboratorio para reproducir diferentes recetas de preparación de verdigrís: a) Cap. LI, Lib. V de *De Materia Médica* de Dioscórides (ref. *Vermicular 4*); b) Rec. XXXVIII del *Ms. de Eraclio* (s. X-XIII) (ref. *HE 10*); c) Rec. 150 del *Ms. de Pietro di Sant Audemaro* (s. XIII-XIV) (ref. *PSA2*) y d) Rec. VII del *Ms. de Bruselas* (s. XVII) (ref. *PL*).

En el Cap. L del Libro V de su tratado (*De Materia Médica*), Dioscórides describe la preparación del cardenillo *vermicular*, llamado también *scolecio*, diciendo lo siguiente [LAGUNA, 1999: 530-531]:

*En un almirez de cobre, con una mano también de cobre, batirá media hemina de vinagre blanco y muy fuerte, hasta que tome cuerpo de engrudo. Hecho esto se añadirá una drama de alumbre redondo y otra de sal de minera muy transparente, o de la marina, con tal que sea maciza y muy blanca; la cual no hallándose a mano pondrá en su lugar sal nitro. Todas aquellas cosas deben de ser majadas al sol en los caniculares, hasta que vengan a hacer un cuerpo de mediocre espesura, y de la color mesma del cardenillo....*

Para la reproducción de esta receta se ha preparado una mezcla de sal común (NaCl) (un dracma  $\approx 3,59g$ ), alumbre [ $KAl_3(OH)_5(SO_4)_2$ ] (un dracma) y vinagre (media hemina  $\approx 140cc$ ), que se añade a un recipiente de cobre. Se deja hasta que se

evapora el líquido. El proceso seguido y el resultado obtenido se muestran en la figura III. 21. El pigmento formado se ha referenciado como *vermicular-4*.



**Fig. III.21** Reproducción de la receta de Dioscórides (s.I) para la preparación del cardenillo vermicular (*aerugine scolecio*). Se muestran los reactivos utilizados, su forma de uso y el resultado obtenido. El pigmento es referenciado como *Vermicular-4*.

Una de las recetas más conocidas, es la que se refiere a la preparación del pigmento designado como *verde de sal* por Teófilo, y que es descrita en el Capítulo 35 de su tratado de la siguiente manera (Hawthorne, Smith, 1979:41):

*Verde de sal... toma el cobre y haz ... planchas ..... Espolvorea ... por ambas caras con miel pura y aplica la sal molida sobre ellas. ....cúbrelas*

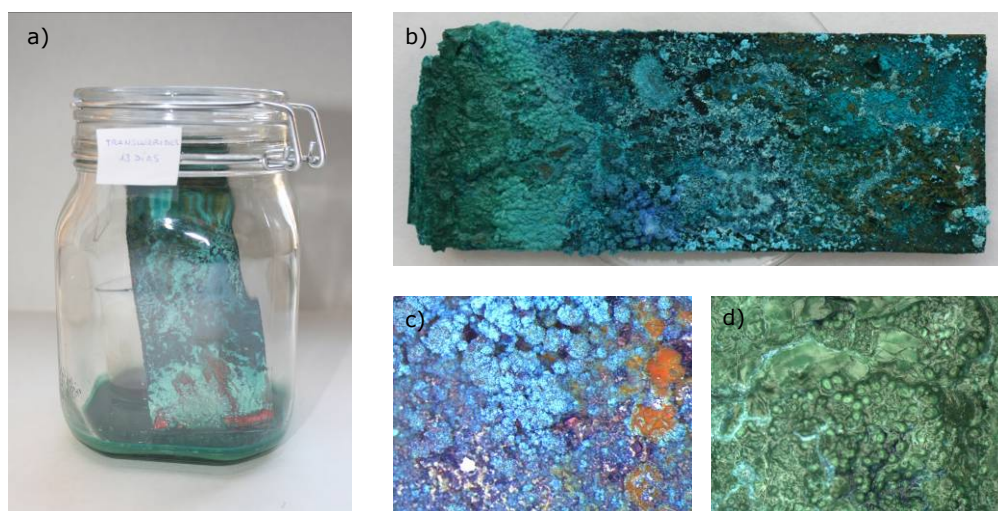
*cuidadosamente con otro trozo de madera, encajado de modo que no puedan escapar los vapores. A continuación, ... haz un orificio a través del que puedas echar vinagre caliente u orina caliente ... Entonces, tapa el orificio. Coloca este cajón en un lugar donde puedas colocar estiércol sobre él. Después de cuatro semanas, ..rae lo que encuentres en el cobre, y guárdalo. ...*

Esta descripción es bastante similar a la que corresponde a la receta XXXVIII del *Ms de Eraclius* referida a la preparación del *viridis color cum sale* (MERRIFIELD, 1999: 236-237), y en la que igualmente se prescribe el uso de vinagre, sal, miel y planchas de cobre.

El sistema empleado en nuestro laboratorio ha consistido en aplicar miel sobre una plancha de cobre e impregnarla con sal común (NaCl). La plancha así preparada se introduce en un recipiente que contiene un vaso con vinagre (50cc). El recipiente se cierra, pero no herméticamente, y se mantiene en estufa (40°C) durante (25 días). Transcurrido este tiempo la plancha se extrae y se mantiene en las condiciones del laboratorio durante 24 horas. Después se guarda en un desecador. En las figuras III.22 y III.23 se recogen diferentes imágenes del desarrollo del proceso.



**Fig. III.22.** Receta de obtención del verde de sal según Teófilo y Eraclio (plancha de cobre impregnada con miel y sal y sometida a la acción de los vapores de vinagre: a) Recipiente de vidrio con la plancha después de tres días; b) la plancha de después de seis días, la corrosión se ha iniciado de forma irregular cobre con el pigmento; c) detalle de una de las zonas de donde se ha extraído muestra, referenciada como HE10 (d)



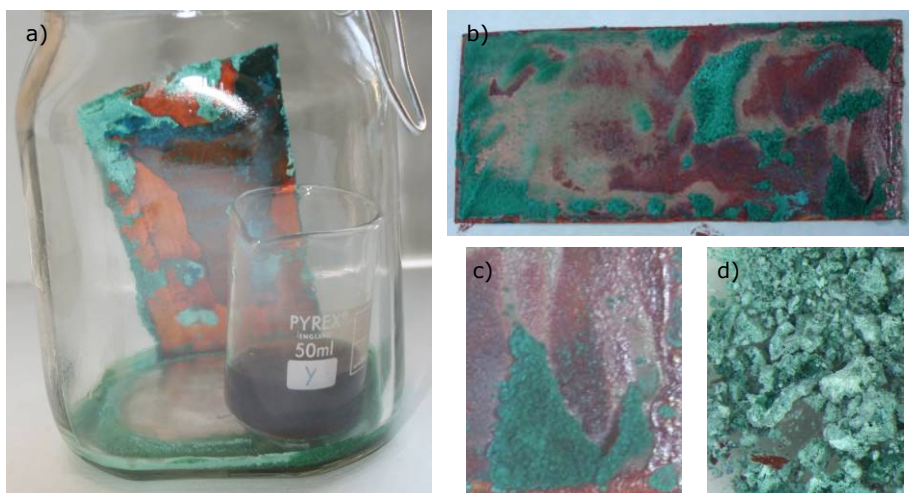
**Fig. III.23.** Receta de obtención del verde de sal según Teófilo y Eraclio (plancha de cobre impregnada con miel y sal y sometida a la acción de los vapores de vinagre: a) Recipiente de vidrio con la plancha después de trece días; b) la plancha de después de 25 días, la superficie está totalmente corroída y su aspecto es muy heterogéneo; c) y d) diferentes detalles de la superficie

Las recetas 150 y 151 del Manuscrito de Pietro di San Audemar (s. XIII-XIV) tratan sobre la preparación del *viridem colorem de sale* [MERRIFIELD, 1999: 116-117]. La primera da instrucciones sobre la preparación previa de la sal y la segunda explica el proceso para la obtención del pigmento de la siguiente manera:

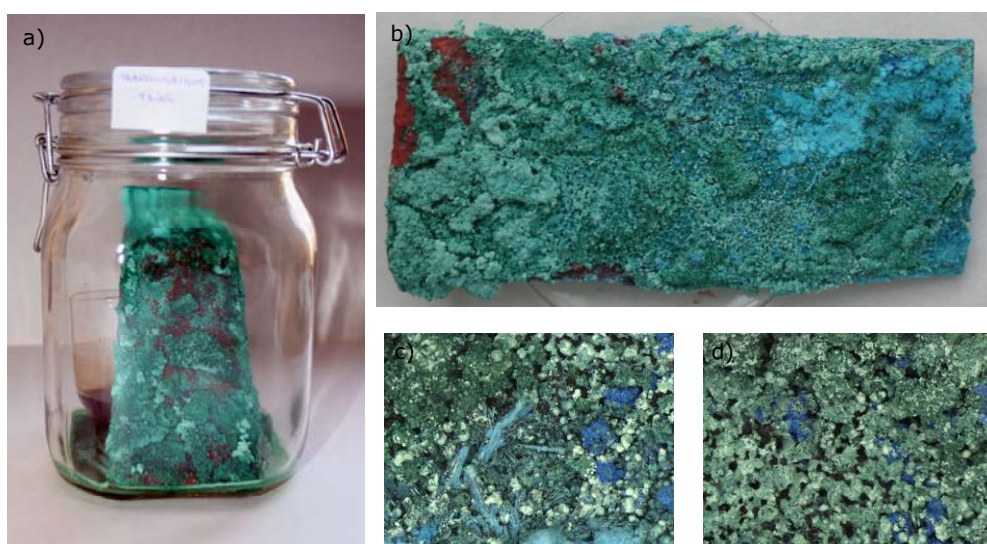
*[ ...moja planchas de cobre con vino puro sin agua, o con vinagre. Después, extiende bien sal de manera uniforme sobre el metal, de modo que el cobre se cubra enteramente, pero fina y uniformemente, ya si se cubriera de forma gruesa, el color no sería bueno. Debes tener un tarro preparado para el propósito, tanto de barro como de madera, en el fondo del cual debes poner un poco de vino o cerveza u orina rancia, que es mejor que fresca, y coloca el cobre, con sal como se indicó antes, dentro del recipiente(...).Entonces, cierra la boca del recipiente, para que el estiércol no caiga dentro, y coloca mucho estiércol de caballo alrededor, y bajo él y sobre él, y déjalo de manera que se caliente dentro del estiércol durante 8 o 9 días, y encontrarás que tu sal se ha vuelto verde y de un excelente color. Cuanto más caliente esté el estiércol, antes se hará].*

Atendiendo a lo que se indica en esta receta, sobre la plancha de cobre se ha aplicado vinagre y después se ha espolvoreado sal común. La plancha así preparada se introduce en un recipiente que contiene un vaso con vinagre de vino tinto (50cc) y

que, una vez cerrado (no herméticamente), se mantiene en estufa a 40°C durante 25 días. Después la plancha se extrae y mantiene en las condiciones del laboratorio durante 24 horas y luego se guarda en un desecador. En las figuras III.24 y III.25 se recogen diferentes imágenes del desarrollo del proceso.



**Fig. III.24.** Receta de obtención del *viridem colorem de sale* según Pietro di Sant Audemar (plancha de cobre impregnada con vinagre y sal y sometida a la acción de los vapores de vinagre: a) Recipiente de vidrio con la plancha después de seis días; b) la plancha de después de seis días, la superficie está parcialmente corroída; c) detalle de la superficie que corresponde a la zona de la que se ha extraído la muestra referenciada como PSA2 (d)

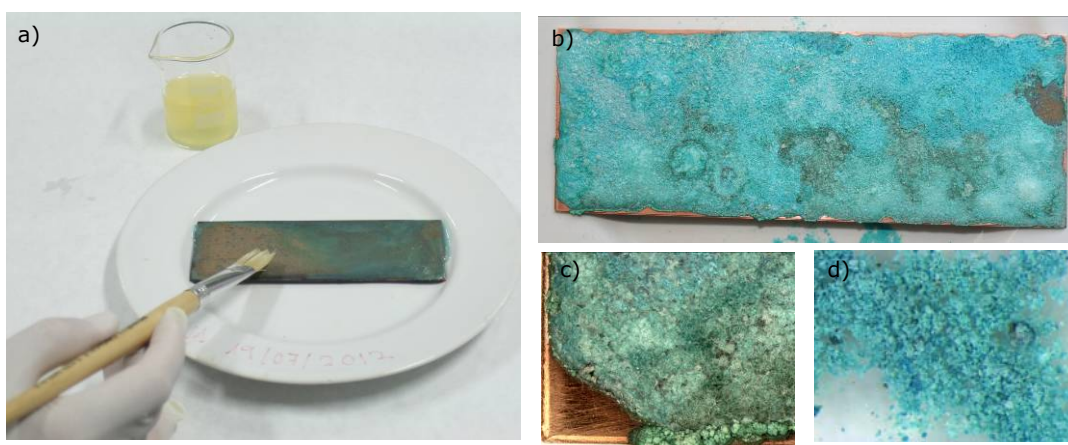


**Fig. III.25.** Receta de obtención del *viridem colorem de sale* según Pietro di Sant Audemar (plancha de cobre impregnada con vinagre y sal y sometida a la acción de los vapores de vinagre: a) Recipiente de vidrio con la plancha después de nueve días; b) la plancha de después de 25 días, la superficie está totalmente corroída y su aspecto es muy heterogéneo; c) y d) diferentes detalles de la superficie

La receta que describe Pierre Lebrun en el apartado 10 del Capítulo VII del *Ms de Buselas* está referida a la preparación del *verdet* y dice lo siguiente (Merrifield, 1999: 806-807):

*Verdet, se hace con láminas de cobre o bronce espolvoreadas con orina y sal amónica, secadas al sol y espolvoreadas con lo mismo hasta que llegan a ser verdes*

Para su reproducción, sobre una plancha de cobre y con la ayuda de un pincel, se ha aplicado una disolución que contiene 1,5 g de sal amónica ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) en 30cc de orina. Esta operación se ha repetido varias veces a lo largo de 5 días y en las condiciones del laboratorio (20-25°C). El proceso seguido y el resultado obtenido se muestran en la figura III.26.



**Fig. III.26.** Receta de obtención del *verdet* de Pierre Lebrun (plancha de cobre sobre la que se aplica una disolución de sal amónica en orina: a) Proceso de aplicación de la disolución sobre la plancha (segundo día de aplicación); b) la plancha de después de 5 días, la superficie está totalmente corroída; c) detalle de la zona de la que se ha extraído la muestra referenciada como PL (d)

En la Tabla III.1 se resume lo recogido en los párrafos anteriores y en ella se indican las recetas ensayadas, referencias dadas a las muestras analizadas, componentes utilizados y procedimiento aplicado en cada caso. Esta información se complementa con las imágenes que se muestran en las Figura III.15 y III.20.

**Tabla III.1.** Relación de recetas ensayadas. Componentes y Procedimiento aplicado.

Receta / ref. muestra	Tratado	Componentes	Procedimiento
Cap. L, Lib. V / <i>Vapores-1</i>	<i>De Materia Médica</i> (P. Dioscórides, S.I)	Cobre, vinagre	Vapores de vinagre actúan sobre plancha (40°C, 15 días)
Receta v / <i>Mapp4</i> (a y b)	<i>Mappae Clavicula</i> (Anónimo, s. XII)	Cobre, vinagre	Vapores de vinagre actúan sobre plancha (40°C, 6 meses)
Cap. L, Lib. V / <i>Casca-1</i>	<i>De Materia Médica</i> (P. Dioscórides, S.I)	Cobre, casca de vino	Plancha de cobre introducida en casca de vino (40°C, 25 días)
Receta vi / MC-7	<i>Mappae Clavicula</i> (Anónimo, s. XII)	Cobre, jabón, vinagre	Vapores de vinagre actúan sobre plancha de cobre impregnada con vinagre (40°C, 20 días)
Rec. 101 / <i>Receta 101</i>	<i>Secretti per Colori</i> (Ms. Boloñés, s. XV)	Verdigrís básico ( <i>Mapp4</i> ), vinagre destilado	Verdigrís básico se disuelve en vinagre destilado. Se recoge el producto cristalizado
Cap. LI, Lib. V / <i>Vermicular4</i>	<i>De Materia Médica</i> (P. Dioscórides, s.I)	Cobre, vinagre, sal y alumbre	El vinagre junto con la sal y el alumbre actúan sobre la plancha de cobre (temperatura ambiente y hasta evaporación de la disolución)
Rec. XXXVIII / <i>HE10</i>	<i>De coloribus et artibus romanorum</i> (Ms. Eraclio, s. X-XIII)	Cobre, vinagre, miel y sal	Vapores de vinagre actúan sobre la plancha de cobre impregnada con miel y sal (40°C, 25 días)
Rec. 150 y 151 / <i>PSA2</i>	<i>Liber magister Petri de Sancto Audemaro de coloribus faciendis</i> (Pietro Di Saint Audemaro, s. XIII-XIV)	Cobre, vinagre y sal	Vapores de vinagre actúan sobre la plancha de cobre impregnada con vinagre y sal (40°C, 25 días)
Rec. VII / <i>PL</i>	Pierre Lebrun ( <i>Ms. de Bruselas</i> , s. XVII)	Cobre, orina y cloruro de amonio	Disolución de orina y cloruro amónico aplicada sobre plancha de cobre (aplicación a lo largo de 5 días)

### **III. 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES. CARACTERIZACIÓN ANALÍTICAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS**

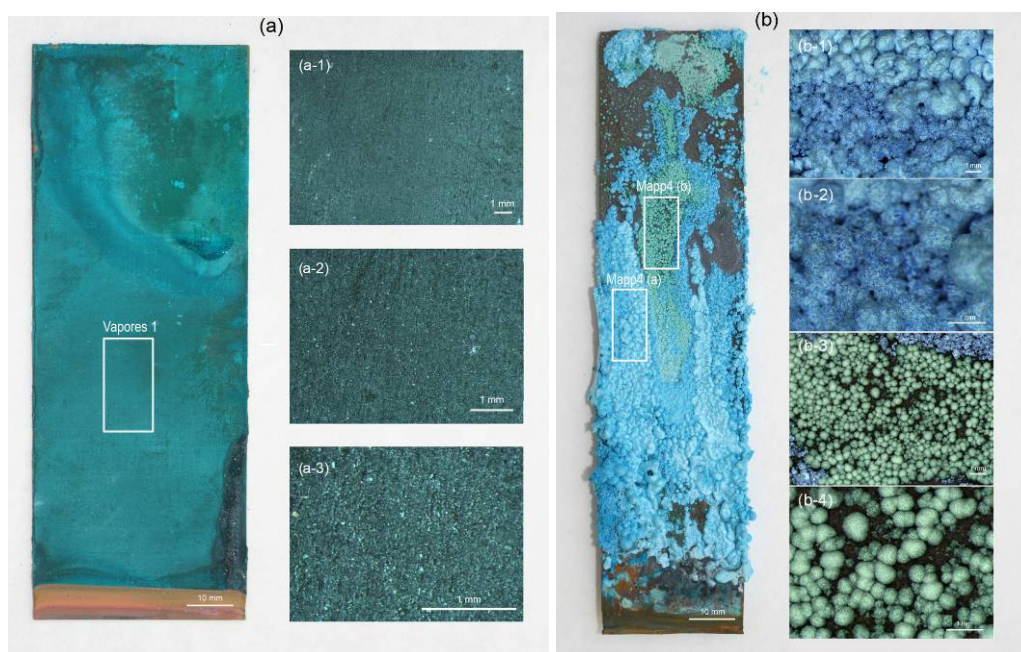
La aplicación de los procesos descritos anteriormente ha dado lugar a una serie de productos. Todos ellos han sido analizados con el fin de determinar sus características morfológicas y composición química. Las técnicas utilizadas para este estudio han sido: microscopía estereoscópica (ME), microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido y dispersión de energía de rayos X (SEM-EDX), difracción de rayos X (XRD) espectroscopía IR (FTIR-ATR) y micro-espectroscopía Raman. En los siguientes apartados se describen los resultados obtenidos en cada caso.

#### **III.3.1. VERDIGRÍS NEUTRO Y VERDIGRÍS BÁSICO**

En primer lugar se exponen los resultados correspondientes a los productos resultantes tras someter las planchas de cobre a la acción de los vapores de vinagre, es decir, al ácido acético que éste contiene. El compuesto formado, necesariamente, será un acetato de cobre(II), sin embargo, su grado de hidratación y basicidad varía dependiendo de las condiciones en las que se ha llevado a cabo el proceso. Por otra parte, estas posibles variaciones de composición, también pueden influir en sus propiedades físicas (color, morfología y tamaño de sus partículas) [SAN ANDRÉS *et al.* 2012a]. Según lo indicado en el apartado anterior, la única diferencia existente entre la receta de Dioscórides y la receta *v* del *Mappae Clavícula*, se refiere al tiempo en el que se mantiene las planchas de cobre en contacto con los vapores de vinagre. Sin embargo, los resultados experimentales obtenidos en esta investigación, presentan diferencias significativas según sean 15 días o 6 meses. Estas diferencias son fácilmente apreciables a simple vista (Fig. III.26), lo que lleva a la conclusión de que se han obtenido distintas variedades de verdigrís.

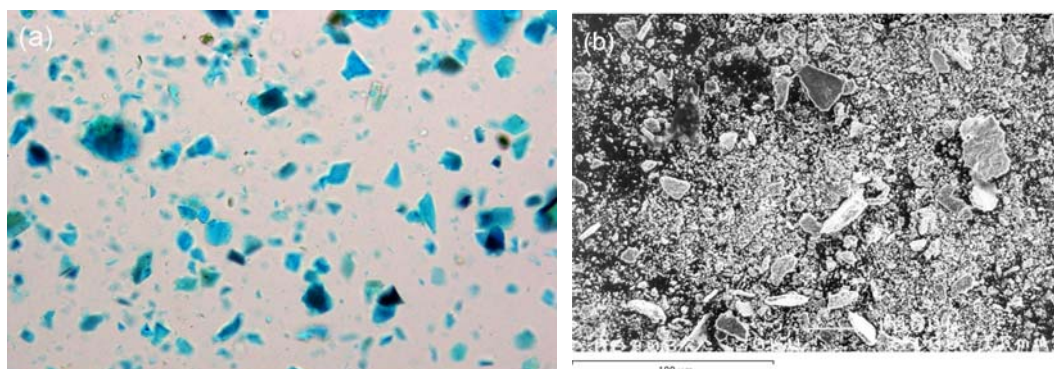
La figura III.26a corresponde a la corrosión provocada en la plancha de cobre después de 15 días de permanencia bajo los efectos de los vapores del ácido acético del vinagre (rec. de Dioscórides referida a la preparación del *aerugo rasa* o cardenillo raydo). En los diversos detalles de esta plancha (Fig. III.26a-1 – III.26a-3), se aprecia que la corrosión tiene un color verde-azulado, su aspecto es bastante homogéneo y

está perfectamente adherida a la superficie del metal; esta última característica se confirma cuando se procede a raspar la superficie de la plancha para extraer el pigmento. La muestra extraída y sometida a un estudio más detallado ha sido referenciada como *Vapores-1*.



**Fig. III.26.** Plancha de cobre sometida a la acción de los vapores del vinagre: a) Después de 15 días (*vapores-1*); (a-1), (a-2) y (a-3) diferentes detalles observados con ME; b) Después de 6 meses (*Mapp4 a y b*); (b-1), (b-2), (b-3) y (b-4) diferentes detalles observados con ME

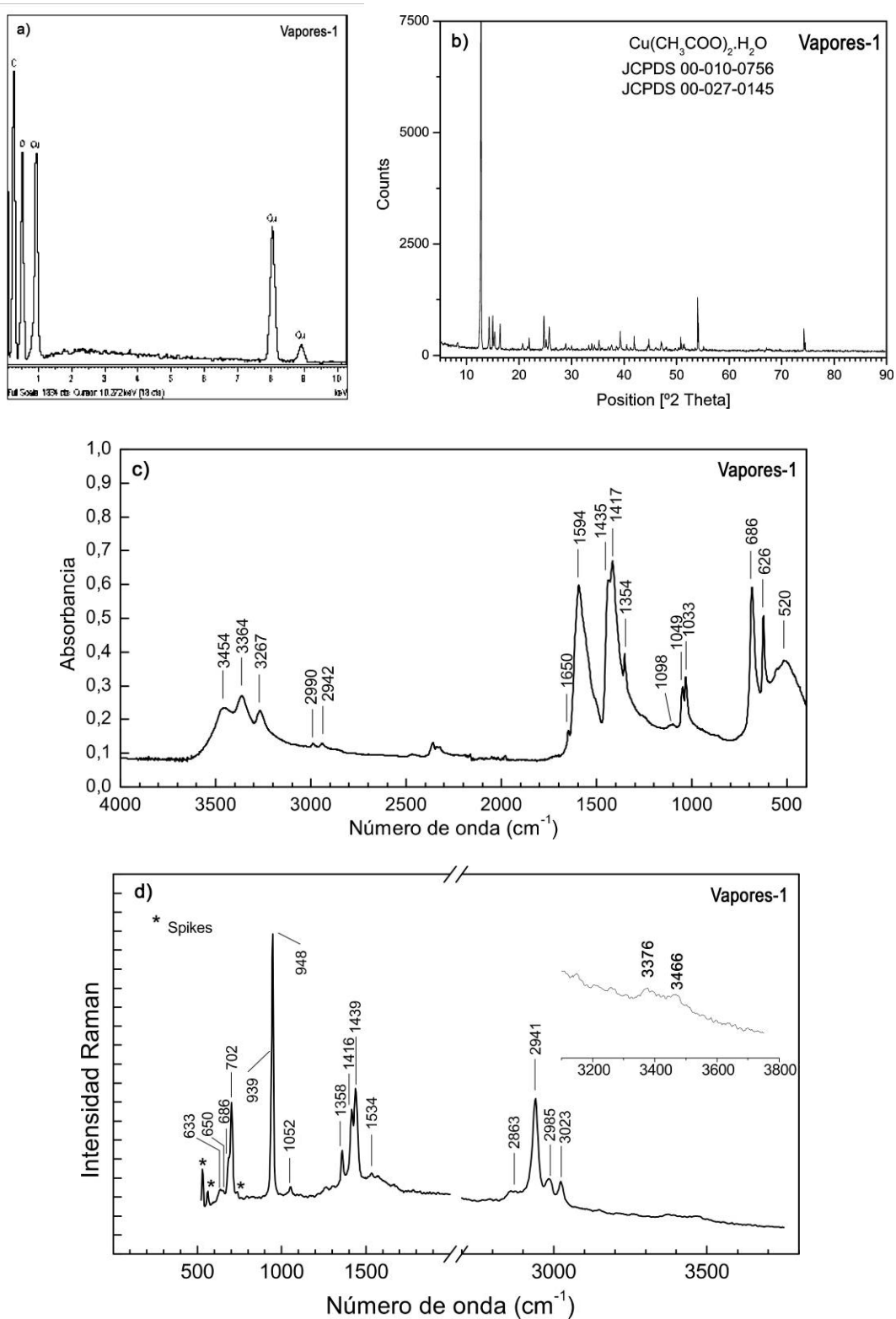
Su observación por MO y SEM(SE) constata que sus partículas no tienen una morfología definida, su tamaño es irregular (1-100 $\mu$ m) y su fractura ligeramente concoidal (Fig. III.27). Según la información recogida en la bibliografía, estas características corresponden al *verdigrís neutro*, es decir, al acetato de cobre hidratado  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  [EASTAUGH *et al.*, 2004b: 84-85]. Con el fin de confirmar esta interpretación se han realizado los correspondientes análisis.



**Fig. III.27.** Muestra *Vapores-1*. Observación por: a) MO (luz transmitida) (100X); b) SEM (SE)

En la figura III.28 se recogen los resultados correspondientes al análisis del pigmento por SEM-EDX, XRD, espectroscopía FTIR-ATR y microespectroscopía Raman. Los elementos identificados por EDX han sido Cu, C y O. Los patrones de difracción con los que coincide el diagrama de difracción obtenido por XRD, son los correspondientes al mineral hoganita (JCPDS 00-027-0145) y al compuesto acetato de cobre(II) hidratado (JCPDS 00-010-0756). Asimismo, los espectros FTIR y Raman muestran las bandas características de este compuesto [MUSUMECI, FROST, 2007].

Merece la pena detenerse en los resultados obtenidos por las dos técnicas de espectroscopia vibracional utilizadas (Fig. III.28c y 28d; Tabla III.2). A partir de su estudio se deduce que son técnicas complementarias y su interpretación conjunta facilita la identificación de las bandas de vibración asociadas a la composición de este tipo de verdigrís. Las regiones espectrales de mayor interés son las que corresponden a las bandas de vibración de tensión del agua de hidratación ( $\nu\text{H}_2\text{O}$ ) ( $3455\text{-}3260\text{cm}^{-1}$ ), del grupo metilo ( $\nu\text{CH}_3$ ) ( $3000\text{-}2860\text{cm}^{-1}$ ), del grupo acetato ( $\nu\text{COO}$ ) ( $1590\text{-}1415\text{cm}^{-1}$ ) y de la unión C-C ( $950\text{-}940\text{cm}^{-1}$ ). También resultan de interés los intervalos de número de onda que corresponden a las bandas de vibración de deformación de estos mismos grupos. Hay que señalar que algunas de estas bandas tienen una intensidad muy baja en Raman, mientras que en IR tienen una intensidad media o alta; este es el caso de las bandas asociadas a los modos de vibración:  $\nu\text{H}_2\text{O}$ ,  $\nu\text{COO}$ ,  $\rho_r\text{CH}_3$ ,  $\delta\text{OCO}$  y  $\pi\text{OCO}$ . En otros casos, la situación es a la inversa, es decir ciertas bandas débiles en IR son de intensidad media o fuerte en Raman:  $\nu\text{CH}_3$ ,  $\nu\text{C-C}$ . Por tanto el estudio conjunto de ambos espectros resulta complementario [SAN ANDRÉS *et al.*, 2010b; San Andrés *et al.*, 2010d; San Andrés *et al.*, 2012b] como se puede apreciar en las Fig. III.28c y 28d y en la Tabla III.2.



**Fig. III.28.** Muestra *vapores-1*. Resultados de los análisis realizados por: a) SEM-EDX; b) XRD; c) espectroscopía FTIR-ATR; d) micro-espectroscopía Raman

III. Procesos de obtención del Verdigrís. Reproducción de recetas y análisis del producto obtenido

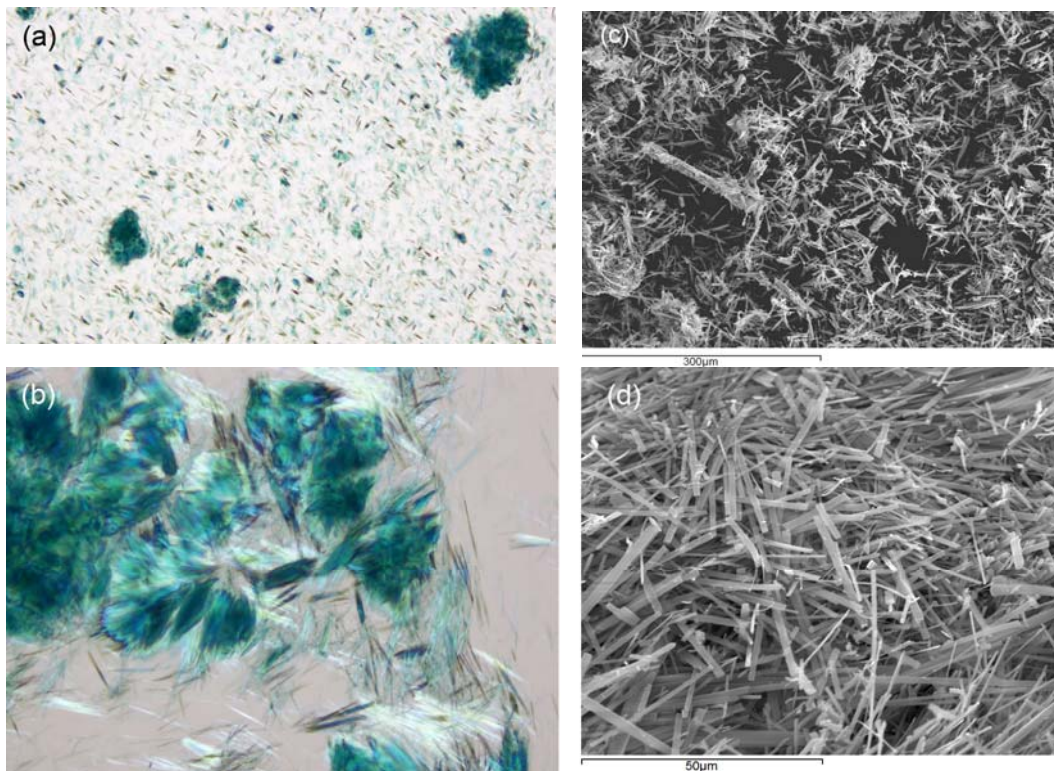
**Tabla III.2.** Principales bandas de absorción IR y Raman de verdigrís obtenido en el laboratorio: verdigrís neutro (*vapores-1*) y verdigrís básico hidratado (*Mapp4 a y b*).

Verdigrís neutro		Verdigrís básico				Asignación
<i>Vapores-1</i> (CuAc <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O)		<i>Mapp4 (a)</i> (xCuAc <sub>2</sub> ·yCu(OH) <sub>2</sub> ·zH <sub>2</sub> O)		<i>Mapp4 (b)</i> (CuAc <sub>2</sub> ·3Cu(OH) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O)		
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
				3605w	3607m	vOH
		3575m	3570m	3572vw(sh)	3575m	vOH
				3519w	3517w	vOH
		3475m	3476m			vOH
3454m	3466vw					vH <sub>2</sub> O
					3405m	vH <sub>2</sub> O
3364m	3376vw					vH <sub>2</sub> O
3267m	3266vw					vH <sub>2</sub> O
				3321m(br)		vH <sub>2</sub> O
					3253m(br)	vH <sub>2</sub> O
		3193m(br)	3199vw			vH <sub>2</sub> O
				3155m(br)		vH <sub>2</sub> O
		3045m(br)				vH <sub>2</sub> O
				3019m(br)		vH <sub>2</sub> O + v(CH <sub>3</sub> )
	3023w		3018vw		3021w	vas(CH <sub>3</sub> )
2990v	2985w		2980vw		2991m	vas(CH <sub>3</sub> )
w						
2942v	2941m	2930vw	2930s		2940vs	vs(CH <sub>3</sub> )
w						
	2863vw					vs(CH <sub>3</sub> )
		1981vw				
				1693vw		δOH
1650v				1666vw		δOH
w						
1594v	1534vw	1561s	1572w	1542s	1548w	v(COO)
s						
	1439m	1519vs	1520w	1405s	1439w(sh)	v(COO)
1435v					1428w(br)	δ <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> )
s(sh)						
1417s		1415vs	1420m			v(COO)
	1416m(sh)				1407m	δ <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> )
1354m	1358w	1354m	1348w	1342m	1353w(sh)	δ <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )
		1140w			1343w	n.a
1098v						n.a
w						
1049m	1052vw	1052w		1049vw	1055m(br)	ρ <sub>r</sub> (CH <sub>3</sub> )
1033m		1026m	1019vw	1021m		ρ <sub>r</sub> (CH <sub>3</sub> )
		976m	980vw			δCu-OH
	948vs	954w(sh)		950w		vC-C
	939m(sh)	935	936vs		939m	vC-C
		906m				δCu-OH
				869m(sh)		δCu-OH
				791m	795vw(br)	δCu-OH
	702m		680w		710vw	δOCO
686vs	686m(sh)	676m	669w(sh)		650w	δOCO
	650vw	639w(sh)				n.a
	633vw			648s		πCOO
626s		617m	618w	611m	614vw	πCOO
		548m(sh)		546w		δCu-OH
520m(		520vw(sh)				n.a
br)						
		508m(sh)				n.a
		492m		476s		δCu-OH
		448s		450s		vCu-O

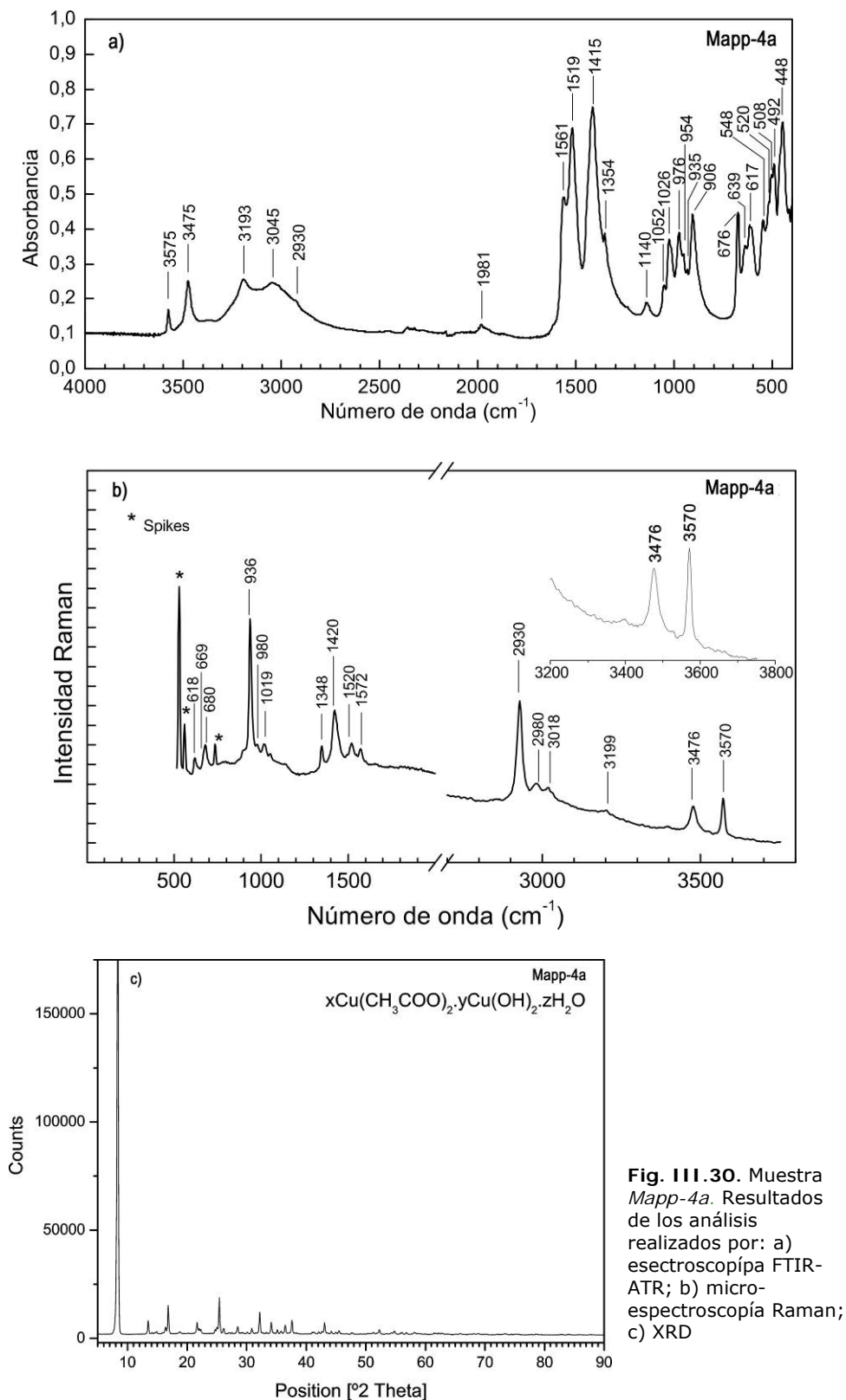
s: fuerte; m: mediana; w: débil; vs: muy fuerte; vw: muy débil; sh: hombro; br: ancha; n.a: no asignada

Cuando se aplica la receta v del *Mappae Clavicula*, es decir, el tiempo de permanencia del cobre en contacto con los vapores de vinagre es de seis meses, los resultados son muy distintos (Fig. III.26b). La capa de corrosión es heterogénea y se pueden apreciar áreas de distinto color; su observación con el microscopio estereoscópico pone de manifiesto que se han formado compuestos de características diferentes Fig. III.26 (b-1) – (b-4). De estas áreas se han extraído muestras que han sido referenciadas como *Mapp-4a* y *Mapp-4b*. Cada una de ellas ha sido estudiada por diferentes técnicas microscópicas y analíticas.

La muestra *Mapp-4a* ha sido tomada de la zona de color azul. En las figuras III.26 (b-1) y III.26 (b-2) se observa que el producto de corrosión formado está constituido por partículas de muy pequeño tamaño, que están asociadas formando agregados voluminosos. En el proceso de toma de muestra se comprueba que son blandos y se extraen con mucha facilidad. Su estudio por MO y MEB constata que se trata de partículas cristalinas de estructura fibrosa (Fig. III.29). Sus dimensiones aproximadas son de 20 $\mu\text{m}$  de longitud (algunas alcanzan 50 $\mu\text{m}$ ) y 2,5 $\mu\text{m}$  de anchura. Estas características han sido relacionadas con el verdigrís básico [KÜHN, 1993].



**Fig. III. 29.** Muestra *Mapp4* (a). Observación por MO (luz transmitida, luz polarizada en un plano): a) (100X); b) (200X); Observación por SEM(SE): c) y d).

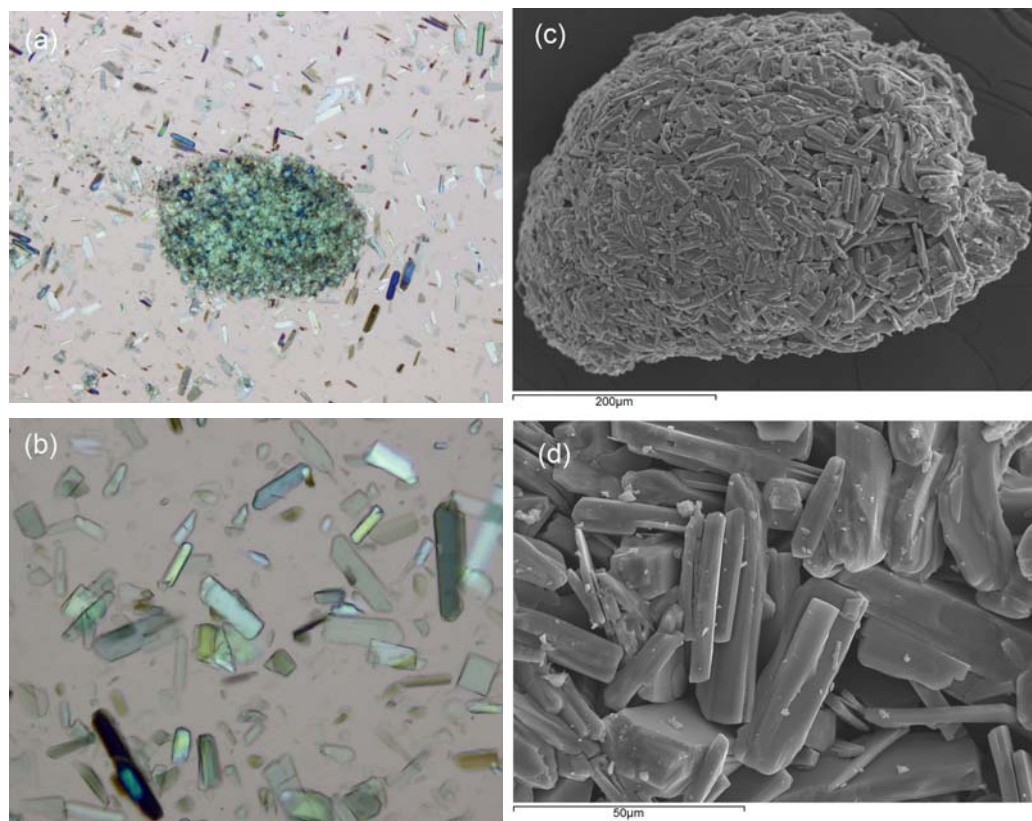


**Fig. III.30.** Muestra *Mapp-4a*. Resultados de los análisis realizados por: a) espectroscopía FTIR-ATR; b) micro-espectroscopía Raman; c) XRD

Con el fin de determinar su composición química, se han realizado análisis por XRD, espectroscopía FTIR-ATR y Raman. La interpretación de los resultados obtenidos con estas técnicas analíticas no han sido totalmente concluyentes, sin embargo, su estudio detallado aporta datos de gran interés. Concretamente, los espectros correspondientes a esta muestra, confirman la primera hipótesis planteada; es decir, se trata de un verdigrís básico  $[x\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot y\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}]$ . Su comparación con los obtenidos para la muestra *Vapores-1* (verdigrís neutro), permite apreciar diferencias significativas. Así, en el caso de la muestra *Mapp-4a*, se observan dos tipos de bandas en los intervalos de número de onda asociados a las vibraciones de tensión de los grupos OH. Estas son las vibraciones de tensión del grupo hidroxilo, asociado al grupo Cu-OH ( $\nu\text{Cu-OH}$ ) ( $3570 - 3475\text{cm}^{-1}$ ), y las asociadas al agua de hidratación ( $\nu\text{H}_2\text{O}$ ) ( $3200 - 3040\text{cm}^{-1}$ ). Las primeras se observan con claridad en ambos espectros (IR y Raman), mientras que las segundas están mejor definidas en IR. Otra diferencia significativa con respecto al verdigrís neutro, es la aparición de bandas dentro del intervalo de número de onda asignado a las vibraciones de flexión del grupo Cu-OH ( $\delta\text{Cu-OH}$ ); estas bandas son muy evidentes en IR (ca.  $976_{\text{m}}$ ,  $906_{\text{m}}$ ,  $548_{\text{m}(\text{sh})}$  y  $492_{\text{m}}$   $\text{cm}^{-1}$ ). Las restantes diferencias se pueden observar en la figura III.30a y III.30b y están recogidas en la Tabla III.2.

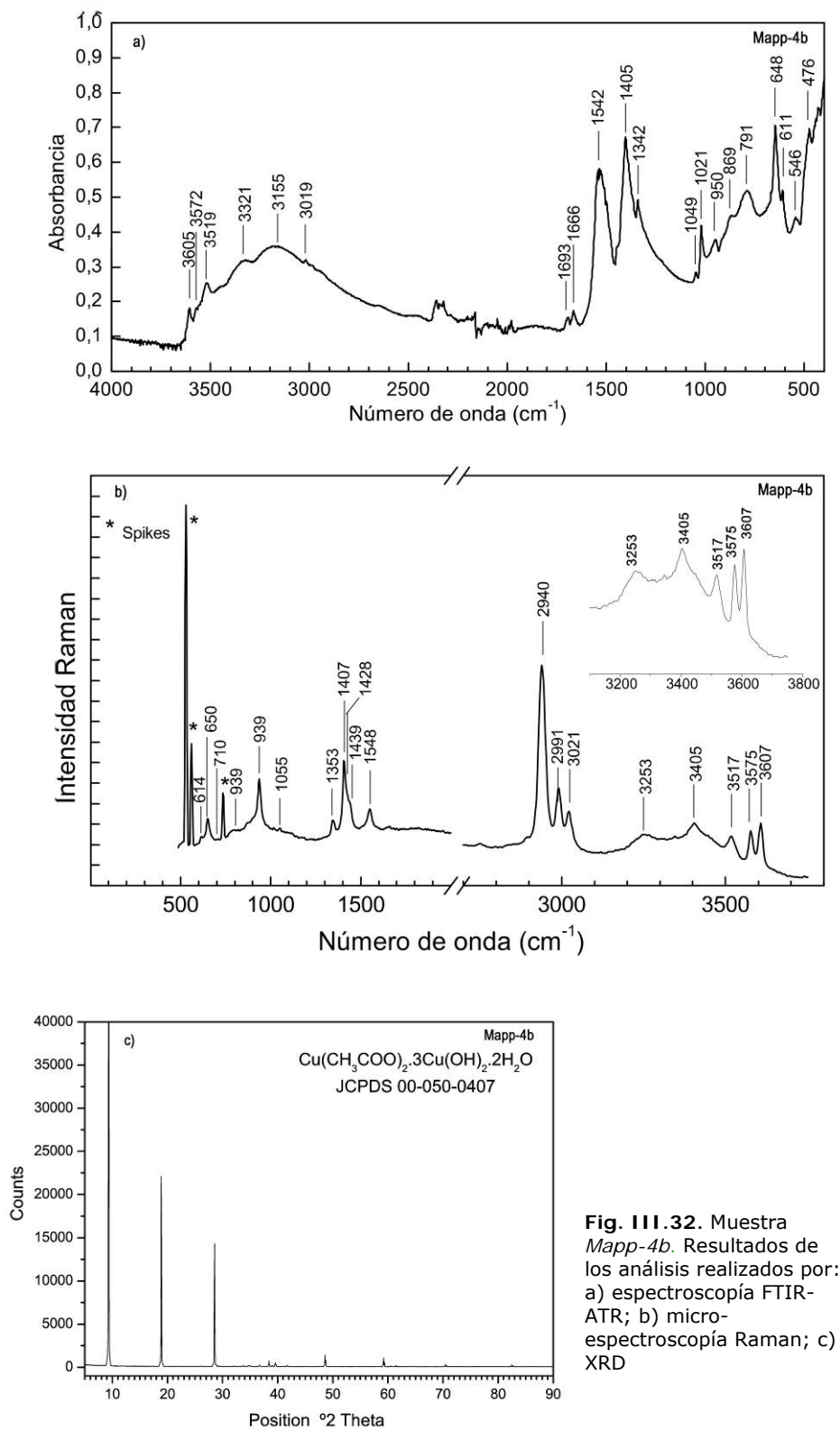
Por tanto, a partir de estos resultados se deduce que se trata de un hidroxiacetato de cobre(II) hidratado. Sin embargo, los resultados obtenidos por XRD no han permitido establecer la fase cristalina a la que corresponde, debido a la falta de patrones de difracción que hagan posible su identificación (Fig. III.30c).

La muestra *Mapp-4b* ha sido tomada de la zona de color verde en la que se aprecian formas globulares perfectamente formadas de color verde figuras III.26 (b-3) y III.26 (b-4). La toma de muestra ha sido complicada debido a su dureza y fuerte adherencia a la plancha de cobre. Su observación por MO y MEB constata que estos agregados están constituidos por partículas prismáticas y tabulares muy bien formadas (Fig. III.31). También se puede apreciar que son muy compactos (Fig. III.31c y III.31d).



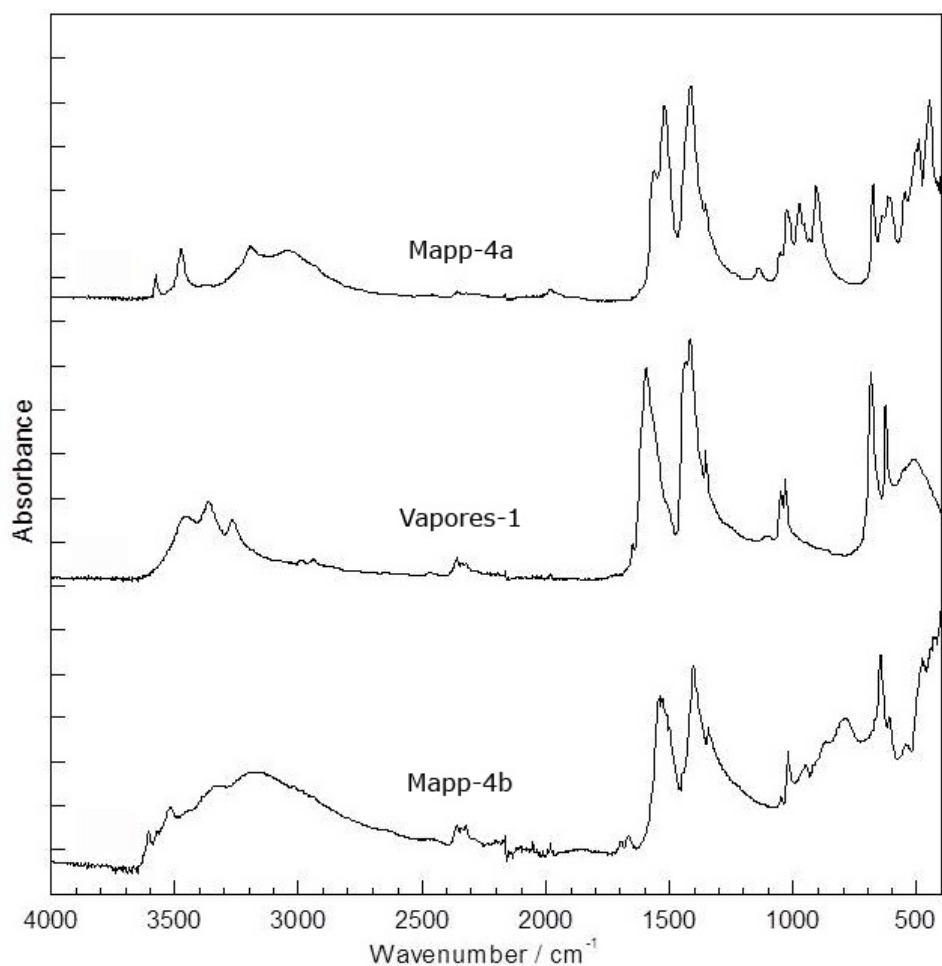
**Fig. III.31.** Muestra *Mapp-4b*: Observación por MO (luz transmitida, luz polarizada en un plano): a) (100X); b) (200X); Observación por SEM(SE): c) y d).

Los análisis por espectroscopía FTIR-ATR y Raman de la muestra *Mapp-4b*, constatan que se trata de un hidroxiacetato de cobre(II) hidratado. Presenta bandas de vibración de los grupos Cu-OH ( $\nu$ C-OH,  $\delta$ Cu-OH) y de agua de hidratación ( $\nu$ H<sub>2</sub>O) (Fig. III.32 y Tabla III.2). Sin embargo, dentro de los intervalos de número de onda correspondientes a estos modos de vibración, se aprecian diferencias significativas con respecto a la muestra *Mapp-4a*. Su estudio detallado lleva a la conclusión de que se trata de compuestos diferentes y nuevamente, el estudio conjunto de ambos espectros IR y Raman ha resultado complementario [SAN ANDRÉS *et al.*, 2010b; SAN ANDRÉS *et al.* 2010d; San Andrés *et al.*, 2012b]. Los resultados obtenidos por XRD han llevado a establecer que se trata de un verdigrís básico hidratado, que responde a la composición  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ . Su diagrama de difracción tiene una buena coincidencia con la ficha JCPDS 00-050-0407 que corresponde a esta fase cristalina. Hay que señalar que la variedad de verdigrís que responde a esta composición ya ha sido referenciada por Kühn y también fue nombrada por Gauthier [KÜHN, 1993; GAUTHIER, 1959].

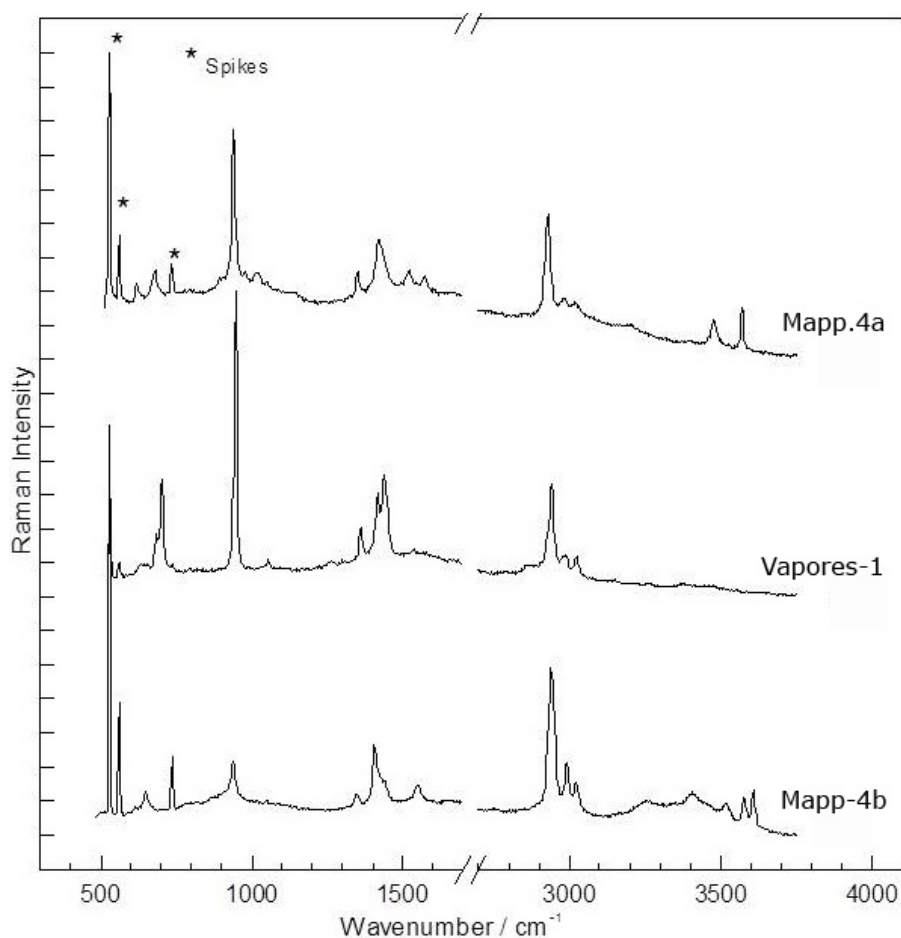


**Fig. III.32.** Muestra *Mapp-4b*. Resultados de los análisis realizados por: a) espectroscopía FTIR-ATR; b) micro-espectroscopía Raman; c) XRD

Por último, en las siguientes figuras se pueden apreciar las diferencias existentes entre los espectros FTIR-ATR (Fig. III. 33) y espectros Raman (Fig. III.34) de las tres variedades de verdigrís obtenidas en esta investigación



**Fig. III.33.** Espectros FTIR-ATR de las variedades de verdigrís obtenidas. *Mapp-4a*: verdigrís básico  $[x\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot y\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ ; *Vapores-1*: verdigrís neutro  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ; *Mapp-4b*: verdigrís básico  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$

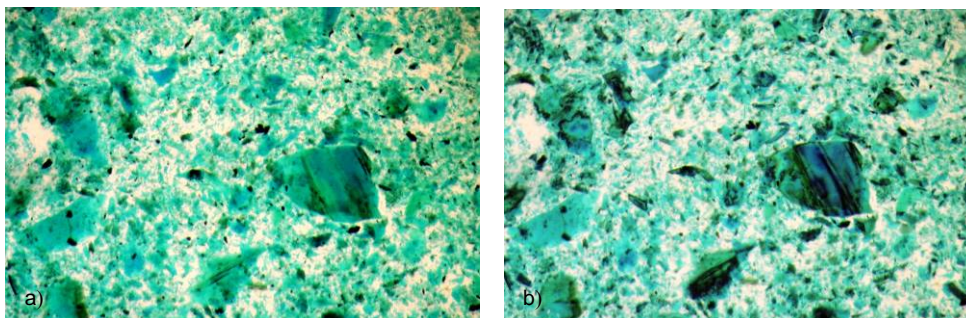


**Fig. III.34.** Espectros Raman de las variedades de verdigrís obtenidas. *Mapp-4a*: verdigrís básico  $[x\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot y\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ ; *Vapores-1*: verdigrís neutro  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ; *Mapp-4b*: verdigrís básico  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$

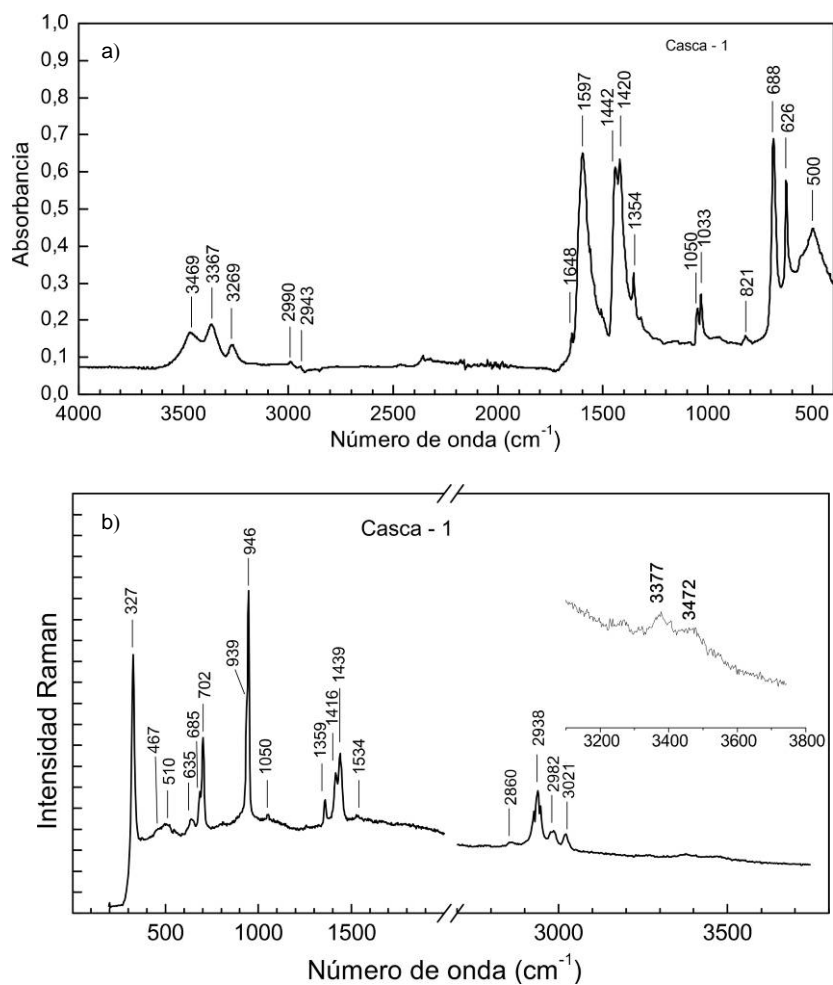
Respecto a los resultados obtenidos tras la aplicación de la receta de Dioscórides, referida a la obtención del *aerugo rasa* o *cardenillo raydo* al introducir cobre en casca de uva, hay que indicar que son análogos a los descritos anteriormente. Las imágenes de la figura III. 35 corresponden a la observación por MO de la muestra referenciada como *casca -1*. Se observan partículas de tamaño irregular y morfología indefinida, por tanto sus características son similares a las descritas para la muestra *vapores - 1* (Véase Fig. III.27.a).

Asimismo, los espectros FTIR-ATR y Raman presentan las bandas de vibración características del acetato de cobre(II) hidratado  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  (Fig. III.36). Se han identificado las bandas de vibración asociadas al agua de hidratación,  $\nu\text{H}_2\text{O}$ : 3469, 3367 y 3269 $\text{cm}^{-1}$  en IR y 3472 y 3377 $\text{cm}^{-1}$  en Raman y  $\delta\text{OH}$ : 1648 $\text{cm}^{-1}$  en IR.

Igualmente resultan evidentes las bandas asociada al grupo acetato, que en IR son: 2990, 2943, 1597, 1442, 1420, 1354, 1033, 688, 626 y 500 $\text{cm}^{-1}$  y en Raman: 1534, 1439, 1416, 1359, 1050, 946, 939, 702, 685, 635 $\text{cm}^{-1}$ .



**Fig. III.35.** Muestra *casca-1*. Observación por MO (200X): a) luz transmitida; b) luz transmitida polarizada en un plano



**Fig. III.36.** Muestra *casca-1*. Resultados de los análisis realizados por a) espectroscopía FTIR-ATR; b) micro-espectroscopía Raman

Por último, la reproducción de la receta vi del *Mappae Clavicula*, referida a la preparación del "Verde de Ruan" da lugar a un producto de características similares a las del verdigrís neutro, obtenido mediante los sistemas descritos anteriormente. La muestra, referenciada como *MC-7*, ha sido observada por MO y SEM(SE). Mediante estas técnicas se constata la heterogeneidad de las partículas en cuanto a forma y tamaño; algunas partículas alcanzan 70 $\mu$ m, mientras que en muchas otras es en torno a 20 $\mu$ m (Fig. III.37).

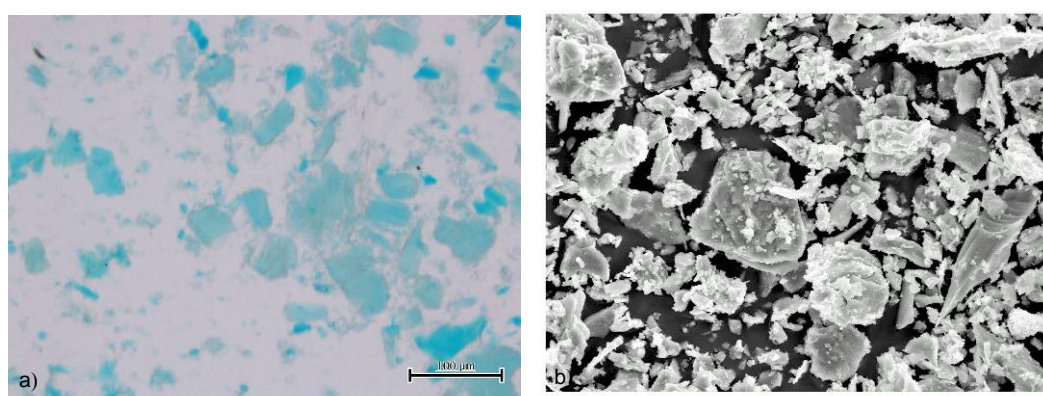


Fig. III.37. Muestra *MC-7*. Observación por MO: a) luz transmitida; b) SEM(BSE)

Los análisis realizados por espectroscopía FTIR-ATR y XRD confirman que se trata de un acetato de cobre(II) hidratado  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ . En IR se han identificado las bandas de vibración características del verdigrís neutro ( 3458, 3365, 3269, 2918, 2850, 1594, 1430, 1416, 1354, 1049, 1032, 685, 625 y 517 $\text{cm}^{-1}$ ) (Fig. III.38). No obstante, hay que destacar la intensidad de las bandas que aparecen a 2918 y 2850 $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a vibraciones de tensión de los grupos  $-\text{CH}_3$  y  $-\text{CH}_2$ . Esta particularidad puede estar asociada a la presencia de compuestos grasos que tienen su origen en el uso de jabón en la obtención del pigmento.

Asimismo, el diagrama de difracción de rayos X presenta líneas de difracción que corresponde al acetato de cobre(II) monohidratado (JCPDS 00-027-0145) y al compuesto conocido como wegscheiderita (JCPDS 00-015-0653), que responde a la composición de una sal doble de carbonato bicarbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3$ ) (Fig. III.39). La identificación de este compuesto puede estar relacionado con la fabricación del jabón, para cuya obtención se ha aplicado el método tradicional, basado en la hidrólisis alcalina de la grasa animal con sosa caustica ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

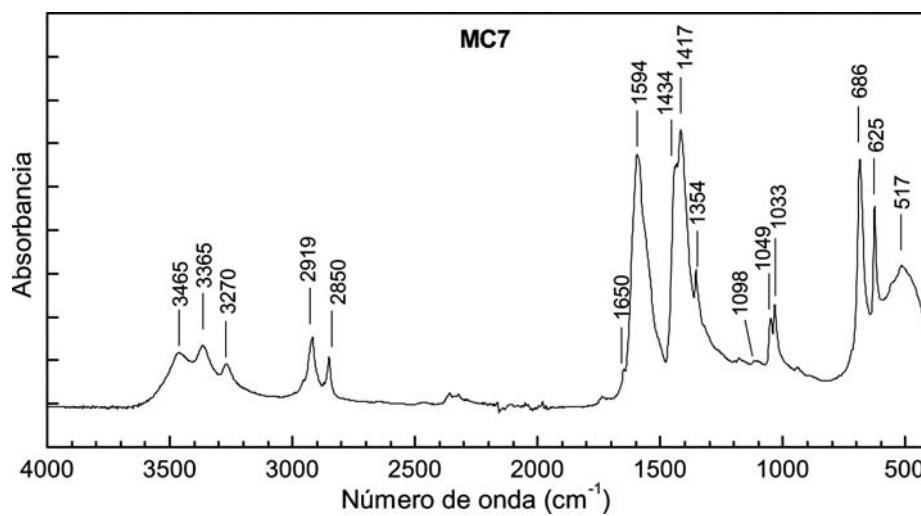


Fig. III.38. Muestra MC-7 (Verde de Ruan). Resultados del análisis realizados por espectroscopía FTIR-ATR

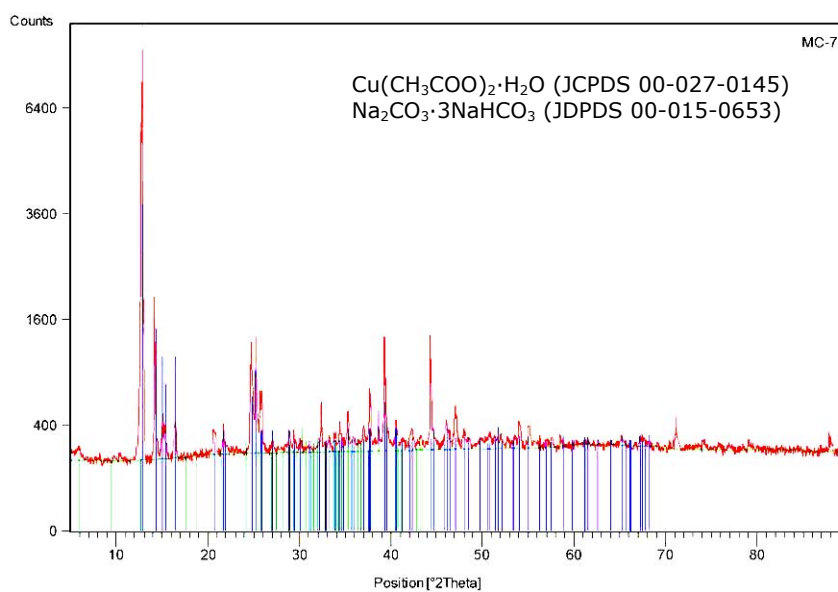
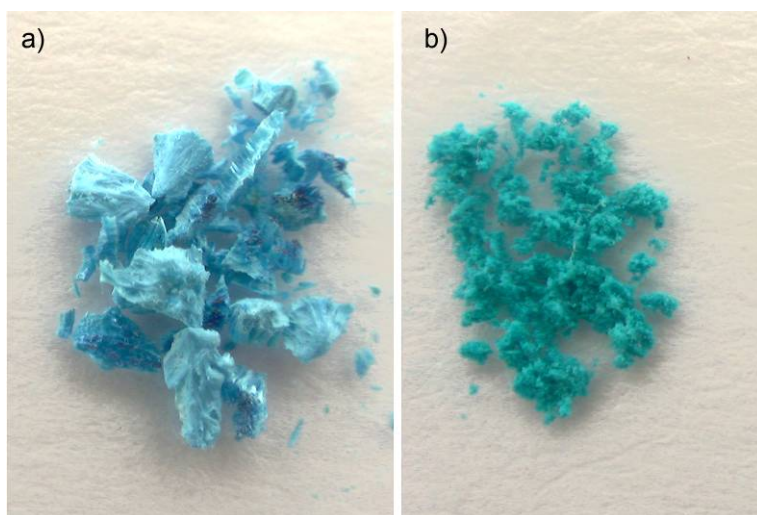


Fig. III.39. Muestra casca-1. Resultados del análisis realizado por XRD

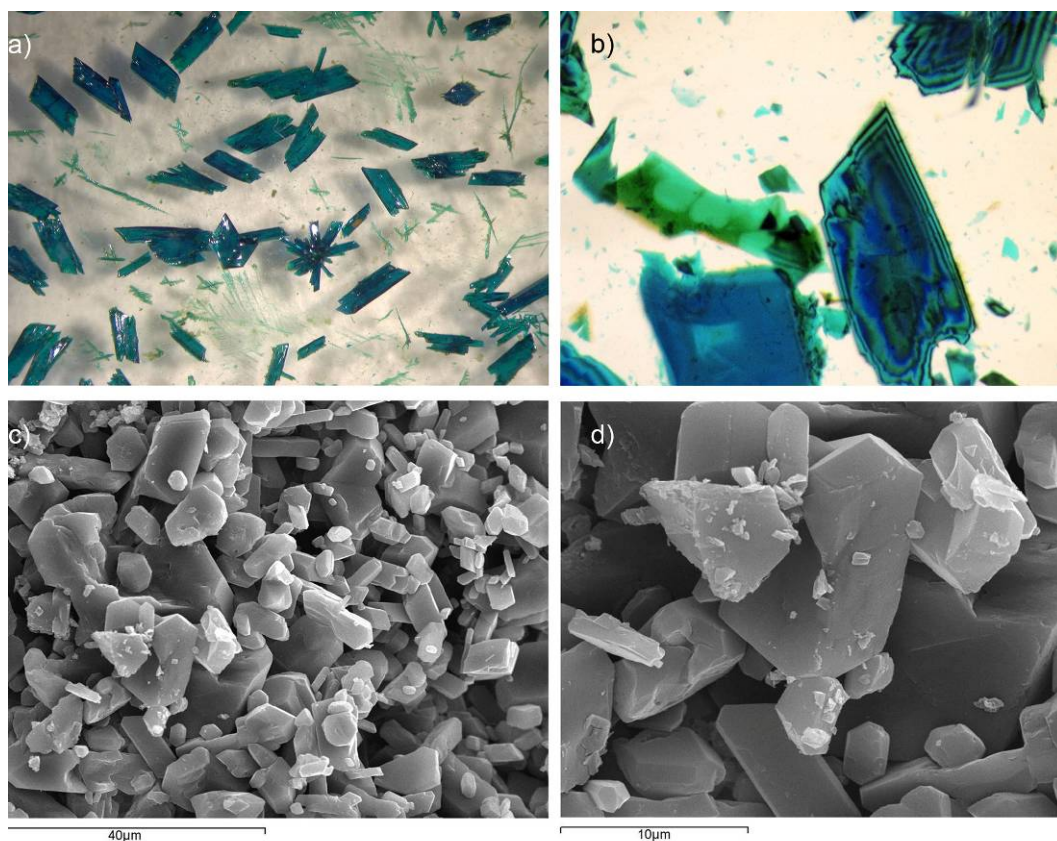
### III. 3.2. Verdigrís crudo y Verdigrís cristalizado

A partir de la muestra *Mapp-4a* se ha llevado a cabo la reproducción de la receta 101 del Ms Boloñés; como se recordará esta receta se refiere a la obtención del *verdigrís cristalizado* o *purificado* a partir del *verdigrís crudo*. El procedimiento seguido se ha explicado anteriormente y se recoge en la figura III.19. El producto resultante, referenciado como *receta 101*, presenta unas características morfológicas y un color distintos a las apreciadas en el verdigrís de partida (Fig. III.40); igualmente su composición química muestra diferencias significativas (SAN ANDRÉS *et al.*, 2008b). En los siguientes párrafos se explican con detalle estos cambios.



**Fig. III.40.** a) Muestra *Mapp-4a* (verdigrís crudol / verdigrís básico); b) Verdigrís cristalizado o purificado referenciado como *receta 101*.

En primer lugar conviene recordar que la muestra referenciada como *Mapp-4a* es un verdigrís básico, que responde a la fórmula general  $[x\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot y\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}]$ ; es de color azul y está constituido por partículas de estructura fibrosa (Véase Fig. III.29). Como se puede apreciar en la figura III.41a, la lenta evaporación del vinagre y la consiguiente precipitación del *verdigrís purificado* favorece la formación de grandes cristales bien formados, de donde deriva la denominación de *verdigrís cristalizado* por la que también es conocido. Estas mismas características se aprecian por MO (Fig. III.41b) y SEM(SE) (Figs. III.41c y III.41d).



**Fig. III.41.** Muestra *receta 101*. Verdigrís purificado o cristalizado: a) Imagen observada por ME; b) MO (200X) luz transmitida y polarizada en un plano; c) y d) SEM (SE).

El análisis por espectroscopía FTIR-ATR que corresponde a esta muestra, constata que el proceso al que ha sido sometida la variedad básica  $[x\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot y\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}]$  da lugar a su transformación en verdigrís neutro  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ . Si se compara el espectro FTIR-ATR de esta muestra (Fig. III.42) con el que corresponde a la muestra Mapp-4a (Véase Fig. III.30a) se observa que las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión y flexión asociadas a la unión Cu-OH han desaparecido y, además, coincide totalmente con el correspondiente a la variedad que ha sido identificada como acetato de cobre(II) hidratado (Véase Fig. III.28c).

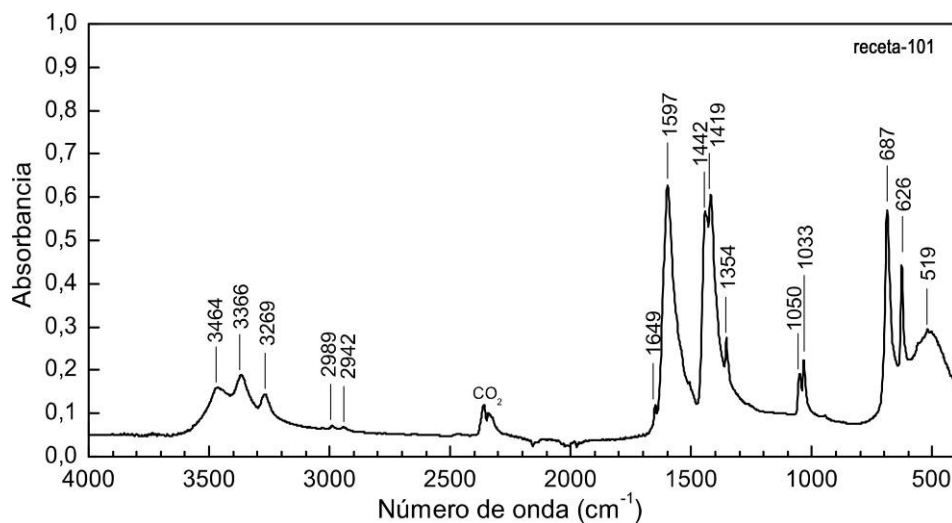


Fig. III.42. Muestra *receta 101*. Verdigrís purificado o cristalizado. Espectro FTIR-ATR

### III.3.3. Verdes de sal

En cuanto a los resultados correspondientes a la variedad que, de manera general, se conoce como “verde de sal”, los análisis realizados indican que la composición del pigmento obtenido presenta ciertas diferencias según sea la receta ensayada. Además, en todos los casos es una mezcla compleja de sustancias, por lo que la interpretación de los resultados experimentales ha sido compleja y, nuevamente, se ha demostrado la conveniencia de utilizar diferentes técnicas analíticas, para poder resolver la naturaleza química de este tipo de verdigrís [SANTOS *et al.*, 2003; SAN ANDRÉS *et al.*, 2012b; DE LA ROJA *et al.*, 2013; SAN ANDRÉS *et al.*, 2015].

Como ya se ha indicado en el apartado anterior, los resultados que se presentan corresponden a la reproducción de las recetas descritas en los textos de Dioscórides (s.I) (ref. de la muestra: *vermicular 4*), Eraclio (ref. de la muestra: *HE10*), Pietro de Saint Audemaro (ref. de la muestra: *PSA2*) y Pierre Lebrun (ref. de la muestra: *PL*) (Véase Fig. III.20 y Tabla III.1). Hay que señalar, que durante el proceso de aplicación de cada una de estas recetas se tomaron diferentes muestras para proceder a su análisis por distintas técnicas (MO, SEM-EDX, FTIR-ATR y micro-espectroscopía Raman).

Puesto que en todas las recetas ensayadas se han utilizado sales de cloro (cloruro sódico o cloruro amónico) para provocar la corrosión del cobre, es lógico suponer que los productos obtenidos estarán constituidos por cloruros de cobre. Asimismo, según los datos recogidos en la bibliografía, presumiblemente los más abundantes serán hidroxicloruros de cobre(II). Por esta razón, antes de proceder a la interpretación de los espectros FTIR-ATR y Raman es conveniente hacer ciertas consideraciones en cuanto a las bandas de vibración más significativas de estos compuestos de cobre, siendo éstas las que corresponden a las uniones: O-H, Cu-O y Cu-Cl. Asimismo, las dos primeras (-OH y Cu-O) son las asociadas al grupo Cu-OH.

Las bandas de vibración de tensión del grupo OH aparecen dentro del intervalo  $3500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ ; son estrechas y bien definidas en Raman, mientras que en IR son más anchas e incluso pueden estar solapadas. Las bandas de vibración de deformación de este mismo grupo aparecen dentro de intervalo aproximado de  $1000$  a  $800 \text{ cm}^{-1}$ . Asimismo, las bandas de vibración de tensión que corresponden a la unión Cu-O se encuentran en el intervalo  $600 - 450 \text{ cm}^{-1}$ . Por último, hay que señalar que las bandas de vibración que corresponden a la unión Cu-Cl aparecen a números de onda mucho más bajos ( $400 - 350 \text{ cm}^{-1}$ ) por lo que no es posible identificarlas en todos los equipos Raman (FROST *et al.*, 2002). Hechas estas aclaraciones, en los siguientes apartado se describen los resultados obtenidos.

#### **Receta XXXVIII del Ms de Eraclio y recetas 150 y 151 del Ms de Pietro di Saint Audemar**

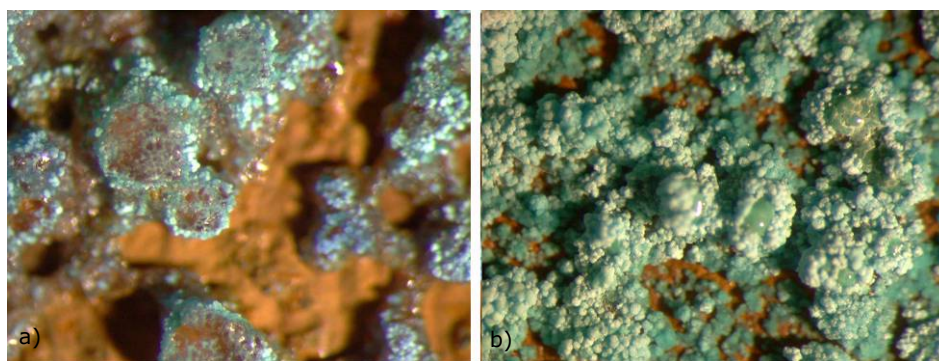
La receta del XXXVIII del Ms de Eraclio referida a la preparación del *viridis color cum sale* es idéntica a la que se describe en el capítulo 35 del Ms del Monje Teófilo, y es una de las más conocidas en relación a esta variedad de verdigrís. Asimismo, es muy similar a la recetas 150 y 151 del Ms de Pietro di Saint Audemar, dedicadas a la obtención del *viridem colorem de sale*. En todas estas recetas, la obtención del pigmento deriva de la acción conjunta de la sal común (NaCl) y el vinagre, por tanto, es de suponer que los productos formados serán similares.<sup>17</sup> Por esta razón, la

---

<sup>17</sup> Como ya se ha explicado en el apartado II.2, hay una pequeña diferencia entre las recetas del Monje Teófilo y de Eraclio con respecto a la de Saint Audemar. Teófilo y Eraclio indican que la plancha de cobre se impregna con miel, antes de aplicar la sal y ser sometido el conjunto a la acción de los vapores de vinagre. Saint Audemar especifica que el vinagre se pulveriza sobre el

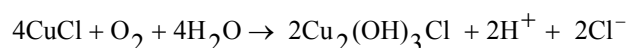
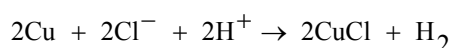
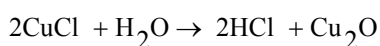
interpretación y discusión de los resultados experimentales se exponen dentro de este mismo apartado.

Como se puede apreciar en la figura III.43 el proceso se inicia con la formación de un compuesto verde azulado sobre los propios cristales de sal y después va evolucionando hasta cubrir la superficie de la plancha, formando finalmente una capa de corrosión de color verde, en la que se aprecian numerosas partículas globulares. La superficie de color rojo que se observa en las imágenes es debida a la formación de una capa de cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) sobre la plancha de cobre.



**Fig. III. 43.** Imágenes mediante ME. Formación de verde de sal bajo la acción combinada de la sal común ( $\text{NaCl}$ ) y el vinagre sobre la plancha de cobre. Distintas etapas de proceso: a) formación de un compuesto verde-azulado sobre los cristales de sal (después de cinco días); b) formación de un compuesto de color verde y morfología globular (después de diez días). En ambas imágenes se observa la capa de cuprita de color rojo formada sobre la plancha de cobre

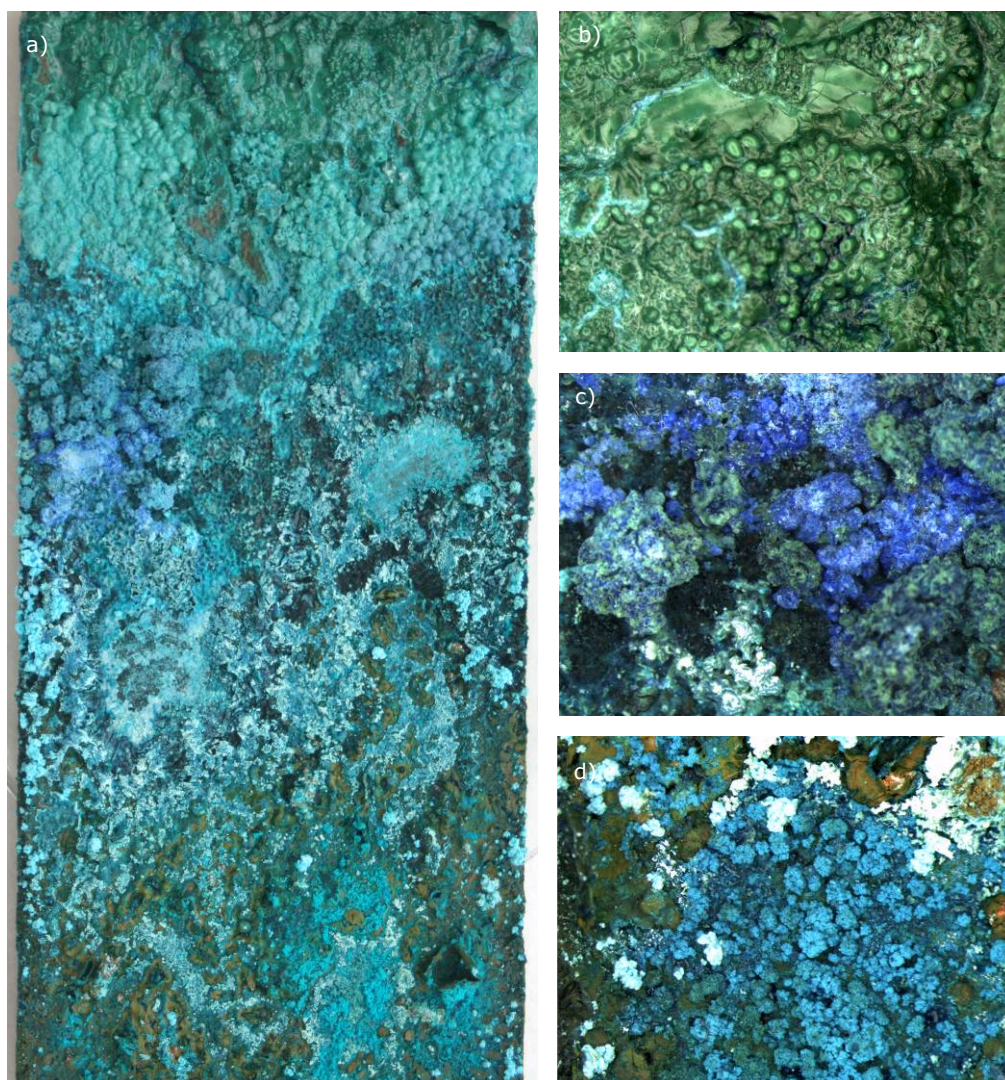
La evolución del proceso de corrosión del cobre es compleja. Según algunos autores [Scott, 2002: 127], los iones cloruro de la sal dan lugar a la formación de cloruro de cobre(I) ( $\text{CuCl}$ ) que, bajo la acción de la humedad, se transforma en cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). En este proceso se genera ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) que actúa sobre el cobre y favorece la formación de más  $\text{CuCl}$ . A su vez, el cloruro de cobre(I), bajo la acción combinada del oxígeno y el agua se transforma en trihidroxicloruro de cobre(II). Las reacciones asociadas a estos procesos serían las siguientes:




---

cobre y después se espolvorea sal común; al igual que en el caso anterior la plancha de cobre así preparada se somete a la acción de los vapores de vinagre.

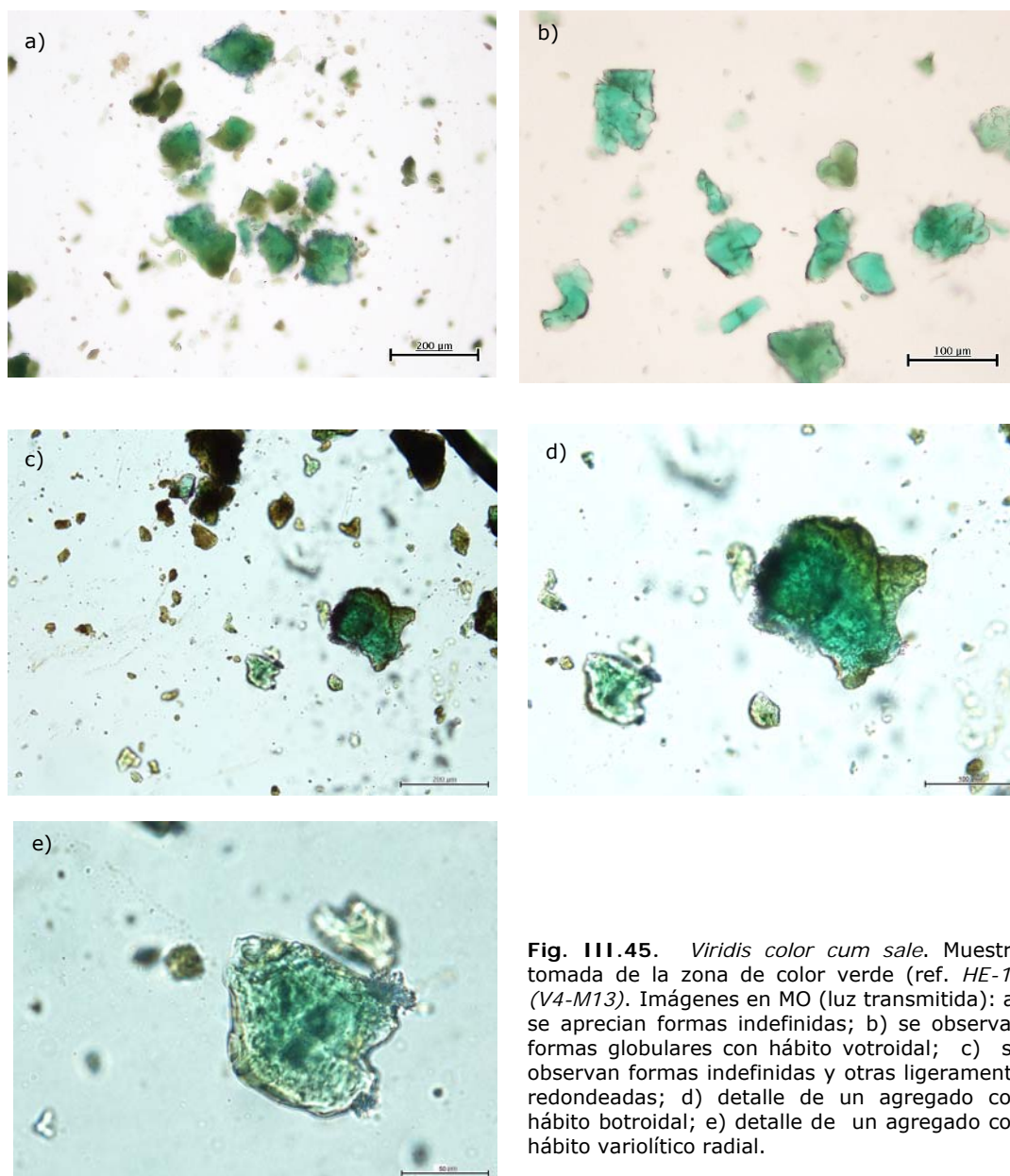
Respecto a la acción del vinagre, no queda claro si su acción se limita a generar un ambiente ácido que favorece la corrosión del cobre bajo la acción de los cloruros [Yong, 2012], o bien puede intervenir en la formación de un acetato de cobre(II) (neutro o básico).



**Fig. III. 44.** Reproducción de la receta de obtención del *viridis color cum sale* (rec. XXXXVIII del Ms de Eraclio y rec. Cap. 35 del Ms del Monje Teófilo): a) Plancha de cobre después de 25 días. Se aprecian aglomerados globulares, más compactados en las zonas de color verde. Detalle de diferentes áreas de toma de muestra: a) muestra [ref. HE-10 (V4-M13)]; b) muestra [ref. HE-10 (V4-M11)]; c) muestra [ref. HE-10 (V4-M12)]

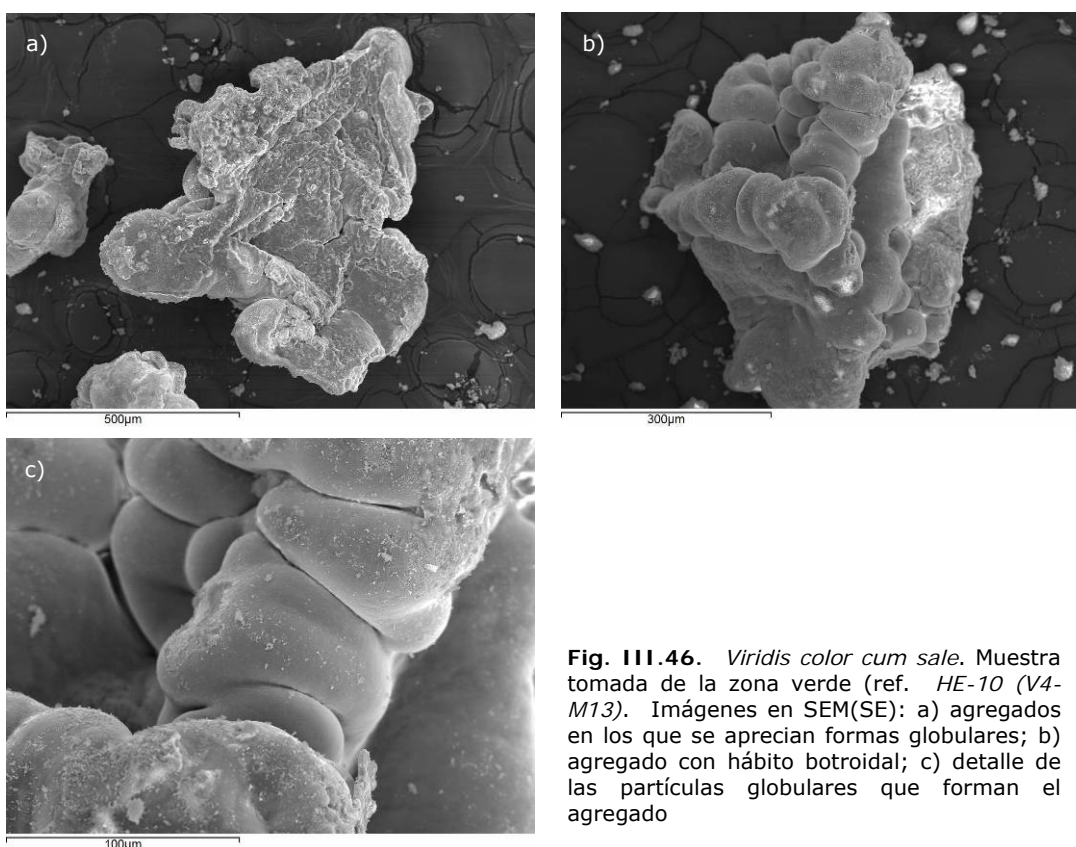
En la figura III.44 se muestra la imagen de la plancha de cobre sobre la que ha sido reproducida la receta de preparación del *viridis color cum sale*. Esta imagen corresponde al resultado del proceso después de 25 días. Resulta evidente su acusada

corrosión y la existencia de diferentes sustancias. El proceso se inicia con la formación de una capa de cuprita de color rojo (Véase la figura III. 43), que finalmente se transforma en productos de color azul, azul verdoso y verde que cubren la superficie de la plancha. De estas zonas han sido tomadas muestras para proceder a su análisis. Estas muestras han sido referenciadas como: *HE-10 (V4-M13)* (corresponde a la zona de color verde), *HE-10 (V4-M11)* (corresponde a la zona azul) y *HE-10 (V4-M12)* (corresponde a la zona verde-azulada).



El estudio por MO de la muestra *HE-10 (V4-M13)* (tomada de la zona de color verde) constata la presencia de partículas de morfología indefinida acompañada de otras con formas ligeramente globulares (Fig. III.45). Una observación detallada permite detectar algunas partículas constituidas por agregados con hábitos botroidales<sup>18</sup> y también otras con hábitos variolíticos radiales<sup>19</sup>.

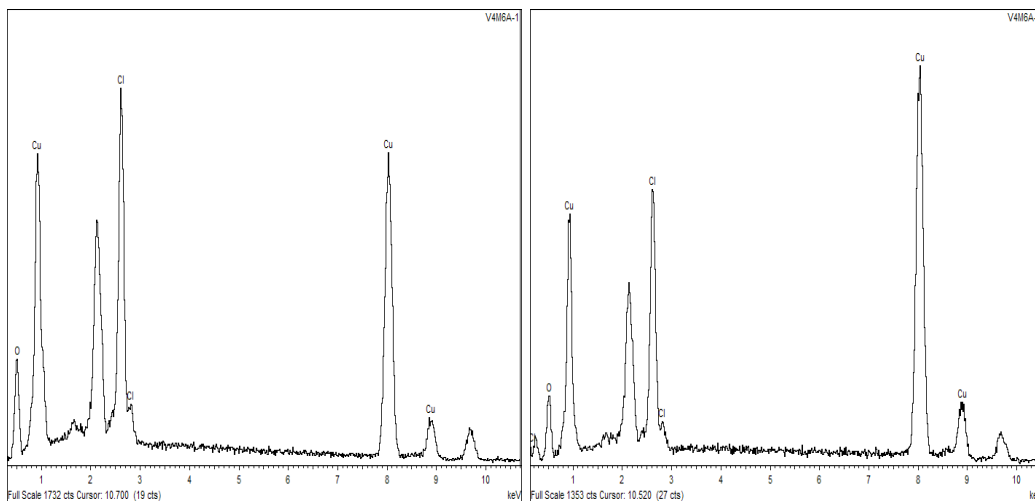
La observación SEM(SE) constata igualmente la existencia de distintos tipos de agregados. La figura III.46 muestra imágenes de agregados globulares de hábito botroidal; los microanálisis realizados por EDX indican que están constituidos por cloro (Cl) y cobre (Cu) (Fig. III.47). La figura III.48 muestra otro tipo de morfología. En este caso se trata de un agregado redondeado que está constituido por pequeñas partículas prismáticas de tamaño inferior a 1µm y muy compactadas. Los análisis por EDX, nuevamente han identificado Cl y Cu (Fig. III.49).



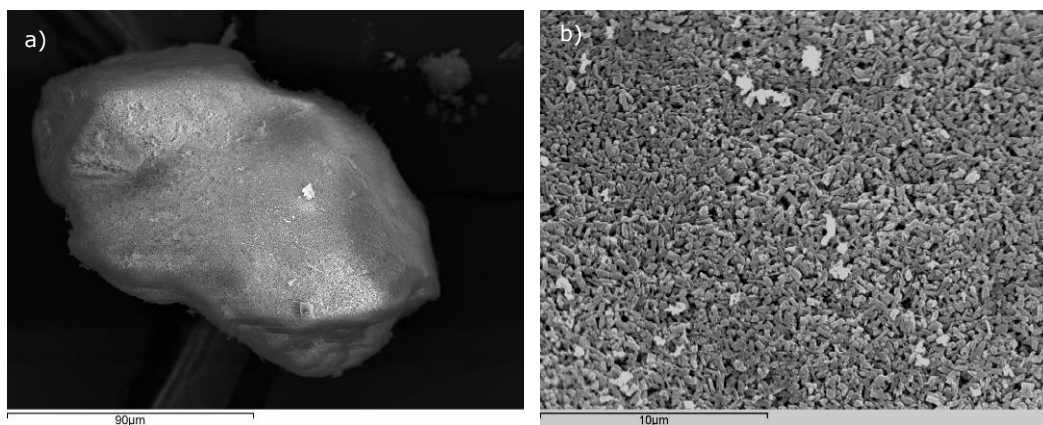
**Fig. III.46.** *Viridis color cum sale*. Muestra tomada de la zona verde (ref. *HE-10 (V4-M13)*). Imágenes en SEM(SE): a) agregados en los que se aprecian formas globulares; b) agregado con hábito botroidal; c) detalle de las partículas globulares que forman el agregado

<sup>18</sup> El hábito botroidal presenta formas esféricas agrupadas en forma de racimos.

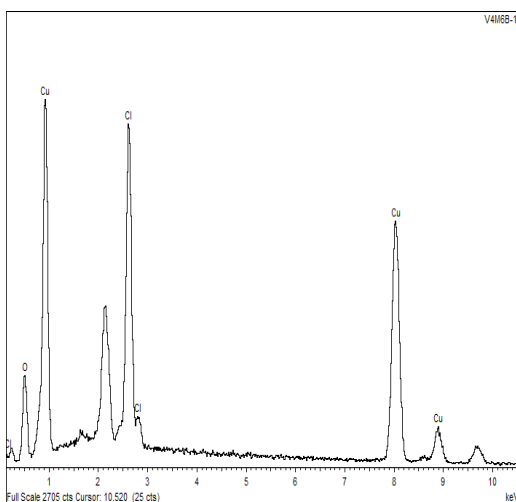
<sup>19</sup> El hábito variolítico radial presenta una estructura en abanico formado por agregados de fibras divergentes.



**Fig. III.47.** *Viridis color cum sale*. Muestra tomada de la zona verde (ref. HE-10 (V4-M13). Microanálisis por EDX: a) análisis realizado sobre la parte central del aglomerado de la figura III.46a; b) análisis realizado sobre las partículas globulares de la figura III.46c



**Fig. III.48** *Viridis color cum sale*. Muestra tomada de la zona verde (ref. HE-10 (V4-M13). Imágenes en SEM(SE): a) agregado redondeado; b) detalle de partículas prismáticas constitutivas del agregado



**Fig. III.49.** *Viridis color cum sale*. Muestra tomada de la zona verde (ref. HE-10 (V4-M13). Microanálisis por EDX: a) análisis de zona realizado sobre el agregado de partículas prismáticas de la figura III.48

Los análisis realizados por espectroscopía FTIR-ATR y Raman confirman la presencia de cloruros de cobre y más específicamente de un hidroxicloruro de cobre. En ambos espectros se han identificado las bandas características del grupo Cu-OH; se trata de las bandas de tensión que aparecen entre  $3430$  y  $3300\text{cm}^{-1}$  y las de deformación entre  $900$  y  $800\text{cm}^{-1}$  (Figs. III.50 y III.51). El conjunto de las bandas de ambos espectro y su asignación se discute en los siguientes párrafos.

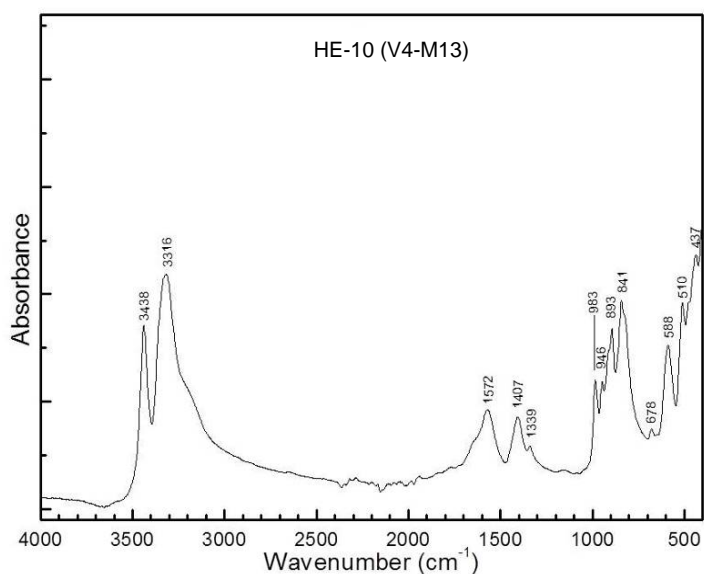


Fig. III.50. *Viridis color cum sale*. Muestra tomada de la zona verde (ref. HE-10 (V4-M13)). Espectro FTIR-ATR

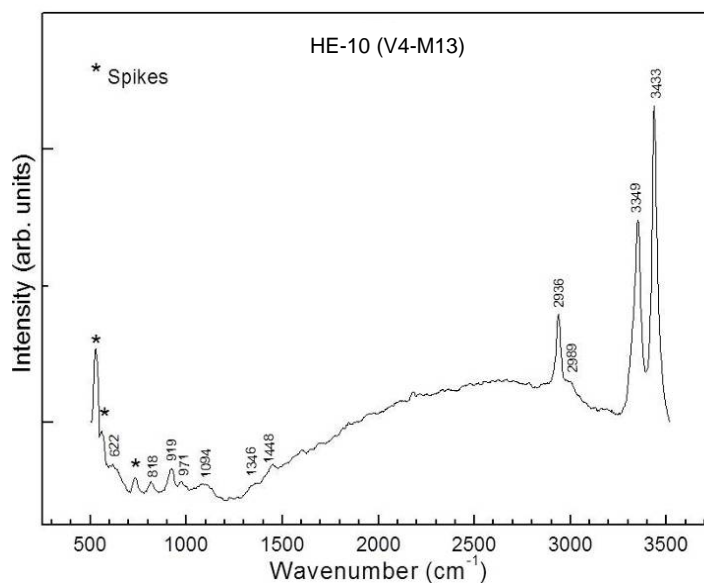
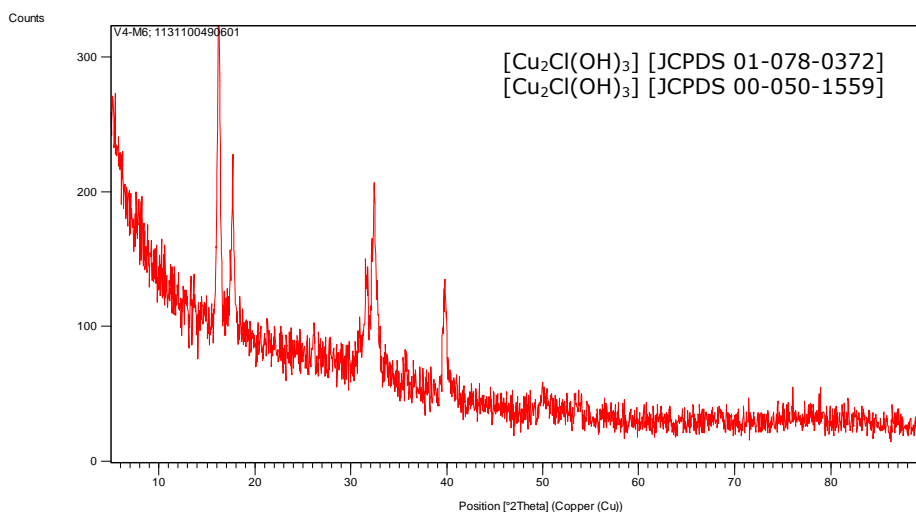


Fig. III.51. *Viridis color cum sale*. Muestra tomada de la zona verde (ref. HE-10 (V4-M13)). Espectro Raman

Las bandas de tensión Cu-OH están perfectamente definidas en ambos espectros, siendo sus valores de número de onda de 3438 y 3326  $\text{cm}^{-1}$  en FTIR y de 3433 y 3349  $\text{cm}^{-1}$  en Raman. Las bandas de deformación de este grupo son intensas en FTIR (983, 946, 915, 893 y 841 $\text{cm}^{-1}$ ), mientras que en Raman son más débiles y están menos definidas (971, 919 y 818 $\text{cm}^{-1}$ ). Estos resultados están de acuerdo con los publicados por Frost *et al.*, según el cual la unión Cu-OH presenta hasta cinco bandas de deformación que aparecen entre 980 y 800 $\text{cm}^{-1}$ , aunque sus valores de número de onda presenta ciertas diferencias según se trate de atacamita o paratacamita, otro idiomorfo que obedece a la misma composición [Frost *et al.*, 2002].

Un estudio más detallado de ambos espectros constata la presencia de otras bandas que pueden ser asignadas a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del grupo acetato ( $\nu\text{COO}$ ); estas bandas aparecen aproximadamente a 1620, 1572 y 1407  $\text{cm}^{-1}$  en FTIR y a 1448 $\text{cm}^{-1}$  en Raman. Las bandas de tensión asociadas al grupo metilo ( $\nu\text{CH}_3$ ) no se llegan a detectar en FTIR, pero están perfectamente definidas en el espectro Raman en el que aparecen a 2989 y 2936 $\text{cm}^{-1}$ . Por tanto, del conjunto de los resultados obtenidos por las distintas técnicas utilizadas se deduce que esta muestra está constituida por una mezcla de hidroxiclорuros de cobre(II) (posiblemente varios idiomorfos) y por acetatos de cobre(II).

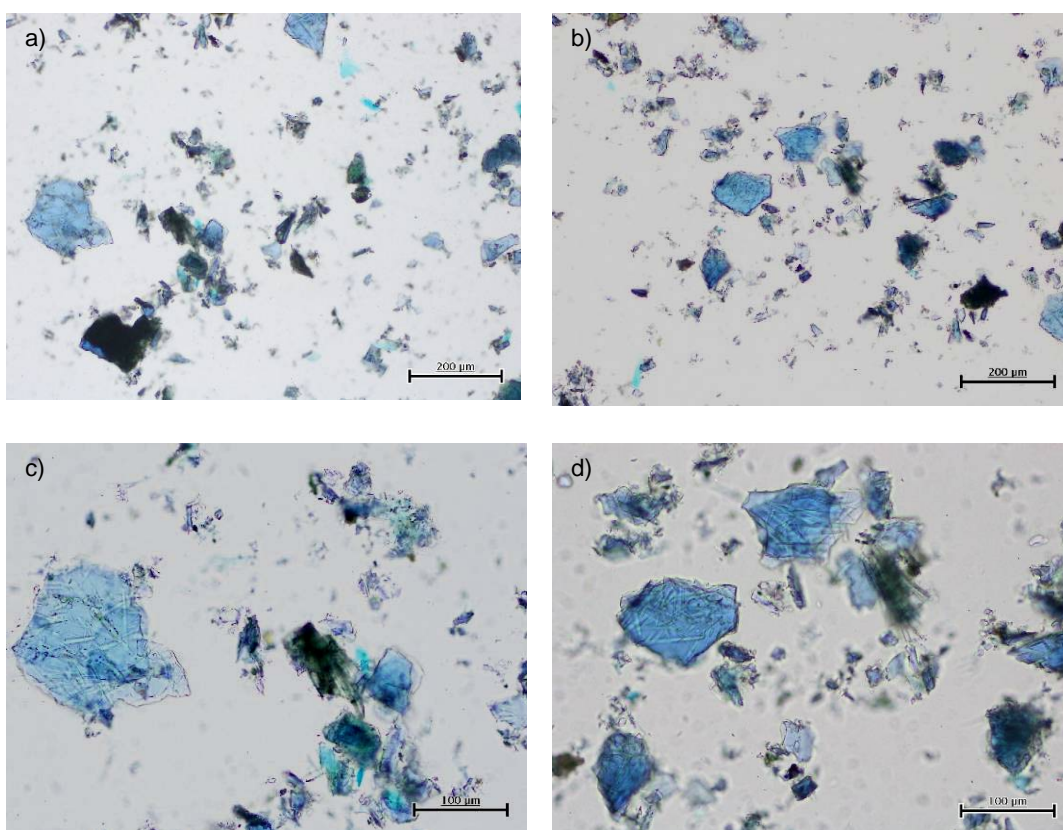
Finalmente los resultados de los análisis por XRD han confirmado la presencia de dos idioformos del trihidroxiclорuro de cobre(II), puesto que el diagrama de difracción obtenido tiene una buena coincidencia con las fichas JCPDS correspondiente a las siguientes fases cristalinas: atacamita [ $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ] [JCPDS 01-078-0372] y clinoatacamite [ $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ] [JCPDS 00-050-1559] (Fig. III.52).



**Fig. III.52.** *Viridis color cum sale*. Muestra tomada de la zona verde (ref. HE-10 (V4-M13)). Resultados del análisis realizado por XRD

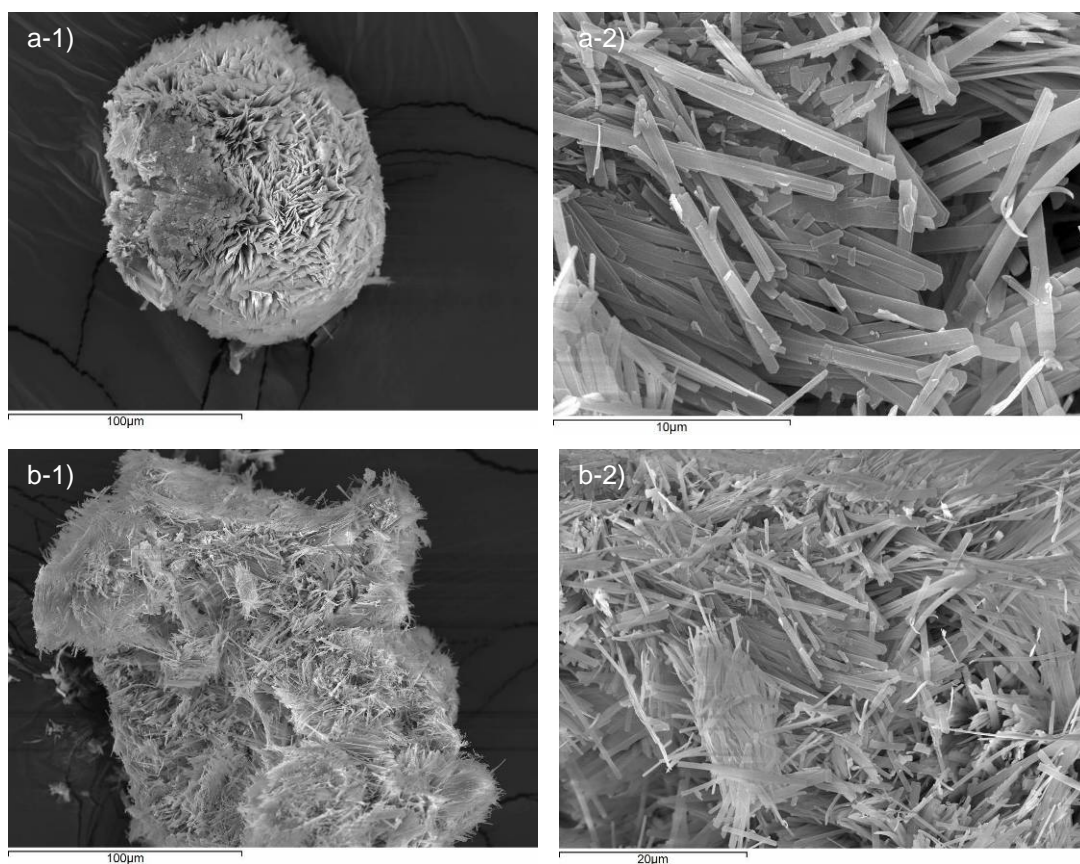
La muestra tomada de la zona azul de la plancha (Vase figura III.44), referenciada como *HE-10 (V4-M11)*, ha sido igualmente estudiada por diferentes técnicas de análisis [MO, SEM(SE), EDX, FTIR-ATR y XRD].

La observación por MO constata la existencia de partículas irregulares y fractura concoidal, junto a otras más pequeñas de morfología acicular (Fig. III.53). El análisis por SEM(SE) confirma la existencia de partículas aciculares, además, se observa que están asociadas formando agregados, algunos globulares (Fig. III.54). Los microanálisis por EDX identifican la presencia de cobre (Cu) (Fig. III.55).

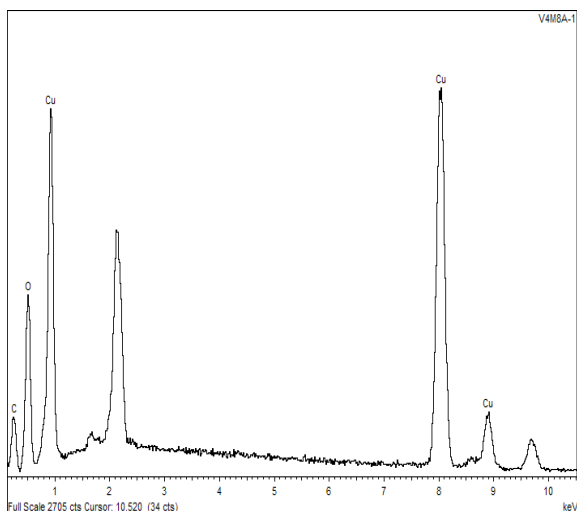


**Fig. III.53.** *Viridis color cum sale*. Muestra tomada de la zona azul [ref. *HE-10 (V4-M11)*]. Imágenes en MO (luz transmitida): a) y b) se observan partículas de fractura concoidal y algunas partículas aciculares de menor tamaño; c) y d) se constata que sobre las partículas concoidales se disponen partículas de morfología acicular

Los resultados descritos llevan a pensar que se trata de un acetato de cobre. Asimismo, atendiendo a su morfología acicular y su color azul, se puede plantear que se trata de un hidroxiacetato de cobre(II), tal vez hidratado [Kühn, 1993]. A este respecto, hay que señalar que sus características recuerdan a las del verdigrís básico [ $x\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2y\text{Cu}(\text{OH})_2z\text{H}_2\text{O}$ ], sintetizado siguiendo la receta v del Mappa Clavicula (muestra ref. Mapp-4a) (Véase figura III.29).

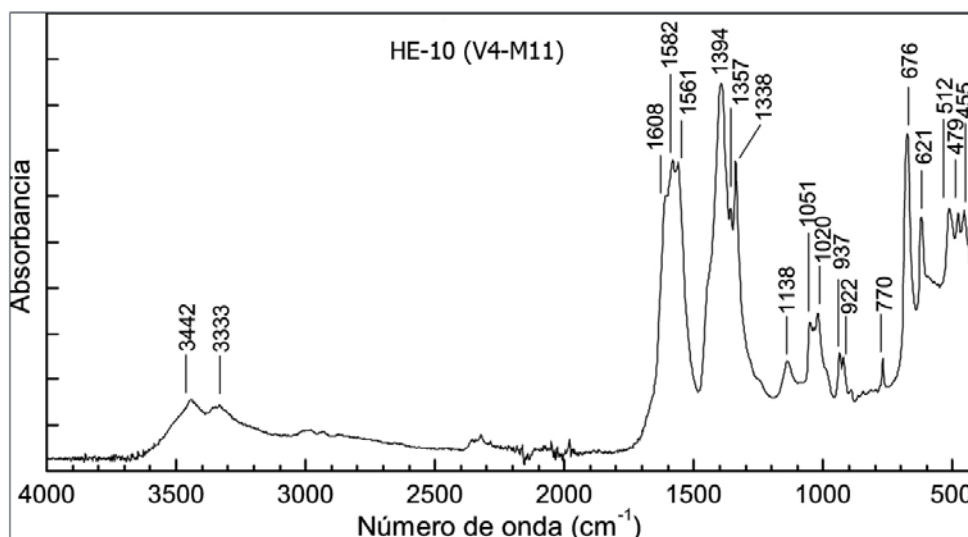


**Fig. III.54.** *Viridis color cum sale*. Muestra tomada de la zona azul [ref. HE-10 (V4-M11)]. Imágenes en SEM(SE): a-1 y b-1 agregados constituidos por partículas aciculares; a-2) y b-2 detalle de las partículas aciculares



**Fig. III.55.** *Viridis color cum sale.* Muestra tomada de la zona azul [ref. HE-10 (V4-M11)]. Microanálisis por EDX: a) análisis de zona realizado sobre el agregado de partículas aciculares de la figura III.54-a.

La interpretación del espectro FTIR-ATR de esta muestra es compleja (Fig. III.56). Lo primero que hay que destacar es que no se han detectado bandas que puedan ser atribuidas a un hidroxiclورو de cobre(II), mientras que sí existen numerosas bandas que pueden ser asignadas a un acetato de cobre(II). Sin embargo, no queda claro el tipo de acetato al que corresponden (neutro, básico o una mezcla de ambos). En los siguientes párrafos se comentan algunas particularidades observadas.



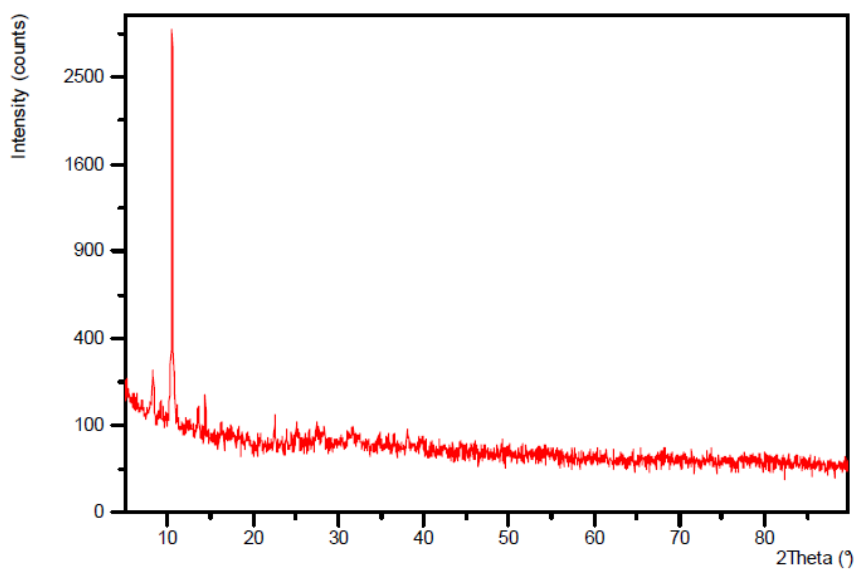
**Fig. III.56.** *Viridis color cum sale.* Muestra tomada de la zona verde [ref. HE-10 (V4-M11)]. Espectro FTIR-ATR

Es evidente la existencia de bandas características del grupo acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}$ ) que aparecen dentro del intervalo de número de onda de  $1610$  a  $1390\text{cm}^{-1}$ . Éstas son las que corresponden, por un parte, a las vibraciones de tensión del grupo éster ( $\nu\text{COO}$ ) y, por otra, a las vibraciones de deformación del grupo metilo ( $-\text{CH}_3$ ). Respecto al primer grupo químico, las bandas a  $1608$  y  $1582\text{cm}^{-1}$  tendrá relación con la  $\nu\text{COO}$  de un acetato neutro, mientras que la banda a  $1561\text{cm}^{-1}$  con la de un acetato básico. Asimismo, la banda a  $1394\text{cm}^{-1}$  podría ser atribuida a ambos (neutro y básico).

Respecto a las diferentes vibraciones de deformación del grupo metilo ( $-\text{CH}_3$ ), las bandas que aparecen a  $1357$  y  $1338\text{cm}^{-1}$ , pueden ser igualmente atribuida a ambas variedades. Otro tanto ocurre con las vibraciones  $\rho(\text{CH}_3)$  que aparecen a  $1051$  y  $1020\text{cm}^{-1}$ . Hay que destacar la existencia de una banda a  $1138\text{cm}^{-1}$  que no ha sido asignada y que también aparece en el espectro FTIR-ATR de la muestra ref. *Mapa-4a* (Vase fig. III.30).

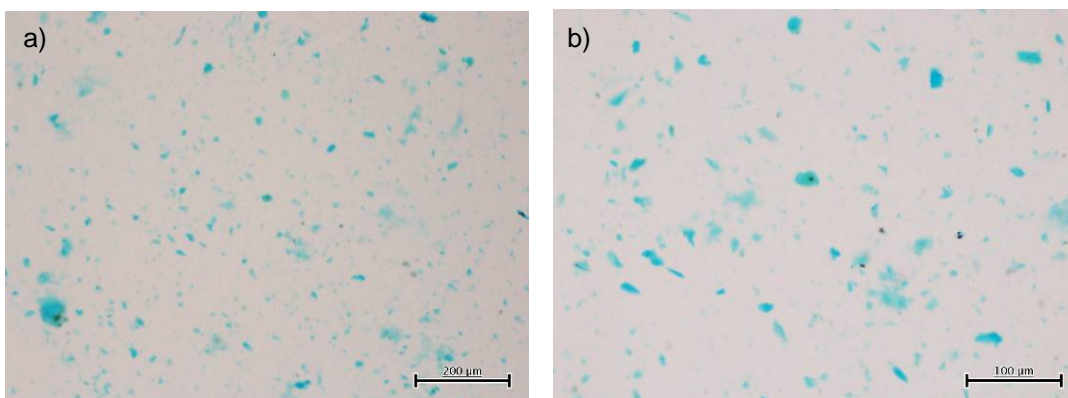
Otras bandas de interés son las que aparecen en la región correspondiente a las vibraciones de tensión de la unión C-C ( $940$ - $920\text{cm}^{-1}$ ). En este caso se han identificado dos bandas a  $937$  y  $922\text{cm}^{-1}$  que pueden ser atribuidas a una variedad básica. También hay que destacar las bandas identificadas a  $676$  ( $\delta\text{OCO}$ ) y  $621\text{cm}^{-1}$  ( $\pi\text{COO}$ ) que tienen una buena coincidencia con las correspondientes a un acetato básico. Igualmente las bandas a  $512$ ,  $470$  ( $\delta\text{Cu-OH}$ ) y  $455\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{Cu-O}$ ) tienen relación con un acetato básico. Por último, las bandas a  $3442$  y  $3333\text{cm}^{-1}$  corresponden al agua de hidratación.

Por tanto, de lo recogido en los párrafos anteriores se llega a la conclusión de que se trata de un hidroxiacetato básico de cobre(II) que puede también contener acetato de cobre(II) neutro. Sin embargo, los resultados obtenidos por XRD no han permitido confirmar la composición de esta variedad básica (Fig. III.57). Aunque la muestra tiene estructura cristalina, no se ha podido establecer la fase a que corresponde, debido a la falta de patrones de difracción que permitan su identificación.



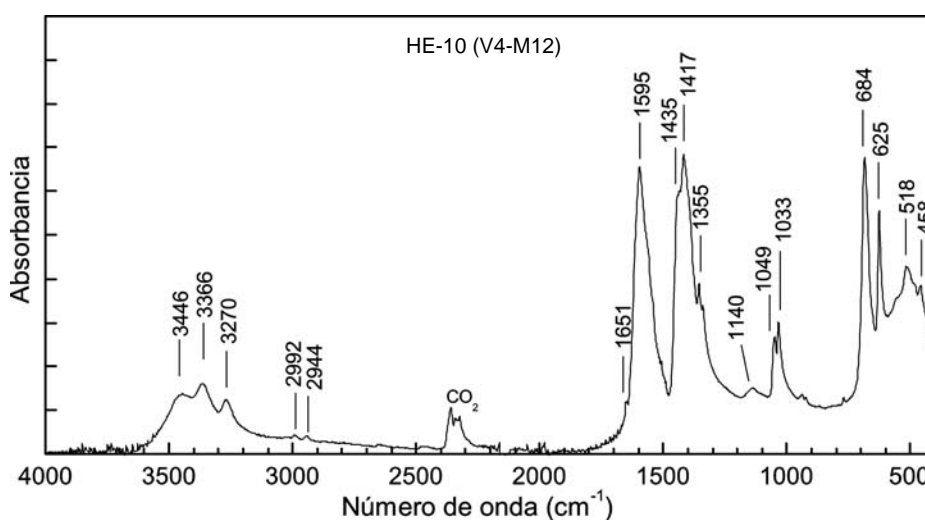
**Fig. III.57.** *Viridis color cum sale*. Muestra tomada de la zona verde [ref. HE-10 (V4-M11)]. Resultados del análisis por XRD

Por último, en relación a la muestra tomada de la zona de color verde-azulado [HE-10 (V4-M12)], su observación por MO pone de manifiesto unas características similares a las que corresponden al verdigrís neutro. Sus partículas presentan morfología indefinida y fractura ligeramente concoidal (Fig. III.58).



**Fig. III.58.** *Viridis color cum sale*. Muestra tomada de la zona verde-azulada [ref. HE-10 (V4-M12)]. Imágenes en MO (luz transmitida)

El análisis por espectroscopía FTIR-ATR confirma que se trata de un acetato de cobre(II) hidratado (Fig. III. 59). Se han identificado las bandas del agua de hidratación 3446, 3366 y 3270 $\text{cm}^{-1}$ , y las del grupo acetato (1651, 1595, 1435, 1417, 1355, 1049, 1033, 684, 625 y 518 $\text{cm}^{-1}$ ). Según esto, el espectro obtenido es totalmente coincidente con el del verdigrís neutro  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ .

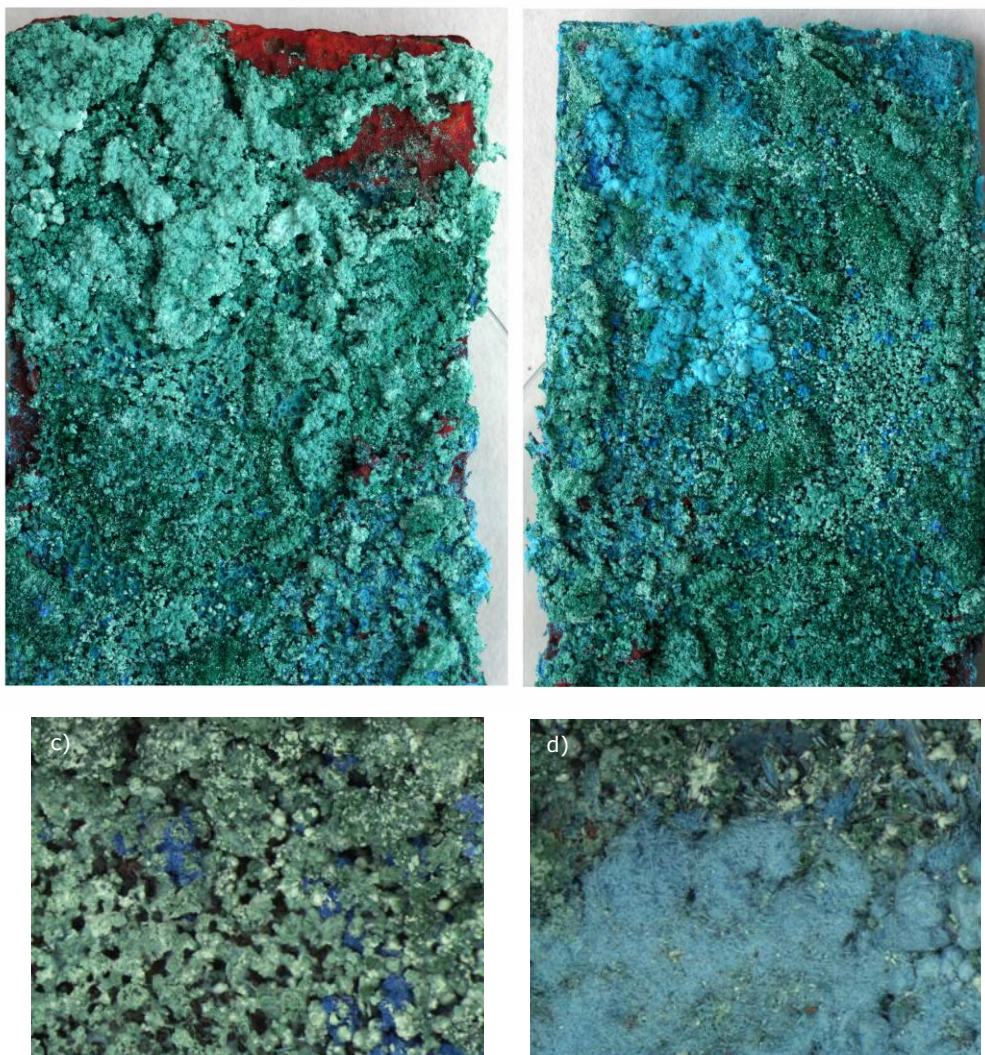


**Fig. III.59.** *Viridis color cum sale*. Muestra tomada de la zona verde-azulado [ref. HE-10 (V4-M12)]. Espectro FTIR-ATR.

Por tanto la reproducción de la receta de preparación del *Viridis color cum sale* descrita por Heraclio y por el Monje Teófilo, ha dado lugar a la formación de una mezcla compleja de sustancias. Los compuestos identificados han sido diferentes idiomorfos de trihidroxicloruro de cobre(II): atacamita  $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$  y clinoatacamite  $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$ , y distintos tipos de acetatos de cobre(II): neutro y básico.

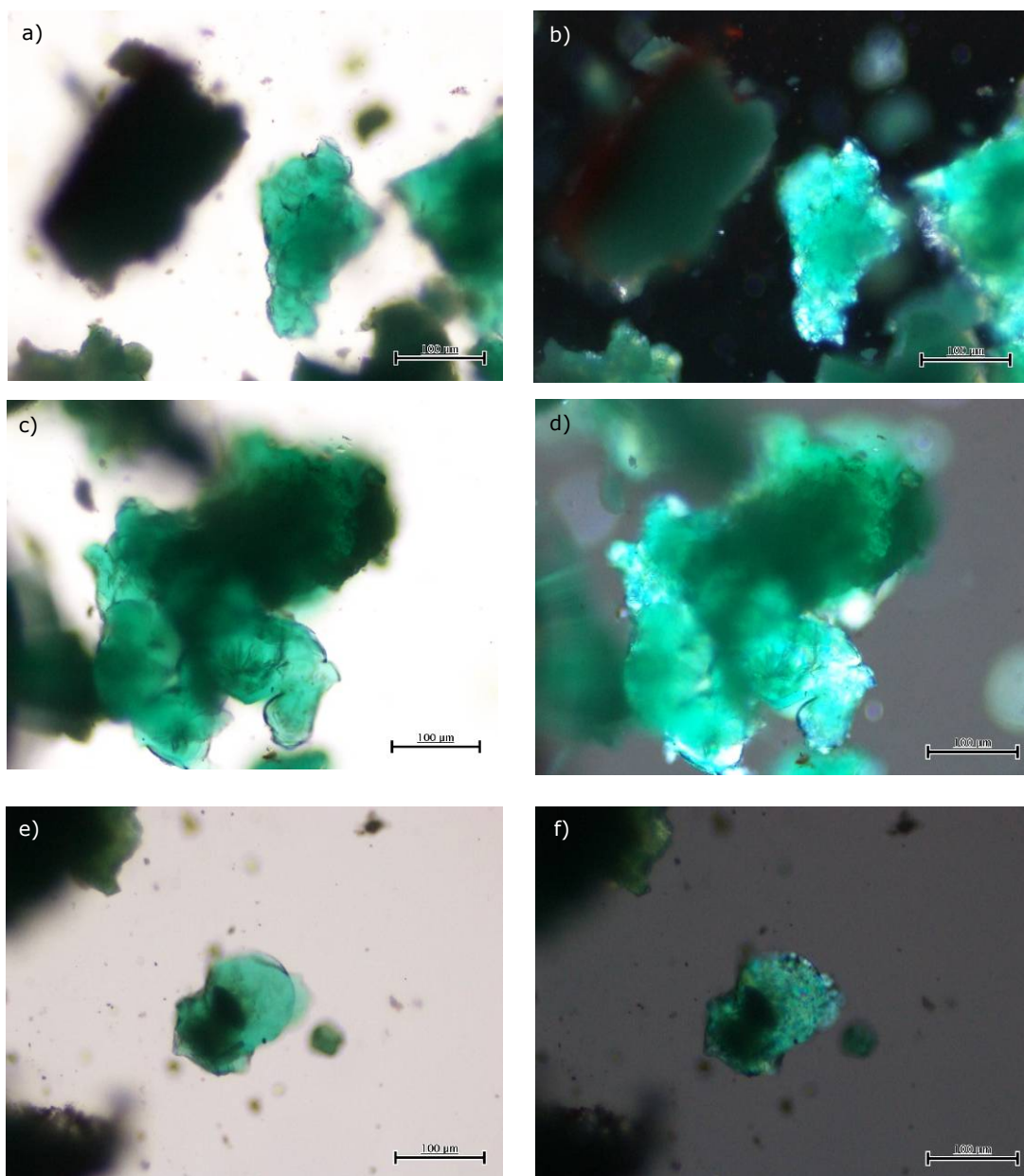
La reproducción de la receta de Saint Audemar referida a la preparación del *viridem colorem de sale* ha dado unos resultados bastante similares a los descritos anteriormente, lo que en principio es lógico puesto que el procedimiento seguido es análogo. Los reactivos utilizados en este caso son vinagre y sal común. Como se puede apreciar en la figura III.60, sobre la plancha de cobre se ha formado una gruesa capa

de corrosión de aspecto heterogéneo, en la que coexisten áreas de color verde y otras de color azul. De ambas han sido tomadas muestras para su estudio detallado y éstas han sido referenciadas como *PSA2-V3M6* (área de color azul) y *PSA2-V3M7* (área de color verde). También se observa una capa de cuprita de color rojizo.

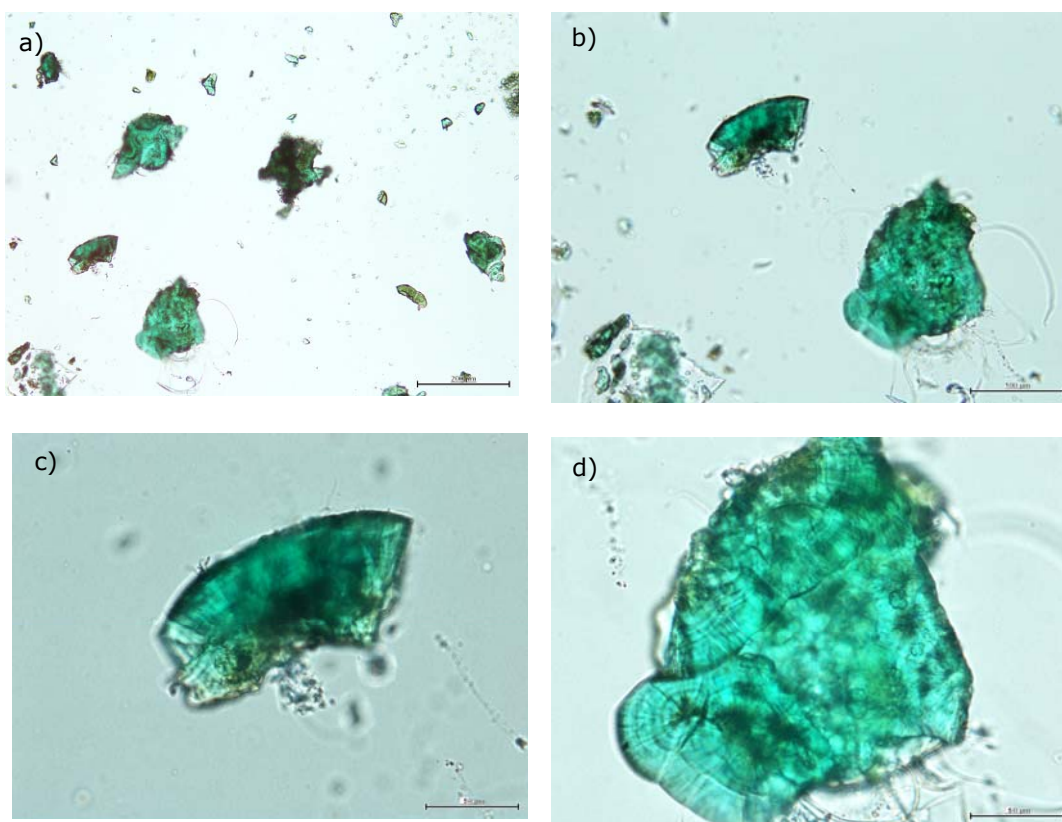


**Fig. III. 60.** Reproducción de la receta de obtención del *viridem colorem de sale* (rec. 150 y 151 del Ms de Pietro di Saint Audemar). Plancha de cobre después de 25 días: a) y b) anverso y reverso de la plancha; c) detalle de área de color verde, zona de extracción de la muestra ref. *PSA2-V3M7*; d) detalle del área de color azul en la que se aprecian partículas aciculares, zona de toma de muestra ref. *PSA2-V3M6*

Los resultados del estudio por MO realizado sobre la muestra *PSA2-V3M7* (zona de color verde) se recogen en las figuras III.61 y III.62. Se pueden observar numerosos masas botroidales y agregados con hábito variolítico radial. Estos resultados son similares a los correspondientes a la muestra *HE10 (V4-M13)* (Véase Fig. III.45).

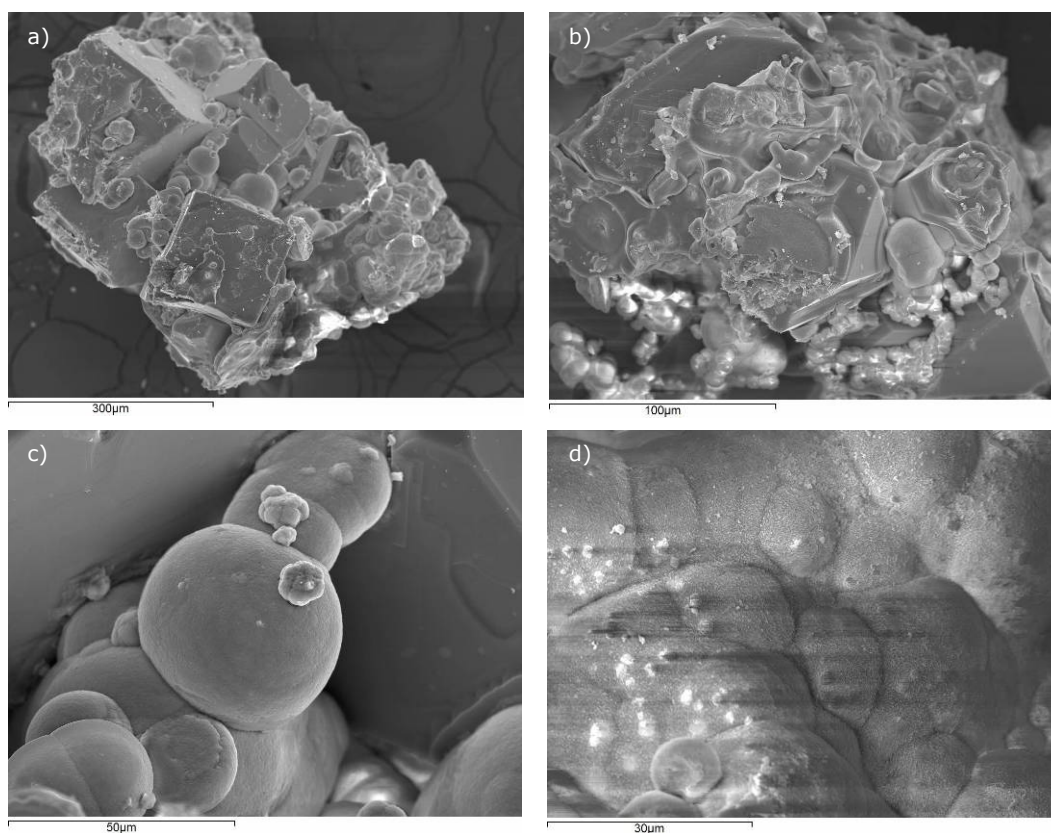


**Fig. III.61.** *Viridem colorem de sale* (rec. 150 y 151 del Ms de Pietro di Saint Audemar). Muestra tomada de la zona verde (ref. *PSA2-V3M7*). Imágenes en MO (luz transmitida). Conjunto de partículas y masas. Detalle de masa botroidal: a) luz normal; b) polarizadores cruzados. Detalle de otra masa botroidal: c) luz normal; d) polarizadores cruzados. Detalle de un agregado con hábito variolítico radial: e) luz normal; f) polarizadores cruzados.

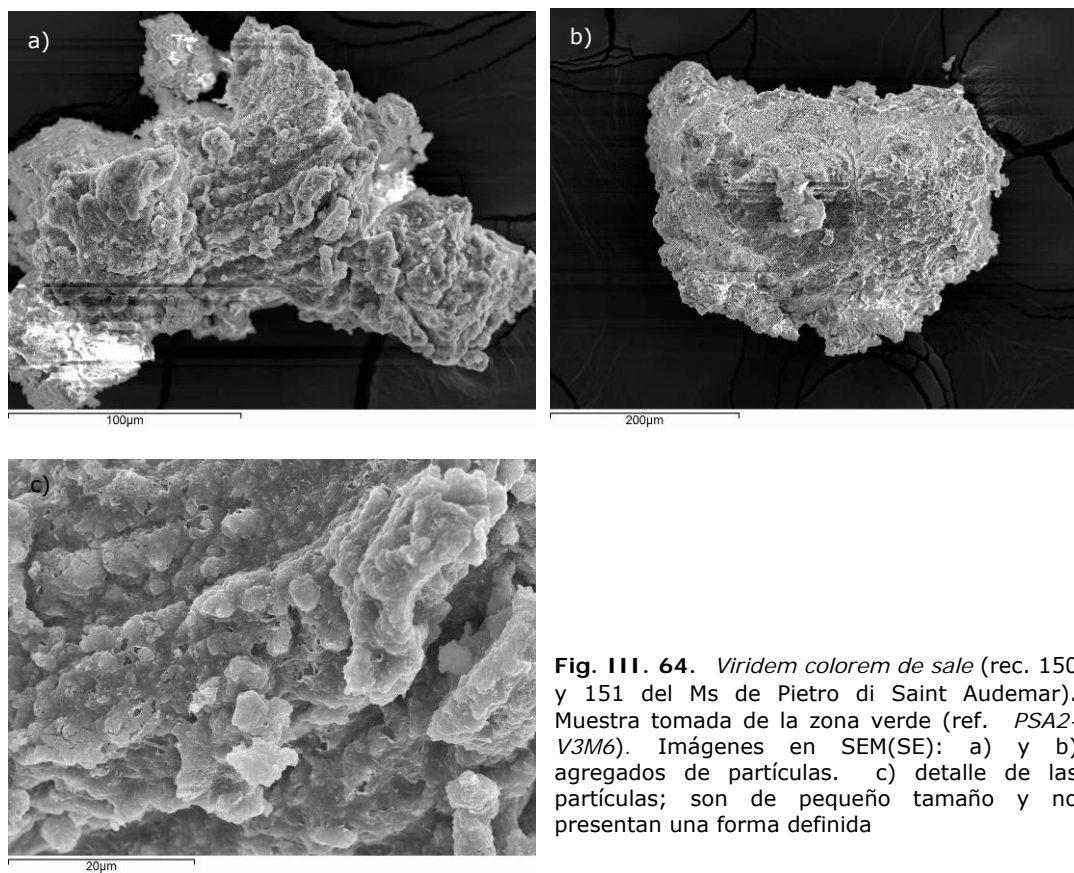


**Fig. III. 62.** *Viridem colorem de sale* (rec. 150 y 151 del Ms de Pietro di Saint Audemar). Muestra tomada de la zona verde (ref. PSA2-V3M7). Imágenes en MO (luz transmitida-luz normal): a) conjunto de partículas y masas botroidales; b) masa botroidal y agregado con hábito variolítico radial; c) detalle de agregado con hábito variolítico radial; d) detalle de masa botroidal formada por agregados con hábito variolítico radial

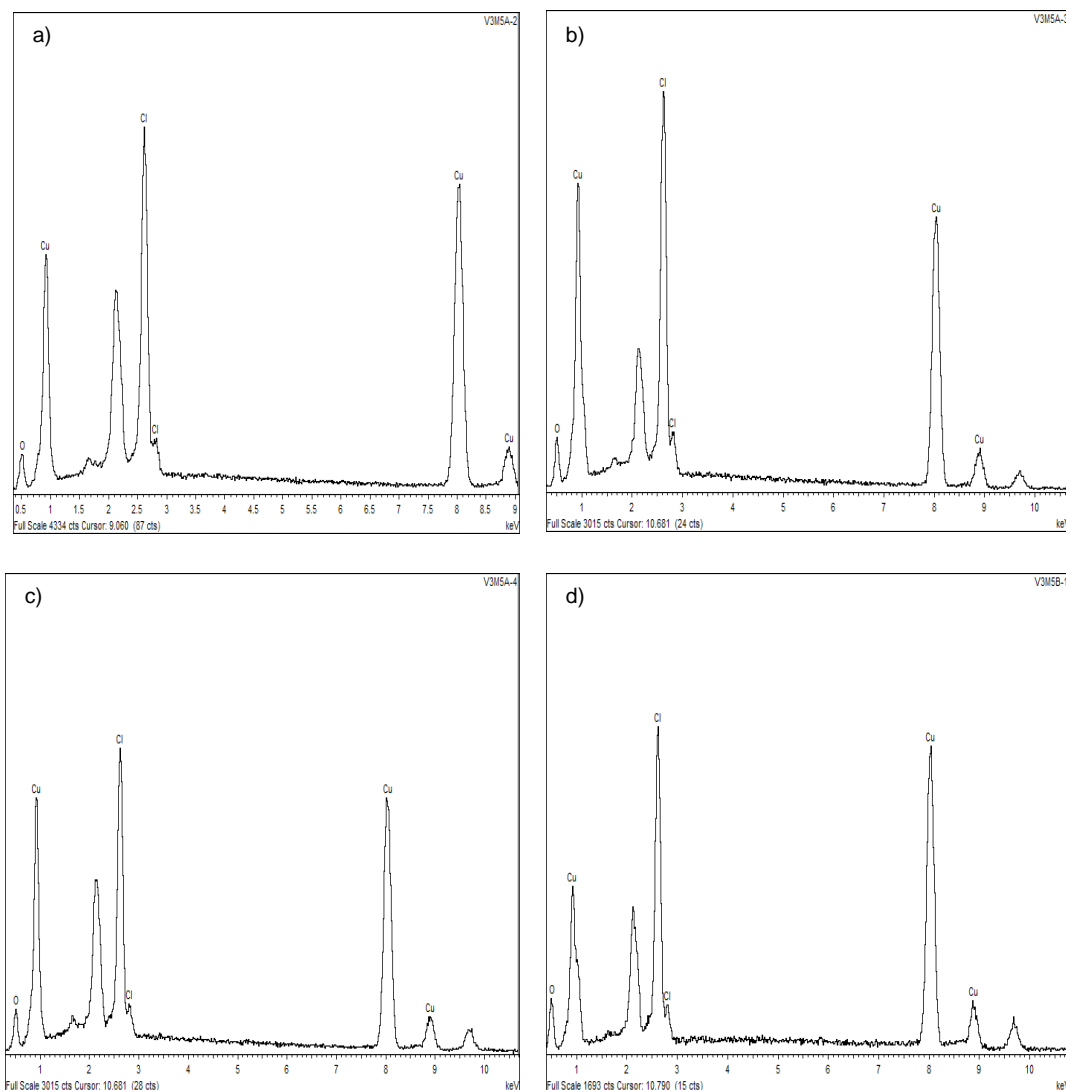
La observación por SEM(SE) confirma la presencia de partículas globulares que forman agregados botroidales, junto a otras redondeadas sin forma definida (Figs. III.63 y III.64). También se han detectado otro tipo de aglomerados formados por partículas irregulares. Los microanálisis por EDX realizados confirman que todas estas partículas (globulares, redondeadas e irregulares) están constituidas por cloro (Cl) y cobre (Cu) (Fig. III.65).



**Fig. III. 63.** *Viridem colorem de sale* (rec. 150 y 151 del Ms de Pietro di Saint Audemar). Muestra tomada de la zona verde (ref. *PSA2-V3M7*). Imágenes en SEM(SE): a) agregado de cristales de cloruro sódico sobre los que aparecen masas brotoidales; b) detalle de un agregado en el que se aprecian restos de cristales de cloruro sódico, partículas redondeadas sin forma definida y partículas globulares; c) partículas globulares que conforman las masas brotoidales; d) detalle de partículas globulares



**Fig. III. 64.** *Viridem colorem de sale* (rec. 150 y 151 del Ms de Pietro di Saint Audemar). Muestra tomada de la zona verde (ref. PSA2-V3M6). Imágenes en SEM(SE): a) y b) agregados de partículas. c) detalle de las partículas; son de pequeño tamaño y no presentan una forma definida

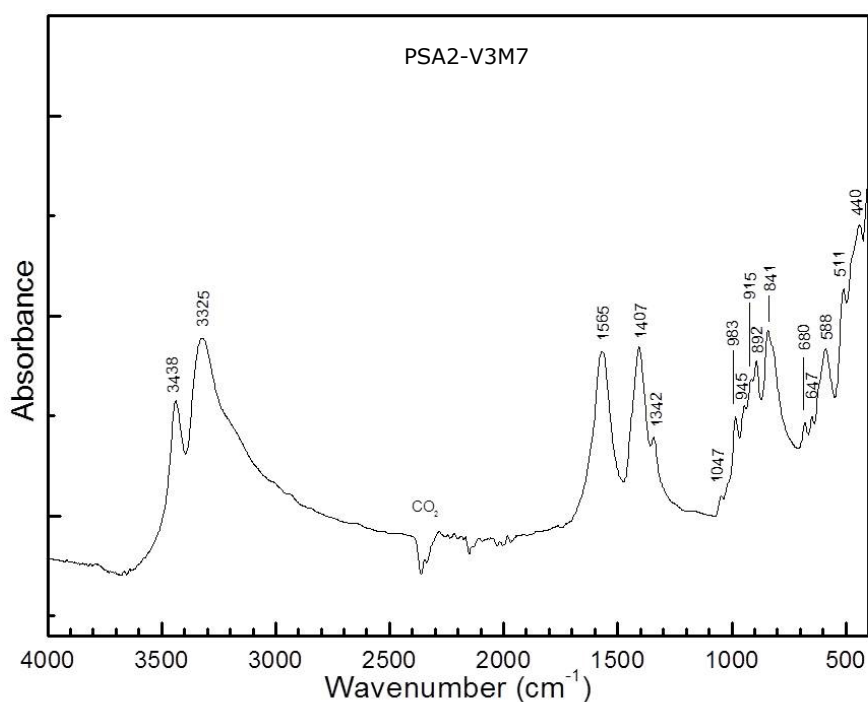


**Fig. III.65.** *Viridem colorem de sale* (rec. 150 y 151 del Ms de Pietro di Saint Audemar). Muestra tomada de la zona verde (ref. PSA2-V3M6). Microanálisis por EDX: a) análisis de pequeñas partículas globulares (Fig. III.63-b); b) análisis de zona realizado sobre partículas redondeadas (Fig. III.63-b); c) análisis partículas globulares (Fig. III.63-c); d) análisis aglomerado (Fig. III. 64-c)

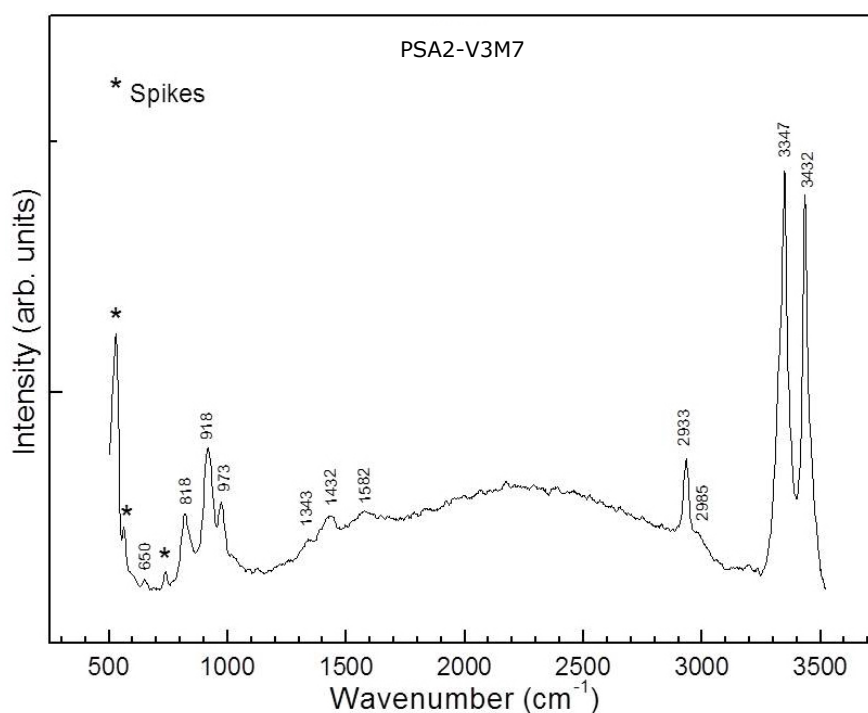
Los espectros resultantes de los análisis por espectroscopía FTIR-ATR y Raman son muy similares a los correspondientes a la muestra HE-10 (V4-M13)<sup>20</sup>. En ambos espectros (Fig. III.66 y III.67) las bandas de tensión asociadas al grupo Cu-OH son intensas; sus valores de número de onda son de 3438 y 3325  $\text{cm}^{-1}$  en FTIR y de 3432

<sup>20</sup> La muestra HE-10 (V4-M13) ha sido tomada de la zona verde de la plancha de cobre en la que ha sido aplicada la receta de Eracio para preparar *Viridis color cum sale*

y  $3347\text{cm}^{-1}$  en Raman. Igualmente se han identificado las bandas de deformación de este grupo; sus valores son de  $983, 945, 915, 892$  y  $841\text{ cm}^{-1}$  en FTIR y de  $973, 918$  y  $818\text{ cm}^{-1}$  en Raman. Además se aprecian bandas que pueden ser atribuidas a las vibraciones de tensión del grupo acetato ( $\nu\text{COO}$ ) que aparecen a  $1565$  y  $1407\text{cm}^{-1}$  en FTIR y a  $1432\text{ cm}^{-1}$  en Raman. Además en Raman se observan las bandas de tensión del grupo metilo ( $\nu\text{CH}_3$ ) a  $2985$  y  $2933\text{cm}^{-1}$ .



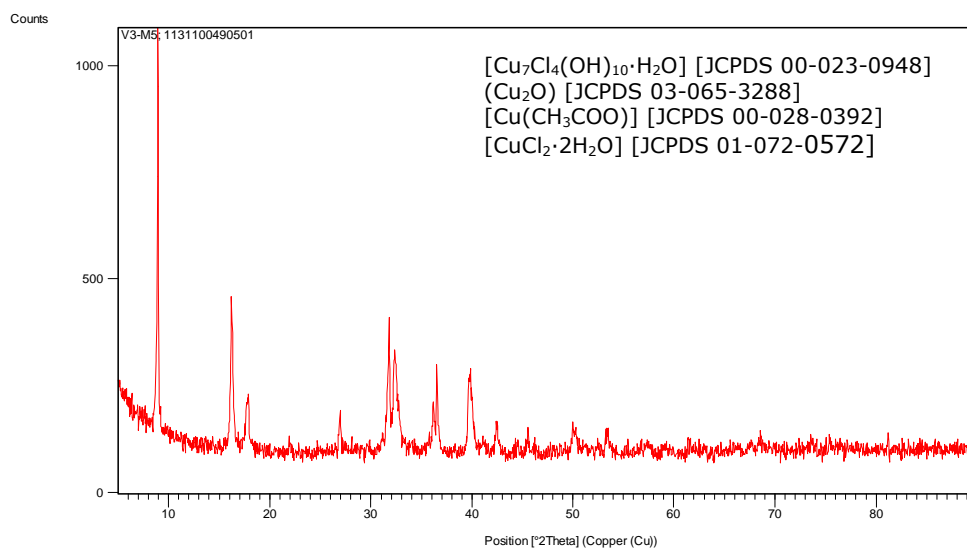
**Fig. III.66.** *Viridem colorem de sale* (rec. 150 y 151 del Ms de Pietro di Saint Audemar). Muestra tomada de la zona verde (ref. *PSA2-V3M7*). Espectro FTIR-ATR



**Fig. III.67.** *Viridem colorem de sale* (rec. 150 y 151 del Ms de Pietro di Saint Audemar). Muestra tomada de la zona verde (ref. PSA2-V3M7). Espectro Raman

Respecto a los resultados de los análisis por XRD, se ha confirmado la presencia de atacamita, si bien en este caso los patrones de difracción coincidentes corresponden a la ficha JCPDS 00-023-0948 que responde a una atacamita sintética de fórmula  $[\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}]$ . Una vez revisada la base de datos ICDD<sup>21</sup> se ha confirmado que tanto la variedad natural como la sintética pertenecen al sistema ortorrómbico pero muestran ligeras diferencias en los valores de los parámetros de red. Además presentan algunas diferencias en lo que respecta a su composición química. A este respecto hay que recordar que la variedad natural obedece a la composición  $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$ . Otras fases cristalinas identificadas han sido: cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) [JCPDS 03-065-3288], acetato de cobre(I)  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})]$  [JCPDS 00-028-0392] y erioalcita  $[\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  [JCPDS 01-072-0572].

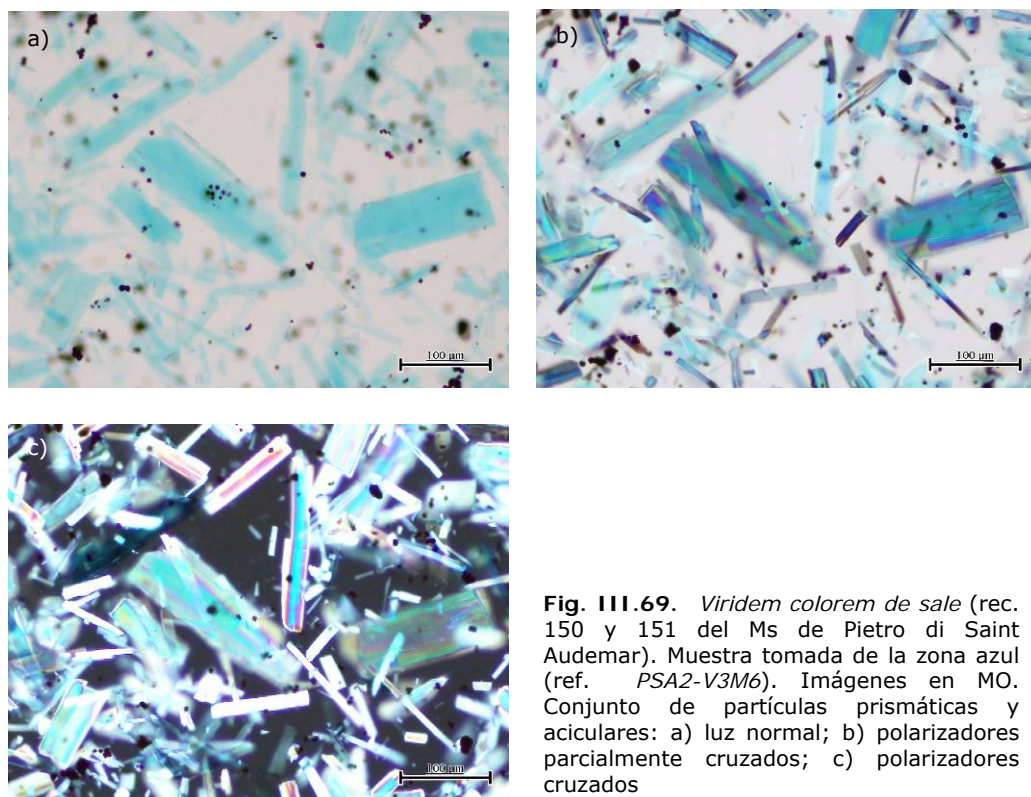
<sup>21</sup> El *International Centre for Diffraction Data® (ICDD®)* es una organización científica sin ánimo de lucro dedicada a recopilar, editar, publicar y distribuir datos de difracción de polvos para la identificación de materiales cristalinos.



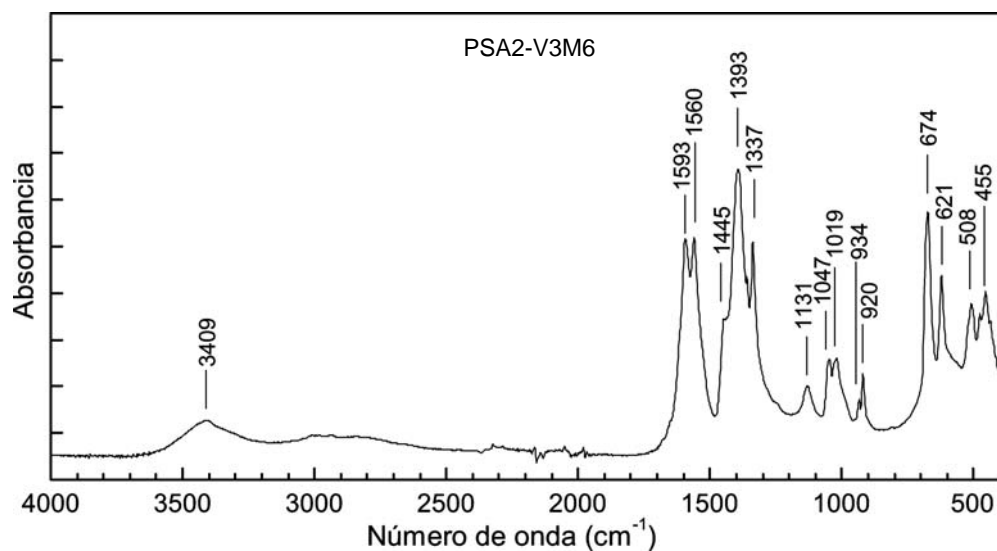
**Fig. III.68.** *Viridem colorem de salem*. (rec. 150 y 151 del Ms de Pietro di Saint Audemar). Muestra tomada de la zona verde (ref. *PSA2-V3M7*) Resultados del análisis por XRD

La muestra tomada de la zona de color azul (ref. *PAS2-V3M6*) presenta unas características morfológicas muy diferentes. En las imágenes obtenidas por MO (Fig. III.69) se observan partículas prismáticas y aciculares (80-100 $\mu$ m) de acusada birrefringencia. Estas características morfológicas son similares a las descritas para las variedades de verdigrís básicas. También se aprecian pequeñas partículas de cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ).

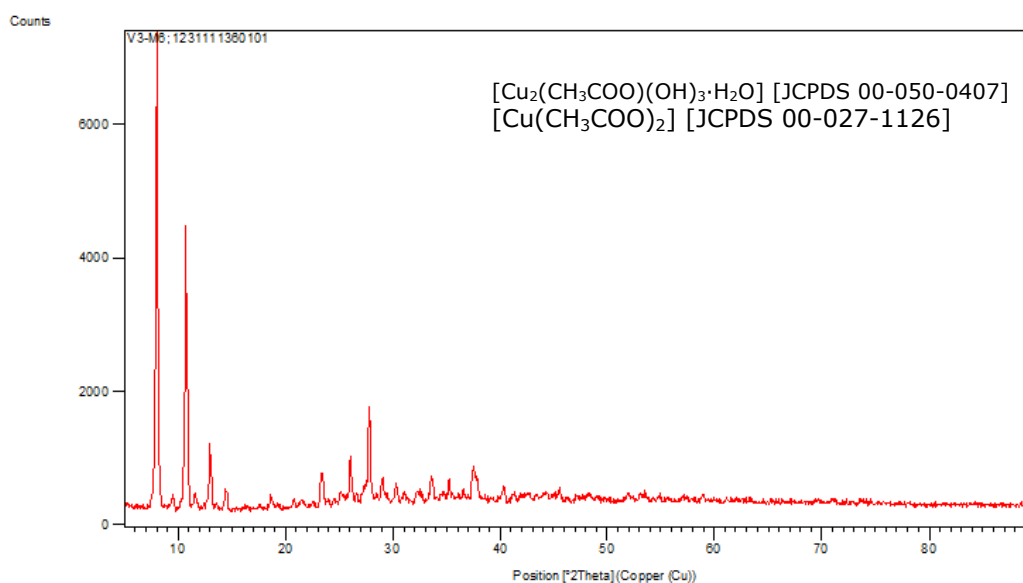
Asimismo, el espectro FTIR-ATR (Fig. III.70) es muy similar al obtenido para la muestra *HE-10 (V4-M11)*, es decir la correspondiente a la extraída de la zona azul de la plancha de cobre sobre la que se ha aplicado la receta de Eraclio para la obtención del *viridis color cum sale* (Véase Figs.III.59). Concretamente, se han identificado bandas que corresponden a un acetato básico (1560, 1131, 1047, 1019, 934, 920, 674, 621, 508 y 455 $\text{cm}^{-1}$ ). La banda que aparece a 1593 $\text{cm}^{-1}$  puede tener relación con un acetato neutro, mientras que otras pueden pertenecer a ambas variedades (neutro y básico) (1445, 1393 y 1337 $\text{cm}^{-1}$ ). Por último la banda a 3409 $\text{cm}^{-1}$  es atribuida al agua de hidratación.



**Fig. III.69.** *Viridem colorem de sale* (rec. 150 y 151 del Ms de Pietro di Saint Audemar). Muestra tomada de la zona azul (ref. *PSA2-V3M6*). Imágenes en MO. Conjunto de partículas prismáticas y aciculares: a) luz normal; b) polarizadores parcialmente cruzados; c) polarizadores cruzados



**Fig. III.70.** *Viridem colorem de sale* (rec. 150 y 151 del Ms de Pietro di Saint Audemar). Muestra tomada de la zona azul (ref. *PSA2-V3M6*). Espectro FTIR-ATR



**Fig. III.71.** *Viridem colorem de salem*. (rec. 150 y 151 del Ms de Pietro di Saint Audemar). Muestra tomada de la zona azul (ref. *PSA2-V3M6*). Resultados del análisis por XRD

El resultado de los análisis por XRD (Fig. III.71) confirma la interpretación de los análisis por FTIR-ATR. Se ha identificado un hidroxiacetato de cobre, concretamente el trihidroxiacetato de bis cobre  $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  [JCPDS 00-050-0407], que no coincide con ninguno de los propuestos por Kühn [Kühn, 1993], y un acetato de cobre(II) anhidro  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  [JCPDS 00-027-1126].

#### **Receta de Dioscórides (s.I). Preparación del cardenillo vermicular**

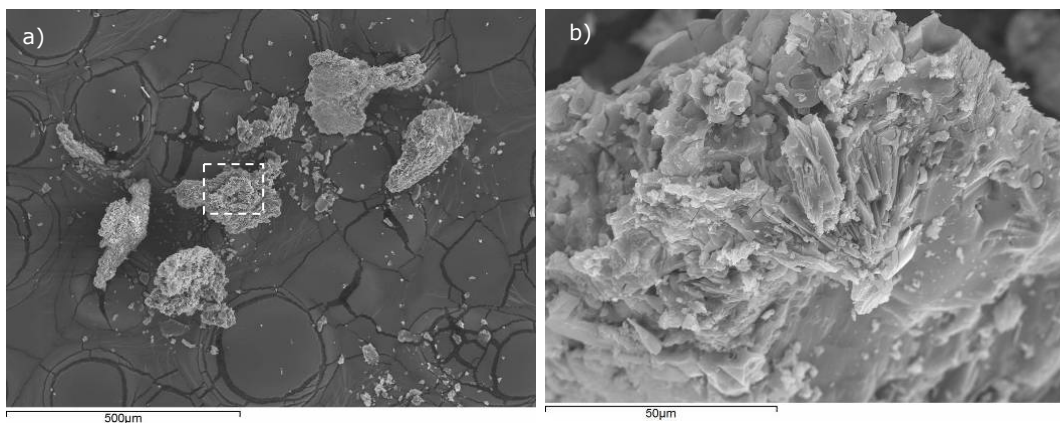
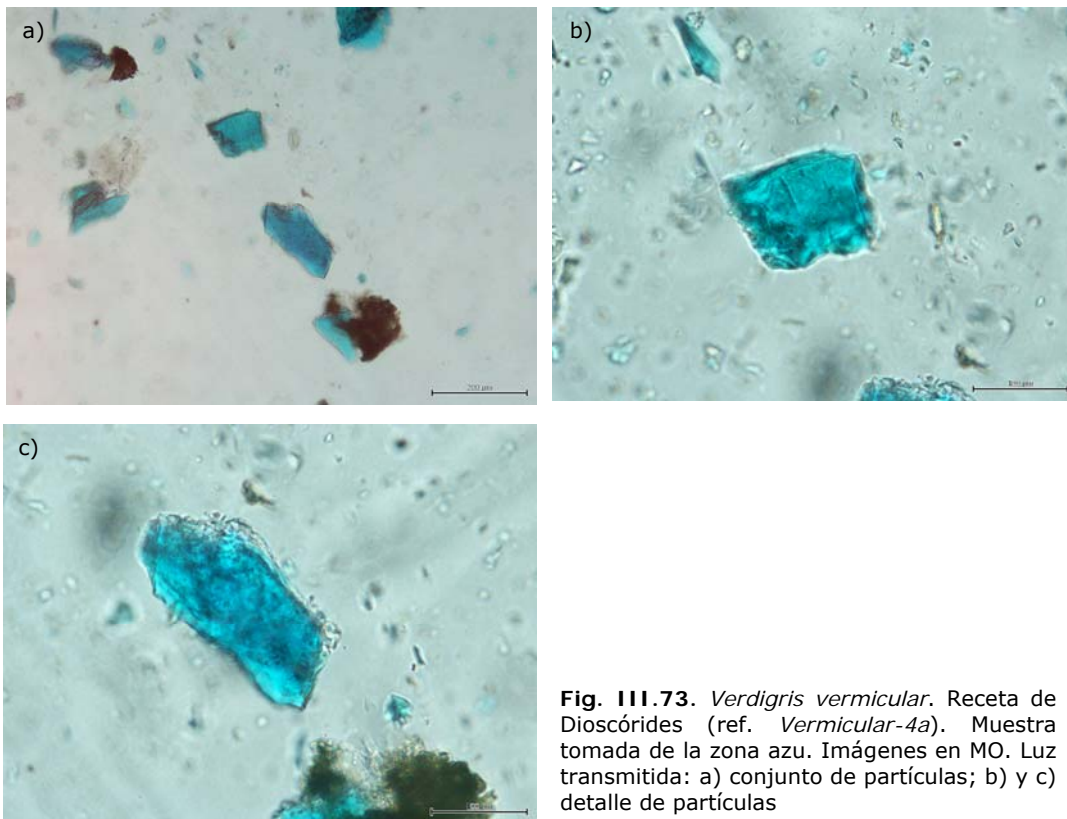
La receta de Dioscórides es la más antigua (s.I) y está referida a la preparación del *aerigone scolecia* o cardenillo vermicular según la traducción de A. Laguna de 1566. El procedimiento se basa en la corrosión de un recipiente de cobre provocada por la acción de una mezcla de sal común (NaCl), alumbre  $[\text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]$  y vinagre. En la figura III.72 se observa el resultado obtenido, un detalle de las zonas de extracción de las muestras y una imagen de éstas bajo el microscopio estereoscópico. La muestra tomada del borde azulado ha sido referenciada como *Vermicular-4a* y la que procede del área de color verde como *Vermicular-4b*



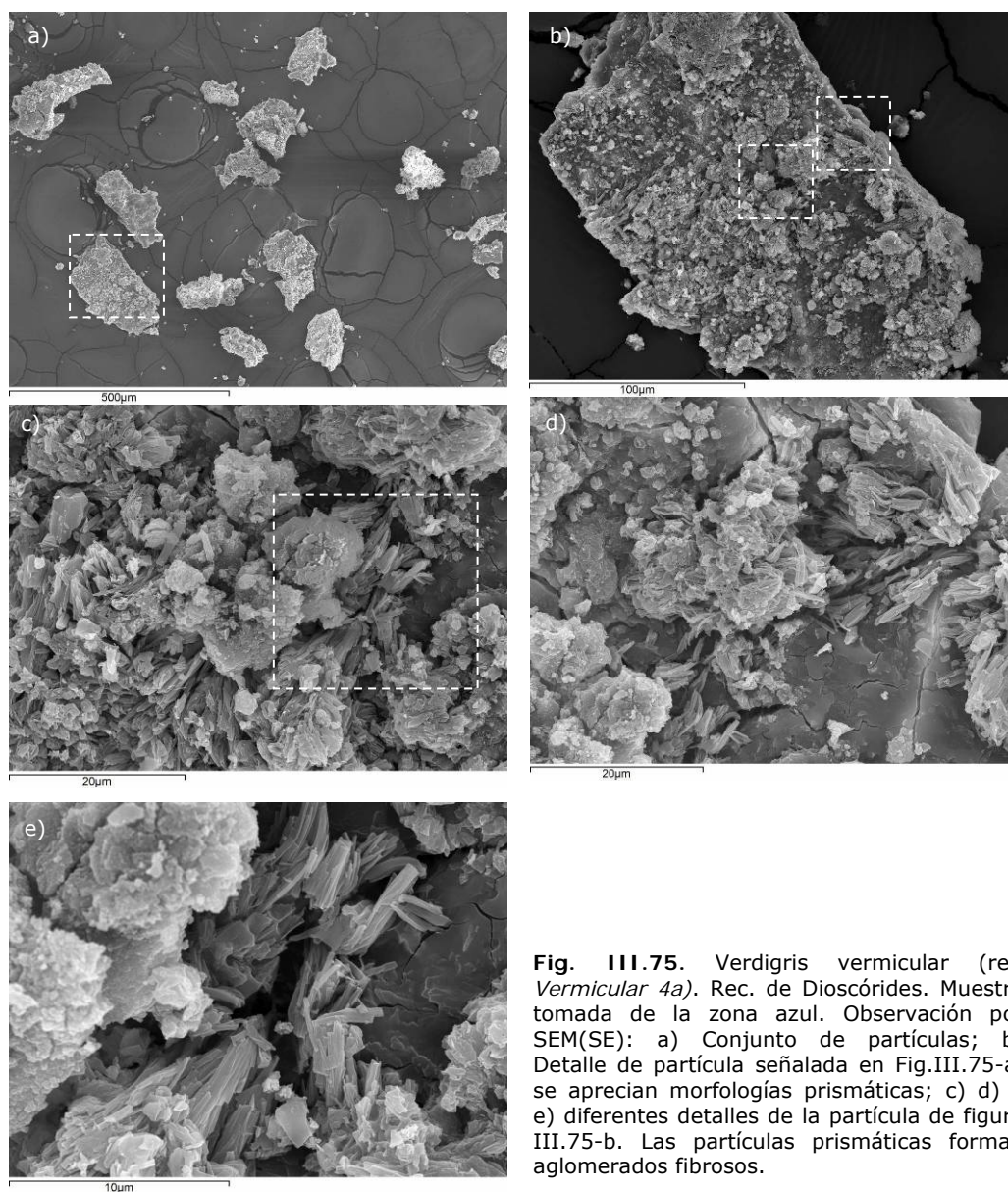
**Fig. III.72.** Resultado obtenido tras llevar a cabo la receta del Cap. LI, Lib. V del texto de Dioscórides para la obtención del *aerigone scolecia* (cardenillo vermicular) (ref. *Vermicular 4*): a) cuenco de cobre con el pigmento formado en su interior, b-1) zona de toma de muestra de color azul; b-2) muestra de color azul (ref. *Vermicular 4a*); c-1) zona de toma de muestra de color verde; c-2) muestra de color verde (ref. *Vermicular 4b*)

El examen por MO (Fig III.73) de la muestra de color azul (ref. *Vermicular 4a*) detecta partículas bien formadas de color azul, tamaño en torno a  $120\text{-}150\mu\text{m}$  y morfología tabular. Sin embargo, su estudio por SEM(SE) pone de manifiesto ciertas peculiaridades. Así en las figura III.74 y III.75 se aprecia que las partículas de mayor tamaño contienen otras mucho más pequeñas de estructura laminar y prismática; estas últimas forman aglomerados fibrosos. Estas características resultan más evidentes en las imágenes de la figura III.75.

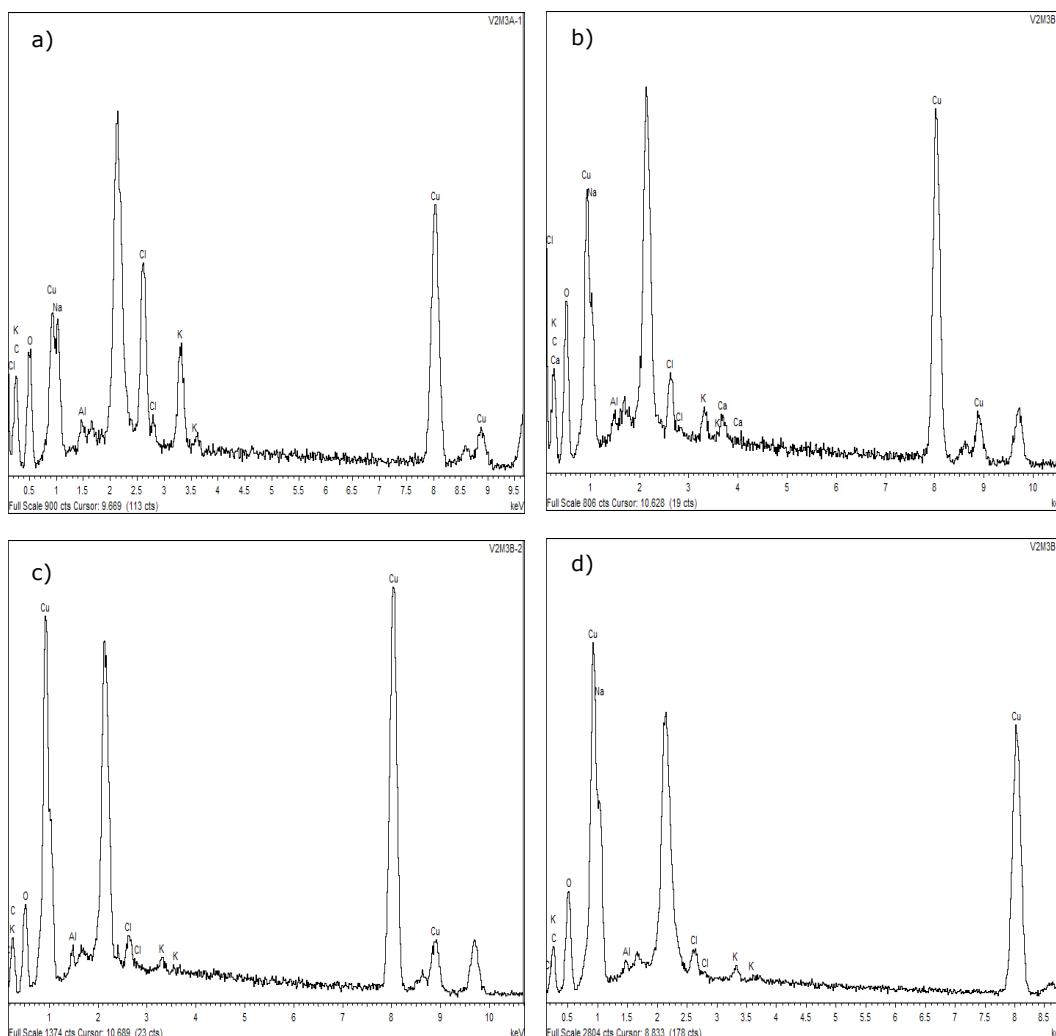
Sobre estas partículas se han realizado microanálisis por EDX. Los resultados obtenidos indican que las zonas que no muestra morfología definida están constituidas por cobre (Cu), cloro (Cl), potasio (K), sodio (Na) y aluminio (Al) (Fig. III.76-a y III.76-b). Sin embargo en los análisis realizados sobre las de estructura laminar y prismática se detecta Cu como elemento mayoritario, acompañado de Cl, Al y K como elementos minoritarios (Fig. III.76-c y 76-d) Estos últimos resultados llevarían a pensar que su composición corresponde a la de un acetato de cobre, además, teniendo en cuenta su morfología se puede plantear la hipótesis de que se trate de un hidroxiacetato básico.



**Fig. III.74.** *Verdigris vermicular* (ref. *Vermicular-4a*). Rec. de Dioscórides. Muestra tomada de la zona azul. Observación por SEM(SE): a) Conjunto de partículas; b) Detalle de partícula señalada en fig.III.74-a. Se aprecian morfologías laminares



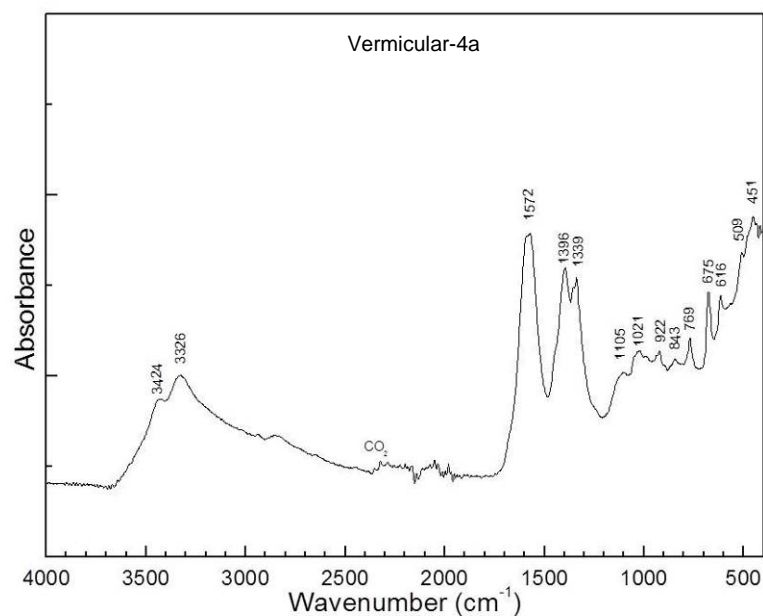
**Fig. III.75.** Verdigrís vermicular (ref. *Vermicular 4a*). Rec. de Dioscórides. Muestra tomada de la zona azul. Observación por SEM(SE): a) Conjunto de partículas; b) Detalle de partícula señalada en Fig.III.75-a, se aprecian morfologías prismáticas; c) d) y e) diferentes detalles de la partícula de figura III.75-b. Las partículas prismáticas forman aglomerados fibrosos.



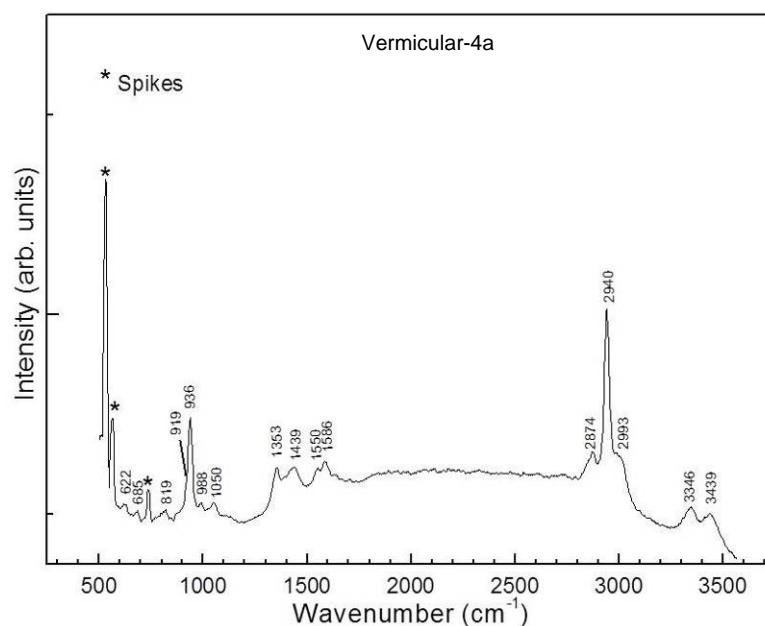
**Fig. III.76.** Verdigrís vermicular. Rec. de Dioscórides. Muestra tomada de la zona azul (ref. *Vermicular 4a*). Microanálisis por EDX: a) y b) análisis de áreas sin morfología definida; c) y d) análisis partículas laminares y prismáticas

La interpretación de los espectros FTIR-ATR y Raman es complicada (Fig. III.77 y III.78). Se han identificado las frecuencias de vibración más significativas de un hidroxicloriguro de cobre(II). Se trata de las bandas de tensión del grupo OH ( $\nu_{Cu-OH}$ ) que aparecen a  $3424_m$  y  $3326_m$   $cm^{-1}$  en IR y a  $3439_w$  y  $3346_w$   $cm^{-1}$  en Raman, así como las bandas de deformación de este mismo grupo detectadas a  $922_w$  y  $843_w$   $cm^{-1}$  en IR y  $988_w$ ,  $936_m$ ,  $919_{sh}$   $cm^{-1}$  en Raman. Además, resultan evidentes las bandas de un hidroxiaacetato de cobre(II) que, en IR, aparecen a  $1572_s$ ,  $1396_s$ ,  $1339_s$ ,  $675_m$ ,

616<sub>m</sub>, 509<sub>m</sub> y 451<sub>s</sub> cm<sup>-1</sup> y, en Raman, se identifican a 2993<sub>vw</sub>, 2940<sub>m</sub>, 2874<sub>w</sub>, 1586<sub>w</sub>, 1550<sub>w</sub>, 1439<sub>vw</sub> y 1353<sub>vw</sub>, 685<sub>vw</sub> y 622<sub>vw</sub> cm<sup>-1</sup>.

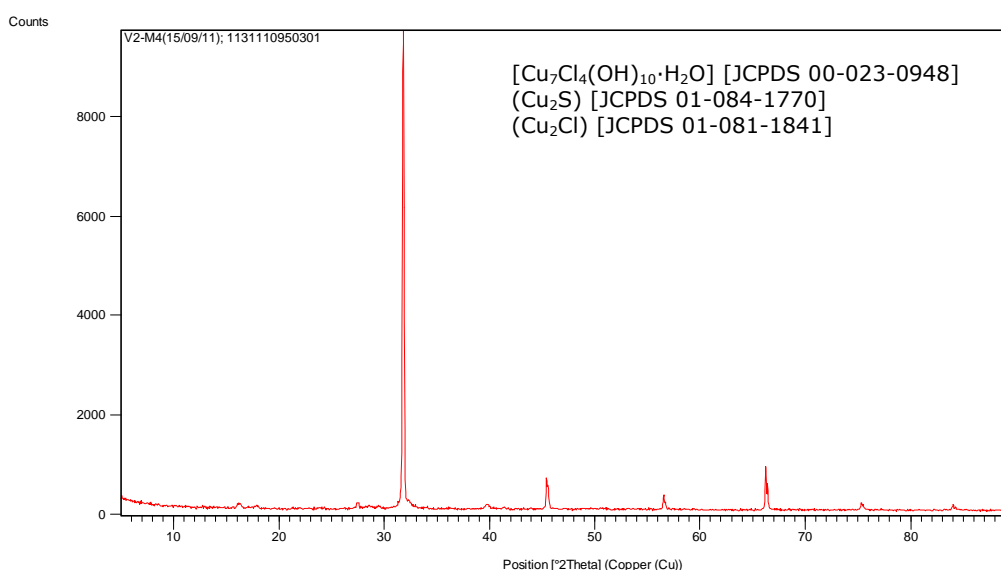


**Fig. III.77.** Verdigrís vermicular. Rec. de Dioscórides. Muestra tomada de la zona azul (ref. *Vermicular 4a*). Espectro FTIR-ATR



**Fig. III.78.** Verdigrís vermicular. Rec. de Dioscórides. Muestra tomada de la zona azul (ref. *Vermicular-4a*). Espectro Raman

Mediante el análisis por XRD se ha confirmado la presencia de un hidroxicloriguro de cobre(II), junto a otros compuestos de cobre. Las fases cristalinas identificadas han sido: atacamita sintética  $[\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}]$  [JCPDS 00-023-0948], sulfuro de cobre(I) ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) [JCPDS 01-084-1770] y cloriguro de cobre(I) ( $\text{Cu}_2\text{Cl}$ ) [JCPDS 01-081-1841]. Sin embargo, no se ha logrado constatar la existencia de un hidroxiacetato de cobre, tal vez debido a la falta de patrones de difracción de la fase cristalina a la que corresponda.<sup>22</sup>

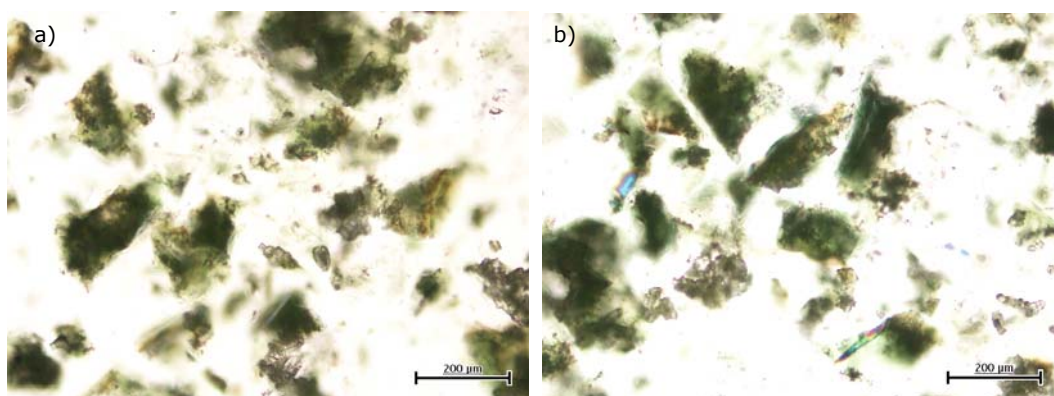


**Fig. III.79.** Verdigrís vermicular. Rec. de Dioscórides. Muestra tomada de la zona azul (ref. *Vermicular-4a*). Resultados del análisis por XRD

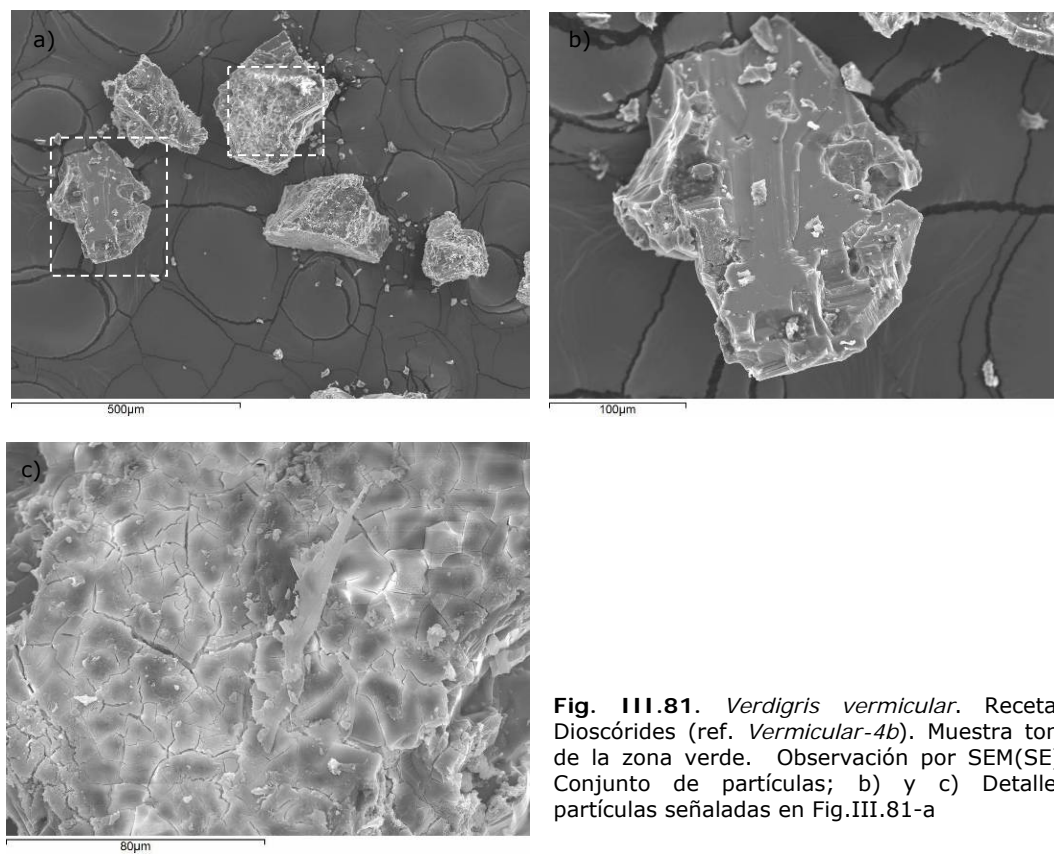
Respecto a la muestra referenciada como *Vermicular-4b*, tomada del interior del recipiente de cobre, es decir del área de corrosión de color verde (Véase Fig.III.72), la observación de sus partículas por MO (Fig.III.80) pone de manifiesto la presencia de partículas sin morfología definida y de fractura concoidal.

El estudio por SEM(ES) confirma estas mismas características (Fig.III.81 y III.82); no obstante, un análisis más detallado de la superficie constata la existencia de una morfología granular en algunas partículas. Estas mismas características se aprecian mediante la observación en SEM(ES) (Fig.III.81-c y II.82-b).

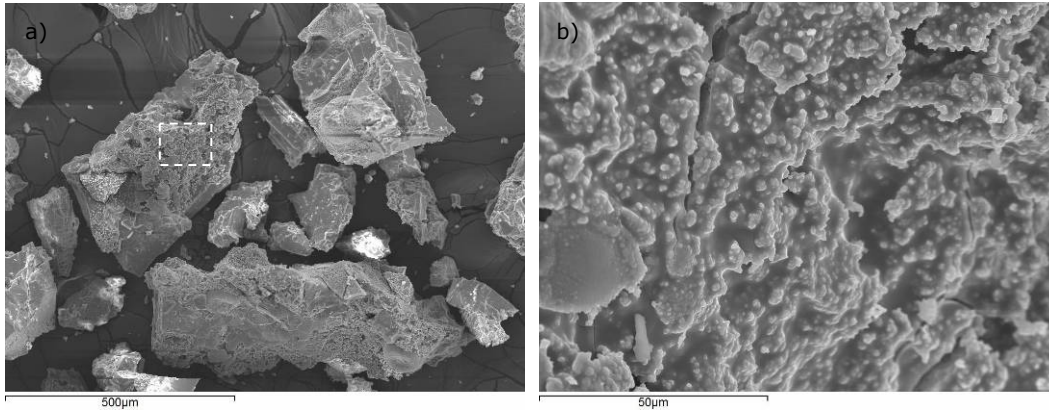
<sup>22</sup> Se han realizado varios análisis por XRD y en ninguno de ellos se ha identificado un hidroxiacetato de cobre.



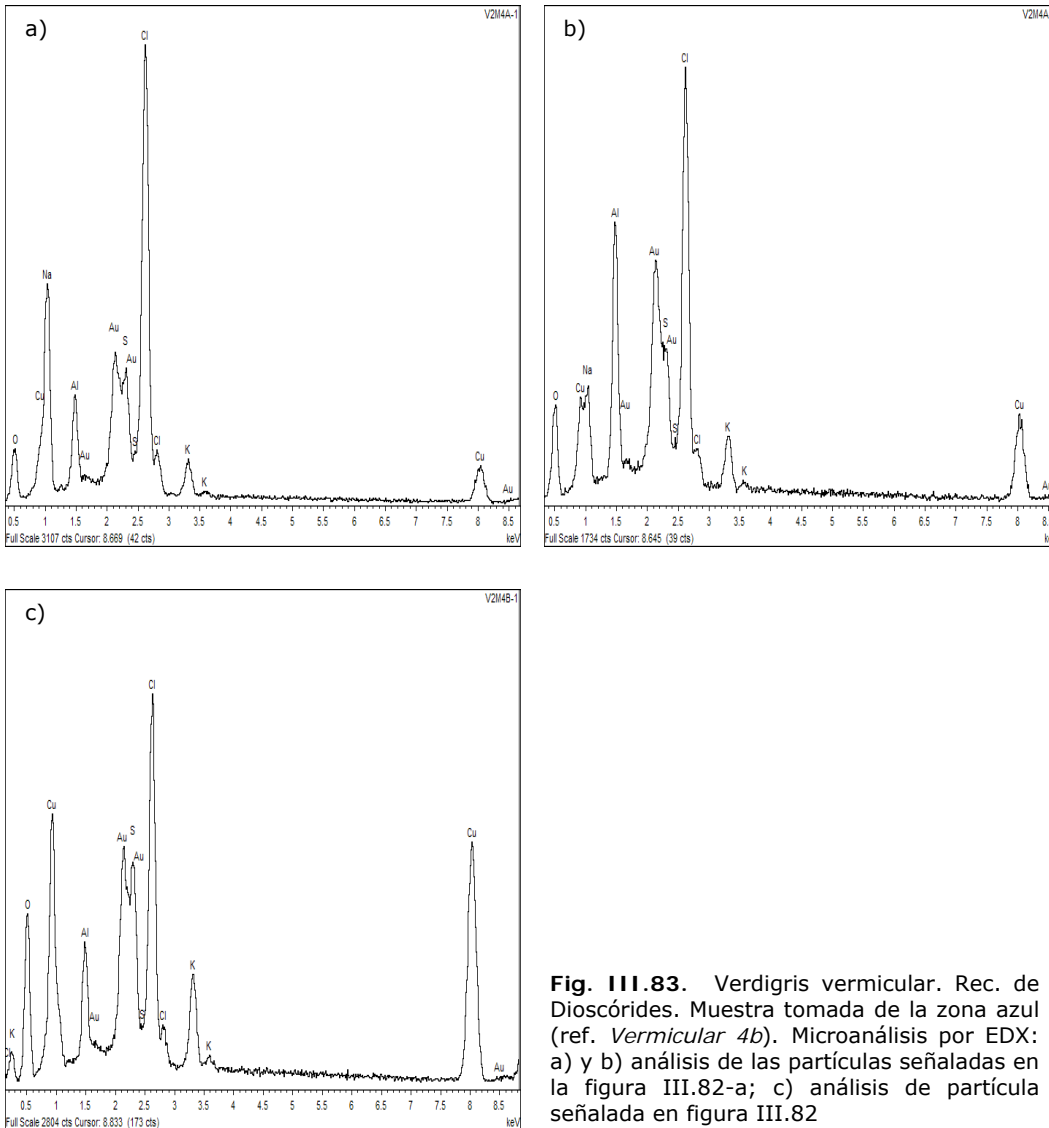
**Fig. III.80.** *Verdigris vermicular*. Receta de Dioscórides (ref. *Vermicular-4b*). Muestra tomada de la zona verde. Imágenes en MO. Luz transmitida polarizada en un plano: a) y b) conjunto de partículas



**Fig. III.81.** *Verdigris vermicular*. Receta de Dioscórides (ref. *Vermicular-4b*). Muestra tomada de la zona verde. Observación por SEM(SE): a) Conjunto de partículas; b) y c) Detalle de partículas señaladas en Fig.III.81-a



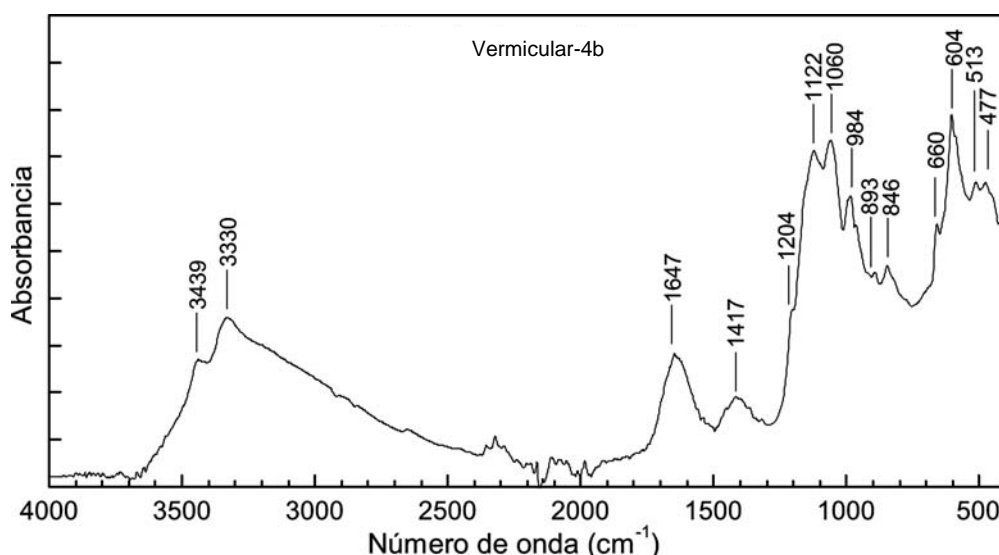
**Fig. III.82.** *Verdigris vermicular*. Receta de Dioscórides (ref. *Vermicular-4b*). Muestra tomada de la zona verde. Observación por SEM(SE): a) Conjunto de partículas; b) Detalle de la partícula señaladas en Fig.III.82-a



**Fig. III.83.** *Verdigris vermicular*. Rec. de Dioscórides. Muestra tomada de la zona azul (ref. *Vermicular 4b*). Microanálisis por EDX: a) y b) análisis de las partículas señaladas en la figura III.82-a; c) análisis de partícula señalada en figura III.82

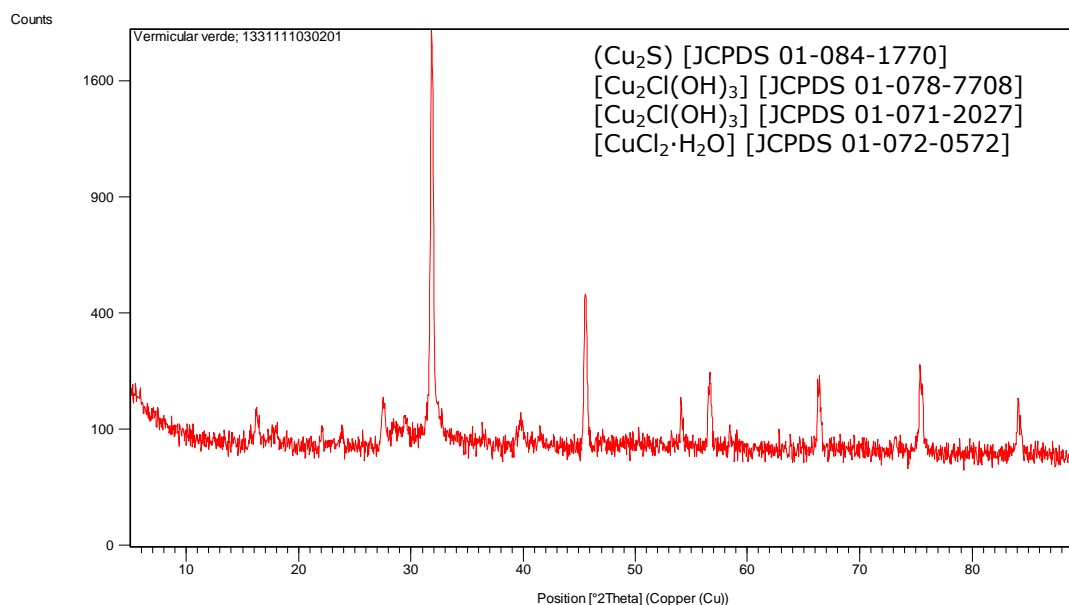
Los resultados de los microanálisis realizados por EDX dan ciertas diferencias según las partículas analizadas (Fig.III.83). En todas se identifica cloro (Cl) como elemento mayoritario, sin embargo, en unos casos este elemento está acompañado fundamentalmente por sodio (Na), aluminio (Al), además de potasio (K), azufre (S) y cobre (Cu). En otros casos, se identifican estos mismos elementos, pero el Cu es más abundante.

El espectro FTIR-ATR (Fig.III.84) presenta bandas que son atribuidas a un hidroxiclورو de cobre(II) ( $3439_m$ ,  $3330_m$ ,  $984_s$ ,  $893_m$ ,  $846_m$ ,  $660_m$ ,  $604_s$ ,  $513_m$  y  $477_m$   $\text{cm}^{-1}$ ). Otras pueden ser asignadas a un acetato ( $1647_m$ ,  $1417_w$  y  $1060_{vs}$   $\text{cm}^{-1}$ ). Por último la intensa banda que aparece a  $1122\text{cm}^{-1}$  puede tener relación con el anión sulfato.



**Fig. III.84** Verdigrís vermicular. Rec. de Dioscórides. Muestra tomada de la zona verde (ref. *Vermicular-4b*). Espectro FTIR-ATR

Los resultados del análisis por XRD (Fig.III.85) confirman la existencia de sulfuro de cobre(I) ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) [JCPDS 01-084-1770] acompañado de diferentes cloruros de cobre; éstos son clinoatacamita [JCPDS 01-078-7708] y atacamita [JCPDS 01-071-2027], idiomorfos que responden a la fórmula  $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$  y erioalcita  $[\text{Cu}_2\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  [JCPDS 01-072-0572]. Sin embargo, mediante esta técnica no se ha detectado la presencia de sulfatos ni de acetatos.



**Fig. III.85.** Verdigrís vermicular. Rec. de Dioscórides. Muestra tomada de la zona verde (ref. *Vermicular-4b*). Análisis por XRD.

### Receta del apartado 10 (Cap. VII) del *Ms de Bruselas*

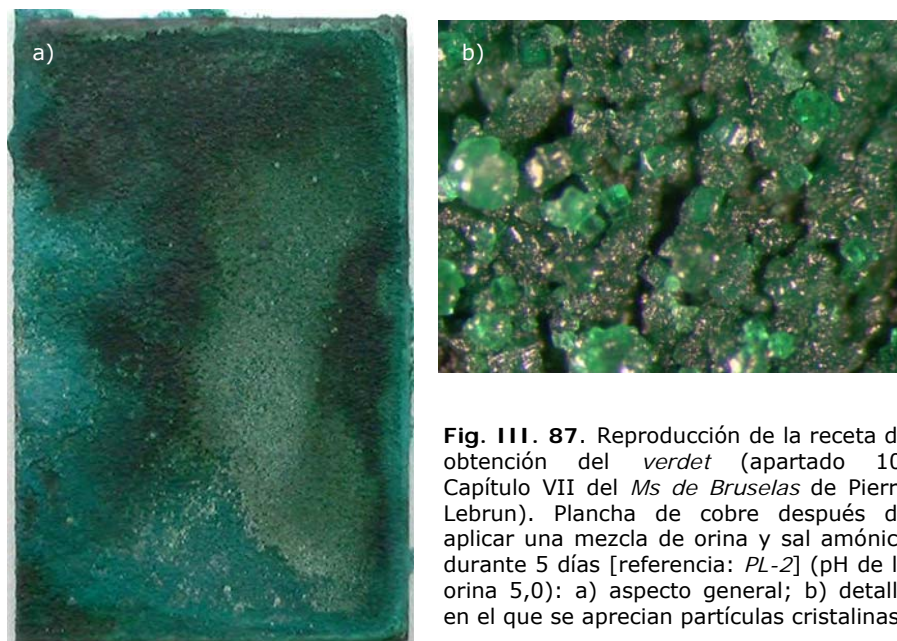
En la receta de Pierre Lebrun (apartado 10, Capítulo VII) del *Ms de Bruselas* (1635) referida a la preparación del *verdet*, se parte de una mezcla de orina y sal amónica (NH<sub>4</sub>Cl) que se aplica sobre una plancha de cobre. Esta receta ha sido reproducida en diferentes ensayos y, en todos los casos, una disolución de 1,5g de NH<sub>4</sub>Cl en 30cc de orina ha sido aplicada sobre la plancha de cobre, tal y como se describe en el apartado III.2.2 (Véase Fig.III.26). Aunque el procedimiento siempre ha sido el mismo, los resultados obtenidos han variado en función de la orina utilizada; las diferencias observadas afectan a la composición y a las propiedades colorimétricas del producto obtenido [DE LA ROJA *et al.*, 2006; SAN ANDRÉS *et al.*, 2012b; DE LA ROJA *et al.* 2013].

En las imágenes de las figura III.86, III.87 y III.88 se muestra el aspecto de cada una de las planchas después de la reproducción del proceso explicado por Lebrun, junto con diferentes detalles de la superficie de éstas. En el caso de la plancha referenciada como *PL-1* la capa de corrosión formada es de color verde-azulado y se aprecian aglomerados de forma globular embebidos en una masa grisácea (Fig. III.86). La plancha referenciada como *PL-2* tiene un aspecto similar, pero una observación en detalle constata que presenta un color verdoso y se detectan partículas

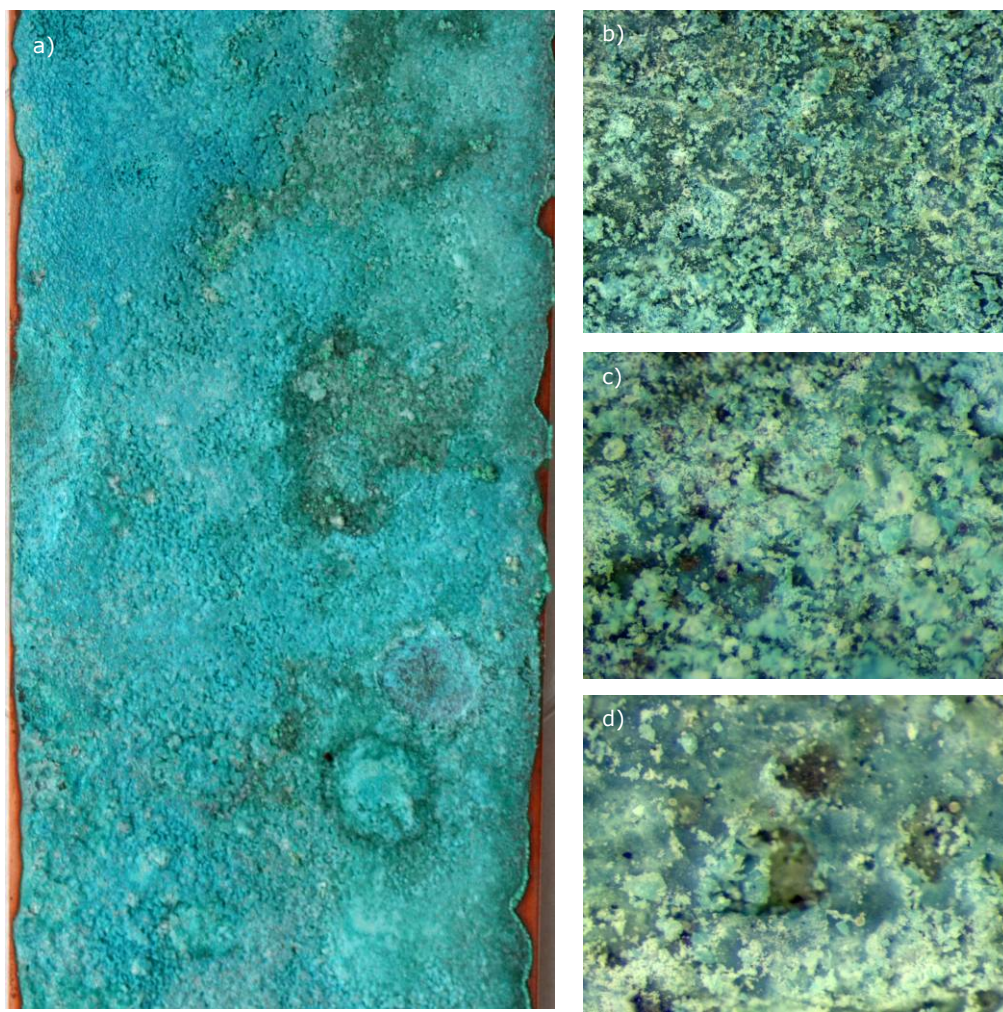
cristalinas sobre una masa verde-grisácea (Fig. III.87). Finalmente, la plancha referenciada como *PL-22 (V1)* es de color azul y no se llegan a observar partículas o aglomerados de formas definidas (Fig. III.88).



**Fig. III. 86.** Reproducción de la receta de obtención del *verdet* (apartado 10, Capítulo VII del *Ms de Bruselas* de Pierre Lebrun. Plancha de cobre después de aplicar una mezcla de orina y sal amónica durante 5 días [referencia: *PL-1*] (pH de la orina 6,4): a) aspecto general; b) detalle en el que se observan formas globulares



**Fig. III. 87.** Reproducción de la receta de obtención del *verdet* (apartado 10, Capítulo VII del *Ms de Bruselas* de Pierre Lebrun). Plancha de cobre después de aplicar una mezcla de orina y sal amónica durante 5 días [referencia: *PL-2*] (pH de la orina 5,0): a) aspecto general; b) detalle en el que se aprecian partículas cristalinas.

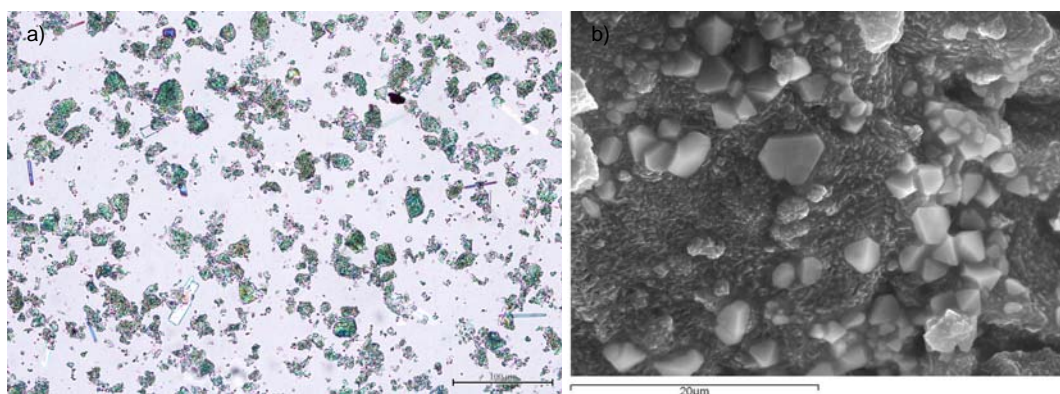


**Fig. III.88** Reproducción de la receta de obtención del *verdet* (apartado 10, Capítulo VII del *Ms de Bruselas* de Pierre Lebrun. Plancha de cobre después de aplicar una mezcla de orina y sal amónica durante 5 días [referencia. PL22 (V1)] (pH de la orina 5,1): a) aspecto general de la plancha; b), c) y d) diferentes detalles.

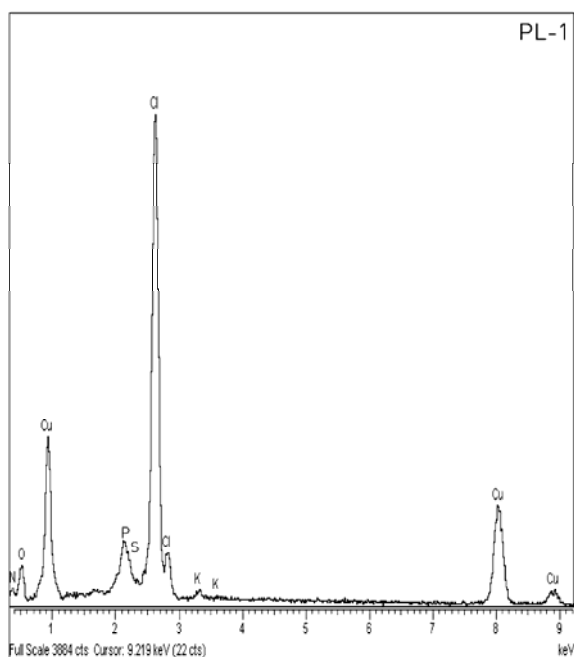
Los resultados de los análisis efectuados sobre todas las muestras [*PL-1*, *PL-2* y *PL-22 (V1)*] no han sido fáciles de interpretar y todos ellos constatan que se trata de una mezcla compleja de sustancias.

La figura III.89 corresponde a la observación de la muestra *PL-1* (pH de la orina 6,4) por MO y SEM(ES). En MO se aprecian pequeños aglomerados de partículas de color verde y algunas partículas individuales también de muy pequeño tamaño. En SEM(ES) se identifican pequeñas partículas cristalinas (1-5 $\mu$ m) en forma de pirámide truncada y rodeadas de una matriz de estructura laminar. Los análisis realizados por

EDX sobre las partículas cristalinas detectan cloro (Cl) y cobre (Cu) como elementos mayoritarios. Como elementos minoritarios han sido identificados fósforo (P), azufre (S), nitrógeno (N)<sup>23</sup> y potasio (K) (Fig. III.90).

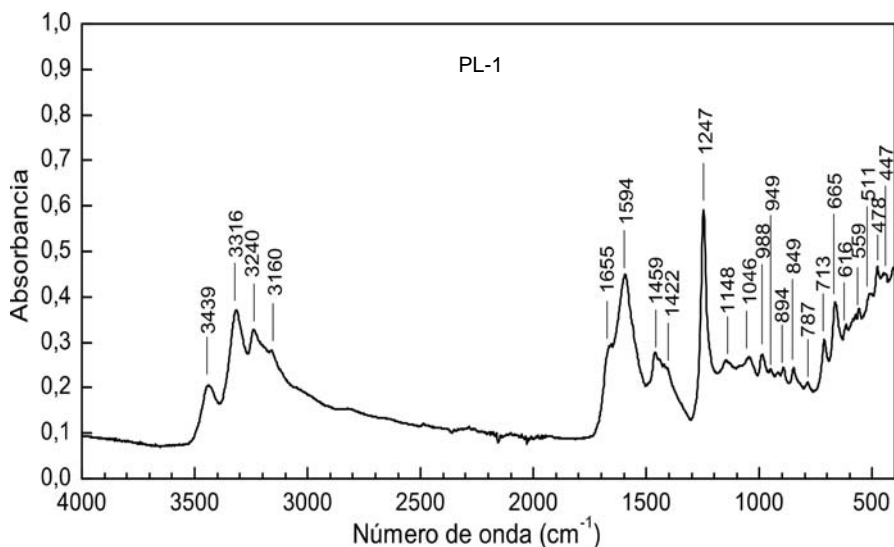


**Fig. III.89.** *Verdet* (rec. apartado 10, Capítulo VII del *Ms de Bruselas* de Pierre Lebrun) [ref. *PL-1*] (pH de la orina 6,4): a) Observación en MO (luz transmitida-luz normal) conjunto de partículas; b) Observación en SEM(SE) partículas cristalinas en matriz amorfa

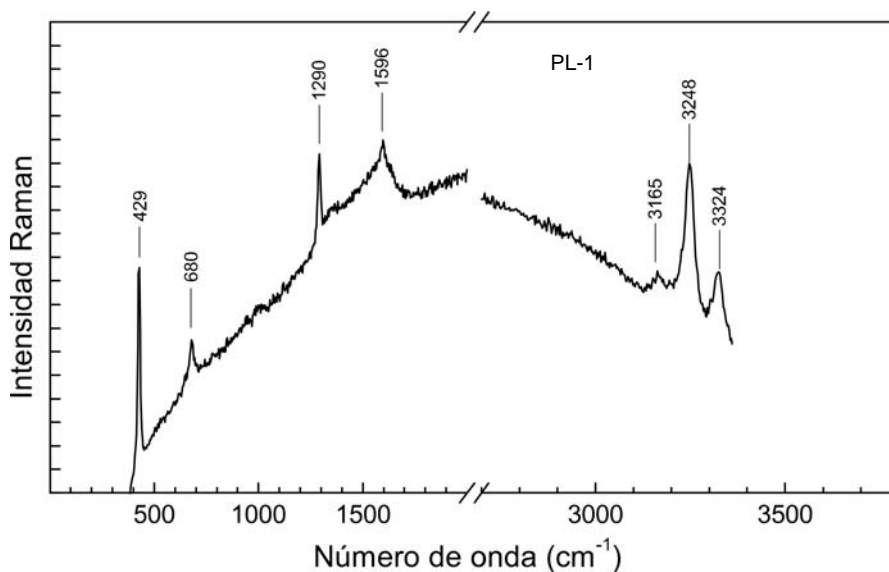


**Fig. III.90.** *Verdet* (rec. apartado 10, Capítulo VII del *Ms de Bruselas* de Pierre Lebrun) [ref. *PL-1*] (pH de la orina 6,4): Microanálisis por EDX. Análisis de partículas cristalinas Fig. III.89b

<sup>23</sup> Si se tiene en cuenta que el nitrógeno es un elemento muy ligero (Z=7) y, por tanto, difícilmente identificable mediante EDX, es lógico suponer que debe estar presente en una cantidad significativa.



**Fig. III.91.** Verdigrís (rec. apartado 10, Capítulo VII del *Ms de Bruselas* de Pierre Lebrun) [ref. PL-1] (pH de la orina 6,4). Espectro FTIR-ATR

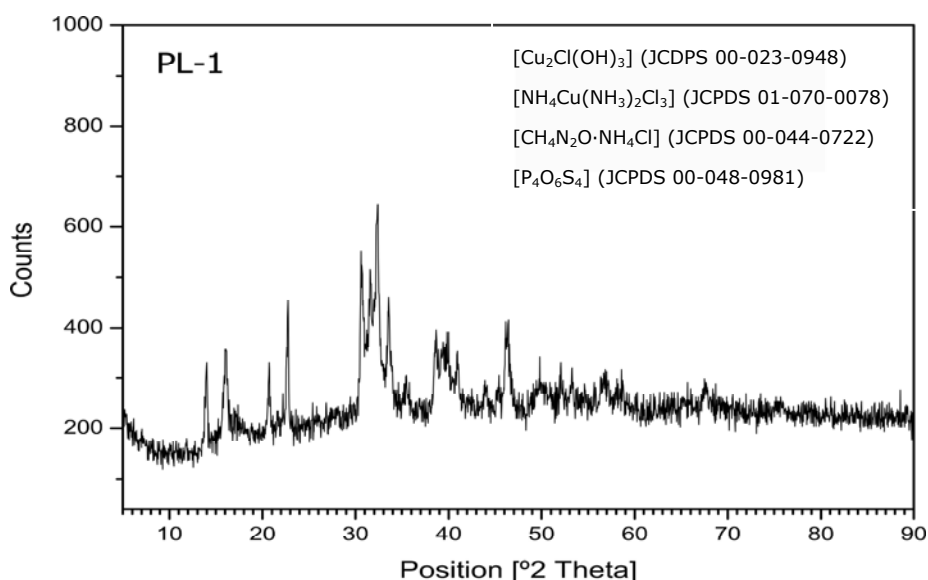


**Fig. III.92.** Verdigrís (rec. apartado 10, Capítulo VII del *Ms de Bruselas* de Pierre Lebrun) [ref. PL-1] (pH de la orina 6,4). Espectro Raman

La interpretación de los espectros FTIR-ATR y Raman es complicada (Fig. III.91 y III.92), especialmente el segundo debido a que presenta una importante

fluorescencia<sup>24</sup>. No obstante se han identificado las bandas más significativas de un hidroxicloriguro de cobre (San Andrés *et al.* 2012b). Éstas son las bandas de correspondientes a los modos de vibración de tensión del grupo  $\nu\text{OH}(\text{Cu-OH})$ :  $3439_{\text{m}}$ ,  $3316_{\text{m}}$ ,  $3240_{\text{m}}$  y  $3160_{\text{sh}}$   $\text{cm}^{-1}$  en IR y  $3324_{\text{w}}$ ,  $3248_{\text{m}}$  y  $3165_{\text{vw}}$   $\text{cm}^{-1}$  en Raman. Igualmente han sido identificadas las bandas de vibración deformación de este grupo en IR ( $988_{\text{vw}}$ ,  $949_{\text{w}}$ ,  $894_{\text{w}}$  y  $787_{\text{w}}$   $\text{cm}^{-1}$ ) y las vibraciones de tensión del grupo Cu-O ( $\nu\text{Cu-O}$ ) ( $616_{\text{vw}}$ ,  $599_{\text{w}}$ ,  $511_{\text{sh}}$ ,  $478_{\text{w}}$ ,  $447_{\text{w}}$   $\text{cm}^{-1}$ ). En IR, también ha sido identificada la banda de deformación del grupo OH a  $1596_{\text{vw}}$   $\text{cm}^{-1}$ .

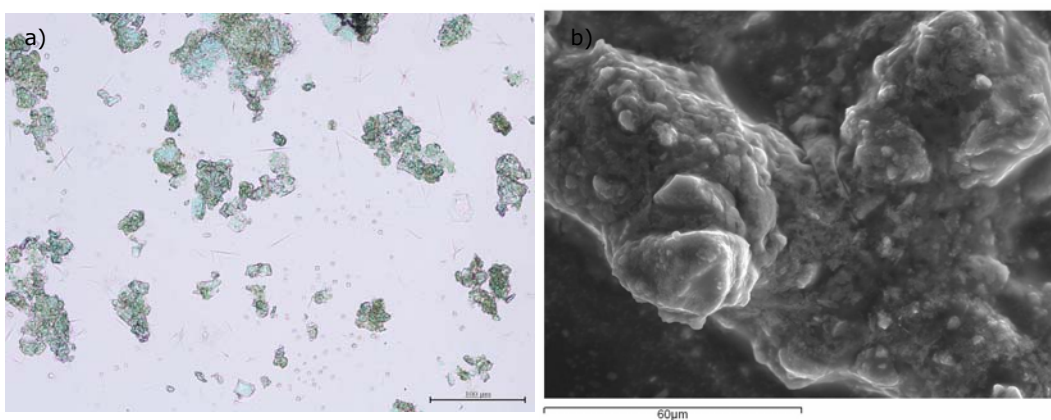
Los resultados de los análisis por XRD confirman que se trata de una mezcla de compuestos de cloro, formados como consecuencia de la corrosión del cobre, y otros procedentes de la reacción de los componentes de la orina con la sal amónica. También han sido identificado algunos que podrían estar presentes en la composición original de la orina (Fig. III.93). Ciertas líneas de difracción coinciden con la ficha de la atacamita  $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$  (JCDPS 00-023-0948), otras corresponden a compuestos amoniacales:  $[\text{NH}_4\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$  (JCPDS 01-070-0078) y  $[\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}\cdot\text{NH}_4\text{Cl}]$  (JCPDS 00-044-0722) y, por último, se ha detectado un sulfuro óxido de fósforo(V)  $[\text{P}_4\text{O}_6\text{S}_4]$  (JCPDS 00-048-0981).



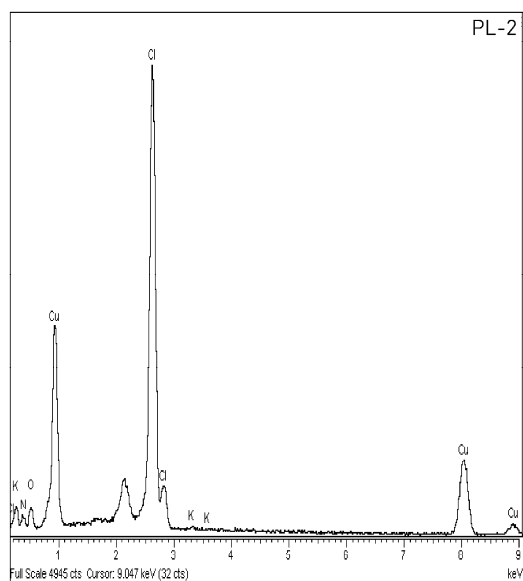
**Fig. III.93.** *Verdet* (rec. apartado 10, Capítulo VII del *Ms de Bruselas* de Pierre Lebrun) [ref. *PL-1*] (pH de la orina 6,4). Análisis XRD

<sup>24</sup> Esta fluorescencia puede ser atribuida a la presencia de materia orgánica debida al uso de orina en el proceso de obtención del pigmento.

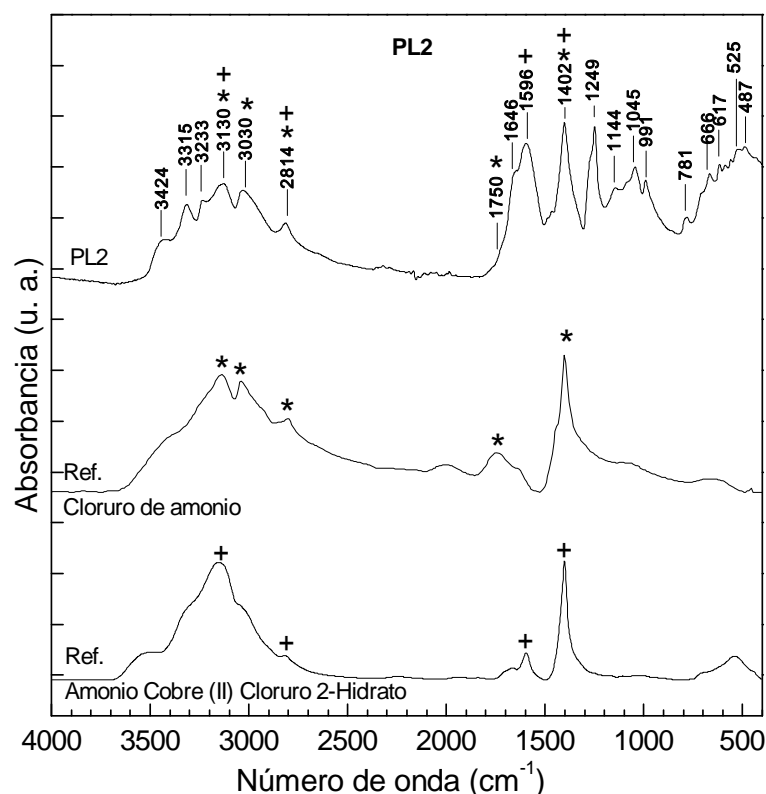
En el caso de la muestra referenciada como *PL-2* (pH de la orina 5,0) los resultados presentan ciertas diferencias con respecto a los descritos anteriormente. Las partículas observadas por MO son similares a las que corresponden a la *PL-1*, sin embargo, en SEM(SE) no es fácil detectar la existencia de las partículas cristalinas en forma de pirámide truncada, puesto que son menos abundantes y están mucho más embebidas en la matriz orgánica (Fig. III.94). Los microanálisis por EDX detectan igualmente Cl y Cu como elementos mayoritarios, acompañados de P, S, N y K (todos ellos elementos minoritarios) (Fig. III.95).



**Fig. III.94.** *Verdet* (rec. apartado 10, Capítulo VII del *Ms de Bruselas* de Pierre Lebrun) [ref. *PL-2*] (pH de la orina 5,0): a) Observación en MO (luz transmitida-luz normal) conjunto de partículas; b) Observación en SEM(SE), se aprecian algunas partículas cristalinas en matriz amorfa



**Fig. III.95.** *Verdet* (rec. apartado 10, Capítulo VII del *Ms de Bruselas* de Pierre Lebrun) [ref. *PL-2*] (pH de la orina 5,0): Microanálisis por EDX.

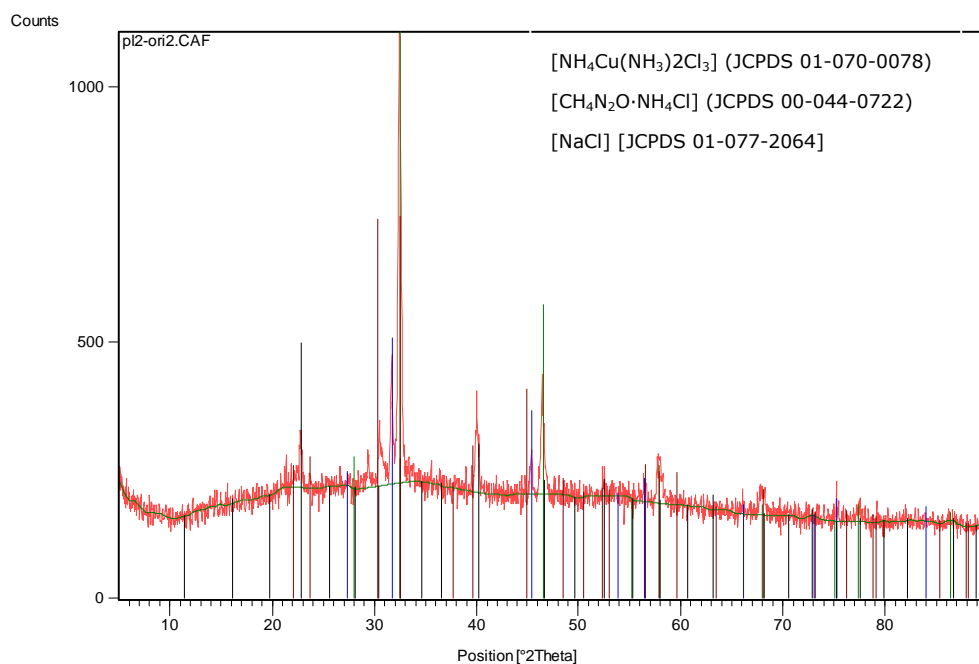


**Fig. III.96.** *Verdet* (rec. apartado 10, Capítulo VII del *Ms de Bruselas* de Pierre Lebrun) [ref. PL-2] (pH de la orina 5,0). Espectro FTIR-ATR de la muestra y espectros de referencia del cloruro amónico y del cloruro doble de amonio y cobre(II) dihidratado.

En el espectro FTIR-ATR (Fig. III.96) se han identificado algunas bandas que podrían ser atribuidas al cloruro amónico ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) ( $3130_m$ ,  $3030_m$ ,  $2814_m$ ,  $1750_{sh}$  y  $1402_s \text{ cm}^{-1}$ ) [MILLER, WILKINS, 1952] y otras a un cloruro doble de amonio y cobre(II) hidratado [ $\text{CuCl}_2\text{NH}_4\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] ( $3130_m$ ,  $2814_m$ ,  $1596_s$  y  $1402_s \text{ cm}^{-1}$ ). Aunque existen algunas bandas que podrían ser atribuidas a un hidroxicloruro de cobre ( $3315_m$ ,  $1646_{sh}$ ,  $1144_m$  y  $991_m \text{ cm}^{-1}$ ), el resto de las bandas características de este compuesto no han sido detectadas, por lo que no es posible confirmar su presencia.

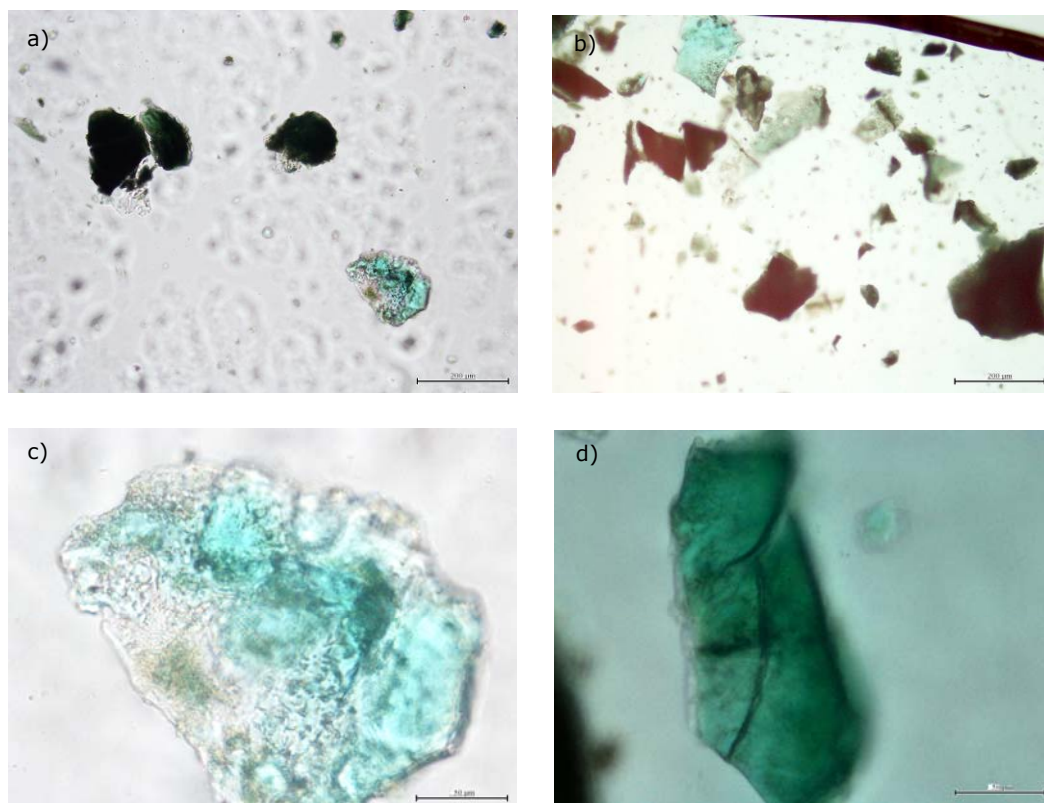
Mediante XRD se han identificado los mismos compuestos amoniacales que han sido detectados en la muestra PL-1; éstos son: [ $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3$ ] (JCPDS 01-070-0078) y [ $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}\cdot\text{NH}_4\text{Cl}$ ] (JCPDS 00-044-0722), además de cloruro sódico (NaCl) [JCPDS 01-077-2064] (Fig. III.97). Sin embargo, no se ha encontrado ninguna fase cristalina correspondiente a un hidroxicloruro de cobre, lo que podría ser atribuido a

que existe en muy pequeña cantidad o que realmente no está presente. Los resultados obtenidos por XRD confirman, por tanto, la presencia de un compuesto amoniacal de cobre y cloro que puede ser el responsable del color verde del pigmento.



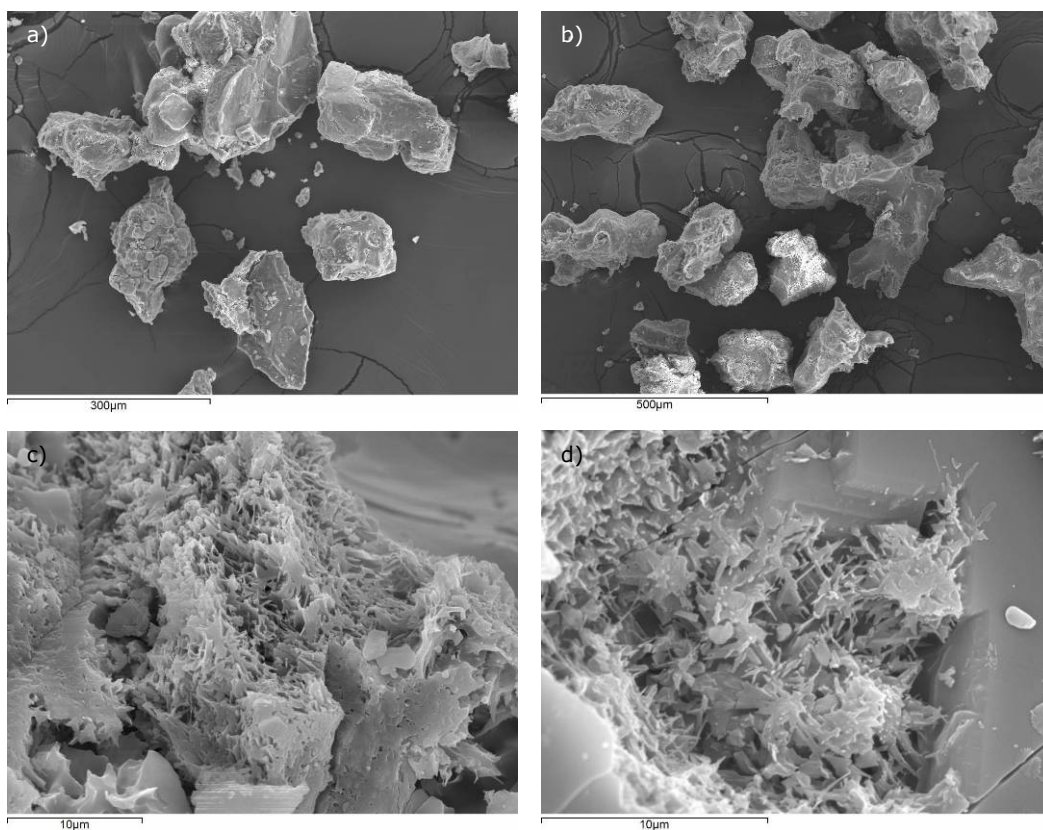
**Fig. III.97.** *Verdet* (rec. apartado 10, Capítulo VII del *Ms de Bruselas* de Pierre Lebrun) [ref. *PL-2*] (pH de la orina 5,0). Análisis XRD.

Respecto a la muestra PL-22 (V1) (pH de la orina 5,1) La observación por MO (Fig. III.98) constata la existencia de partículas de distintos colores: azul claro, verde y rojizo. Estas últimas son irregulares (Fig. III.98b), por lo que pueden ser atribuidas a restos de cobre que han sido arrastrados en el proceso de toma de muestra. Ninguna de las partículas presenta una morfología definida, sin embargo, su tamaño es importante (entre 100 y 200µm).



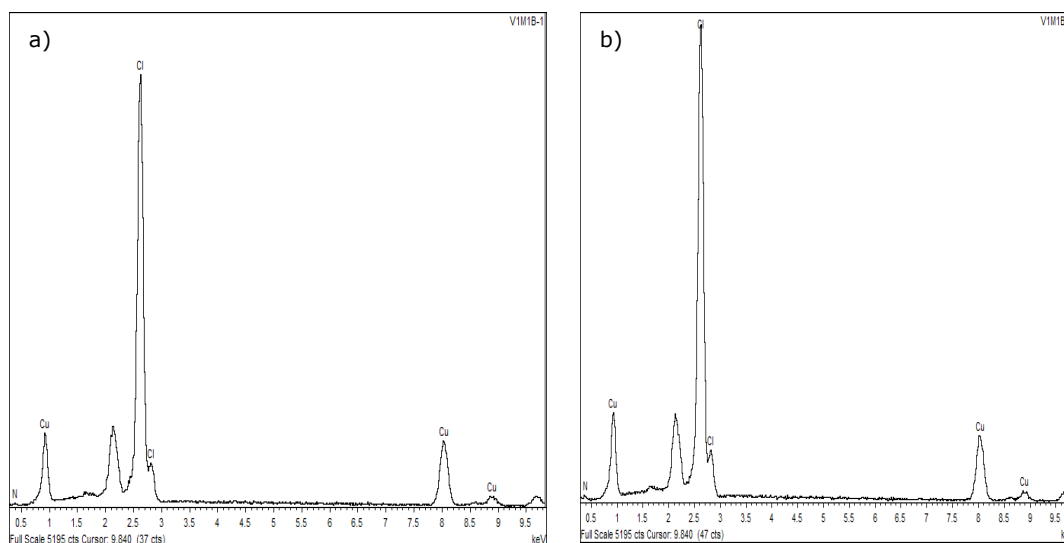
**Fig. III.98.** *Verdet* (rec. apartado 10, Capítulo VII del *Ms de Bruselas* de Pierre Lebrun) [ref. PL-22 (V1)] (pH de la orina 5,1). Imágenes en MO (luz transmitida-luz normal): a) y b) conjunto de partículas; c), y d) detalle de distintas partículas.

En el estudio por SEM(SE) se aprecian igualmente partículas de tamaño elevado (100-200µm) y se constata que su fractura es concoidal (Fig. III.99a y b). Sin embargo, una observación detallada permite apreciar la existencia de pequeñas formas cristalinas aciculares y laminares sobre la superficie de algunas de estas partículas (Fig. III.99c y d).



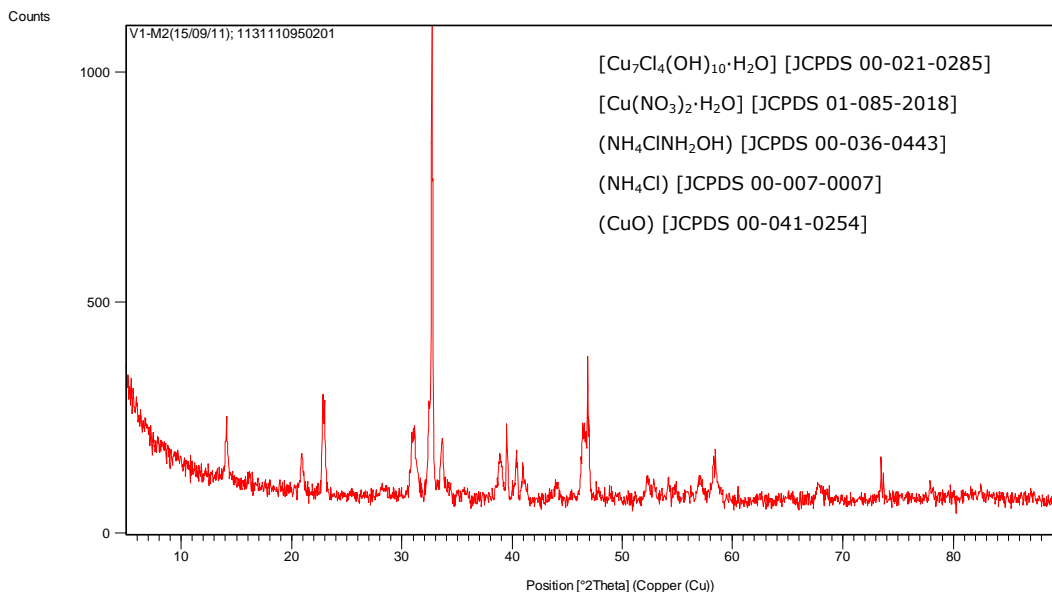
**Fig. III.99.** *Verdet* (rec. apartado 10, Capítulo VII del *Ms de Bruselas* de Pierre Lebrun) [ref. PL-22 (V1)] (pH de la orina 5,1). Imágenes en SEM(SE): a) y b) conjunto de partículas; c) y d) detalle de la superficie de algunas partículas en la que se aprecian formas cristalinas (aciculares y laminares)

Los numerosos microanálisis realizados por EDX (Fig. III.100) identifican la presencia de Cl, como elemento mayoritario, acompañado de cobre (Cu). También se ha detectado nitrógeno (N). Estos resultados llevan a plantear la hipótesis de que se trate de una mezcla de cloruros amoniacales y cloruros de cobre.



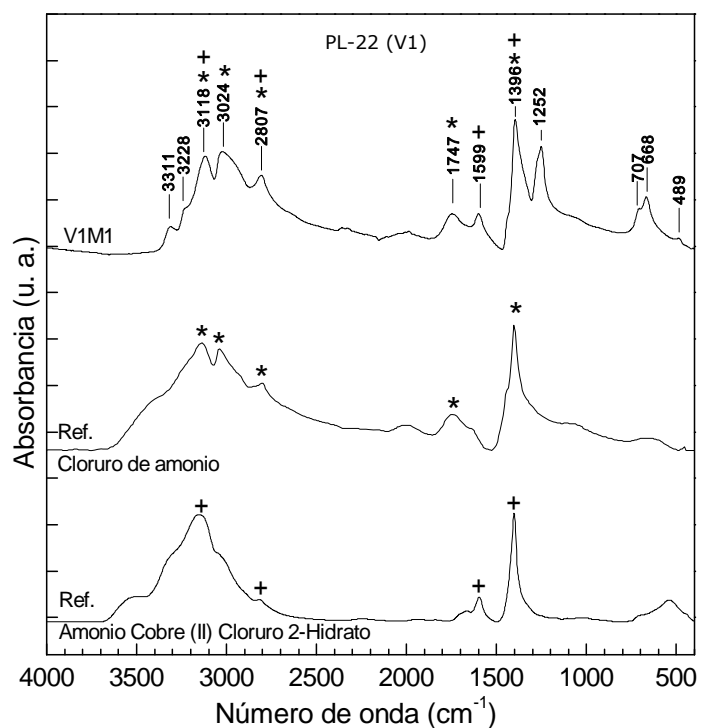
**Fig. III.100** *Verdet* (rec. apartado 10, Capítulo VII del *Ms de Bruselas* de Pierre Lebrun ) [ref. PL-22 (V1)] (pH de la orina 5,1). Microanálisis por EDX: a) análisis de partículas (Fig. III.100a); b) análisis de partículas cristalinas (Fig. III.100b).

Los análisis realizados por XRD (Fig. III.101) confirman que se trata de una mezcla de compuestos procedentes de la corrosión del cobre provocada por la acción del cloruro o de alguno de los componentes de la orina. También se han identificado compuestos amoniacales. Ciertas líneas del diagrama de difracción coinciden con la ficha de un hidroxilo cloruro de cobre(II) hidratado  $[\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}]$  (JCPDS 00-021-0285) y otras con las del nitrato de cobre(II) hidratado  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}]$  (JCPDS 01-085-2018). Los compuestos amoniacales detectados han sido cloruro amónico hidroxilamina  $(\text{NH}_4\text{ClNH}_2\text{OH})$  (JCPDS 00-036-0443) y cloruro amónico  $(\text{NH}_4\text{Cl})$  (JCPDS 00-007-0007). Por último, algunas líneas de difracción corresponde a la melaconita  $(\text{CuO})$  (JCPDS 00-041-0254).

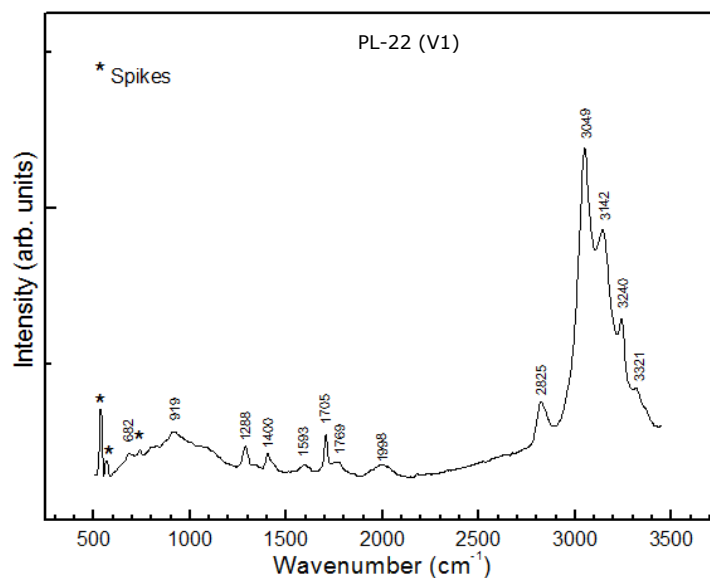


**Fig. III.101** *Verdet* (rec. apartado 10, Capítulo VII del *Ms de Bruselas* de Pierre Lebrun ) [ref. PL-22 (V1)] (pH de la orina 5,1). Análisis XRD.

Sin embargo, la interpretación de los espectros FTIR-ATR y Raman no ha sido concluyente. El espectro FTIR (Fig. III.102) es similar al que corresponde a la muestra PL-2 (Véase Fig. III.96); es decir, se han identificado algunas bandas que podrían estar relacionadas con la presencia de cloruro amónico ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) ( $3118_{\text{s}}$ ,  $3024_{\text{s}}$ ,  $2807_{\text{m}}$ ,  $1747_{\text{w}}$  y  $1396_{\text{vs}}$ ) [MILLER, WILKINS, 1952] y otras podrían atribuirse a un cloruro doble de amonio y cobre(II) hidratado [ $\text{CuCl}_2\text{NH}_4\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] ( $3118_{\text{s}}$ ,  $2807_{\text{vw}}$ ,  $1598_{\text{w}}$  y  $1396_{\text{vs}}$ ). Asimismo, el espectro Raman tiene una buena coincidencia con el que corresponde al cloruro amónico, tal y como se puede apreciar en la figura III.103, en el que se identifican las bandas características de este compuesto ( $3321_{\text{vw}}$ ,  $3240_{\text{m}}$ ,  $3142_{\text{s}}$ ,  $3049_{\text{vs}}$ ,  $2825_{\text{w}}$ ,  $1769_{\text{vw}}$ ,  $1705_{\text{w}}$  y  $1400_{\text{vw}} \text{ cm}^{-1}$ ).



**Fig. III.102.** *Verdet* (rec. apartado 10, Capitulo VII del *Ms de Bruselas* de Pierre Lebrun ) [ref. PL-22 (V1)] (pH de la orina 5,1). Espectro FTIR-ATR.



**Fig. III.103.** *Verdet* (rec. apartado 10, Capitulo VII del *Ms de Bruselas* de Pierre Lebrun ) [ref. PL-22 (V1)] (pH de la orina 5,1). Espectro Raman

Del conjunto de los resultados obtenidos, se puede concluir que la receta de preparación del pigmento verdigrís, mediante la aplicación de una mezcla de orina y sal amónica sobre una plancha de cobre, da lugar a una mezcla de diferentes compuestos de cobre, cuya composición varía en función del pH de la orina. En los tres ensayos realizados el color es debido a la presencia de sales de cobre(II) (complejos amoniacales y cloruros). Se observa que cuando el pH de la orina es menos ácido (pH=6,4) se forma un hidroxicloruro de cobre(II), atacamita  $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$ ; sin embargo, cuando el pH de la orina es más ácido (pH~5), este tipo de compuestos no se han identificado y el color verde es debido a la presencia de complejos amoniacales de cobre y cloro.

## **CAPITULO IV**



**A**l igual que otros pigmentos históricos, el verdigrís ha sido objeto de muchas investigaciones. Algunos de estos trabajos se centran en sus procesos de obtención, otros en sus propiedades físico-químicas y también los hay que tratan sobre sus aplicaciones prácticas. Una de las propiedades más relevante de este pigmento es su color que, lógicamente variará en función de su composición química. Respecto a ésta, como ya se ha puesto de manifiesto en el Capítulo III de esta memoria, las distintas variedades de verdigrís obtenidas según las recetas descritas en los antiguos textos, responden a composiciones químicas diferentes, aunque en todos los casos se trata de sales de cobre(II).

Por otra parte, el medio o aglutinante utilizado para su aplicación, también tendrá relación con el color resultante. Dentro de los aglutinantes utilizados en las técnicas pictóricas tradicionales se destaca el aceite de linaza como medio más habitual en pintura al óleo. Asimismo, en relación con los medios acuosos utilizados para pintar sobre papel o pergamino el más relevante es la goma arábiga.

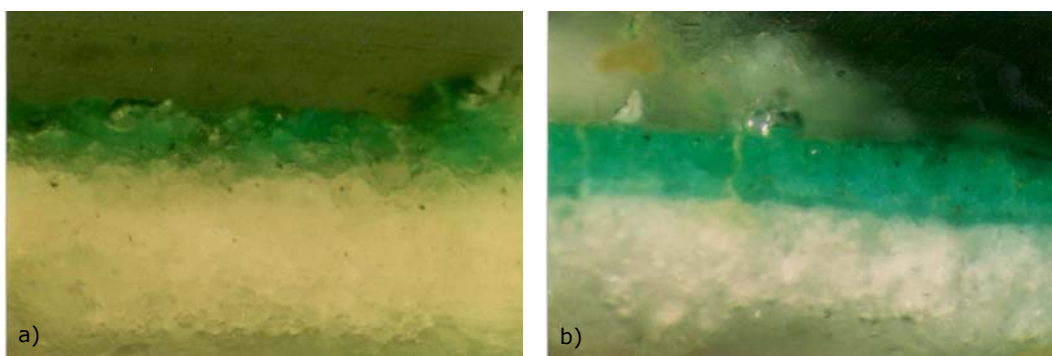
En este Capítulo se exponen los resultados experimentales referidos a las características colorimétricas del pigmento verdigrís en función de su proceso de obtención, composición química y tipo de aglutinante utilizado. Previamente se hace una breve revisión bibliográfica relacionada con las propiedades colorimétricas de este pigmento recogidas en la literatura.

#### IV.1. EL COLOR DEL VERDIGRÍS. BREVE REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En la figura IV.1 se muestra la amplia variedad de pigmentos obtenidos en esta investigación. Todos ellos han sido el resultado de aplicar las instrucciones recogidas en antiguos textos y recetarios, en las que se indican los componentes de partida y el procedimiento de trabajo. Resulta evidente que todos ellos se encuentran dentro del rango de colores del verde, verde - azulado y azul; no obstante, sus diferencias cromáticas son apreciables a simple vista. Igualmente estas variaciones se ponen de manifiesto en la figura IV.2.



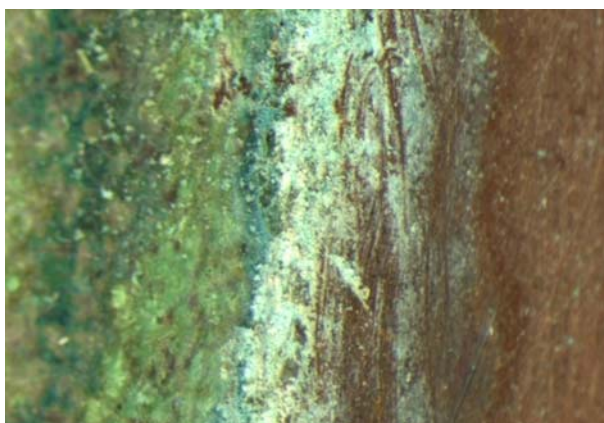
**Fig. IV.1.** Diferentes variedades de verdigrís obtenidas a escala de laboratorio y siguiendo el procedimiento descrito en recetas recogidas en diversas fuentes documentales (desde el siglo I d.C hasta el XVIII).



**Fig. IV.2.** Estratigrafías de capas de pintura aplicadas con diferentes tipos de verdigrís. En ambos casos se han aglutinado con goma arábica: a) variedad elaborada con orina, sal amónica y cobre [ref. PL8]; b) variedad preparada con cobre y vinagre [ref. vapores-1].

Sin embargo, a pesar de estas diferencias, la diversidad de procesos de elaboración que se muestran en los textos históricos consultados, no mencionan la variedad de color que se puede obtener, sino que, normalmente, lo describen simplemente como verde. Hay que esperar al siglo XX para que se haga referencia a esta diversidad cromática [BEARN, 1923: 106; CHURCH, 1901: 200-202]. No obstante, una lectura más detallada de estas antiguas fuentes documentales lleva a detectar que en algunos textos, aunque de manera ambigua, se hacen algunos comentarios referidos, tanto al color del pigmento, como a su calidad.

Empezando por los textos de la antigüedad clásica, Dioscórides (s. I. d.C), no indica el color que se obtendrá mediante la reproducción de las recetas que explica en su tratado *De materia medica*, simplemente afirma que se conseguirá un "color excelente". Sin embargo, en la traducción al castellano realizada por Andrés de Laguna (1566), el pigmento se designa como "cardenillo" [LAGUNA, 1999: 530-531], término que como ya se ha comentado en el Capítulo II (apartado II.2.1), está asociado al vocablo "cardo" por el color azul de las flores de esta planta. Por lo tanto, a través de este nombre, se podría establecer una relación con el posible color azul del pigmento. En la figura IV-3 se muestra un detalle del resultado de la aplicación de la receta del *cardenillo vermicular*.



**Fig. IV.3.** Elaboración de cardenillo vermicular [LAGUNA, 1999: 530-531]. En este detalle se aprecia que el color del pigmento es verde, en la parte izquierda, y azul en la derecha.

Plinio (s. I d.C), autor de esta misma época, en una de las recetas de su *Historia Natural*, indica que se tienen que moler los ingredientes en un recipiente de cobre hasta que éste se vuelva verde [HERNÁNDEZ, 1976: Libro XXXIV, p. 42]. Aunque

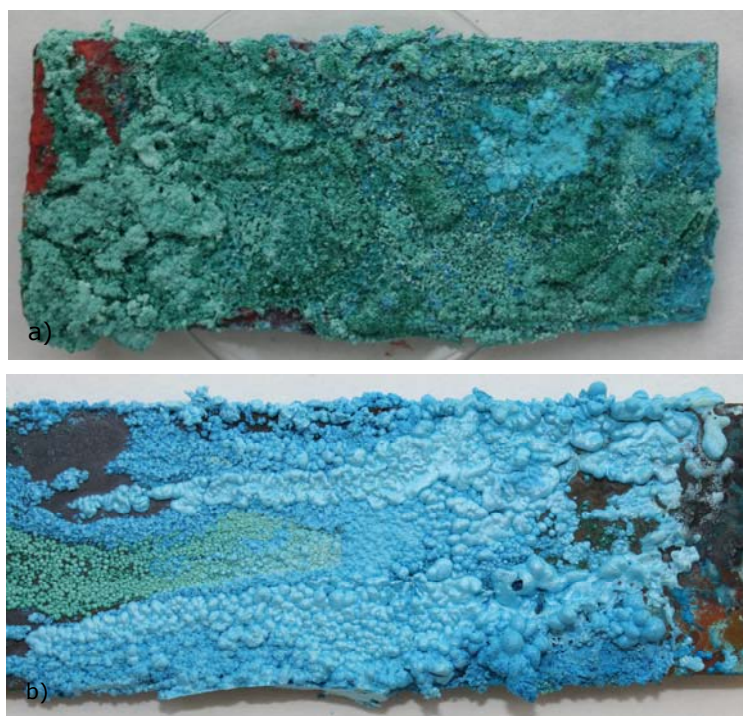
Plinio no menciona el color azul que puede adquirir, hay que señalar que los investigadores que han traducido y comentado este texto sí lo apuntan. Así, en la versión inglesa se emplea el término de verdigrís [BAILEY, 1932: Liber XXXIV, 41-43], mientras que en la versión al castellano se utiliza la denominación de cardenillo [HERNÁNDEZ, 1976: Libro XXXIV, 142-143]. Por lo tanto, ya se espera que el color obtenido sea, verde, verde - azulado e incluso azul. Asimismo, en la traducción de Bailey, se menciona la calidad del producto obtenido, apuntando que ésta será mejor si se fabrica a partir de la escama del cobre (*multo probatior est, si hoc ídem squamis fiat*) [BAILEY, 1932: Liber XXXIV, 40-41].

Frecuentemente, la literatura medieval hace referencia a la coloración verdosa del pigmento, considerándose otros aspectos como su pureza. Esto se indica en el manuscrito de Lucca (s.VIII) [HEDFORDS, 1932: 32].

Si bien es cierto que, aunque hay ciertas recetas a partir de las cuales el verdigrís formado es verde, con cierta frecuencia este color no se presenta de manera uniforme. A veces estas diferencias afectan a su intensidad y en otros casos incluso al propio color. Tal es el caso de aquellas en las que se emplea sal común y cuyo resultado no es un único producto, sino una mezcla compleja de sustancias de color verde, verde - azulado y azul. Dos de los textos que muestran una receta de estas características son los de *Eraclio* (s. X-XIII), y *Teófilo* (s. XI-XII). Ambos contienen una receta para hacer un "color verde con sal". En el caso de *Eraclio*, la receta comienza diciendo: *Quomodo efficitur viridis color cum sale* ("como hacer un color verde partiendo de sal") [MERRIFIELD, 1999: 236-237] y en el de *Teófilo*: *Salt green. If you want to make a green pigment...* ("verde de sal. Si quieres hacer un pigmento verde...") [HAWTHORNE, SMITH, 1979: 41].

Según se aprecia en la figura IV.4a, el resultado de la aplicación de estas recetas presenta una marcada heterogeneidad. Lo mismo ocurre en el caso de las recetas de preparación del pigmento en las que se prescribe el mantenimiento de la plancha de cobre bajo la acción de los valores de vinagre durante seis meses (Fig. IV.4b).

#### IV. Propiedades colorimétricas de las distintas variedades de Verdigrís.



**Fig. IV.4.** Formación del pigmento verdigrís sobre planchas de cobre. Heterogeneidad de los productos de corrosión y su color: a) acción de sal común, miel y vapores de vinagre; b) acción de los vapores del ácido acético contenido en el vinagre durante seis meses

Como ya se ha indicado en el Capítulo II, los textos en los que se describen recetas de elaboración del verdigrís se extienden hasta principios del siglo XIX, sin embargo, en ningún caso se menciona la obtención de un pigmento de color azul. Lo más habitual es que simplemente se refieran al proceso de preparación de un pigmento o color verde, diciendo, por ejemplo: "si quieres hacer un verde bizantino" (*If you wish to make Byzantine green*) [SMITH, HAWTMORNE, 1974], o "el color verde se hace como sigue" (*color viridis sic conficitur*) [THOMPSON, 1935]. No obstante, algunos sí atienden al tipo de verde que se obtendrá. Así, el manuscrito *Liber de coloribus illuminatorum sive pictorum* (s. XIV) [THOMPSON, 1926] menciona al pigmento en este sentido calificándolo como verde claro: "(...) pon el verde claro en un recipiente de cobre (...)" [(...) *Clarissimum vero virideum in vasculo cupreo pones(...)*].

Comparativamente, los estudios contemporáneos sí tienen en cuenta la variedad de color de este pigmento, e incluso lo constatan mediante la reproducción de ciertas recetas. Dentro de estos estudios, hay quién hace una mención más

generalista de los colores obtenidos, como Hermann Kühn, que describe el color del pigmento indicando que va del verde - azulado al verde [KÜHN, 1993: 131-148]. Sin embargo, otras investigaciones, como la llevada a cabo por David A. Scott, amplían la gama, haciendo referencia al verdigrís como un pigmento cuyas tonalidades van del azul pálido, pasando por el turquesa hasta el verde [SCOTT, 2002: 270-271].

Con la finalidad de ampliar estas aportaciones y determinar de forma objetiva la relación existente entre el color del verdigrís y su composición química, en los siguientes apartados se exponen los resultados correspondientes a las medidas colorimétricas efectuadas sobre algunos de los pigmentos sintetizados en esta investigación. Asimismo, también se ha estudiado el efecto de la naturaleza del aglutinante sobre las características colorimétricas de las capas de pintura aplicadas con verdigrís.

#### **IV. 2. MEDIDAS COLORIMÉTRICAS. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.**

La colorimetría es la parte de la óptica que estudia la forma de medir los colores y, además, desarrolla métodos y equipos para cuantificar esta propiedad. La Comisión Internacional de Iluminación CIE (*Commission internationale de l'éclairage*) es un organismo internacional fundado en 1931 y con sede en Viena. Está integrada por una serie de comités técnicos encargados de establecer normas y programas relacionados con la visión, medida de la luz, iluminación y otras cuestiones referidas al color y sus sistemas de medida.

Son tres los factores que determinan el color de una sustancia: la fuente de iluminación o iluminante, el observador y la propia sustancia [BILLMEYER, SALTZMAN, 1981; WYSZECKI, STILES, 2000]. La falta de alguno de ellos va irremediablemente acompañada de la ausencia de color. A su vez, cada uno de estos factores viene definido por su correspondiente distribución espectral de energía, dentro del rango de longitudes de onda ( $\lambda$ ) del espectro visible (360-780nm). Puesto que la sensibilidad del ojo humano es muy baja a los valores extremos de este rango, en la práctica los valores que se consideran están entre 400 y 700nm.

Existen diferentes tipos de iluminantes. La CIE recomienda el uso de ciertos iluminantes patrón que responden a unas determinadas características, que vienen definidas por su distribución espectral de energía ( $E_\lambda$ ) y su temperatura de color (K). Estos iluminantes son: el iluminante A (2857K), el iluminante C (4870K) y el iluminante D<sub>65</sub> (6770K) (Fig. IV.5).

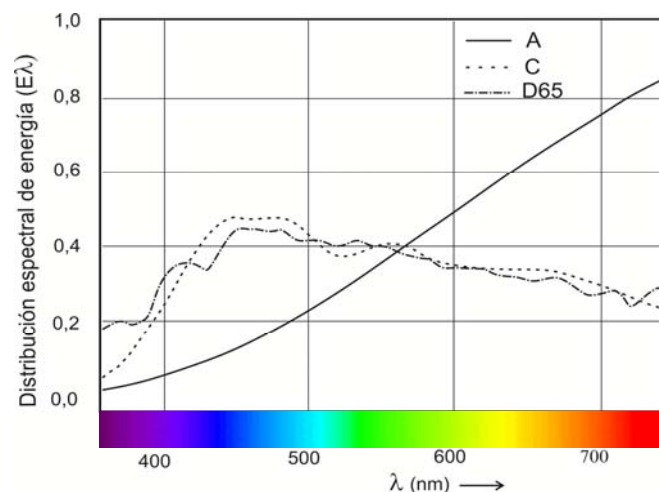
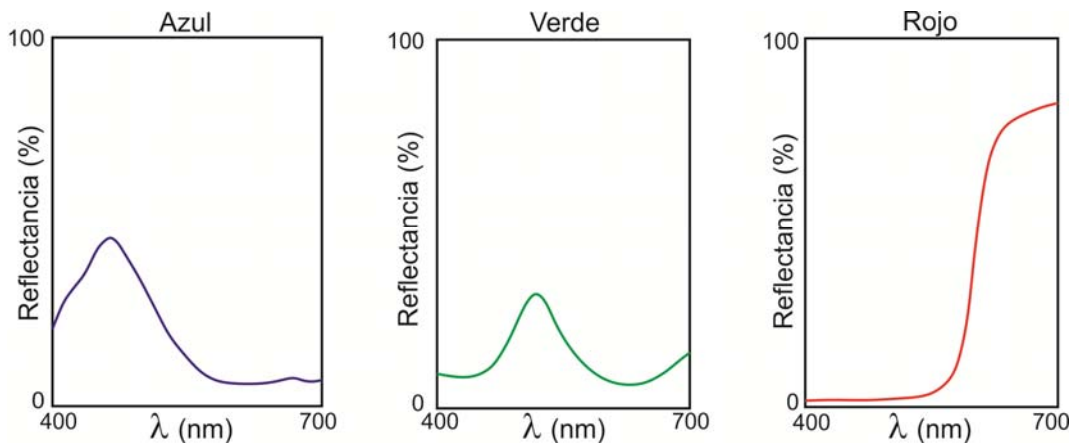


Fig. IV.5. Iluminantes patrón recomendados por la CIE.

Cuando la luz incide sobre una sustancia, simultáneamente, pueden producirse fenómenos de: transmisión, absorción y dispersión de la luz. La intensidad con la que se produce cada uno de ellos estará determinada por las características de la sustancia. La luz que no haya intervenido en estos fenómenos será reflejada.

La remisión o reflectancia es la relación entre la energía luminosa recibida por la sustancia y la energía luminosa que refleja. Se expresa en tanto por ciento (%R). En el caso de sustancias opacas, tales como pigmentos, capas pictóricas, tejidos, papel, etc., el color quedará definido por su espectro de reflectancia en el rango del visible (%R<sub>λ</sub>). En la figura IV.6 se muestra el espectro de reflectancia de superficies de color azul (460-482nm), verde (497-529nm) y rojo (618-780nm).



**Fig. IV.6.** Curvas de reflectancia (%R) de los colores azul, verde y rojo (rango del visible)

A su vez, el color de una superficie opaca queda definido por tres atributos: tono (h), croma o saturación (C) y claridad (L). El tono de un color viene definido por la longitud de onda dominante y está asociado al nombre de los colores básicos: rojo, amarillo, naranja, verde, azul. El croma o saturación define cuantitativamente la pureza de un color y la claridad se refiere a la cantidad de luz emitida por la sustancia.

Los sistemas de medida de color tienen por objetivo medir estas características y de esta manera cuantificar un color. Todos ellos se fundamentan en la morfología del ojo humano y especialmente de la retina. Como es sabido, esta membrana está constituida por dos tipos de células sensibles a la luz: los bastones y los conos. Los primeros perciben la sensación de claridad (percepción acromática), mientras que los segundos son responsables de la percepción cromática. Existen tres tipos de conos, que han sido identificados en función de su sensibilidad para distinguir los colores asociados a ciertos intervalos de valores de longitud de onda. Por tanto, cada uno de estos conos lleva asociada una curva de absorción espectral específica, que corresponde al estímulo visual para el que es sensible. La sensación de color que se produce en nuestro cerebro es el resultado de la adición de estos tres estímulos o componentes tricromáticos.

Teniendo en cuenta lo anterior, la CIE normalizó el observador estándar mediante los componentes tricromáticos CIE, que representan la sensibilidad del ojo al rojo ( $x_\lambda$ ) al verde ( $y_\lambda$ ) y al azul ( $z_\lambda$ ). En 1931 definió el observador patrón 2<sup>o</sup> y en

1967 el observador patrón 10<sup>0</sup>. En la figura IV.7 se representan los valores espectrales estándar que definen estos observadores.

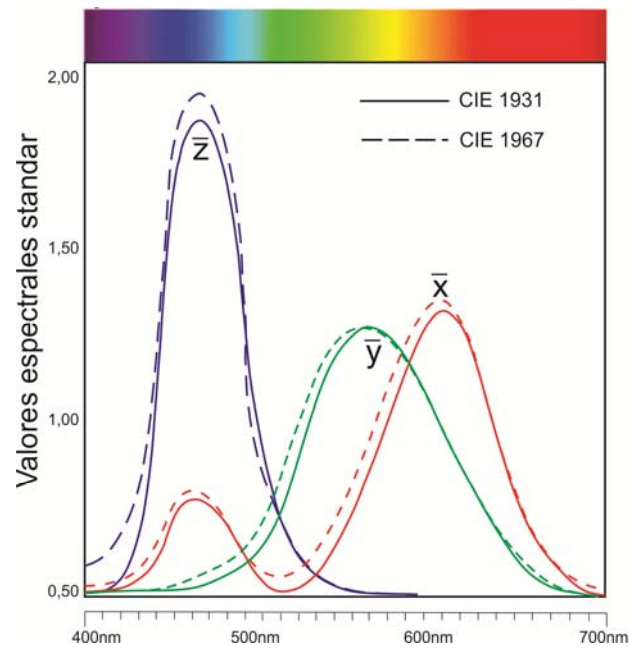


Fig. IV.7. Valores espectrales de los observadores patrón 2º y 10º

Una vez establecidos los tres factores que determinan el color de una sustancia es posible cuantificar esta propiedad. Puesto que son tres los componentes tricromáticos del observador, el color podrá especificarse mediante tres valores numéricos que se conocen como valores triestímulos X, Y, Z y que se definen mediante las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned}
 X &= K \sum E_{\lambda} \cdot \overline{x_{\lambda}} \cdot R_{\lambda} \\
 Y &= K \sum E_{\lambda} \cdot \overline{y_{\lambda}} \cdot R_{\lambda} \\
 Z &= K \sum E_{\lambda} \cdot \overline{z_{\lambda}} \cdot R_{\lambda}
 \end{aligned}$$

siendo K un factor de corrección, introducido por convenio en esta definición, y cuyo valor se apoya en la suposición de que, para el blanco perfecto  $R=1$  en todo el espectro y  $R=0$  para el negro perfecto.

La interpretación de los valores triestímulo y su atribución a un determinado color es compleja, al igual que su representación gráfica. Por esta razón, en 1931 la CIE introduce las llamadas coordenadas cromáticas ( $x, y, z$ ) que se definen a partir de estos valores triestímulo:

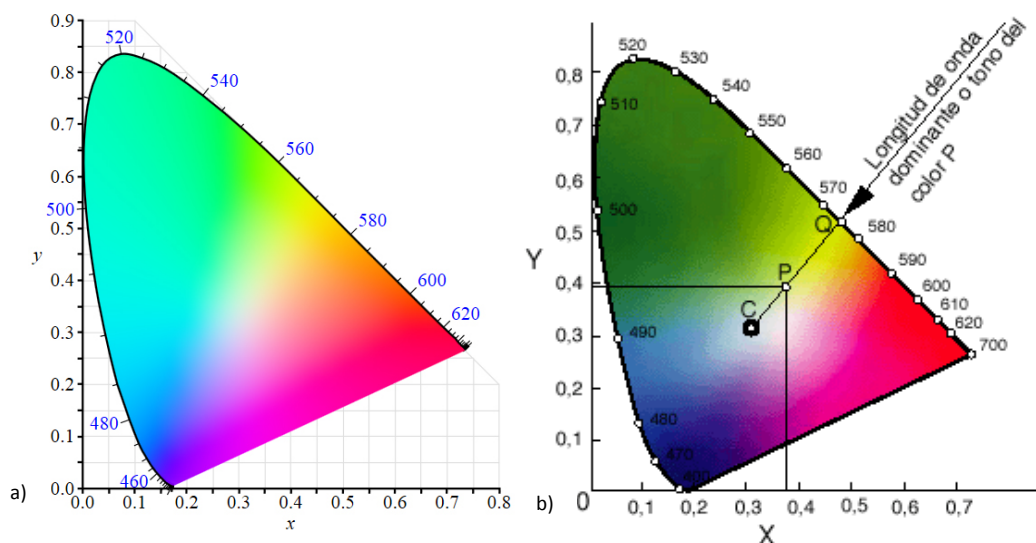
$$x = \frac{X}{X + Y + Z}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

siendo  $x+y+z=1$

Según lo anterior, son suficientes dos coordenadas para definir un color, Normalmente se eligen las coordenadas  $x$  e  $y$ , cuya representación gráfica permite determinar la cromaticidad (tono y saturación). La representación de estos valores para todos los colores del espectro visible, da lugar a un espacio que se conoce como diagrama de cromaticidad CIE- $xy$  ó CIE 1931 (Fig. IV.8) [SANZ GALLEGO, 2001: 240]. En el centro se encuentra el punto acromático o punto blanco, para el que la reflectancia es la misma a todas las longitudes de onda; dependiendo de su valor el color será blanco, gris o negro.



**Fig. IV.8.** a) Diagrama de cromaticidad CIE 1931 (CIE- $xy$ ). El punto blanco corresponde al iluminante C; b) representación de un color P a partir del valor de sus coordenadas cromáticas ( $x, y$ )

Tomando como ejemplo la representación del diagrama CIE-xy de la figura IV.8b, el tono de un color será el punto de intersección, en la curva lugar del espectro (Q), de la recta trazada desde el blanco del iluminante (C) y que pasa a través del punto representativo del color (P) en el espacio de color. Este punto de intersección será la longitud de onda dominante o tono del color.

Asimismo, la saturación o croma es el cociente, entre la distancia de su punto representativo en el diagrama y el punto representativo del punto blanco del iluminante (segmento CP), y la longitud del segmento trazado desde el blanco hasta la curva lugar del espectro, pasando por el punto representativo del color (segmento CQ). La saturación se expresa en tanto por ciento. El color de una radiación monocromática tendrá una pureza de color del 100% y la del blanco (punto acromático) es cero.

Para que un color quede perfectamente definido, además de su cromaticidad (tono y saturación) es necesario especificar su claridad. Esta viene determinada por el valor triestímulo Y. Su valor se encuentra dentro del intervalo  $Y=100$  para el blanco e  $Y=0$  para el negro.

El diagrama CIE-xy tiene una serie de inconvenientes que limitan su fiabilidad para la representación de los colores y sus diferencias; distancias matemáticamente iguales en este espacio de color no coinciden necesariamente con apreciaciones similares de diferencias de color por parte del ojo humano [MCADAM, 1942]. Por esta razón, en el año 1976 la CIE normaliza un nuevo espacio de color, el diagrama de color CIE- $L^*a^*b^*$ , que es el utilizado en la actualidad en las industrias relacionadas con el color, atendiendo a las normas UNE 48-073-94/1 y UNE 48-073-94/2.

Este espacio se define mediante coordenadas rectangulares y cilíndricas (Fig. IV.9). Las coordenadas rectangulares ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) derivan de los valores triestímulo de la sustancia o superficie de color ( $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ ) y de los que corresponden al iluminante ( $x_n$ ,  $y_n$ ,  $z_n$ ). Se definen mediante las siguientes ecuaciones:

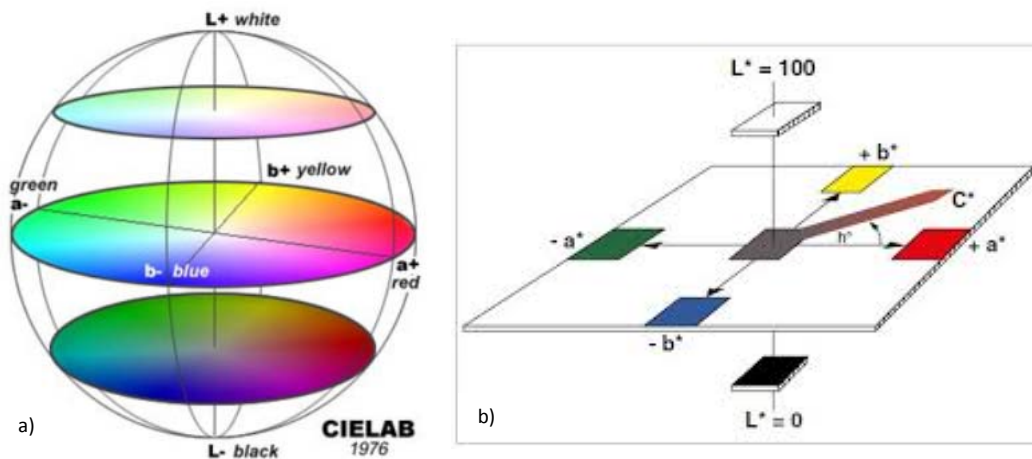
$$L^* = 116 \left( \frac{Y}{y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - 16$$

$$a^* = 500 \left[ \left( \frac{X}{x_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left( \frac{Y}{y_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right]$$

$$b^* = 500 \left[ \left( \frac{Y}{y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left( \frac{Z}{z_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right]$$

Según se aprecia en las ecuaciones anteriores, la variable  $L^*$  (claridad) solo depende del valor triestímulo del objeto ( $Y_n$ ) y del iluminante ( $y_n$ ). Su escala numérica va desde  $L^*=0$  (negro) hasta  $L^*=100$  (blanco).

Las coordenadas cartesianas  $a^*$  y  $b^*$  definen un plano. La coordenada  $a^*$  corresponde al eje *verde - rojo*; sus valores pueden ser positivos ( $a^*>0$ ) (rojo) o negativos ( $a^*<0$ ) (verde). La coordenada  $b^*$  corresponde al eje *amarillo - azul*; igualmente sus valores pueden ser positivos o negativos, siendo  $b^*>0$  (amarillo) y  $b^*<0$  (azul).



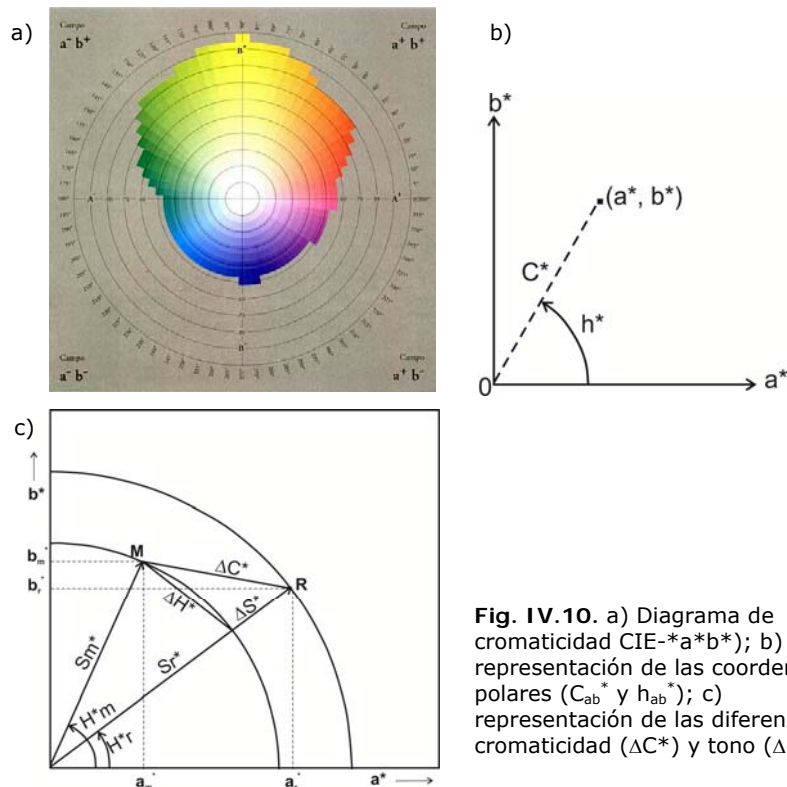
**Fig. IV.9.** a) Diagrama de cromaticidad CIE 1976 (CIE- $L^*a^*b^*$ ): a) planos  $a^*$ ,  $b^*$  con diferentes valores de  $L^*$  constantes; b) representación simplificada del espacio de color CIE- $L^*a^*b^*$

A partir de estas coordenadas  $a^*$  y  $b^*$ , se definen las coordenadas cilíndricas o polares. Estas son el ángulo de tono ( $h_{ab}^*$ ) y el croma o saturación ( $C_{ab}^*$ ) (Fig. IV.10):

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

$$h_{ab}^* = \arctg\left(\frac{b^*}{a^*}\right)$$

El croma ( $C_{ab}^*$ ) tiene el valor 0 para estímulos acromáticos y, normalmente, no pasa de 150; en el caso de estímulos monocromáticos puede superar este valor. Los valores de ángulo de tono ( $h_{ab}^*$ ) se expresan en grados ( $^\circ$ ) y van desde  $0^\circ$  hasta  $360^\circ$  [SANZ GALLEGO, 2001:244]. Los valores entre  $0^\circ$  y  $90^\circ$  se encuentran en el primer cuadrante y definen los colores desde el rojo puro ( $0^\circ$ ) al amarillo ( $90^\circ$ ). En el segundo cuadrante se sitúan los colores desde el amarillo al verde ( $180^\circ$ ). En el tercer cuadrante se representan los colores que van del verde al azul ( $270^\circ$ ). Por último, en el cuarto cuadrante se hallan los colores del azul al rojo.



**Fig. IV.10.** a) Diagrama de cromaticidad CIE- $a^*b^*$ ); b) representación de las coordenadas polares ( $C_{ab}^*$  y  $h_{ab}^*$ ); c) representación de las diferencias de cromaticidad ( $\Delta C^*$ ) y tono ( $\Delta H^*$ )

El sistema CIE $L^*a^*b^*$  también define una serie de ecuaciones que permiten cuantificar de manera normalizada la diferencia de color entre una muestra (M) y una referencia (R) (UNE 48-073-94/1). La diferencia de color ( $\Delta E^*$ ) se puede calcular mediante la ecuación:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

Si de una manera más específica se quieren conocer las variaciones de tono y croma, expresadas como medidas métricas, éstas se pueden deducir aplicando el teorema de Pitágoras y el cálculo vectorial en los valores representados en la figura IV.10c:

$$S_m^* = \sqrt{(a_m^*)^2 + (b_m^*)^2}$$

$$S_r^* = \sqrt{(a_r^*)^2 + (b_r^*)^2}$$

Siendo  $S^*$  el vector representativo de la saturación del color de la muestra ( $S_m^*$ ) y de la referencia ( $S_r^*$ ). A partir de estos valores se calcula  $\Delta S^*$ , aplicando la ecuación:

$$\Delta S^* = \sqrt{(a_r^*)^2 + (b_r^*)^2} - \sqrt{(a_m^*)^2 + (b_m^*)^2}$$

Teniendo nuevamente en cuenta la figura IV.10c, los valores correspondientes a la variación de cromaticidad ( $\Delta C^*$ ) y de tono ( $\Delta H^*$ ), serán:

$$\Delta C^* = \sqrt{(a_r - a_m)^2 + (b_r - b_m)^2} = \sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

$$\Delta H^* = \sqrt{(\Delta C^*)^2 + (\Delta S^*)^2}$$

Finalmente, las ecuaciones anteriores permiten expresar la variación de color a partir de las diferencias de claridad, saturación o croma y tono:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta S^*)^2 + (\Delta H^*)^2}$$

#### IV.2.1. EQUIPAMIENTO Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Las medidas colorimétricas se han realizado con un espectrofotómetro portátil Konica Minolta mod. 2600d, en combinación con el software CM-S100w 1.91.0002 SpectraMagic para la toma de datos y obtención de la curva de reflectancia (%R) (Fig. IV.11).<sup>1</sup> Los datos han sido procesados en hoja de cálculo.

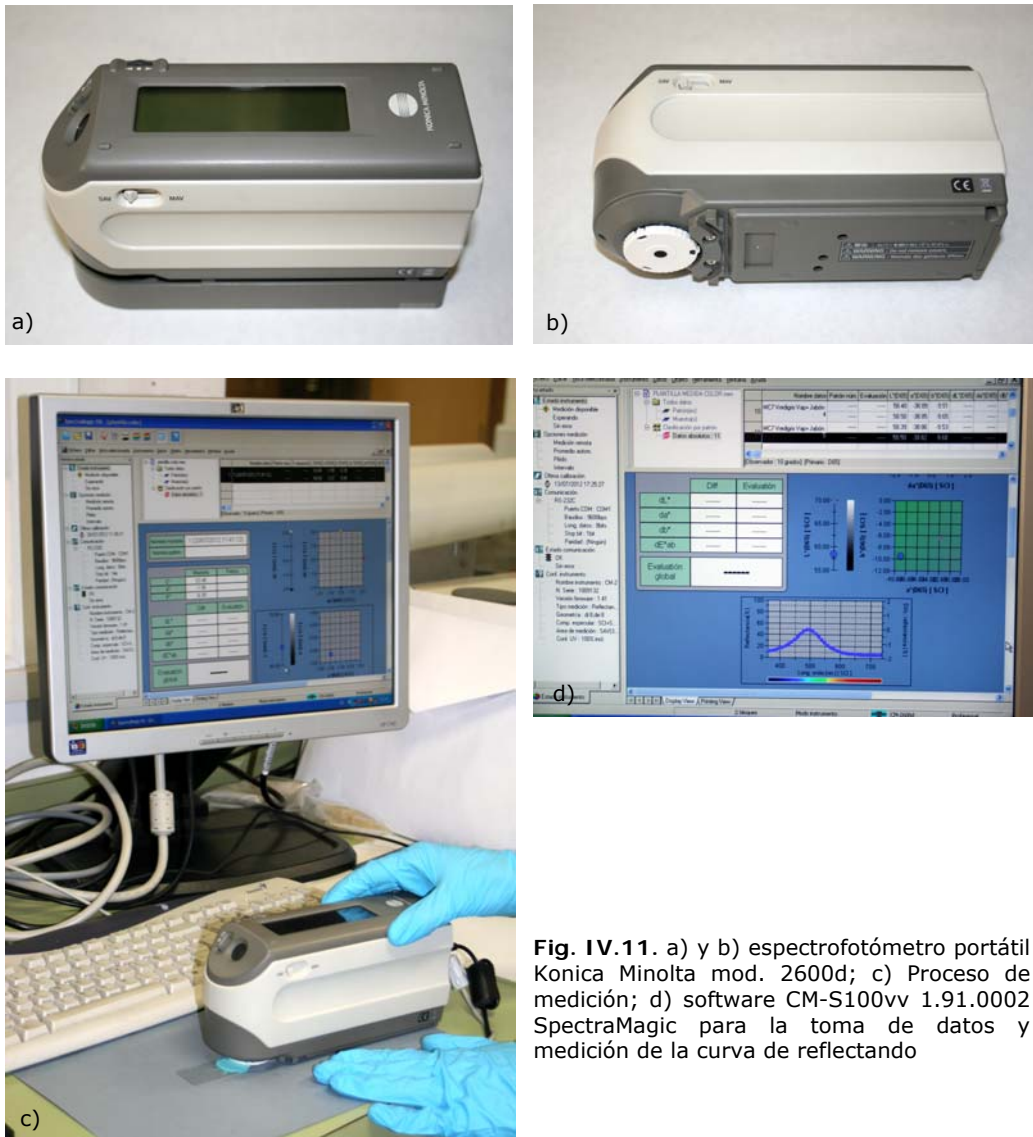
Este equipo mide la reflectancia espectral dentro del intervalo de longitudes de onda de 400 a 700nm, con un intervalo de medida de 10nm. Trabaja con el iluminante estándar D<sub>65</sub> y el observador estándar 10<sup>0</sup>. Geometría de medición d/8 (iluminación difusa con ángulo de visión de 8<sup>0</sup>) y medidas realizadas en modo SCE (componente especular excluido). El área de medida ha sido de 3 mm.

Antes de llevar a cabo las mediciones sobre el pigmento en polvo, la muestra previamente extraída de la plancha ha sido molturada en mortero de ágata y después depositada en un portaobjetos de vidrio. Para lograr una superficie uniforme y libre de rugosidades, el pigmento depositado ha sido ligeramente presionado con otro portaobjetos (Fig. IV.12). De esta manera se logra una superficie lisa sobre la que se han realizado 5 medidas (Fig. IV.13). A partir de estos valores se han calculado los valores medios de L\*, a\*, b\*, C<sub>ab</sub>\* y h<sub>ab</sub>. Para su representación e interpretación se ha utilizado el diagrama CIEa\*b\*.

---

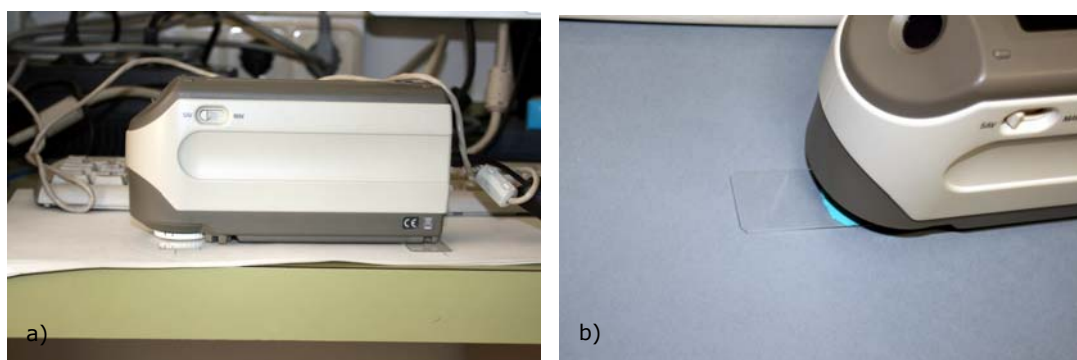
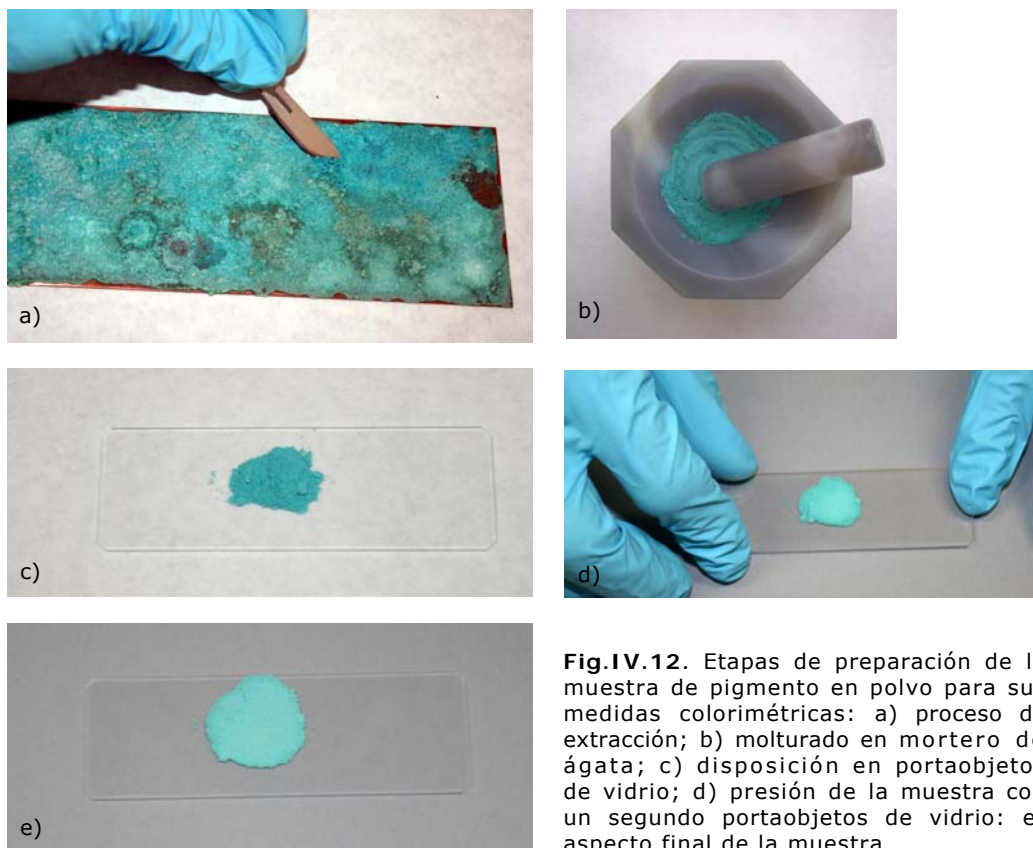
<sup>1</sup> Algunas medidas han sido realizadas con un espectrocolorímetro *Dr. Lange spectro-color* que igualmente trabaja con el iluminante D<sub>65</sub> y el observador estándar de 10<sup>0</sup>.

IV. Propiedades colorimétricas de las distintas variedades de Verdigrís.



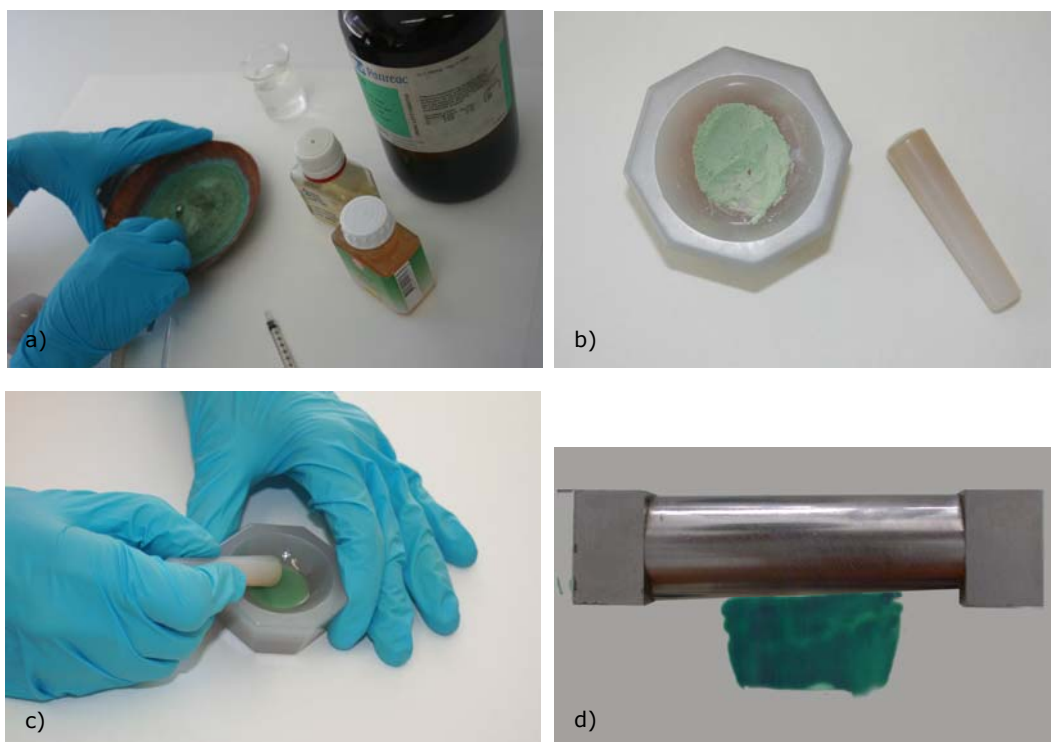
**Fig. IV.11.** a) y b) espectrofotómetro portátil Konica Minolta mod. 2600d; c) Proceso de medición; d) software CM-S100vv 1.91.0002 SpectraMagic para la toma de datos y medición de la curva de reflectando

IV. Propiedades colorimétricas de las distintas variedades de Verdigrís.



#### IV. Propiedades colorimétricas de las distintas variedades de Verdigrís.

Para la medición de las características colorimétricas de los pigmentos aglutinados, se han preparado las correspondientes películas pictóricas (Fig. IV.14). Los aglutinantes utilizados han sido goma arábica y aceite de linaza, ambos de la casa Talens; esta selección se ha realizado teniendo en cuenta la importancia de su uso en las técnicas pictóricas tradicionales. En el primer caso, 0,3g de pigmento, previamente molido, se mezclan con 0,5mL de goma arábica y 0,3mL de agua; a esta mezcla se añaden 15 $\mu$ L de tensoactivo Triton X-100 PRS de la casa Panreac (ref. 142314.1611). El pigmento así aglutinado se aplica sobre una superficie laminada de color blanco ( $L^*$ :  $94.06 \pm 0.1$ ;  $a^*$ :  $-0.2 \pm 0.0$ ;  $b^*$ :  $1.6 \pm 0.1$ ) mediante un aplicador cilíndrico de mano que dispone de ranuras para la obtención de películas de 30, 60, 90 y 120 $\mu$ m de espesor. Para la preparación de las películas aglutinadas con óleo se mezclan 0,3g de pigmento y 0,5mL de aceite de linaza. Las películas pictóricas se aplicaron como en el caso anterior.



**Fig.IV.14.** Etapas del proceso de preparación de películas pictóricas: a) proceso de extracción del pigmento y medios utilizados; b) pigmento molido; c) proceso de mezcla del pigmento con el aglutinante; d) proceso de aplicación de película pictórica mediante aplicador cilíndrico.

### **IV. 3. CARACTERÍSTICAS COLORIMÉTRICAS DEL PIGMENTO VERDIGRÍS. RELACIÓN CON SU COMPOSICIÓN QUÍMICA**

Tal y como se aprecia en la figura IV.1, a simple vista resulta evidente que el verdigrís presenta diferentes características colorimétricas. Estas diferencias están estrechamente relacionadas con su composición química [SANCHO *et al.*, 2004; SAN ANDRÉS *et al.*, 2010c; SANCHO *et al.*, 2015]. Como ya se ha expuesto en el Capítulo II, existen distintas recetas de preparación del pigmento; muchas de ellas han sido reproducidas en esta investigación, y en el Capítulo III se han explicado detalladamente los reactivos utilizados y el procedimiento aplicado. Asimismo, se han incluido los resultados de los análisis realizados para su identificación química. Sobre estas mismas muestras, previamente identificadas, se han llevado a cabo medidas colorimétricas y los resultados obtenidos se exponen en este apartado.

#### **IV.3.1. VERDIGRÍS NEUTRO Y VERDIGRÍS BÁSICO. PIGMENTOS EN POLVO. MEDIDAS COLORIMÉTRICAS**

Aunque ya se ha explicado en detalle el proceso de obtención de los pigmentos pertenecientes a la categoría de verdigrís neutro y verdigrís básico, en la Tabla IV.1 se resume, a modo de recordatorio, el procedimiento seguido en cada caso y la composición de cada pigmento. En esta Tabla únicamente se recogen los pigmentos sobre los que se han realizado las medidas colorimétricas.

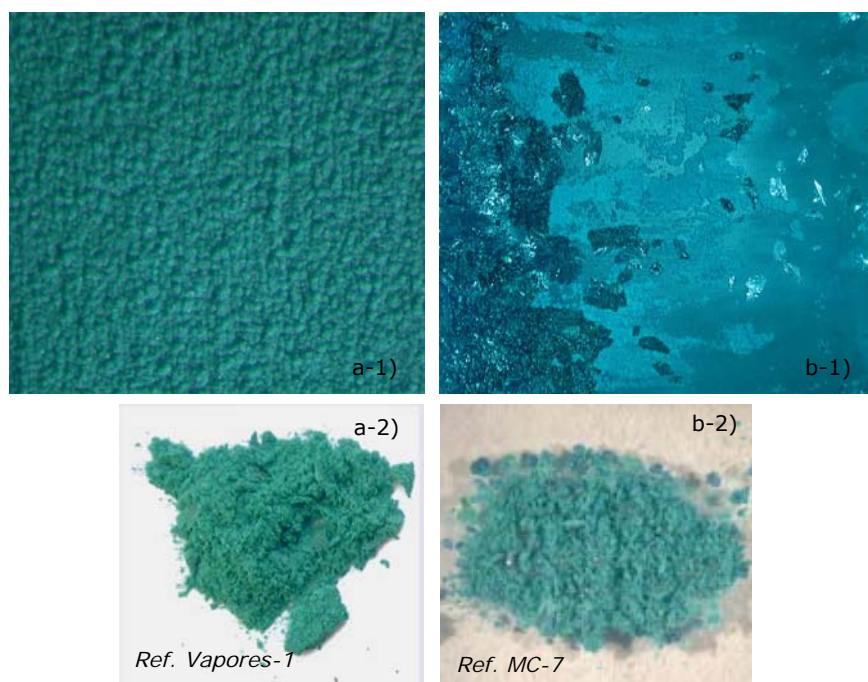
Según se desprende de los textos revisados, el procedimiento más simple y, al mismo tiempo, más frecuente de obtención del verdigrís se fundamenta en someter el cobre a la acción de los vapores del ácido acético contenido en el vinagre. Como ya se ha descrito en los Capítulos II y III, este proceso se realiza en un ambiente cálido y el tiempo necesario para conseguir el efecto deseado es de diez a quince días. Algunos de los textos que lo mencionan son: *De materia medica* de Pedacio Dioscórides (s.Id.C), en su receta referida a la preparación del "cardenillo raydo" [LAGUNA, 1999: 530], el recetario *Mappae Clavicula* (s. XII) en la receta 106 [SMITH, HAWTHORNE, 1974] y el *Manuscrito Boloñés* (s. XV) en la receta 84 referida a la preparación del *viridem rarum* [MERRIFIELD, 1999: 418-419].

IV. Propiedades colorimétricas de las distintas variedades de Verdigrís.

**Tabla IV.1.** Resultados de la aplicación de recetas para la obtención de Verdigrís neutro y Verdigrís básico. Método de obtención y composición de las muestras referenciadas como: Vapores-1, MC-7, Vapores 6 meses (A1, A2 y A4).

Referencia	Componentes	Procedimiento	Composición
<b>Vapores-1</b>	Cobre y vinagre (pH=2.97)	Acción de los vapores de vinagre sobre el cobre. (T 40°C y 15 días)	Verdigrís neutro (acetato de cobre (II) hidratado) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$
<b>MC-7</b>	Cobre, jabón y vinagre (pH=2.97)	Acción de los vapores de vinagre sobre el cobre impregnado de jabón (T 40°C y 15 días)	Verdigrís neutro (acetato de cobre (II) hidratado) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ + $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3$
<b>Vapores 6 meses (A1)</b>			Verdigrís básico [hidroxi acetato de cobre (II) hidratado] $[\text{xCu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{yCu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$
<b>Vapores 6 meses (A2)</b>	Cobre y vinagre (pH=2.97)	Acción de vapores de vinagre sobre cobre (6 meses)	Verdigrís neutro (acetato de cobre (II) hidratado) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$
<b>Vapores 6 meses (A4)</b>			Verdigrís básico (hexahidroxi bisacetato de cobre (II) hidratado) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$

Una variedad de esta receta prescribe la impregnación de la plancha de cobre con jabón antes de ser sometida a la acción de los vapores de vinagre y, además, especifica que, el tiempo de permanencia de la plancha así preparada debe ser del orden de 1 mes. Este procedimiento es recogido en el párrafo VI del Manuscrito *Liber de coloribus illuminatorum sive pictorum* (finales del s. XIV) de la British Library de Londres (*Ms. Sloane 1754*); este párrafo está dedicado a la preparación del *viride rotomagense* ("verde de Ruan") [THOMPSON, 1926]. También se hace referencia a este método en la receta vi del *Mappae Clavicula* [SMITH, HAWTHORNE, 1974] y en la 156 del Manuscrito di Saint Audemaro (s. XIII-XIV) referida a la obtención del *verde Rothomagensian* [MERRIFIELD, 1999: 124-127].



**Fig. IV.15.** a-1) Plancha de cobre sometida a la acción de los vapores de vinagre durante quince días; a-2) pigmento resultante; b-1) plancha de cobre impregnada con jabón y sometida a la acción de los vapores de vinagre durante un mes; b-2) pigmento resultante.

La figura IV.15 corresponde a dos planchas de cobre sometidas a los procesos descritos anteriormente. En la figura IV.15a-1 se muestra un detalle de la corrosión provocada sobre la plancha de cobre, después de ser sometida a la acción de los vapores de vinagre ( $\text{pH}=2,97$ ) durante quince días y en un sitio cálido ( $40^{\circ}\text{C}$ ). El producto obtenido se ha referenciado como *Vapores-1* (Fig. IV.15a-2). En el caso de la figura IV.15b, la plancha de cobre ha sido previamente impregnada con jabón y el tiempo de permanencia en las condiciones indicadas ha sido de un mes; el producto resultante se ha referenciado como *MC-7* (Fig. IV.15b-2). En ambos casos el pigmento obtenido responde a la composición de un acetato de cobre hidratado  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ , es decir, se trata de un verdigris neutro (Véase apartado II.3.1). Ambos presentan un color similar que podríamos describir como verde-azulado. Para determinar con exactitud sus características colorimétricas y confirmar su similitud se han realizado las correspondientes medidas sobre el pigmento en polvo.

A partir de los datos obtenidos se han cuantificado los valores de  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  y se han calculado los valores del ángulo de tono ( $h_{ab}$ ) y de croma ( $C_{ab}^*$ ) de cada pigmento. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla IV.2. Estos resultados, junto con su correspondiente representación en el diagrama CIE- $a^*b^*$  y los espectros de reflectancia de las muestras, confirman las similitudes detectadas a simple vista (Fig. IV.16).

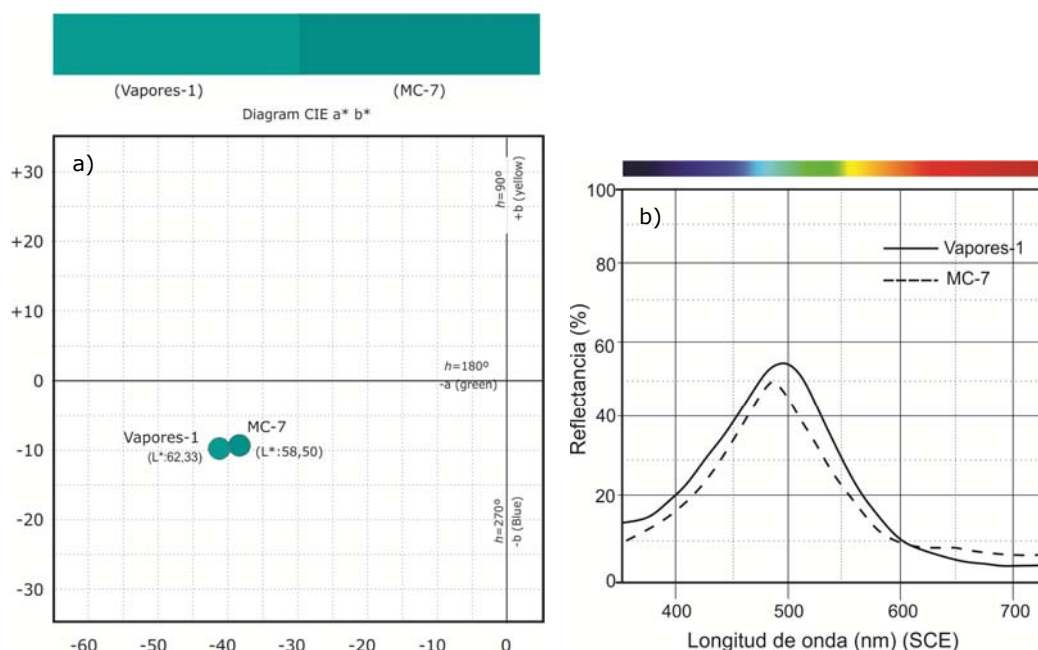
**Tabla IV. 2.** Resultados de las medidas colorimétricas efectuadas sobre las variedades de verdigrís neutro obtenido según diferentes recetas.

Ref.	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C_{ab}^*$	$h_{ab}$
<b>Vapores-1</b>	62,33±0,48	-41,70±0,04	-10,36±0,09	42,96±0,37	193,95±0,09
<b>MC-7</b>	58,50±0,01	-38,83±0,01	-9,66±0,01	40,01±0,01	193,97±0,02

Composición química:  
 Vapores-1: Verdigrís neutro  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$   
 MC-7: Verdigrís neutro  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3$

Ambos pigmentos presentan el mismo valor de ángulo de tono ( $h_{ab} \approx 194^\circ$ ) que corresponde a un tono verde azulado. El pigmento referenciado como *Vapores-1* tiene un croma ( $C_{ab}^* \approx 43$ ) algo superior al del pigmento *MC-7* ( $C_{ab}^* \approx 40$ ). Igualmente hay leves diferencias en sus respectivos valores de claridad, siendo ésta ligeramente mayor en el caso del pigmento *Vapores-1* ( $L^* \approx 62$ ) que en el pigmento *MC-7* ( $L^* \approx 58$ ). Asimismo, sus espectros de reflectancia son muy parecidos. Para la muestra *Vapores-1* la máxima emisión de radiación se produce en torno a 492nm, y en el caso de la muestra *MC-7* tiene lugar a aproximadamente 488nm. El conjunto de estos datos experimentales y su interpretación confirma que se trata de pigmentos que tienen unas características colorimétricas similares.

IV. Propiedades colorimétricas de las distintas variedades de Verdigrís.



**Fig. IV.16.** Medidas colorimétricas de variedades de verdigrís obtenidas al someter una plancha de cobre a la acción de los vapores de vinagre durante quince días [ref. *vapores-1*], y una plancha de cobre impregnada previamente con jabón y sometida a la acción de los vapores de vinagre durante un mes [ref. *MC-7*]: a) representación de las medidas colorimétricas en el diagrama CIE- $a^*b^*$ ; b) espectros de reflectancia

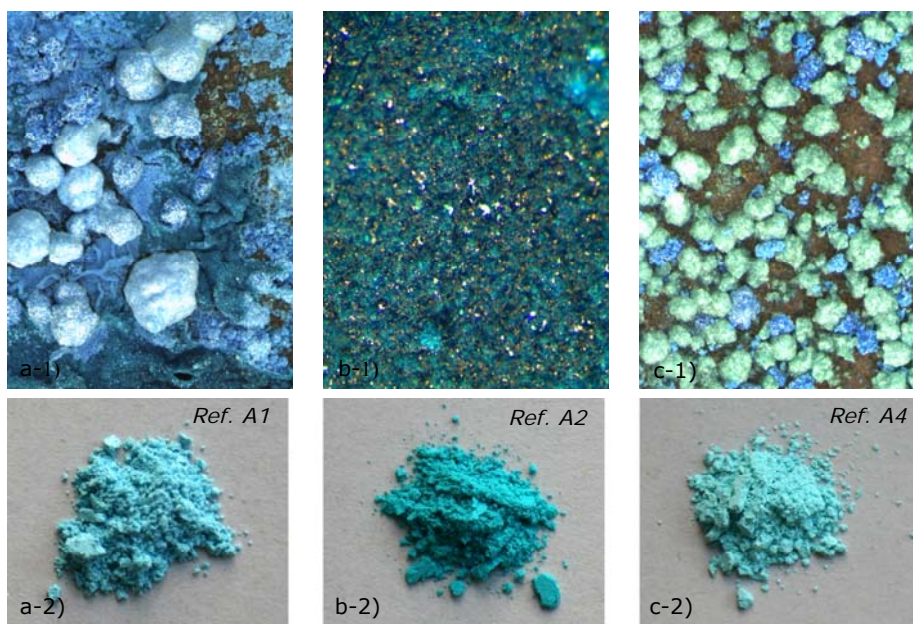
La imagen de la figura IV.17 corresponde al anverso y reverso de una plancha de cobre que ha sido sometida a la acción de los vapores de vinagre durante seis meses. En la figura IV. 18 se especifican las zonas de las que se han extraído las muestras para su análisis y estudio colorimétrico. En esta misma imagen se muestra el pigmento en polvo extraído de cada una de estas zonas de la plancha.

Son varias las recetas en las que se recomienda este tiempo de permanencia en un sitio cálido. Este es el caso del Manuscrito anónimo *Liber de coloribus illuminatorum sive pictorum* (finales del s. XIV) de la British Library de Londres (*Ms. Sloane 1754*), que en el párrafo VI, referido a la preparación del *viride greco faciendo* ("verde griego") [THOMPSON, 1926], especifica este tiempo; igualmente, la receta v del *Mappae Clavicula* referida al "verde bizantino", recomienda seis meses [SMITH, HOWTHORNE, 1974]. Esto mismo sucede en la receta 155 descrita por Pietro Di Saint Audemaro y referida a la preparación del *viride eris grecum* ("verde griego") o *viride común* ("verde común") [MERRIFIELD, 1999: 124-125].

IV. Propiedades colorimétricas de las distintas variedades de Verdigrís.



**Fig. IV. 17.** Anverso y reverso de una plancha de cobre sometida a la acción de los vapores de vinagre durante seis meses.



**Fig. IV.18.** Diferentes detalles de la plancha de cobre sometida a la acción de los vapores de vinagre durante seis meses. Pigmento en polvo extraído de cada una de estas zonas. El pigmento A-4 ha sido extraído de las zonas globulares de color verde que se observan en la imagen c-1.

Como se puede apreciar en la figura IV.20 el color de las muestras referenciadas<sup>2</sup> como A1, A2 y A4 se encuentran dentro del rango de los tonos verdes, pero resulta evidente que presentan ciertas diferencias colorimétricas. Con el fin de determinar de forma objetiva estas variaciones se han realizado las correspondientes medidas colorimétricas. Los valores de las coordenadas cromáticas  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ , junto con los valores del ángulo de tono ( $h_{ab}$ ) y de croma ( $C_{ab}^*$ ) de cada pigmento se recogen en la Tabla IV.3. Estos resultados, junto con su correspondiente representación en el diagrama CIEa\*b\* y los espectros de reflectancia de las muestras confirman las diferencias observadas a simple vista [SAN ANDRÉS *et al.*, 2010c] (Fig. IV.19).

**Tabla IV. 3.** Variedades de verdigrís obtenida al someter la plancha de cobre a la acción de los vapores de vinagre durante seis meses. Composición química y medidas colorimétricas.

Ref.	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C_{ab}^*$	$h_{ab}$
A1	68,56±0,01	-23,59±0,01	-22,74±0,01	32,77±0,01	223,95±0,01
A2	62,05±0,03	-40,96±0,09	-13,47±0,02	43,12±0,09	198,20±0,02
A4	77,05±0,00	-22,40±0,01	-0,84±0,01	22,42±0,01	182,14±0,01

Composición química:

A-1: Verdigrís básico [ $x\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot y\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ]

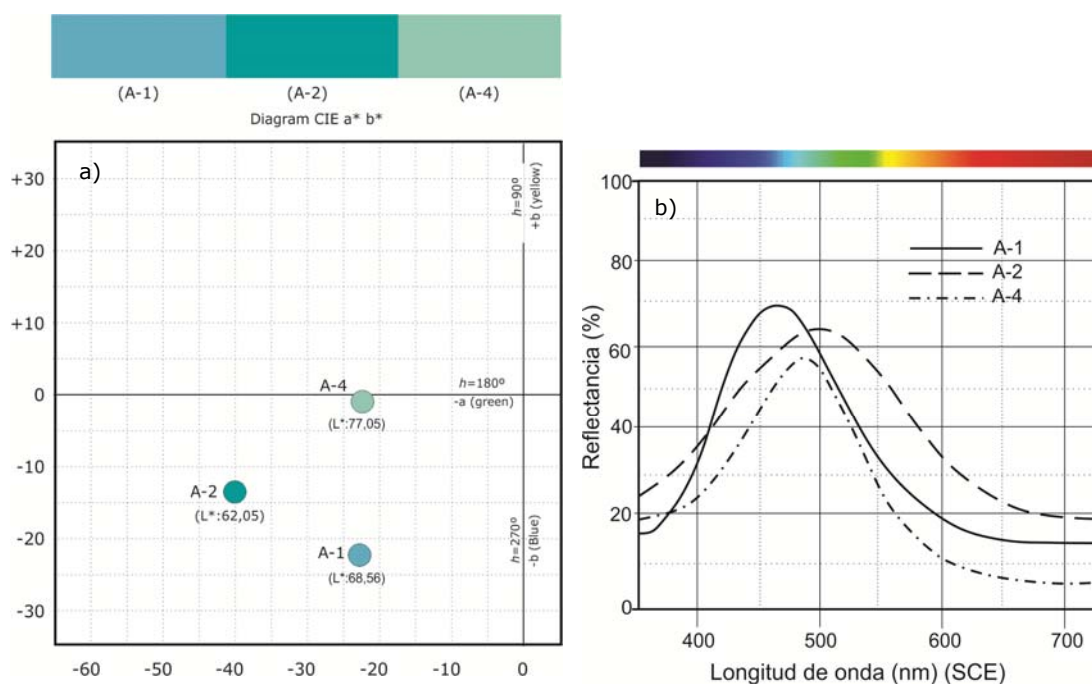
A-2: Verdigrís neutro [ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ]

A-4: Verdigrís básico [ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ]

Los valores de ángulo de tono ( $h_{ab}$ ) de todas las muestras se encuentran dentro de los tonos verde y verde-azulado pero presentan diferencias significativas (Fig. IV.19a). Teniendo en cuenta que un valor de  $h_{ab}=180^\circ$  define un tono verde y de  $h_{ab}=270^\circ$  un tono azul, se puede deducir que la muestra referenciada como A4, que responde a la composición de un acetato básico de cobre (II) hidratado [ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] tiene un tono verde ( $h_{ab} \approx 182^\circ$ ), mientras que la muestra A1, la otra variedad básica [ $x\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ] tiene un tono marcadamente azulado ( $h_{ab} \approx 224^\circ$ ) y, asimismo, la muestra A2 que responde a la composición del verdigrís neutro [ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ] tiene un valor de ángulo de tono ( $h_{ab} \approx 198^\circ$ ), que corresponde a un verde azulado. Estas características se confirman en sus correspondientes espectros de reflectancia en los que se observa que, para la

<sup>2</sup> Las muestras referenciadas como A1 y A4 se corresponden con la referenciadas como Mapp-4a y Mapp-4b en el Capítulo III (apartado III.3.1).

muestra A1 la máxima emisión de radiación se produce a un valor de longitud de onda aproximada de 465nm, para A2 está menos definida (475-525nm) y para A4 es en torno a 500nm (Fig. IV.19b).



**Fig. IV.19.** Medidas colorimétricas de variedades de verdigrís obtenidas al someter una plancha de cobre a la acción de los vapores de vinagre durante seis meses: a) Representación de las medidas colorimétricas en el diagrama CIE- $a^*b^*$ ; b) Espectros de reflectancia.

También existen diferencias significativas en lo que respecta al croma que se ponen de manifiesto en los datos recogidos en la Tabla IV.3 y en su representación en el diagrama CIE $ab^*$  (Fig. IV.19a). Resulta evidente que el pigmento A2 presenta un valor de croma ( $C_{ab}^* \approx 43$ ) mucho más elevado que el de A1 ( $C_{ab}^* \approx 33$ ) y A4 ( $C_{ab}^* \approx 22$ ), siendo este último el menos saturado. Estos valores de croma tienen relación con las características de los espectros de reflectancia discutidas en el párrafo anterior. Por último, en lo que respecta a la claridad ( $L^*$ ) esta propiedad es más elevada en el pigmento A4 ( $L^* \approx 77$ ) que en A1 ( $L^* \approx 68$ ) y A2 ( $L^* \approx 62$ ). No obstante en los tres casos se puede considerar que se trata de pigmentos de claridad importante.

**IV.3.2. VERDES DE SAL . PIGMENTOS EN POLVO. MEDIDAS COLORIMÉTRICAS**

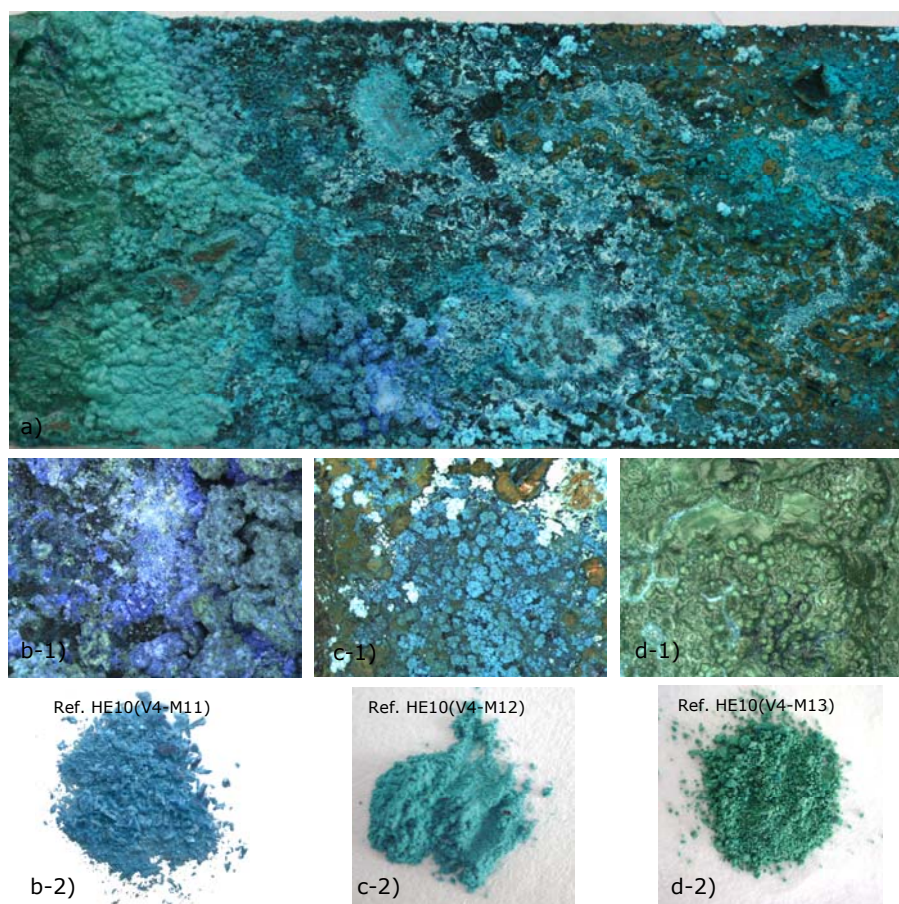
Han sido varias las recetas reproducidas en el laboratorio que tienen por finalidad la obtención de la variedad de verdigrís conocida genéricamente como "verde de sal". En algunas se parte de sal común (NaCl) y en otras de sal amónica (NH<sub>4</sub>Cl). Todas ellas dan lugar a una mezcla compleja de sustancias. Los procesos seguidos y la composición de los pigmentos obtenidos cuando se parte de sal común se resumen en la Tabla IV.4.

**Tabla IV.4.** Resultados de la aplicación de recetas para la obtención de Verdes de sal. Método de obtención y composición de las muestras referenciadas como: *HE-10 (V4-M11)*, *HE-10 (V4-M12)*, *HE-10 (V4-M13)*, *PSA2 (V3-M6)* y *PSA2 (V3-M7)*.

Referencia	Componentes	Procedimiento	Composición
<i>HE-10 (V4-M11)</i>	Cobre, vinagre, miel y sal	Acción de vapores de vinagre sobre cobre impregnado de miel y sal (40°C y 25 días)	Verdigrís básico [hidroxi acetato de cobre (II) hidratado] $[x\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot y\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ y acetato de cobre(II) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$
<i>HE-10 (V4-M12)</i>			Verdigrís neutro [acetato de cobre(II) hidratado] $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$
<i>HE-10 (V4-M13)</i>			Verde de sal. [trihidroxicloruros de cobre(II)] $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$ : atacamita y clinoatacamita
<i>PSA2 (V3-M7)</i>	Cobre, vinagre y sal	Acción de vapores de vinagre sobre cobre impregnado de vinagre y sal (40°C y 25 días)	Verde de sal (atacamita sintética) $[\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ y eriocalcita $[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ , mezclado con acetato de cobre(I) $[\text{CuCH}_3\text{COO}]$ y cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )
<i>PSA2 (V3-M6)</i>			Verdigrís básico [trihidroxiacetato de bis cobre(II)] $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ y acetato de cobre(II) anhidro $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$

La aplicación de la receta de preparación del "verde de sal" siguiendo las instrucciones recogidas en la receta XXXVIII del Ms de Eraclio (*viridis color cum sale*) y en el capítulo 35 del Ms del Monje Teófilo (Véase apartado II.2), da lugar a una mezcla de sustancias que muestran diferencias significativas en cuanto a su composición y morfología (Véase apartado III.3.3), así como en lo que respecta a su color. En la figura IV.20 se aprecian estas diferencias.

IV. Propiedades colorimétricas de las distintas variedades de Verdigrís.



**Fig. IV.20.** Aplicación de la rec. XXXVIII del Ms de Eraclio (*viridis color cum sale*) y del Cap. 35 del Ms del Monje Teófilo. Plancha de cobre impregnada con miel y sal común (NaCl) y sometida a la acción de los vapores de vinagre: a) Resultado después de 25 días; b-1), c-1) y d-1): detalles de zonas de extracción de las muestras referenciadas como HE-10 (V4-M11) (b-2); HE-10 (V4-M12) (c-2) y HE-10 (V4-M13) (d-2)

Los resultados de las medidas colorimétricas realizadas sobre las muestras extraídas de distintas zonas de la plancha, confirman estas diferencias de color. Tal y como se aprecia en el diagrama CIEa\*b\* (Fig. IV.21a) en el que se representan los valores recogidos en la Tabla IV.5, la muestra HE-10 (V4-M11), cuya composición química corresponde a un hidroxiacetato básico de cobre(II) hidratado  $[x\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot y\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ,<sup>3</sup> tiene un tono azul ( $h_{ab} \approx 235^0$ ), mientras que la

<sup>3</sup> La interpretación de los resultados de los análisis realizados apuntan la posibilidad de que la muestra referenciada como HE10-V4M11, también pueda contener acetato de cobre(II) (Véase apartado III.3.3)

muestra HE-10 (V4-M12), que ha sido identificada como un verdigrís neutro, es decir un acetato de cobre(II) hidratado  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ , tiene un tono verde azulado ( $h_{ab} \approx 198^\circ$ ). Sin embargo, la muestra HE-10 (V4-M13), que es una mezcla de atacamita y clinoatacamita, idiomorfos de trihidroxi cloruros de cobre(II)  $[\text{Cu}_2 \text{Cl}(\text{OH})_3]$ , tiene un tono verde ( $h_{ab} \approx 174^\circ$ ).

También se observan diferencias importantes en los valores de croma o saturación. El pigmento HE10 (V4-M12) es el que presenta mayor valor de este atributo ( $C_{ab}^* \approx 45$ ), siendo el de las muestras HE10 (V4-M11) y HE10 (V4-M13) significativamente más bajo, con unos valores de ( $C_{ab}^* \approx 20$ ) y ( $C_{ab}^* \approx 26$ ), respectivamente. A su vez, estas características, tiene relación con sus curvas de reflectancia (Fig. IV.21b). Así, la máxima emisión de radiación de la muestra HE-10 (V4-M11) se produce dentro de un intervalo aproximado de valores de 440 a 490nm, y para la muestra HE-10 (V4-M13) en el intervalo 490-525nm; sin embargo, en el caso de la muestra HE-10 (V4-M12), la longitud de onda de máxima reflectancia tiene un valor mucho más definido (483nm).

**Tabla IV. 5.** Variedades de verdigrís (verde de sal) obtenida al someter la plancha de cobre impregnada con miel y sal común (NaCl) a la acción de los vapores de vinagre durante 25 días. [Rec. XXXVIII del Ms de Eraclio (*Viridis color cum sale*) y en el Cap. 35 del Ms del Monje Teófilo]. Composición química y valores colorimétricos.

Ref.	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C_{ab}^*$	$h_{ab}$
HE10 (V4-M11)	63,93±0,69	-11,66±0,34	-16,65±0,67	20,32±0,75	234,98±0,32
HE10 (V4-M12)	58,61±0,41	-42,46±0,09	-13,75±0,99	44,64±0,51	197,94±1,16
HE10 (V4-M13)	65,46±0,53	-25,89±0,84	2,60±0,13	26,02±0,82	174,25±0,47

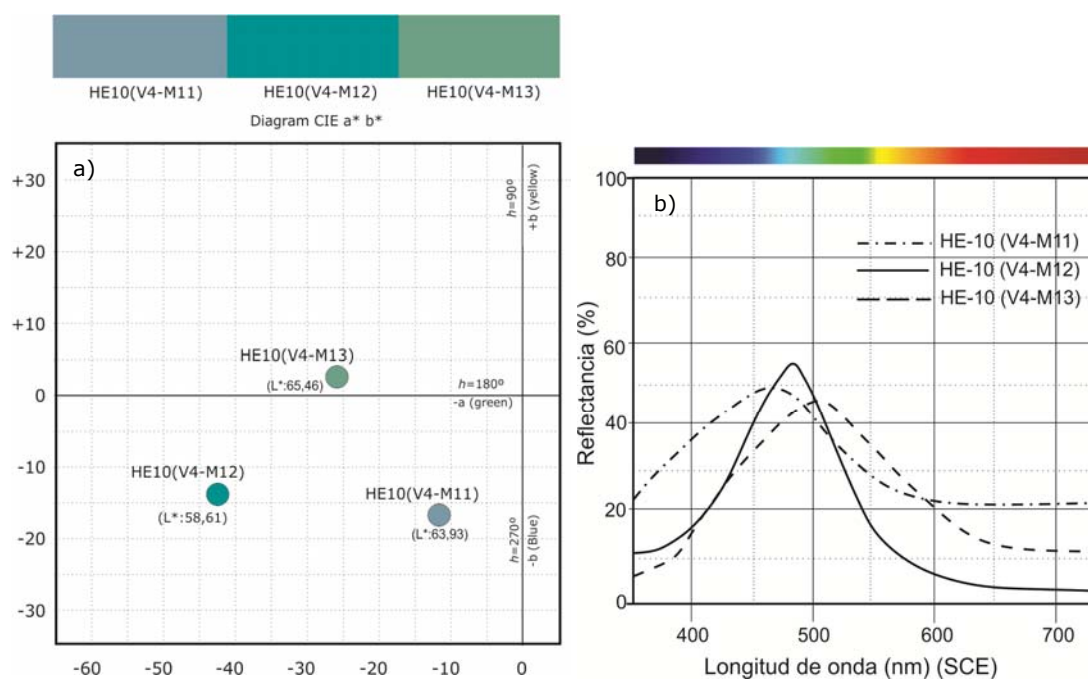
Composición química:

HE10(V4-M11): Verdigrís básico  $[\text{xCu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{yCu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  y acetato de cobre(II)  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$

HE10(V4-M12): Verdigrís neutro  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$

HE10(V4-M13): Verde de sal. Trihidroxicloruros de cobre(II)  $[\text{Cu}_2 \text{Cl}(\text{OH})_3]$ : atacamita y clinoatacamita

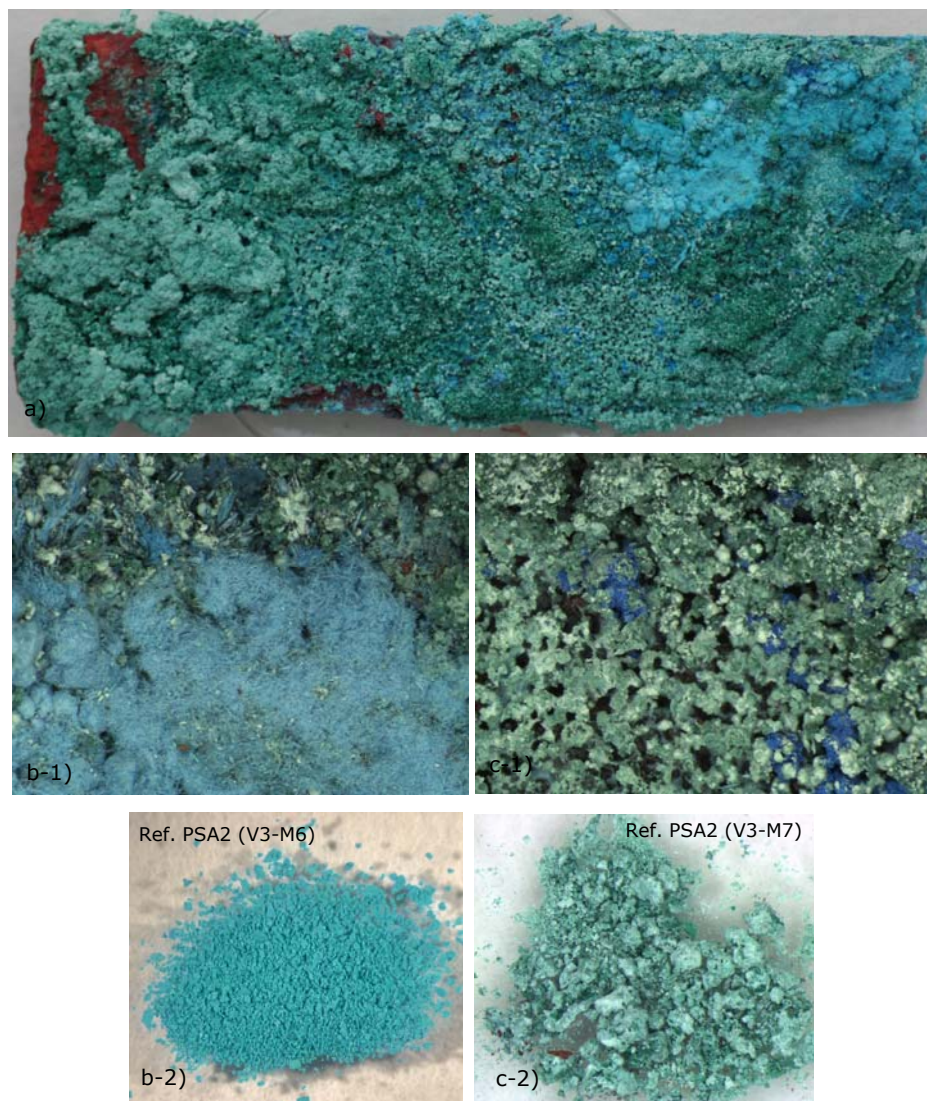
En cuanto a su claridad ( $L^*$ ), las medidas realizadas constatan que, en los tres casos, se trata de pigmentos de elevada claridad, siendo el pigmento HE10-V4M13 ( $L^* \approx 65$ ) de mayor claridad que el HE10-V4M11 ( $L^* \approx 64$ ) y el HE10-V4M12 ( $L^* \approx 59$ ).



**Fig. IV.21.** Resultado de la aplicación de Receta XXXVIII del Ms de Eraclio (*viridis color cum sale*) y en el capítulo 35 del Ms del Monje Teófilo. Plancha de cobre impregnada con miel y sal común (NaCl) y sometida a la acción de los vapores de vinagre durante 25 días: a) Representación de las medidas colorimétricas en el diagrama CIE-a\*b\*; b) Espectros de reflectancia

La aplicación de las recetas 150 y 151 de Pietro de Saint Audemar para la preparación del *viridem colorem de sale* (Véase apartado II.2.2) ha dado lugar a una mezcla de compuestos, referenciados como PSA2(V3-M6) y PSA2(V3-M7), que presentan composiciones químicas y propiedades colorimétricas diferentes. En la figura IV.22 se aprecian estas diferencias que se confirman con los valores recogidos en la Tabla IV.6 y las representaciones de sus correspondientes atributos cromáticos y curvas de reflectancia (Fig. IV.23).

IV. Propiedades colorimétricas de las distintas variedades de Verdigrís.



**Fig. IV.22.** Resultado de la aplicación de las recetas 150 y 151 de Pietro de Saint Audemar (*viridem colorem de sale*). Plancha de cobre con vinagre y sal común (NaCl) y sometida a la acción de los vapores de vinagre: a) Resultado después de 25 días; b-1), c-1): detalles de las zonas de las que se ha extraído las muestras referenciadas como PSA (V3-M6) (b-2); PSA (V3-M7) (c-2)

IV. Propiedades colorimétricas de las distintas variedades de Verdigrís.

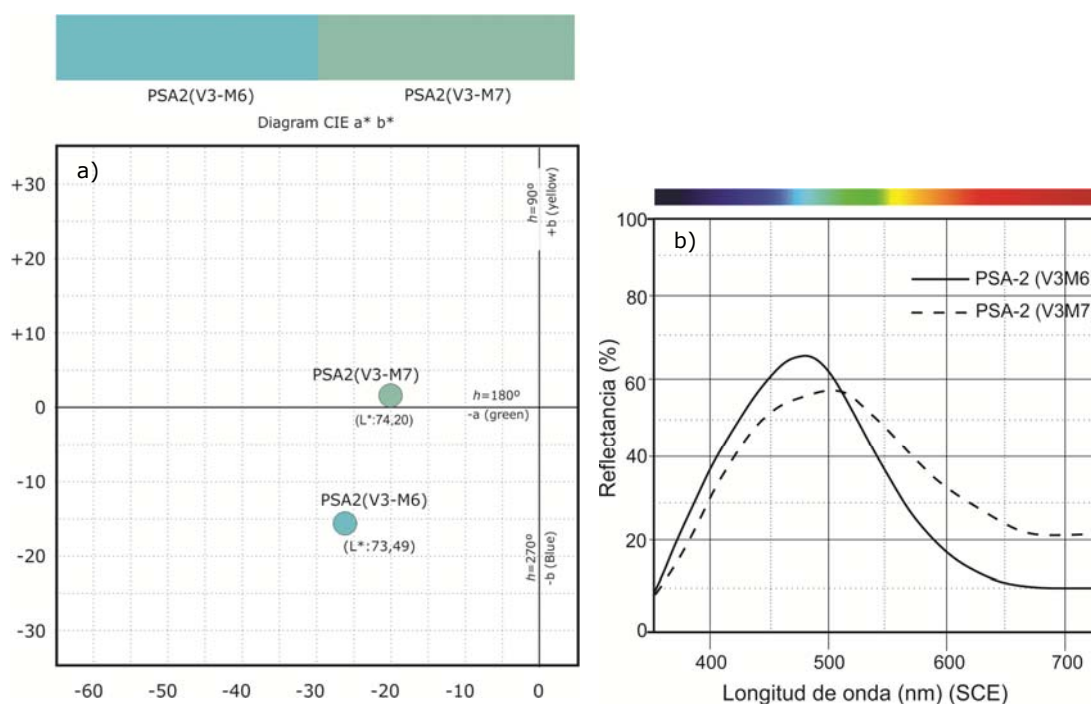
**Tabla IV.6.** Variedades de verdigrís obtenida aplicar las Rec. 150 y 151 de Pietro de Saint Audemar (*viridem colorem de sale*). Composición química y valores colorimétricos

Ref.	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C_{ab}^*$	$h_{ab}$
PSA2(V3-M6)	73,49±0,10	-26,39±0,28	-15,63±0,13	30,67±0,30	210,65±0,10
PSA2(V3-M7)	74,20±0,01	-20,77±0,05	1,06±0,04	20,80±0,05	177,08±0,11

Composición química:

PSA2 (V3-M6): trihidroxiacetato de bis cobre(II)  $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ , acetato de cobre(II) anhidro  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$

PSA2 (V3-M7): atacamita sintética  $[\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ , acetato de cobre(I)  $[\text{CuCH}_3\text{COO}]$ , cuprita  $(\text{Cu}_2\text{O})$  y erioalcita  $[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$



**Fig. IV.23.** Resultado de la aplicación de las Rec. 150 y 151 de Pietro de Saint Audemar (*viridem colorem de sale*). Plancha de cobre impregnada en vinagre y sal común, a la acción de los vapores de vinagre (25 días): a) Representación de las medidas colorimétricas en el diagrama CIE- $a^*b^*$ ; b) Espectros de reflectancia

La muestra *PSA2(V3-M6)*, que responde a la composición de un hidroxido acetato de cobre(II) hidratado  $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  mezclado con acetato de cobre(II) anhidro  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  tiene un tono azulado que se confirma con su valor de ángulo de tono ( $h_{ab} \approx 211$ ), mientras que la muestra *PSA2-V3M7*, que ha sido identificada como una mezcla de diferentes cloruros de cobre (II), atacamita sintética  $[\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}]$  y erioalcita  $[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ , junto con acetato de cobre(I)  $[\text{CuCH}_3\text{COO}]$  y cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), presenta un tono verde, con un valor de ángulo de tono  $h_{ab} \approx 177$ . Respecto a la saturación del color, se aprecia que el primero (*PSA2-V3M6*) es más saturado ( $C_{ab}^* \approx 32$ ) y su máximo porcentaje de emisión de radiación se produce dentro del rango de 460-495nm de longitud de onda, mientras que para el pigmento *PSA2 (V3-M7)*, el croma es mucho más bajo ( $C_{ab}^* \approx 21$ ) y el intervalo de longitudes de onda que corresponde a los valores máximos de reflectancia es más amplio (450-525nm). Sin embargo, en ambos casos, su claridad es elevada y del mismo orden, con unos valores de  $L^* \approx 73$  y  $L^* \approx 74$ , respectivamente.

#### IV.3.2.1. VERDIGRÍS VERMICULAR Y VERDET

Como ya se ha indicado, existen recetas en las que los cloruros de cobre se forman como consecuencia de la corrosión del cobre o sus aleaciones provocada por la acción combinada de la sal común y el alumbre, o por la acción de la sal amónica; en ambos casos estas sales se mezclan con otras sustancias. Así ocurre en las variedades de verdigrís conocidas como Vermicular y Verdet. En la Tabla IV. 7 se recoge el proceso aplicado en esta investigación para su obtención y la composición química de los pigmentos sobre los que se han efectuado las medidas colorimétricas.

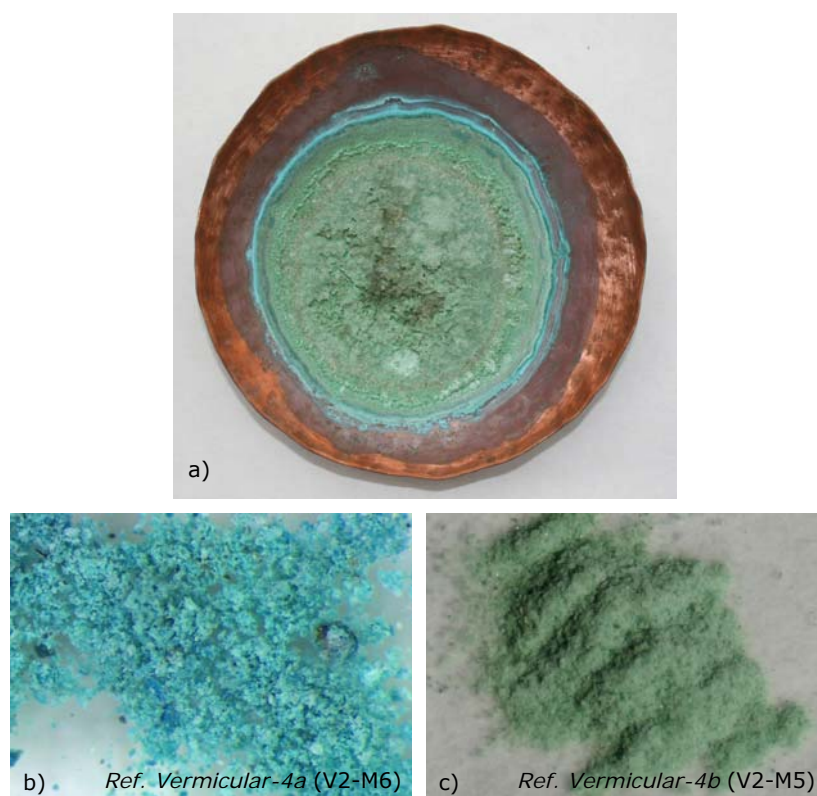
**Tabla IV.7.** Resultados de la aplicación de recetas para la obtención de Verdigrís vermicular y Verdet. Método de obtención y composición de las muestras referenciadas como: Vermicular 4a (V2-M5), Vermicular 4b (V2-M6) y Verdet [PL-1, PL-2 y PL22(V1)].

Referencia	Componentes	Procedimiento	Composición
<b>Vermicular 4a (V2-M5)</b>	Cobre y mezcla de vinagre, sal común y alumbre	Acción de mezcla sobre cobre (T ambiente hasta evaporación)	Atacamita sintética $[Cu_7Cl_4(OH)_{10} \cdot H_2O]$ , sulfuro de cobre(I) ( $Cu_2S$ ), cloruro de cobre(I) ( $Cu_2Cl$ ), hidroxiacetato de cobre (II) $[xCu(CH_3COO)_2 \cdot yCu(OH)_2]$
<b>Vermicular 4b (V2-M6)</b>			Trihidroxicloruros de cobre(II) $[Cu_2Cl(OH)_3]$ : atacamita y clinoatacamita, erioalcita $[CuCl_2 \cdot 2H_2O]$ , sulfuro de cobre(I) ( $Cu_2S$ ), posibles acetato de cobre y sulfatos
<b>PL-1</b>	Cobre, vinagre, cloruro de amonio y orina (pH=6,4)	Solución de orina y cloruro de amonio aplicada sobre la plancha de cobre (aplicación durante 5 días)	Atacamita $[Cu_2Cl(OH)_3]$ , cloruro doble de amonio y cobre(II): $[NH_4Cu(NH_3)_2Cl_3]$ , compuesto amoniacal: $[CH_4N_2O \cdot NH_4Cl]$ , sulfuro óxido de fósforo(V) $[P_4O_6S_4]$
<b>PL-2</b>	Cobre, vinagre, cloruro de amonio y orina (pH=5,0)		Cloruros dobles de amonio y cobre(II): $[NH_4Cu(NH_3)_2Cl_3]$ y $[CuCl_2 \cdot NH_4Cl \cdot 2H_2O]$ ; compuesto amoniacal $[CH_4N_2O \cdot NH_4Cl]$ ; cloruro amónico ( $NH_4Cl$ ); cloruro sódico ( $NaCl$ )
<b>PL-22 (V1)</b>	Cobre y mezcla de vinagre, cloruro de amonio y orina (pH=5,1)	Acción de mezcla sobre cobre (aplicación durante 5 días a T ambiente)	Hidroxicloruro de cobre(II) hidratado $[Cu_7Cl_4(OH)_{10} \cdot H_2O]$ , nitrato de cobre(II) hidratado $[Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O]$ , cloruro doble de amonio y cobre(II) hidratado $[CuCl_2NH_4Cl \cdot 2H_2O]$ ; cloruro amónico hidroxil amina ( $NH_4ClNH_2OH$ ), cloruro amónico ( $NH_4Cl$ ) y melaconita ( $CuO$ )

La aplicación de la receta de Dioscórides, referida a la obtención del cardenillo vermicular<sup>4</sup> da lugar, mayoritariamente, a una sustancia de color verde, que ha sido referenciada como *Vermicular 4b* (V2-M5). Como ya se ha

<sup>4</sup> La denominación de vermicular es la utilizada por Laguna en su traducción del texto de Dioscórides [Laguna 1999: 530-531].

explicado en el Capítulo II (apartado II.2.1) esta variedad de verdigrís se obtiene dejando actuar una mezcla de sal común, alumbre y orina en un recipiente de cobre (apartado III.2.2).<sup>5</sup> Sin embargo, como se aprecia en la figura IV.24 en los bordes del producto formado se aprecia la existencia de una sustancia de color azul [referenciada como *Vermicular 4a* (V2-M6)].



**Fig. IV.24.** Resultado de la aplicación de la receta de Dioscórides para la obtención del cardenillo *vermicular*. La mezcla de sal común, alumbre y vinagre se dejan actuar sobre el cobre hasta la evaporación del líquido: a) resultado final; b) muestra tomada del borde y [ref. *Vermicular-4a* (V2-M6)]; b) muestra tomada de la zona de color verde [ref. *Vermicular-4b* (V2-M5)].

<sup>5</sup> Para la obtención del cardenillo vermicular se deja actuar una mezcla de sal común (1 dracma≈3,5g), alumbre (1 dracma) y vinagre (1/2 hermina≈140cc) en el interior de un recipiente de cobre

IV. Propiedades colorimétricas de las distintas variedades de Verdigrís.

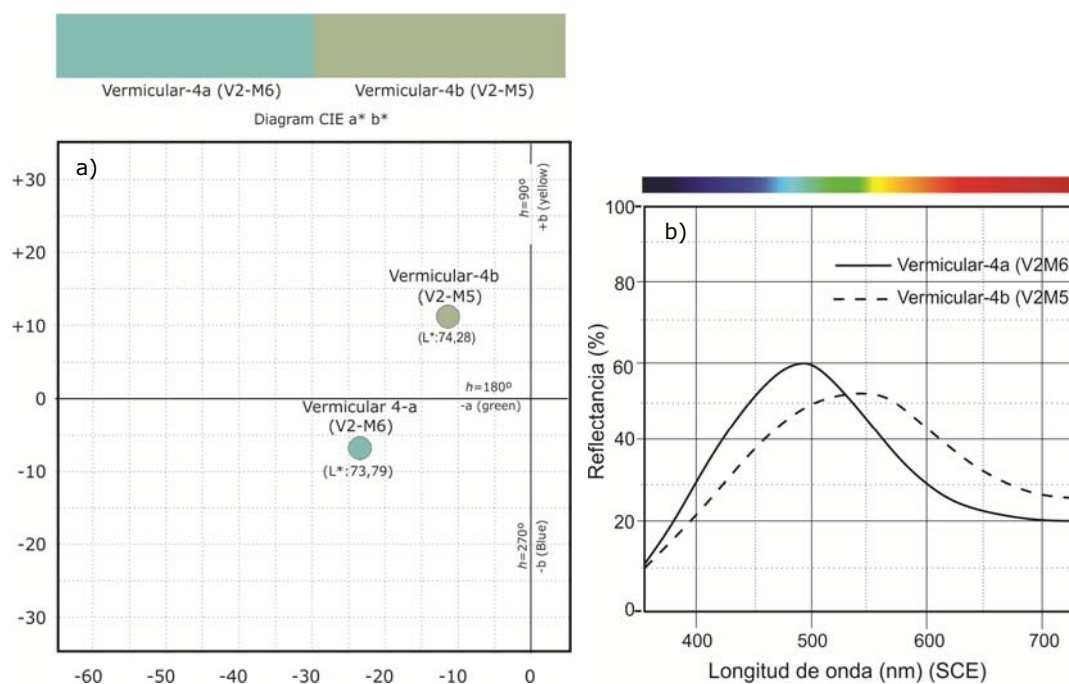
**Tabla IV.8.** Variedades de verdigrís obtenidas por aplicación de la receta de Dioscórides para la obtención de verdigrís vermicular. Composición química y valores colorimétricos.

Ref.	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C_{ab}^*$	$h_{ab}$
<b>Vermicular -4a (V2-M6)</b>	73,79±1,83	-23,46±1,37	-6,67±0,99	24,40±1,55	195,81±1,67
<b>Vermicular 4b (V2-M5)</b>	74,28±1,27	-11,41±0,10	12,37±0,44	16,83±0,32	132,71±1,09

Composición química:

Vermicular-4a (V2-M6): atacamita sintética  $[Cu_7Cl_4(OH)_{10} \cdot H_2O]$ , sulfuro de cobre(I) ( $Cu_2S$ ), cloruro de cobre(I) ( $Cu_2Cl$ ), hidroxiacetato de cobre  $[xCu(CH_3COO)_2 \cdot yCu(OH)_2]$

Vermicular-4b (V2-M5): trihidroxicloruros de cobre(II)  $[Cu_2Cl(OH)_3]$ : atacamita y clinoatacamita, erioalcita  $[CuCl_2 \cdot 2H_2O]$ , sulfuro de cobre(I) ( $Cu_2S$ ), posibles acetato de cobre y sulfatos



**Fig. IV.25.** Resultado de la aplicación de la receta de Dioscórides para la obtención de verdigrís vermicular: a) Representación de las medidas colorimétricas en el diagrama CIE- $a^*b^*$ ; b) Espectros de reflectancia

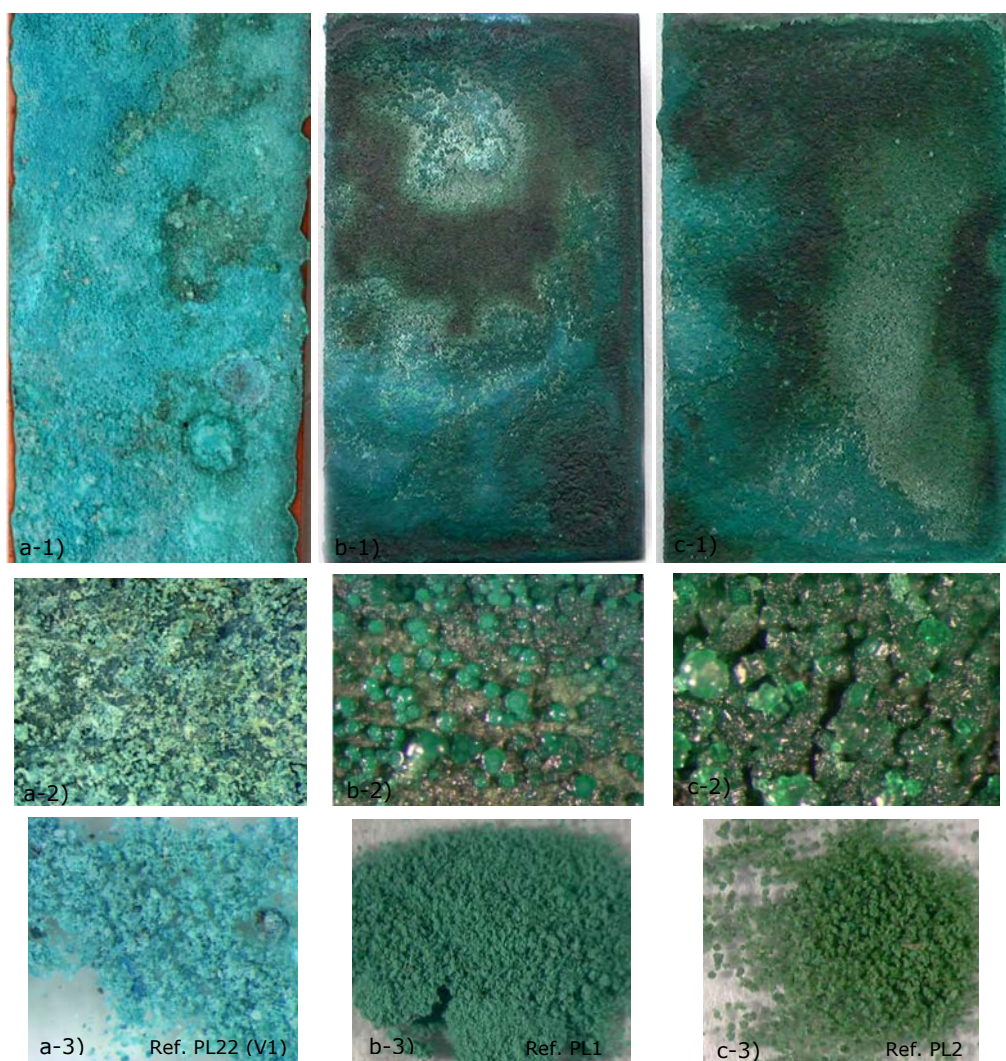
Los resultados de las medidas colorimétricas que se recogen en la Tabla IV.8, la representan de sus valores cromáticos en el diagrama CIE<sub>ab</sub>\* y la interpretación de las correspondientes curvas de reflectancia (Fig. IV.25) constatan que el producto referenciado como *Vermicular-4b* (V2-M6), mezcla de atacamita sintética [Cu<sub>7</sub>Cl<sub>4</sub>(OH)<sub>10</sub>·H<sub>2</sub>O], sulfuro de cobre(I) (Cu<sub>2</sub>S), cloruro de cobre(I) (Cu<sub>2</sub>Cl) e hidroxiacetato de cobre [xCu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·yCu(OH)<sub>2</sub>] tiene un color verde-azulado. Su ángulo de tono es de h<sub>ab</sub>\*≈196° y la máxima emisión de reflectancia se produce dentro del intervalo de 450-530nm de longitudes de onda, es decir, se trata de un pigmento poco saturado, lo que va acompañado de un bajo valor de croma (C<sub>ab</sub>\*≈24).

Asimismo, la muestra referenciada como *Vermicular-4a* (V2-M5), que ha sido identificada como una mezcla de trihidroxicloruros de cobre(II) [Cu<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub>] (atacamita y clinoatacamita), erioalcita [CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O] y sulfuro de cobre(I) (Cu<sub>2</sub>S), junto a posible acetato de cobre y algún sulfato, presenta un valores cromáticos muy diferentes. Su ángulo de tono h<sub>ab</sub>≈211° podría llevar a pensar que su color es verde-amarillento, sin embargo su bajo valor de croma (C<sub>ab</sub>\*≈19), acompañado de un amplio intervalo de valores de longitud de onda de máxima reflectancia (460-600nm) lleva a la conclusión de que se trata de un color verde-grisáceo.

Respecto a la claridad, en ambos es elevada y sus valores son prácticamente iguales, teniendo un valor aproximado de L\*≈74.

La última receta reproducida es la que aparece descrita en el apartado 10 (Cap. VII) del texto de Pierre Lebrun (*Ms de Bruselas*). En este caso, el pigmento verdigrís, designado como Verdet, se obtiene aplicando una mezcla de orina y sal amónica sobre una plancha de cobre. Este proceso se ha repetido varias veces utilizando diferentes orinas y los resultados obtenidos han sido distintos, tanto en cuanto a la composición de los productos obtenidos como en lo que respecta a sus características colorimétricas. En la figura IV.26, se muestran las planchas resultantes de la aplicación de la receta utilizando diferentes orinas y en las imágenes se aprecia que en cada caso se obtiene un producto con diferente color.

IV. Propiedades colorimétricas de las distintas variedades de Verdigrís.



**Fig. IV. 26.** Reproducción de la receta de obtención del *Verdet* (apartado 10, Capítulo VII del *Ms de Bruselas* de Pierre Lebrun. Planchas de cobre después de aplicar una mezcla de orina y sal amónica durante 5 días. Aspecto general de las planchas (a-1, a-2 y a-3), zona de toma de muestra (b-1, b-2 y b-3) y muestras (a-3, b-3 y c-3) referenciadas como: PL 22(V1), PL-1 y PL-2.

En la Tabla IV.9 se recogen los resultados correspondientes a las medidas colorimétricas y los valores de los atributos cromáticos de cada muestra, cuya representación en el diagrama CIEab\* se recoge en la figura IV.27a. Asimismo, la figura IV.27b corresponde a sus curvas de reflectancia.

**Tabla IV.9.** Variedades de verdigrís obtenidas por aplicación de la receta de Pierre Lebrun para la preparación del Verdet. Composición química y valores colorimétricos.

Ref.	L*	a*	b*	C <sub>ab</sub> *	h <sub>ab</sub> *
<b>PL22-V1</b>	69,89±0,14	-31,60±0,08	-6,55±0,02	32,28±0,08	191,72±0,07
<b>PL-1</b>	57,87±0,03	-28,57±0,03	1,84±0,02	28,63±0,03	176,31±0,04
<b>PL-2</b>	40,68±0,01	-17,43±0,01	13,53±0,02	22,07±0,02	142,17±0,05

Composición química:

PL22-V1: hidroxicloruro de cobre(II) hidratado [Cu<sub>7</sub>Cl<sub>4</sub>(OH)<sub>10</sub>·H<sub>2</sub>O], nitrato de cobre(II) hidratado [Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O], cloruro doble de amonio y cobre(II) hidratado [CuCl<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>Cl·2H<sub>2</sub>O]; cloruro amónico hidroxil amina (NH<sub>4</sub>CINH<sub>2</sub>OH), cloruro amónico (NH<sub>4</sub>Cl) y melaconita (CuO)

PL-1: atacamita [Cu<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub>], cloruro doble de de amonio y cobre(II): [NH<sub>4</sub>Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>], compuesto amoniacal: [CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O·NH<sub>4</sub>Cl], sulfuro óxido de fósforo(V) [P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>4</sub>]

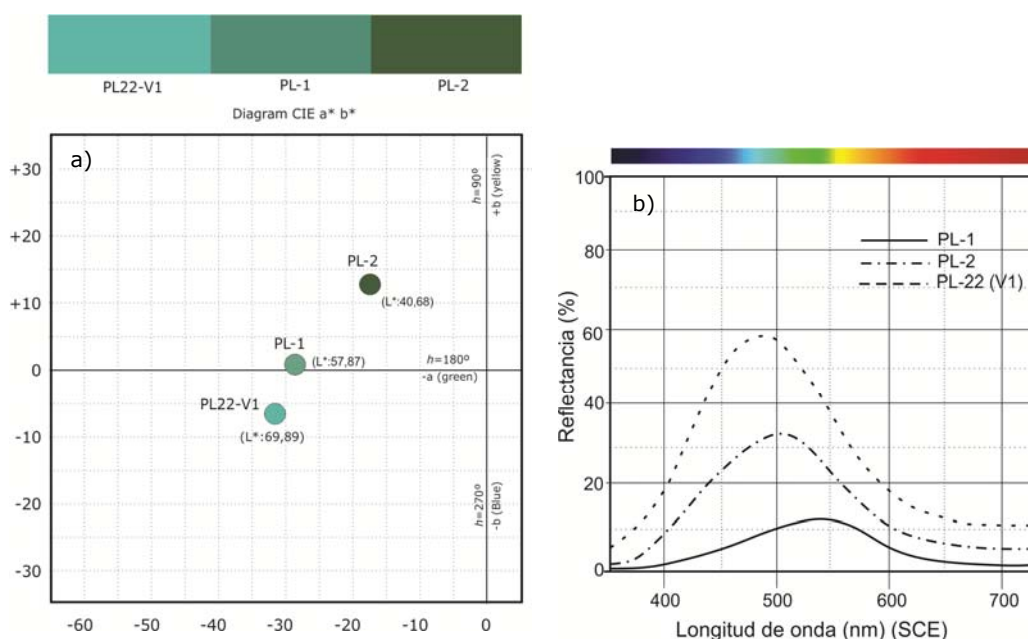
PL-2: cloruros dobles de amonio y cobre(II): [NH<sub>4</sub>Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>] y [CuCl<sub>2</sub> NH<sub>4</sub>Cl·2H<sub>2</sub>O]; compuesto amoniacal [CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O·NH<sub>4</sub>Cl]; cloruro amónico (NH<sub>4</sub>Cl); cloruro sódico (NaCl)

Lo primero que llama la atención es la importante diferencia de sus características colorimétricas. La muestra referenciada como PL22-V1, cuya composición responde a una mezcla compleja de derivados de cobre y compuestos amoniacales, tiene un valor de ángulo de tono de h<sub>ab</sub>≈192°, su saturación es relativamente elevada (C<sub>ab</sub>\*≈32) y el máximo de emisión de su curva de reflectancia se encuentra dentro del rango de longitudes de onda de 475-500nm. Estos valores corresponden a un tono verde azulado. Sin embargo las muestras referenciadas como PL-1 y PL-2 constituidos igualmente por una variada mezcla de compuestos de cobre y compuestos amoniacales, presentan unas tonalidades dentro del rango de los verdes, con unos valores de ángulo de tono de h<sub>ab</sub>≈176° y h<sub>ab</sub>≈142° y unos respectivos intervalos de máxima emisión de reflectancia de 475-535nm y 500-570nm de longitud de onda. Por tanto la muestra PL-1 es de un tono verde poco saturado, como confirma su valor de croma (C<sub>ab</sub>\*≈29) y la muestra PL-2 es de un tono verde-amarillento, siendo el menos saturado (C<sub>ab</sub>\*≈22).

Respecto a la claridad, también existen diferencias importantes, puesto

#### IV. Propiedades colorimétricas de las distintas variedades de Verdigrís.

que la muestra PL22-V1 presenta un valor muy elevado ( $L^* \approx 70$ ), mientras que PL-1 ( $L^* \approx 58$ ) y PL-2 ( $L^* \approx 41$ ) son pigmentos de menor claridad, especialmente el segundo.



**Fig. IV.27.** Medidas colorimétricas de diferentes muestras de verdigrís (Verdet) obtenidas aplicando la receta de Pierre Lebrun (mezcla de sal amónica y orina aplicada sobre cobre): a) Representación de las medidas colorimétricas en el diagrama CIE-a\*b\*; b) Espectros de reflectancia.

Las medidas colorimétricas realizadas sobre los pigmentos en polvo sintetizados en nuestro laboratorio y la interpretación de los resultados obtenidos, llevan a la conclusión de que bajo la denominación genérica de verdigrís, se incluyen pigmentos de diferentes colores, todos ellos dentro del intervalo de tonalidades que van desde el azul verdoso al verde amarillento. Obviamente, el color del pigmento tiene relación con su composición química.

#### IV. Propiedades colorimétricas de las distintas variedades de Verdigrís.

La variedad más frecuente, el verdigrís neutro, que responde a la composición de un acetato de cobre(II) hidratado, es de un tono verde azulado ( $h_{ab}=193-198^\circ$ ), de elevada saturación ( $Cab^*=40-45$ ) y claridad ( $L^*=58-62$ ).

A su vez, las variedades básicas pueden ser de color azul o verde, según el grado de basicidad, siendo más frecuentes los compuestos de color azul. Las variedades de este color presentan unos valores de ángulo de tono dentro del intervalo de  $h_{ab}=211-235^\circ$  y su claridad es muy elevada ( $L^*=73-68$ ), sin embargo, su saturación ( $Cab^*=33-20$ ) es mucho más baja que la alcanzada por el verdigrís neutro.

Las variedades de verdigrís que entran dentro de la categoría de los verdes de sal, tienen unos valores de ángulo de tono que se corresponden con una tonalidad verde ( $h_{ab}=177-133$ ). Sin embargo, se observan diferencias significativas dependiendo de su composición. Cuando es mayoritaria la presencia de un trihidroxidocloruro de cobre(II) [ $Cu_2Cl(OH)_2$ ], los atributos cromáticos corresponden a un pigmentos de color verde ( $h_{ab}=177-174^\circ$ ), poco saturado ( $Cab^*=26-21$ ) y de elevada claridad ( $L^*=74-65$ ). Sin embargo, cuando la composición es más compleja, siendo el resultado una mezcla de sustancias variadas junto a cloruro de cobre, la variedad de colores obtenidos es mucho mayor, con un valores de sus atributos cromáticos incluidos dentro de un amplio intervalo de valores ( $h_{ab}=191-133^\circ$ ), ( $Cab^*=33-17$ ) y ( $L^*=74-41$ ).

#### **IV. 4. CARACTERÍSTICAS COLORIMÉTRICAS DE CAPAS PICTÓRICAS DE VERDIGRÍS. EFECTO DEL AGLUTINANTE SOBRE EL COLOR OBTENIDO**

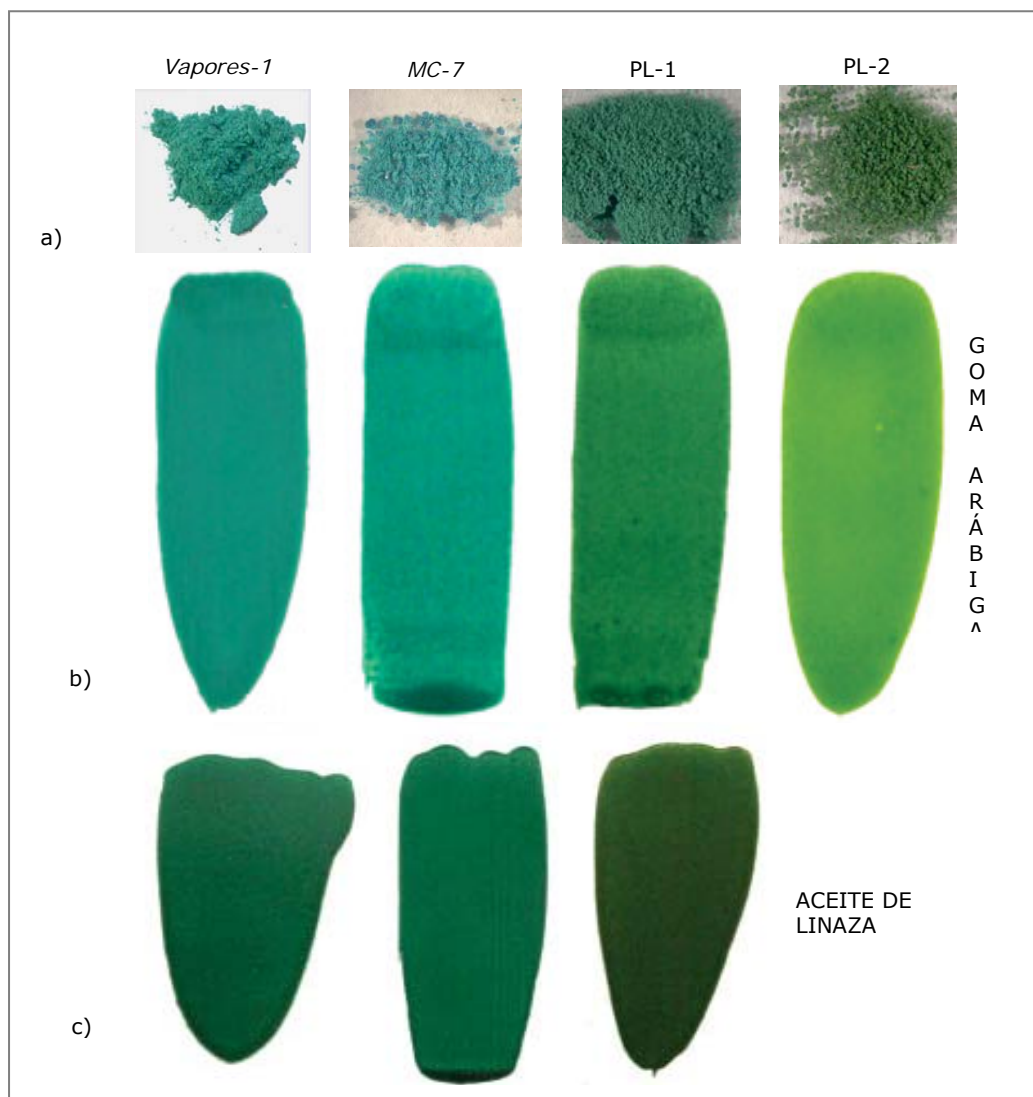
El uso práctico de un pigmento implica su mezcla con una sustancia que actúa como aglutinante y permite la obtención de una película pictórica. Por otra parte, es conocido que el color de cualquier pigmento en polvo o masa, es diferente al que corresponde al pigmento aglutinado y, además, este color variará en función del tipo de aglutinante.

Con el fin de determinar los efectos que el aglutinante ejerce sobre el color de las distintas variedades de verdigrís, se han preparado películas de pintura partiendo de los pigmentos sintetizados en el laboratorio y cuyas propiedades colorimétricas habían sido previamente determinadas. Para la preparación de las pinturas se han utilizado dos tipos de aglutinantes, goma arábiga, por ser un medio acuoso muy utilizado en técnicas pictóricas, y aceite de linaza, por ser el medio oleoso más habitual. El procedimiento seguido ha sido explicado en el apartado IV.2.1 y se muestra en la figura IV.14.

En una primera etapa de esta parte de la investigación, se prepararon películas pictóricas de las cuatro variedades de verdigrís referenciadas como *Vapores-1*, *MC-7*, *PL-1* y *PL-2*. Los dos primeros corresponden a la variedad conocida como verdigrís neutro (Véase Tabla IV.1) y los otros dos han sido obtenidos aplicando la receta explicada por Pierre Lebrun para preparar el Verdet (Véase Tabla IV.7). El espesor de las películas pictóricas fue de 120µm y las medidas colorimétricas se llevaron a cabo con un espectrocolorímetro *Dr. Lange spectro-color* con el iluminante D<sub>65</sub> y el observador estándar de 10°. La muestra es iluminada de manera difusa con luz policromática y la unidad óptica observa la luz reflejada desde un ángulo de 8° hacia la superficie de la muestra. Las mediciones se han realizado utilizando los sistemas CIELab; además se han obtenido los correspondientes espectros de reflectancia.

Respecto al proceso de molienda y mezcla de los pigmentos con el aglutinante, hay que señalar que en el caso de los pigmentos referenciados como *Vapores-1* y *MC-7*, ambos pertenecientes al grupo de verdigrís neutro, su molienda en mortero de ágata y su proceso de mezcla con los dos aglutinantes, goma arábiga y aceite de linaza se ha realizado fácilmente, al igual que su aplicación sobre el soporte. Sin embargo, en el caso de los pigmentos referenciados como *PL-1* y *PL-2*, ambos obtenidos mediante aplicación de una mezcla de orina y cloruro amónico (sal amónica) sobre una plancha de cobre, su molienda y mezcla con el aglutinante ha sido problemática. Hay que recordar que la composición de estos dos pigmentos es compleja, siendo una mezcla de diferentes cloruros y sustancias amoniacales; por otra parte, el uso de orina, tal vez sea responsable de la presencia de sustancias orgánicas que provocan una cierta retención de humedad en el pigmento, lo que ha dificultado su mezcla con el aceite de

linaza. Así, en el caso del pigmento PL-2, esta mezcla no llegó a conseguirse por lo que el pigmento no pudo aglutinarse con este medio oleoso. En la figura IV.28 se muestran las películas pictóricas obtenidas con cada pigmento en medio acuoso (goma arábica) y en medio oleoso (aceite de linaza).



**Fig. IV.28.** Pigmentos sintetizados en el laboratorio y sus correspondientes películas pictóricas (Vapores-1, MC-7, PL-1 y PL-2): a) pigmentos en polvo; b) películas pictóricas aglutinadas con goma arábica; c) películas pictóricas aglutinadas con aceite de linaza).

Transcurridos quince días, sobre su superficie se realizaron las correspondientes medidas colorimétricas. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla IV.10. A partir de estos datos, su representación en los diagramas CIE<sub>ab</sub>\* y la observación en detalle de sus correspondientes curvas de reflectancia (Figs. IV.29-IV.32), se interpreta que las películas pictóricas preparadas a partir de los cuatro pigmentos se encuentra dentro del rango de los tonos verdes, pero presentan diferencias significativas en los que respecta a su claridad ( $L^*$ ), croma ( $C_{ab}^*$ ) y ángulo de tono ( $h_{ab}$ ) [SANCHO *et al.*, 2004; DE LA ROJA *et al.*, 2007b]. Asimismo, también resulta evidente que existe una importante diferencia de color entre el pigmento en polvo y el pigmento aglutinado.

**Tabla IV.10.** Verdigrís neutro (vapores-1 y MC-7) y Verdet (PL-1 y PL-2). Valores cromáticos de los pigmentos en polvo y de sus películas pictóricas obtenidas con goma arábica y aceite de linaza

Referencia	Pigmento/película pictórica	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C_{ab}^*$	$h_{ab}$
<b>Vapores-1</b>	Pigmento en polvo	62,33	-41,70	-10,36	42,96	193,95
	Goma arábica	60.37	-47.45	-10.46	48.59	192.43
	Aceite de linaza	39.58	-37.06	6.82	37.68	160.57
<b>MC-7</b>	Pigmento en polvo	58,50	-38,83	-9,66	40,01	193,97
	Goma arábica	67.10	-44.93	-10.42	46.12	193.06
	Aceite de linaza	43.35	-44.96	7.14	45.52	170.98
<b>PL-1</b>	Pigmento en polvo	57,87	-28,57	1,84	28,63	176,31
	Goma arábica	62.76	-39.34	14.80	42.03	159.38
	Aceite de linaza	37.92	-12.54	12.54	17.67	135.21
<b>PL-2</b>	Pigmento en polvo	40,68	-17,43	13,53	22,07	142,17
	Goma arábica	63.60	-21.56	23.30	31.81	132.90
	Aceite de linaza	–	–	–	–	–

Si tomamos como referencia los valores cromáticos de los pigmentos en polvo, de manera general, se puede afirmar que el pigmento aglutinado con goma arábica

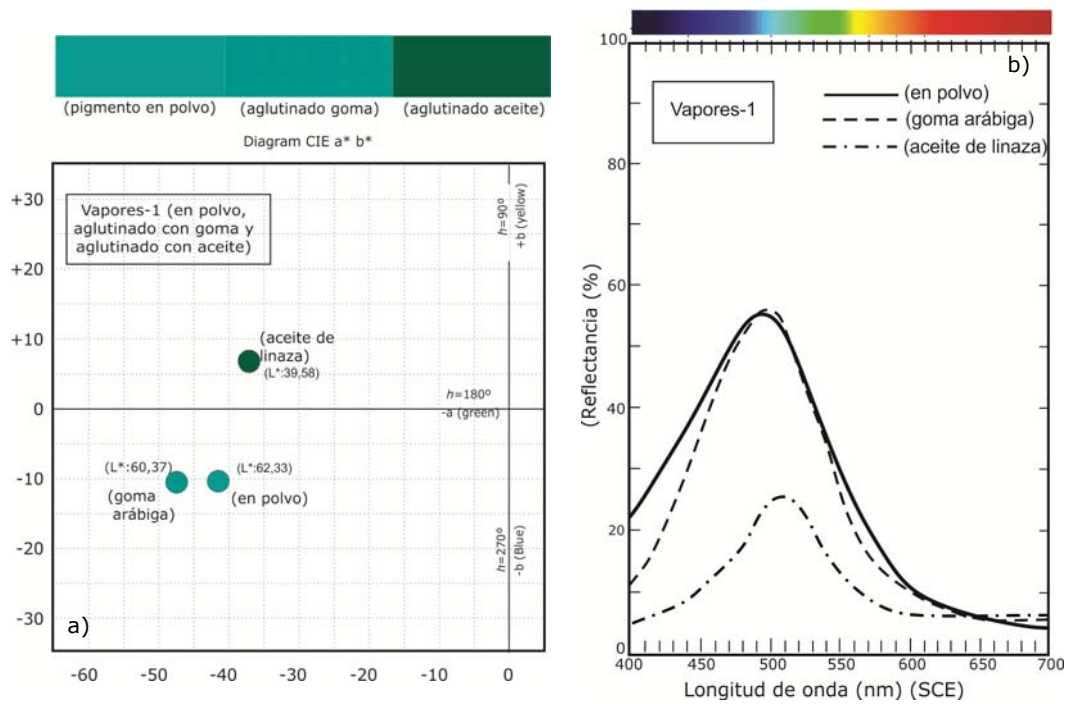
tiene mayor claridad que el pigmento en polvo<sup>6</sup>, mientras que cuando está aglutinado con aceite de linaza, la claridad es inferior. Igualmente se constata que los pigmentos referenciados como *Vapores-1* y *MC-7*, ambos pertenecientes a la variedad de verdigrís neutro, no experimentan variación en el valor de ángulo de tono cuando son aglutinado con goma arábica, pero lo hacen de una manera muy acusada cuando el aglutinante es aceite de linaza. Sin embargo, en los pigmentos *PL-1* y *PL-2*, ambos obtenidos a partir de orina y sal amónica, se observa una importante variación del ángulo de tono, independientemente del tipo de aglutinante. Respecto al croma, en todos los pigmentos se produce un aumento cuando son aglutinados con goma arábica, mientras que cuando el aglutinante es aceite de linaza no hay un comportamiento homogéneo; así en el caso de *Vapores-1* y *PL-1* el croma disminuye, mientras que en *MC-7* aumenta. Hecha esta interpretación general, en los siguientes párrafos se discuten en detalle las peculiaridades de los pigmentos aglutinados.

Tanto en *Vapores-1* como en *MC-7*, se constata que cuando son aglutinados con goma arábica, sus películas pictóricas presentan un tono verde-azulado, siendo sus respectivos valores de ángulo de tono,  $h_{ab} \approx 192^\circ$  y  $h_{ab} \approx 193$ , muy similares a los que corresponden a los pigmentos en polvo [ $h_{ab} \approx 194^\circ$ ] (Figs.IV.29a y IV.30a). Sin embargo, en ambos casos, el tono de las películas pictóricas obtenidas con aceite de linaza, muestran diferencias importantes, con unos valores de ángulo de tono que corresponden a un verde ( $h_{ab} \approx 161$  y  $h_{ab} \approx 171$ ). Estas características se confirman con los correspondientes espectros de reflectancia (Figs. IV.29b y IV.30b). En el caso de *Vapores-1* aglutinado con goma arábica, el porcentaje máximo de reflectancia tiene lugar a un valor de longitud de onda de 495nm, mientras que cuando está aglutinado con aceite de linaza, este valor es de 509nm. Asimismo, el máximo porcentaje de reflectancia de las películas pictóricas del pigmento *MC-7* se alcanza a 499nm, cuando está aglutinado con goma arábica, y a 504nm cuando está aglutinado con aceite de linaza.

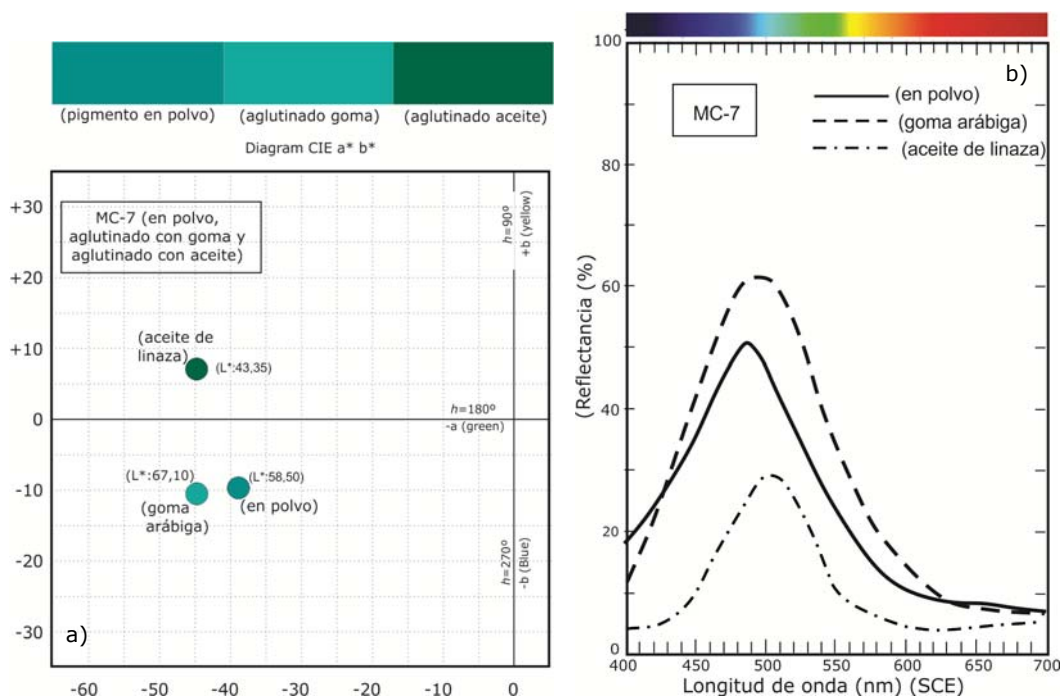
---

<sup>6</sup> En el caso del pigmento *Vapores-1*, la claridad del pigmento en polvo ( $L^* \approx 62$ ) es ligeramente superior al del aglutinado con goma arábica ( $L^* \approx 60$ ), aunque ambos valores son del mismo orden.

IV. Propiedades colorimétricas de las distintas variedades de Verdigrís.



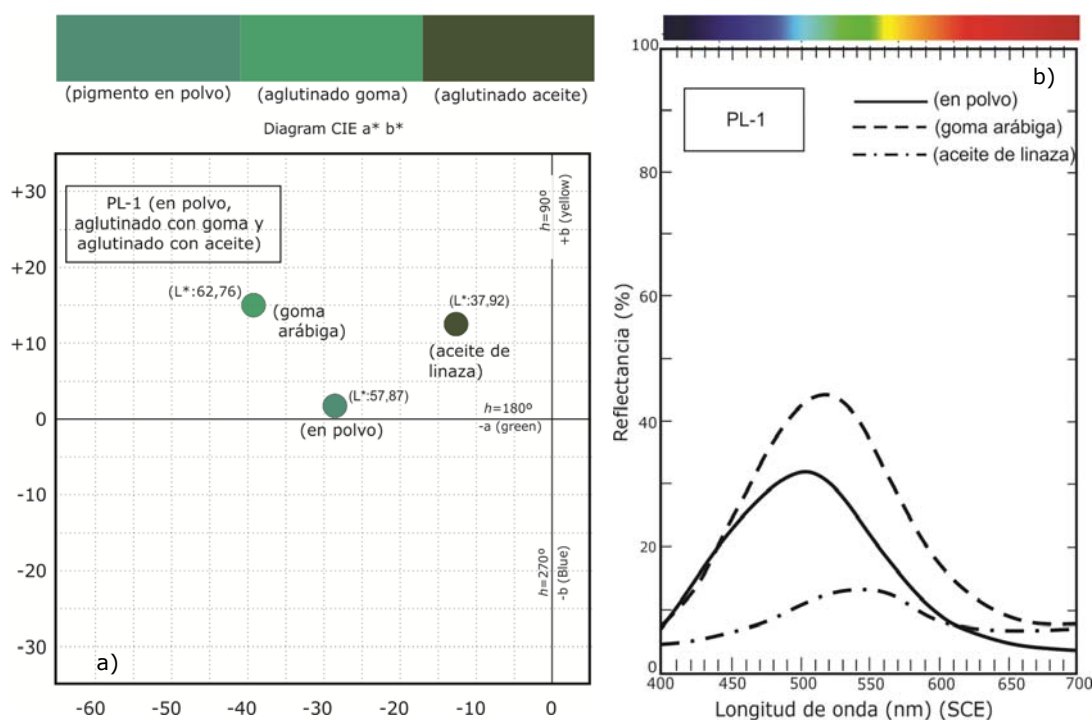
**Fig. IV.29.** Medidas colorimétricas de la muestra *Vapores-1* (Verdigrís neutro). Pigmento en polvo y aglutinado con goma arábiga y aceite de linaza: a) Representación de las medidas colorimétricas en el diagrama  $CIE_{ab^*}$ ; b) Espectros de reflectancia



**Fig. IV.30.** Medidas colorimétricas de la muestra *MC-7* (Verdigrís neutro). Pigmento en polvo y aglutinado con goma arábiga y aceite de linaza: a) Representación de las medidas colorimétricas en el diagrama  $CIE_{ab^*}$ ; b) Espectros de reflectancia

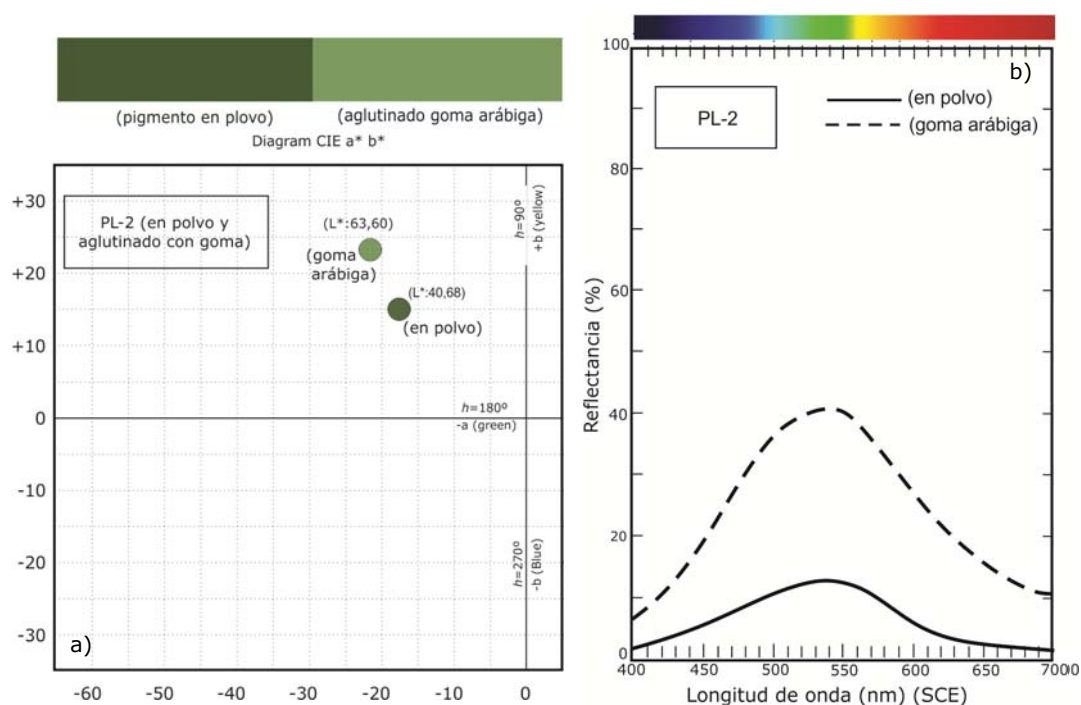
En cuanto a los restantes atributos cromáticos, hay que indicar que el croma de *Vapores-1* aglutinado con goma arábica ( $C_{ab}^* \approx 48$ ) es superior al del mismo pigmento aglutinado con aceite de linaza ( $C_{ab}^* \approx 38$ ); en el caso del pigmento *MC-7*, su croma aumenta cuando está aglutinado y alcanza un valor similar con ambos aglutinantes ( $C_{ab}^* \approx 45$ ). Por último, las películas pictóricas aglutinadas con goma arábica tienen mayor claridad que las aglutinadas con aceite (Tabla IV.1)-

Como ya se ha indicado anteriormente, los pigmentos obtenidos con orina y cloruro amónico (*PL-1* y *PL-2*), se molieron y aglutinaron con dificultad, especialmente con el aceite de linaza. Las películas pictóricas preparadas con goma arábica presentan un tono verde ( $h_{ab} \approx 159^\circ$  y  $h_{ab} \approx 133^\circ$ , respectivamente), siendo más amarillento en el caso del pigmento *PL-2* (Figs. IV.31a y 32a); asimismo, su croma es inferior al de los pigmentos anteriores. En ambos casos, el máximo porcentaje de reflectancia corresponde a un amplio rango de valores de longitud de onda: 490–540nm para *PL-1* y 510–560nm para *PL-2* (Figs. IV.31b y IV.32b).



**Fig. IV.31.** Medidas colorimétricas de la muestra *PL-1* (verdet) obtenidas aplicando la receta de Pierre Lebrun (mezcla de sal amónica y orina aplicada sobre cobre). Pigmento en polvo y aglutinado con goma arábica y aceite de linaza: a) Representación de las medidas colorimétricas en el diagrama  $CIE_{ab}^*$ ; b) Espectros de reflectancia

La película pictórica preparada con el pigmento *PL-1* aglutinado con aceite de linaza, presenta un tono verde-amarillento  $h_{ab} \approx 135$ . Su valor de croma es mucho más bajo ( $C_{ab}^* \approx 17,7$ ) que el que corresponde a este mismo pigmento aglutinado con goma arábiga ( $C_{ab}^* \approx 42$ ). Al igual que en el caso anterior, el espectro de reflectancia se desplaza hacia longitudes de onda más largas y los valores máximos de emisión se encuentran dentro de un amplio rango de valores de longitud de onda (510–580nm), siendo por tanto un color mucho más grisáceo (Fig. IV.31b). Como ya se ha indicado, el pigmento *PL-2* no pudo ser aglutinado con el medio oleoso, por lo que no se dispone de datos experimentales.



**Fig. IV.32.** Medidas colorimétricas de la muestra *PL-2* (verdet) obtenidas aplicando la receta de Pierre Lebrun (mezcla de sal amónica y orina aplicada sobre cobre). Pigmento en polvo y aglutinado con goma arábiga: a) Representación de las medidas colorimétricas en el diagrama  $CIE_{ab}^*$ ; b) Espectros de reflectancia.

Por tanto, a partir de los resultados descritos en los párrafos anteriores, se concluye que todos los pigmentos aglutinados con goma arábiga presentan unos valores de claridad más elevados que los que se observan cuando son aglutinado con

aceite de linaza (Tabla IV.10 y Figs. IV.29-IV.32). Este cambio de claridad puede ser atribuido a las diferencias en el índice de refracción de los aglutinantes. Cuanto más elevada es la diferencia entre el índice de refracción del pigmento y el aglutinante, el efecto de dispersión de la luz por parte de la superficie pictórica es mayor, por tanto, aumenta la claridad. Por el contrario, cuando los índices de refracción se aproximan, el efecto de la dispersión disminuye. Esto produce un aumento de la profundidad de penetración de la luz en la pintura, en consecuencia, el fenómeno de absorción también aumenta y la "profundidad" del color se ve reforzada.

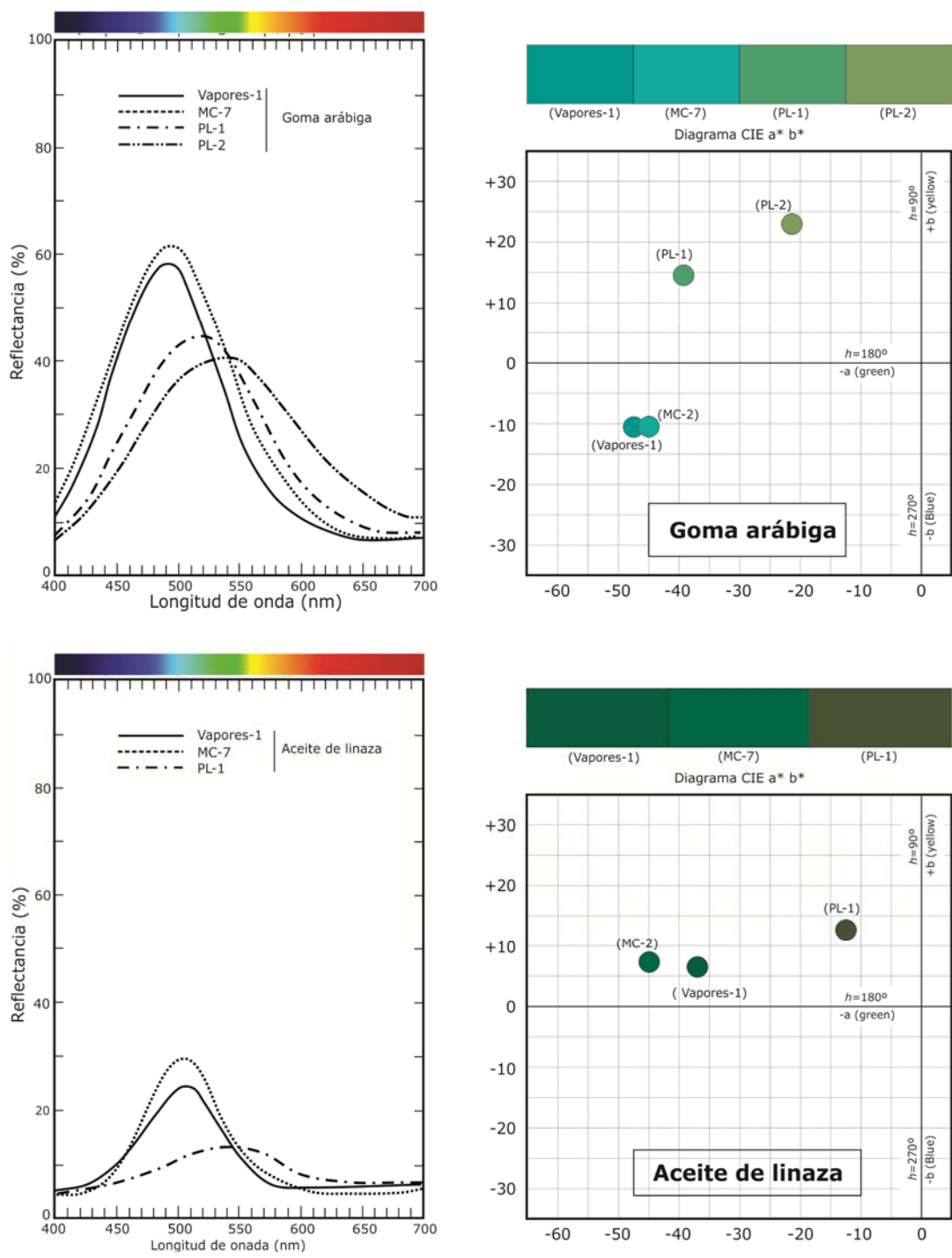
El índice de refracción de la goma arábica es 1,34 y el del aceite de linaza es 1,48 (esta valor aumenta cuando el aceite está envejecido)<sup>7</sup>. En el caso de los pigmentos estudiados, el verdigrís *Vapores-1* y *MC-7*, que responden a la categoría de verdigrís neutro  $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  tiene los siguientes valores:  $n_\alpha=1,53$  y  $n_\gamma=1,56$ , mientras que los cloruros de cobre, por ejemplo la atacamita  $[\text{Cu}_2 \text{Cl}(\text{OH})_3]$ , presenta unos valores más elevados:  $n_\alpha=1,83$ ;  $n_\beta=1,86$ ;  $n_\gamma=1,88$ . Por tanto, en ambos casos, existe una mayor diferencia de valores de índice de refracción entre el pigmento y el aglutinante, cuando se utiliza goma arábica. En este caso, la dispersión de la luz por parte de la superficie es mayor, lo que confirma la mayor claridad de la superficie.

Como resumen de los resultados experimentales obtenidos y complemento de todo lo discutido en los párrafos anteriores, en la figura IV.33 se muestran las curvas de reflectancia y la representación de los valores cromáticos en el diagrama CIEab de los pigmentos *Vapores-1*, *MC-7*, *PL-1* y *PL-2* aglutinados con goma arábica y aceite de linaza.

---

<sup>7</sup> El aceite envejecido tiene un índice de refracción de 1,7-1,8.

IV. Propiedades colorimétricas de las distintas variedades de Verdigrís.



**Fig. IV.33.** Características colorimétricas de películas pictóricas preparadas con los pigmentos *Vapores-1*, *MC-7*, *PL-1* y *PL-2*. Comparación entre películas aglutinadas con goma arábica (imágenes superiores) y aceite de linaza (imágenes inferiores)

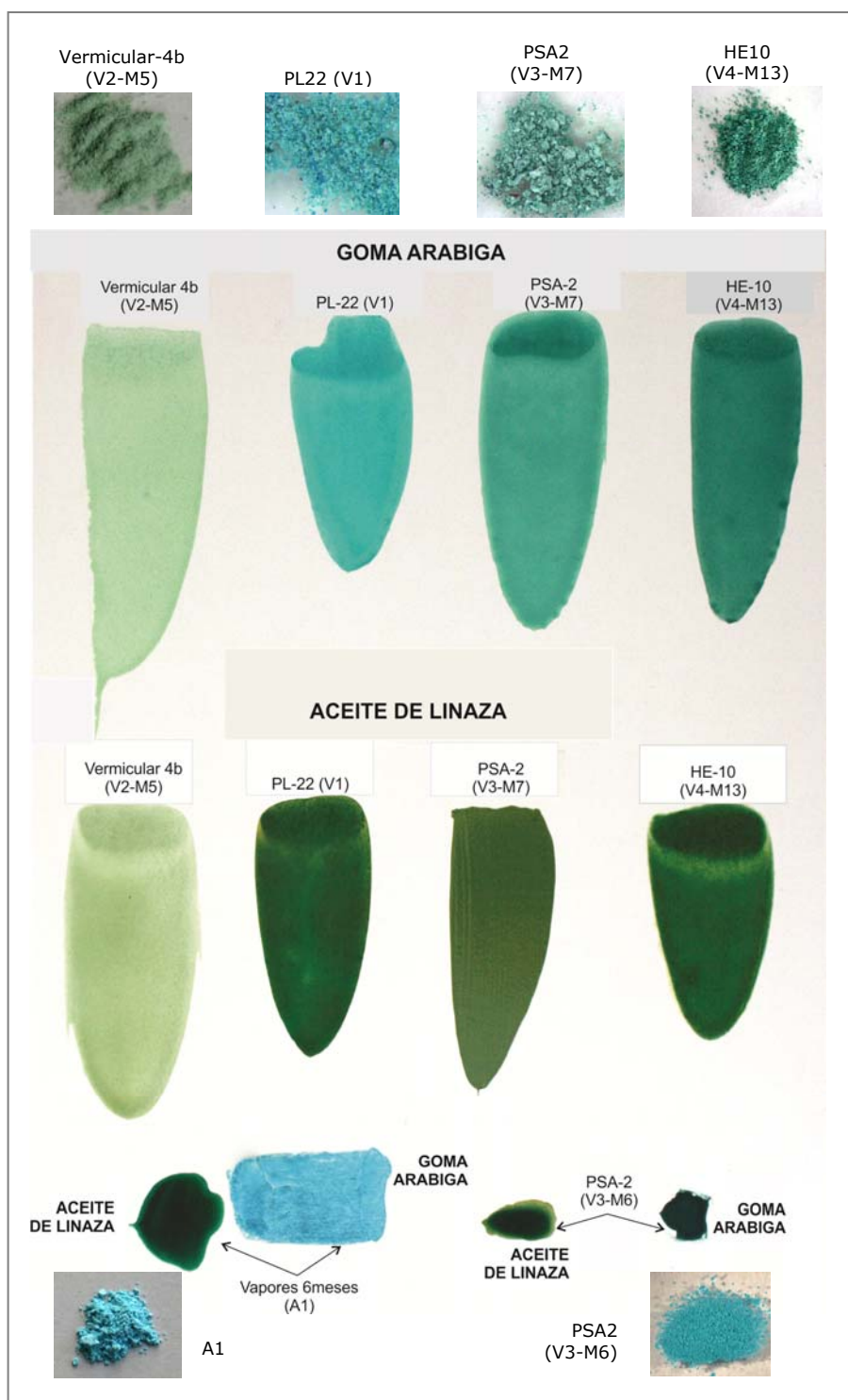
#### IV. Propiedades colorimétricas de las distintas variedades de Verdigrís.

En una segunda etapa de la investigación se procedió a preparar películas pictóricas de otras variedades de verdigrís sintetizadas en nuestro laboratorio. Se trata de los pigmentos referenciados como *Vapores 6 meses (A1)*, *HE-10 (V4-M13)*, *PSA2 (V3-M6)*, *PSA2 (V3-M7)*, *Vermicular 4b (V2-M5)* y *PL-22 (V1)*. Su forma de obtención y composición se recogen en las Tablas IV.11 y IV.12.

El proceso seguido para la aplicación de las películas pictóricas fue similar al aplicado en los casos anteriores y se utilizaron los mismos aglutinantes (goma arábiga y aceite de linaza); las películas obtenidas responden a un espesor de 120 $\mu$ m y se muestran en la imagen de la figura IV.34. Hay que señalar que esta imagen se obtuvo después de 3 días de su aplicación. A simple vista resulta evidente el cambio de color con respecto a los pigmentos en polvo, especialmente cuando el aglutinante utilizado es aceite de linaza. Con el fin de cuantificar estos cambios se realizaron las correspondientes medidas colorimétricas.

Asimismo, para determinar las posibles modificaciones de color que se puedan producir con el tiempo, se han realizado medidas colorimétricas a diferentes tiempos. En las películas aglutinadas con goma arábiga se hicieron dos medidas, la primera al día siguiente de aplicación de la película y la segunda a los 16 días. En las películas aglutinadas con aceite de linaza, igualmente se hicieron dos medidas, si bien en este caso los tiempos fueron diferentes; así la primera se realizó a los 15 días de su aplicación y la segunda después de transcurridos 380 días. En todos los casos se hicieron cinco medidas; los valores cromáticos resultantes de la realización de los cálculos correspondientes, se recogen en las Tabla IV.11 y IV.12. Su representación gráfica en el diagrama CIEab\* y sus curvas de reflectancia se muestran en las figuras IV.35 a IV.52

IV. Propiedades colorimétricas de las distintas variedades de Verdigrís.



**Fig. IV.34.** Pigmentos sintetizados en el laboratorio [*Vermicular 4b* (V2-M5), *PL-22*(V1), *PSA-2*(V3-M7), *HE-10* (V4-M13), *Vapores 6 meses* (A1) y *PSA-2* (V3-M6)] y sus correspondientes películas pictóricas aglutinadas con goma arábica y aceite de linaza.

IV. Propiedades colorimétricas de las distintas variedades de Verdigrís.

**Tabla IV.11.** *Vapores 6 meses (A1), HE-10 (V4-M13), PSA-2 (V3-M6), PSA-2 (V3-M7), Vermicular-4b (V2-M5), PL-22 (V1).* Valores cromáticos de los pigmentos en polvo y de sus películas pictóricas aglutinadas con goma arábica

Referencia	Pigmento/película pictórica	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*_{ab}$	$h_{ab}$
<b>Vapores-6 meses (A1)</b>	Pigmento en polvo	68,56	-23,59	-22,74	32,77	223,95
	Goma arábica (1 día)	75,06	-25,52	-18,46	31,51	215,88
	Goma arábica (16 días)	66,32	-32,74	-13,83	35,54	202,90
<b>HE-10 (V4-M13)</b>	Pigmento en polvo	65,46	-25,89	2,60	26,02	174,25
	Goma arábica (1 día)	59,74	-35,46	8,01	36,35	167,27
	Goma arábica (16 días)	59,74	-34,59	8,41	35,60	166,34
<b>PSA-2 (V3-M6)</b>	Pigmento en polvo	73,49	-26,39	-15,63	30,67	210,65
	Goma arábica (1 día)	35,02	-16,58	1,70	16,69	173,87
	Goma arábica (16 días)	32,98	17,52	-0,60	17,54	181,92
<b>PSA-2 (V3-M7)</b>	Pigmento en polvo	74,20	-20,77	1,06	20,80	177,08
	Goma arábica (1 día)	70,81	-35,42	6,77	36,06	169,18
	Goma arábica (16 días)	69,30	-35,95	6,95	34,65	168,44
<b>Vermicular 4b (V2-M5)</b>	Pigmento en polvo	74,28	-11,41	12,37	16,83	132,71
	Goma arábica (1 día)	84,49	-17,22	18,81	25,50	132,47
	Goma arábica (16 días)	84,29	-16,98	16,20	23,47	136,33
<b>PL-22 (V1)</b>	Pigmento en polvo	69,89	-31,60	-6,55	32,28	191,72
	Goma arábica (1 día)	73,37	-43,35	-4,47	43,58	185,86
	Goma arábica (16 días)	72,59	-43,63	1,05	43,61	178,62

IV. Propiedades colorimétricas de las distintas variedades de Verdigrís.

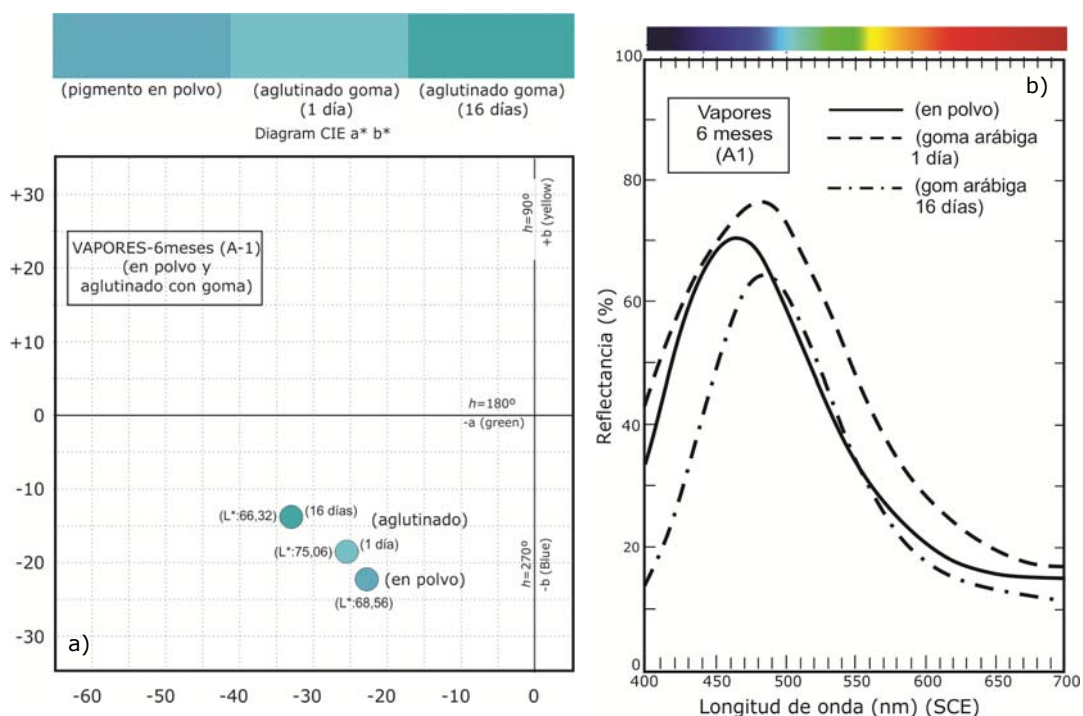
**Tabla IV.12.** *Vapores 6 meses (A1), HE-10 (V4-M13), PSA-2 (V3-M6), PSA-2 (V3-M7), Vermicular 4b (V2-M5), PL-22 (V1).* Valores cromáticos de los pigmentos en polvo y de sus películas pictóricas aglutinadas con aceite de linaza

Referencia	Pigmento/película pictórica	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*_{ab}$	$h_{ab}$
<b>Vapores-6 meses (A1)</b>	Pigmento en polvo	68,56	-23,59	-22,74	32,77	223,95
	Aceite de linaza (15 días)	25,28	-25,24	12,40	28,13	153,88
	Aceite de linaza (380 días)	15,78	-13,81	11,17	17,76	141,03
<b>HE-10 (V4-M13)</b>	Pigmento en polvo	65,46	-25,89	2,60	26,02	174,27
	Aceite de linaza (15 días)	42,16	-24,56	30,64	28,14	128,71
	Aceite de linaza (380 días)	35,22	-13,40	29,88	17,76	114,15
<b>PSA-2 (V3-M6)</b>	Pigmento en polvo	73,49	-26,39	-15,63	30,67	210,65
	Aceite de linaza (15 días)	25,56	-8,17	7,97	11,42	135,79
	Aceite de linaza (380 días)	24,13	4,08	5,95	7,22	124,49
<b>PSA-2 (V3-M7)</b>	Pigmento en polvo	74,20	-20,77	1,06	20,80	177,08
	Aceite de linaza (15 días)	48,45	-10,67	22,23	24,61	115,69
	Aceite de linaza (380 días)	41,29	-4,56	19,75	20,27	103,01
<b>Vermicular 4b (V2-M5)</b>	Pigmento en polvo	74,28	-11,41	12,37	16,83	132,71
	Aceite de linaza (15 días)	70,16	-10,82	42,91	44,25	104,15
	Aceite de linaza (380 días)	63,62	-5,53	52,19	52,49	96,05
<b>PL-22 (V1)</b>	Pigmento en polvo	69,89	-31,60	-6,55	32,28	191,72
	Aceite de linaza (15 días)	34,55	-15,52	29,99	33,77	117,41
	Aceite de linaza (380 días)	29,14	-6,59	23,96	24,85	105,34

Como era de esperar, en todos los pigmentos aglutinados se aprecia un cambio en los atributos cromáticos que, en general, es mucho más acusado cuando el medio utilizado es aceite de linaza. En este último caso, las películas pictóricas presentan una claridad ( $L^*$ ) muy inferior a la que corresponde al pigmento en polvo y el ángulo de tono ( $h_{ab}^*$ ) experimenta un importante desplazamiento hacia los tonos verde e incluso verde-amarillento, siendo este último efecto más evidente cuando las medidas se realizan después de 380 días de su aplicación. En las capas pictóricas aglutinadas con goma arábiga, igualmente, se aprecia un desplazamiento hacia las tonalidades verdosas, si bien este efecto es menos acusado y no se observa una variación importante cuando las medidas se realizan a los 16 días de la aplicación de la película. Asimismo se observan diferencias en los valores de croma, que varían según el pigmento y el aglutinante. En los siguientes párrafos se explican en detalle los resultados obtenidos para cada uno de los pigmentos ensayados.

El pigmento referenciado como *Vapores 6 meses (A1)*, pertenece al grupo de verdigrís básico (hidroxi acetato de cobre (II) hidratado  $[x\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot y\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ) y no experimenta grandes cambios cuando es aglutinado con goma arábiga (Tabla IV.11 y Fig.IV.35). En polvo es de color azul, con un valor de ángulo de tono de  $h_{ab} \approx 224^\circ$  y una longitud de onda de 465nm de máxima reflectancia. Cuando es aglutinado con goma arábiga el valor de ángulo de tono disminuye ( $h_{ab} \approx 216^\circ$ ) y se desplaza hacia las tonalidades azul-verdosas; este efecto se hace más acusado en la medida realizada a los 16 días de aplicación de la película pictórica ( $h_{ab} \approx 203^\circ$ ). Esta variación se confirma con los correspondientes valores de longitud de onda asociados a su máxima reflectancia (482nm y 486nm, respectivamente). Respecto a los restantes atributos cromáticos, hay que señalar que la claridad, en principio aumenta, pasando de  $L^* \approx 68$  (pigmento en polvo) a  $L^* \approx 75$ , pero este valor disminuye cuando la medida se realiza a los 16 días, adquiriendo un valor de  $L^* \approx 66$ , que es muy similar a la del pigmento en polvo. Por último los valores de croma no experimentan modificaciones significativas [ $C_{ab}^* \approx 33$  (en polvo),  $C_{ab}^* \approx 31$  (goma 1 día),  $C_{ab}^* \approx 35$  (goma 16 días)].

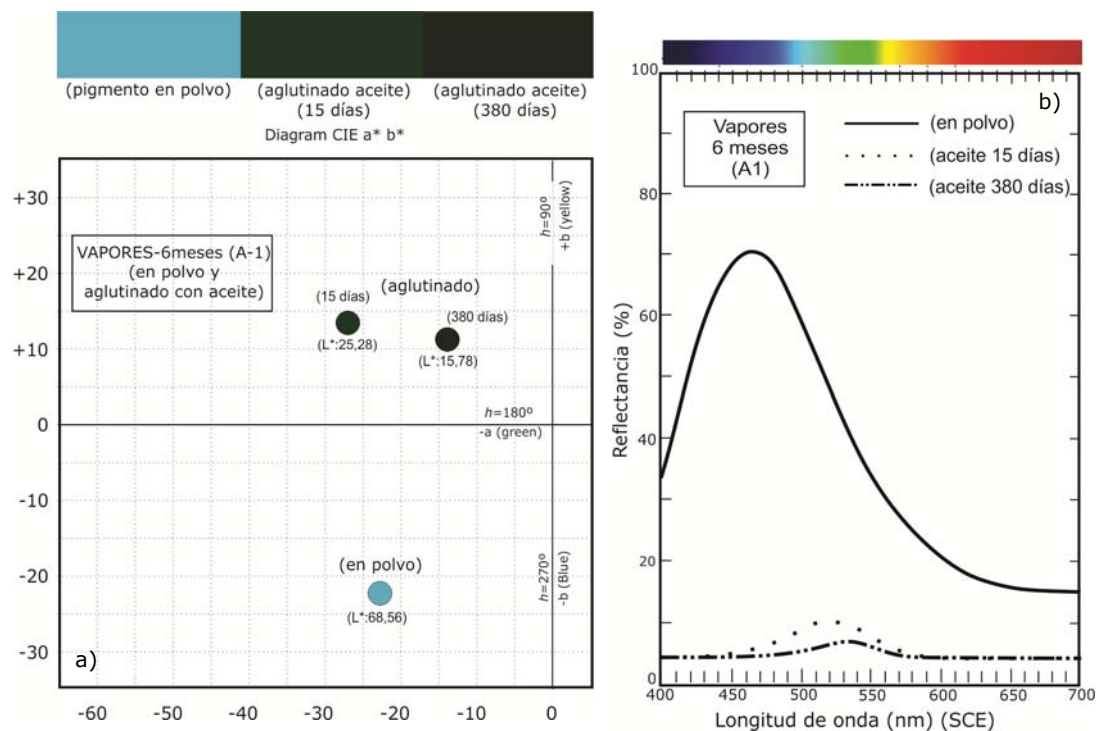
IV. Propiedades colorimétricas de las distintas variedades de Verdigrís.



**Fig. IV.35.** Medidas colorimétricas de la muestra *Vapores-6 meses (A1)* (acción vapores vinagre durante 6 meses sobre plancha de cobre). Pigmento en polvo y aglutinado con goma arábica: a) Representación de las medidas colorimétricas en el diagrama  $CIE_{ab}^*$ ; b) Espectros de reflectancia.

Sin embargo, cuando este mismo pigmento es aglutinado con aceite de linaza, se produce importantes modificaciones en sus características cromáticas que resultan evidentes desde las primeras horas de la aplicación de las películas pictóricas. Como se puede apreciar en la Tabla IV.12 y en la Fig. IV.36, estas variaciones afectan a su claridad ( $L^*$ ), croma ( $C_{ab}^*$ ) y tono ( $h_{ab}^*$ ), intensificándose con el tiempo. Lo primero que llama la atención es la variación de ángulo de tono que adquiere un valor de  $h_{ab} \approx 154^\circ$  (medido a los 15 días) y llega a  $h_{ab} \approx 141^\circ$  a los 380 días. Asimismo, las longitudes de onda de máxima emisión de reflectancia se encuentran dentro del intervalo de 495-550nm y 515-555nm, respectivamente. Por tanto, es evidente la modificación del color del pigmento en polvo, inicialmente azul ( $h_{ab} \approx 224^\circ$ ), hacia el color verde cuando es aglutinado con aceite de linaza. Este cambio está acompañado de una importante disminución de la saturación, como se confirma a partir de los

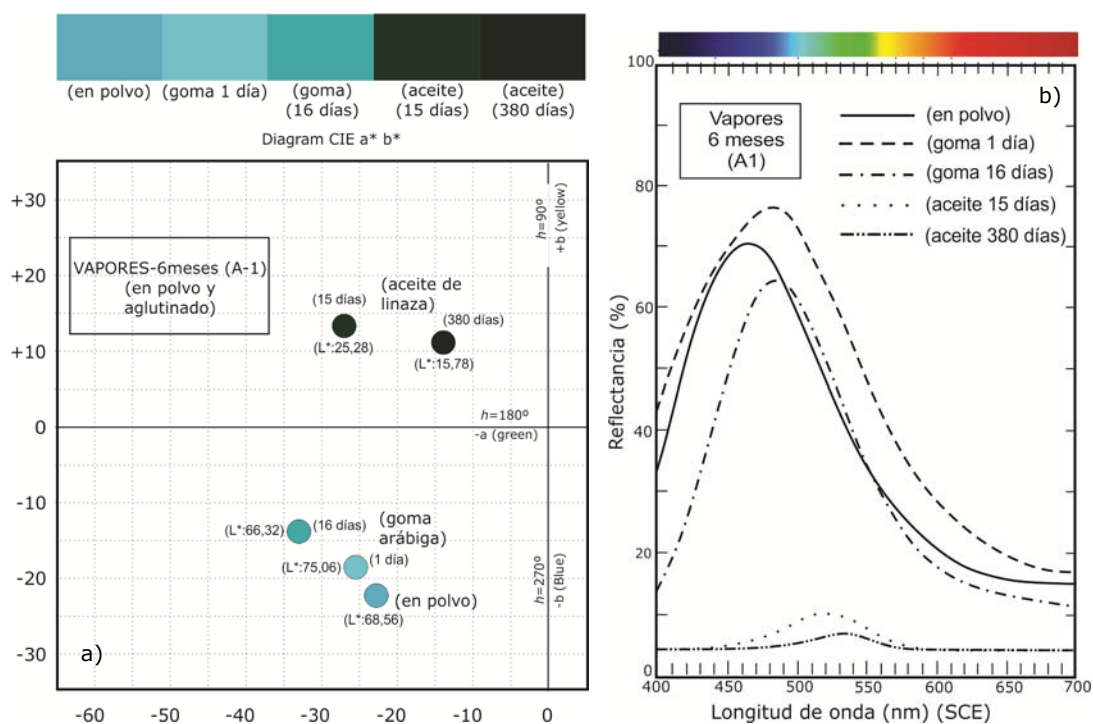
valores de croma [ $C_{ab}^* \approx 28$  (aceite 15 días),  $C_{ab}^* \approx 18$  (aceite 380 días)]. En lo que respecta a la claridad, se produce una importante disminución de este atributo cromático [ $L^* \approx 25$  (aceite 15 días),  $L^* \approx 16$  (380 días)]. Por tanto, el pigmento *Vapores 6 mese (A1)* aglutinado con aceite de linaza da lugar a películas pictóricas de color verde oscuro y baja saturación.



**Fig. IV.36.** Medidas colorimétricas de la muestra *Vapores-6 meses (A1)* (acción vapores vinagre durante 6 meses sobre plancha de cobre). Pigmento en polvo y aglutinado con aceite de linaza: a) Representación de las medidas colorimétricas en el diagrama  $CIE_{ab}^*$ ; b) Espectros de reflectancia.

En la figura IV.37 se resume lo descrito en los párrafos anteriores. La observación del conjunto de los resultados pone de manifiesto el efecto de la naturaleza del aglutinante sobre las características cromáticas de la capa pictórica resultante y las importantes diferencias existentes entre las películas pictóricas aglutinadas con goma arábiga y aceite de linaza.

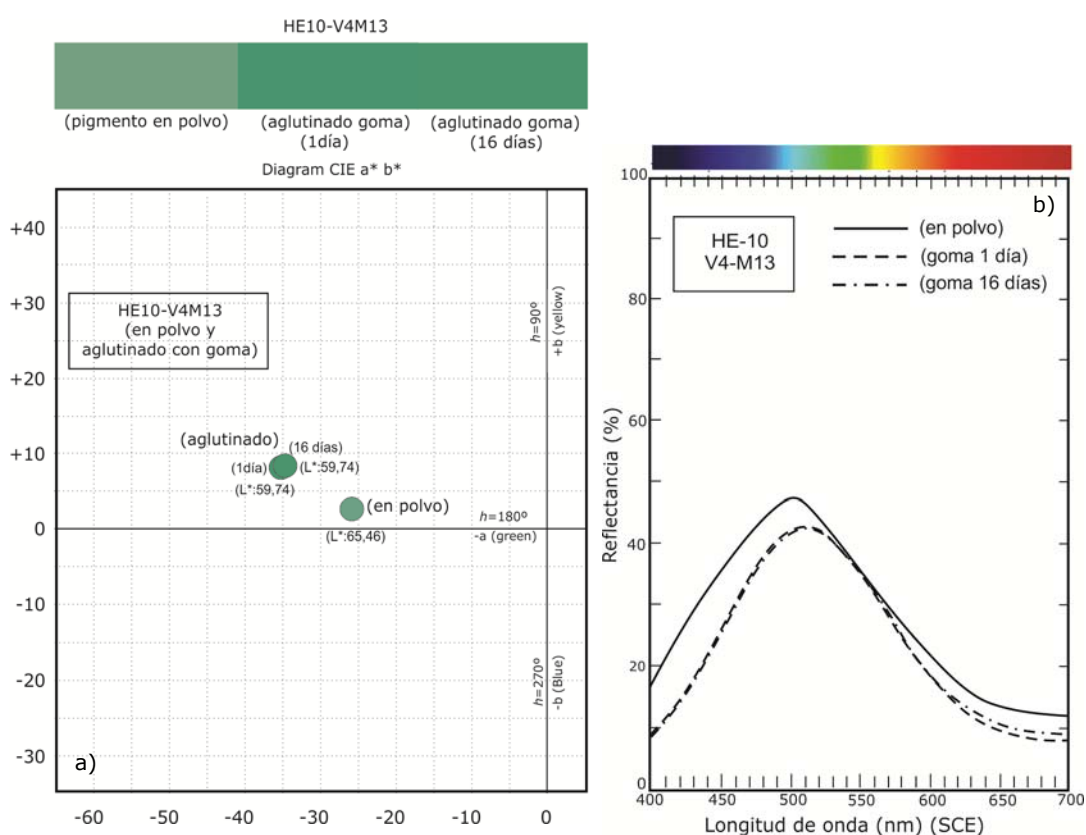
IV. Propiedades colorimétricas de las distintas variedades de Verdigrís.



**Fig. IV.37.** Características colorimétricas de las películas pictóricas preparadas con el pigmento *Vapores- 6 meses (A1)*. Pigmento en polvo y pigmento aglutinado con goma arábica y aceite de linaza: a) Diagrama CIEab\*; b) Curvas de reflectancia

El pigmento referenciado como *HE-10 (V4M13)* entra dentro del grupo de pigmentos de verdigrís pertenecientes a la categoría de verdes de sal; en este caso su composición es una mezcla de atacamita y clinoatacamita, idiomorfos que responden a la fórmula de un trihidroxocloruro de cobre(II)  $[\text{Cu}_2 \text{Cl}(\text{OH})_3]$ . Cuando este pigmento es aglutinado con goma arábica, sus atributos cromáticos experimentan una pequeña modificación (Tabla IV.11 y Fig. IV.38a); su ángulo de tono, pasa de tener un valor de  $h_{ab} \approx 174^\circ$  para el pigmento en polvo a unos valores de  $h_{ab} \approx 167^\circ$  para el pigmento aglutinado (después de 1 día) y  $h_{ab} \approx 166^\circ$  (después de 16 días). Asimismo, en ambos casos las curvas de reflectancia son coincidentes y la longitud de onda que corresponde a los máximos valores de emisión experimenta un ligero desplazamiento hacia valores más altos, con un valor aproximado de 510nm (Fig. IV.38b). Por tanto, ambas capas de pintura

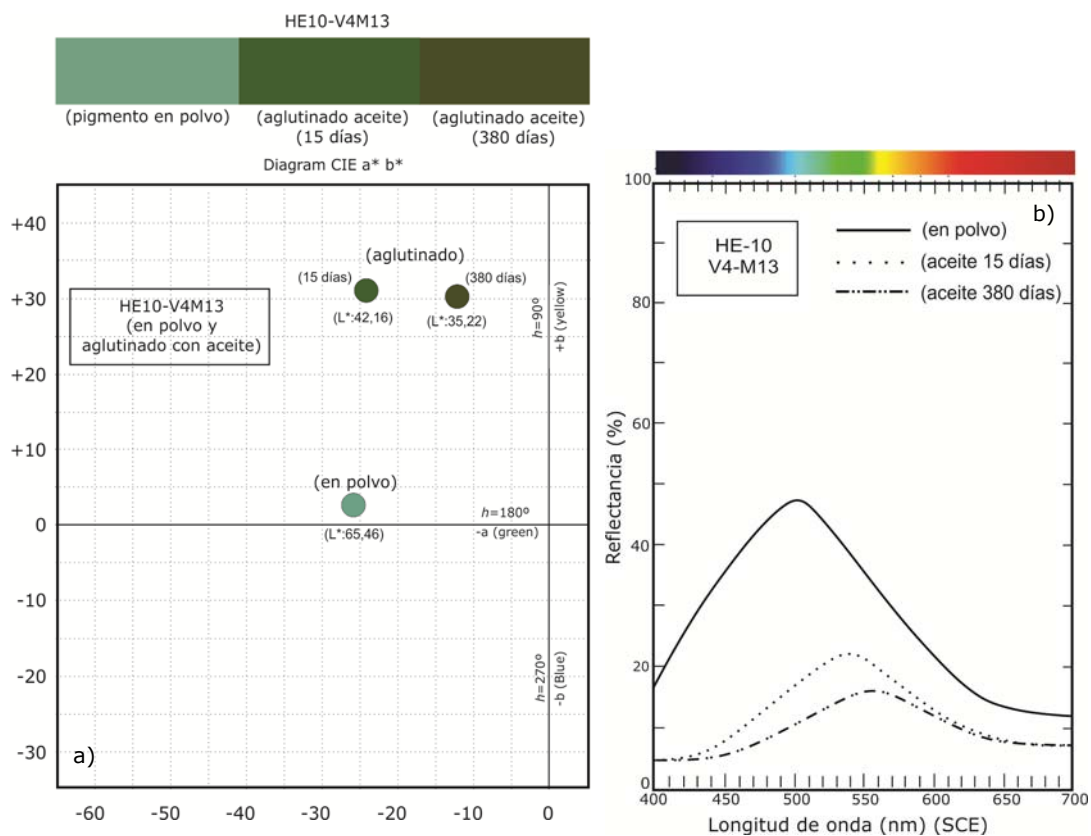
son de color verde. Los restantes atributos cromáticos experimentan igualmente una pequeña modificación, que se mantiene a lo largo de los 16 días de realización de las medidas; la claridad disminuye ligeramente, pasando de  $L^* \approx 65$ , para el pigmento en polvo a  $L^* \approx 60$  para el pigmento aglutinado; el croma aumenta desde un valor de  $Cab^* \approx 26$  (pigmento en polvo) a un  $Cab^* \approx 36$  (aglutinado goma arábiga), siendo, por tanto, el color verde de la película pictórica más saturado.



**Fig. IV.38.** Medidas colorimétricas de la muestra HE-10 (V4M13) (acción vapores vinagre sobre plancha impregnada con miel y sal) Pigmento en polvo y aglutinado con goma arábiga: a) Representación de las medidas colorimétricas en el diagrama CIE $_{ab}^*$ ; b) Espectros de reflectancia.

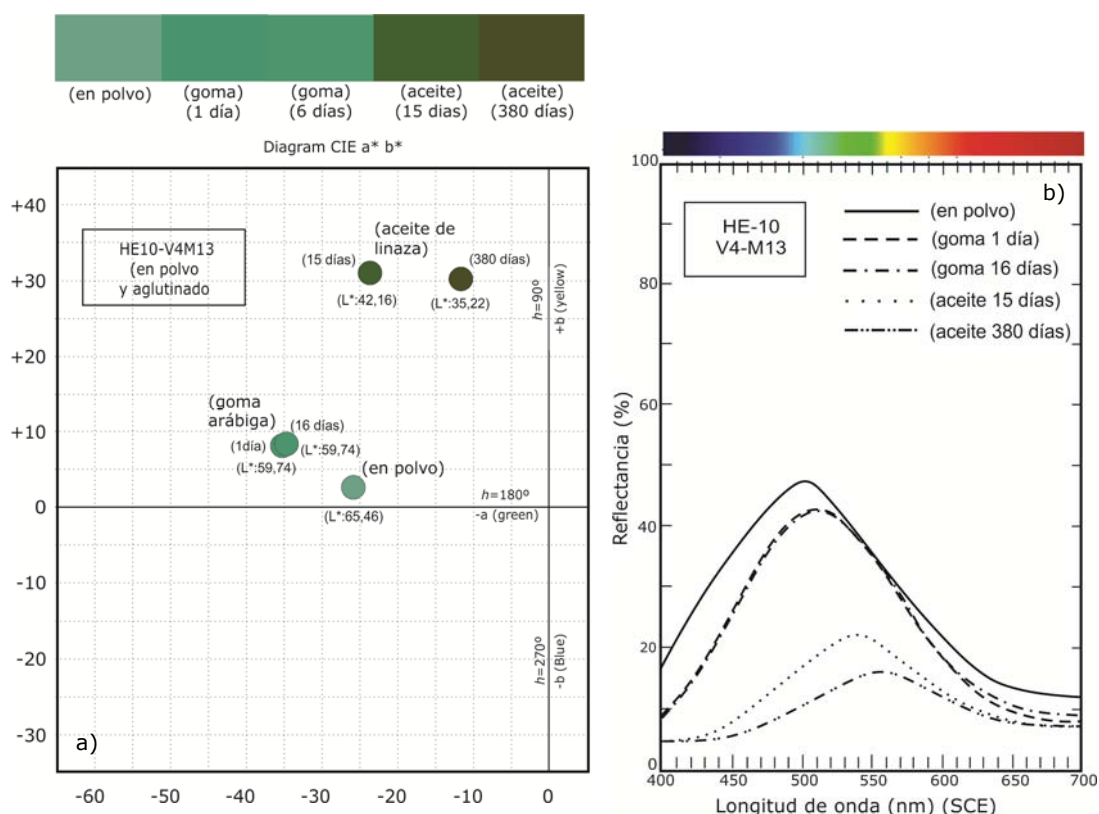
Cuando este mismo pigmento es aglutinado con aceite de linaza, la película pictórica resultante presenta unas características colorimétricas muy diferentes. Lo más evidente es una importante disminución de la claridad y una variación de los valores de

ángulo de tono que se desplazan hacia las tonalidades verde-amarillentas (Tabls IV.12 y Fig.IV.39); además, estos cambios se intensifican con el tiempo. Así el ángulo de tono medido sobre la película pictórica, transcurridos 15 días de su aplicación, tiene un valor aproximado de  $h_{ab} \approx 129^\circ$  y cuando la medida se hace después de 380 días su valor es de  $h_{ab} \approx 114^\circ$ ; asimismo, los intervalos de longitudes de onda de máxima reflectancia son de 510-530nm y 525-545nm, respectivamente. Estos datos indican una importante modificación en el tono original del pigmento. Por otra parte, resulta evidente la importante disminución de la claridad [ $L^* \approx 65$  (pigmento en polvo),  $L^* \approx 42$  (aceite de linaza 15 días),  $L^* \approx 35$  (aceite de linaza 380 días)]; igualmente se produce una modificación en los valores de cromaticidad, que inicialmente aumenta ligeramente, pero con el tiempo experimenta una importante disminución [ $C_{ab}^* \approx 26$  (pigmento en polvo),  $C_{ab}^* \approx 28$  (aceite de linaza 15 días),  $C_{ab}^* \approx 18$  (aceite de linaza 380 días)].



**Fig. IV.39.** Medidas colorimétricas de la muestra *HE-10 (V4M13)* (acción vapores vinagre sobre plancha impregnada con miel y sal). Pigmento en polvo y aglutinado con aceite de linaza: a) Representación de las medidas colorimétricas en el diagrama  $CIE_{ab}^*$ ; b) Espectros de reflectancia.

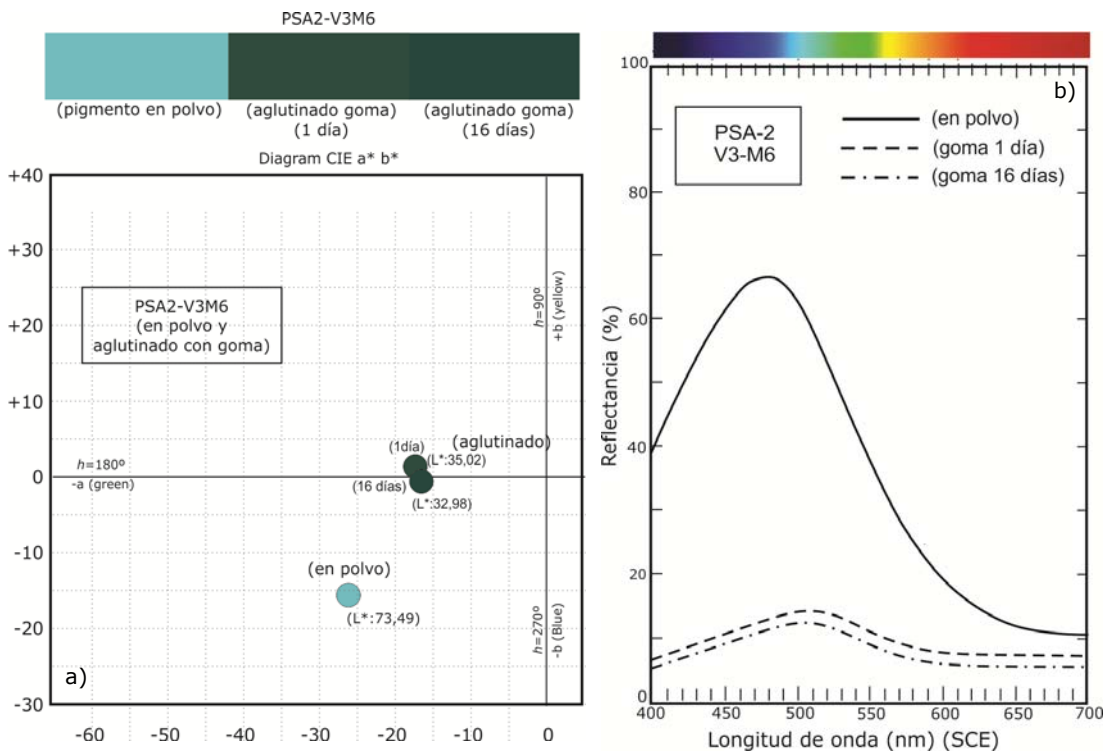
En la figura IV.40 se muestra el conjunto de los resultados correspondientes al pigmento *HE-10 (V4M13)* aglutinado con goma arábica y aceite de linaza. En estas figuras se constata nuevamente que el medio oleoso produce variaciones muchos más acentuadas que el medio acuoso (goma arábica) y que, además, se hacen más acusados con el tiempo.



**Fig. IV.40.** Características colorimétricas de las películas pictóricas preparadas con el pigmento *HE-10 (V4M13)*. Pigmento en polvo y pigmento aglutinado con goma arábica y aceite de linaza: a) Diagrama CIEab\*; b) Curvas de reflectancia

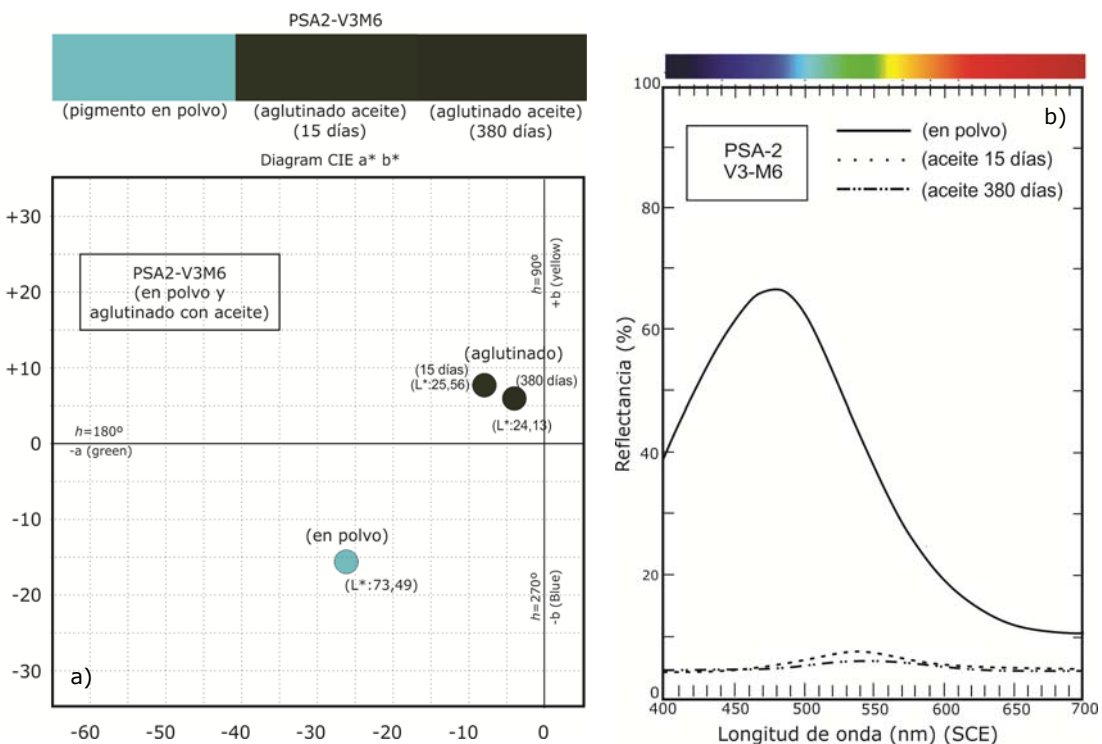
El pigmento referenciado como *PSA-2 (V3-M6)* se ha obtenido a partir de una receta de preparación del "verde de sal" (Véase Tabla IV.4), sin embargo, teniendo en cuenta su composición, entraría dentro de la categoría de Verdigrís básico, puesto que responde a una mezcla de trihidroxiacetato de bis cobre(II)  $[Cu_2(CH_3COO)(OH)_3 \cdot H_2O]$  y acetato de cobre(II) anhidro  $[Cu(CH_3COO)_2]$ . Como ya se ha visto, es un pigmento de color azul (Tabla IV.6 y Fig. IV.23); sin embargo, sus atributos cromáticos cambian radicalmente cuando está aglutinado (Tablas IV.11 y IV.12; Figs. IV.41 y IV.42).

Si el medio utilizado es goma arábica, estos cambios se ponen de manifiesto cuando la película pictórica ha secado, tal y como constatan los resultados de las medidas colorimétricas efectuadas después de 1 día de su aplicación, aunque prácticamente se mantienen sin cambios después de 16 días (Tabla IV.11 y Fig. IV.41). Concretamente, las medidas de los ángulos de tono del pigmento aglutinado proporcionan valores del mismo orden ( $h_{ab} \approx 174^\circ$  y  $h_{ab} \approx 182^\circ$ , respectivamente) y los intervalos de longitud de onda de máxima reflectancia, en ambos casos son muy amplios y similares (470-540nm). Por tanto, la película pictórica aglutinada con este medio acuoso presenta un tono verde. Asimismo, su claridad disminuye drásticamente [ $L^* \approx 35$ ] (goma arábica 1 día) con respecto al pigmento en polvo ( $L^* \approx 73$ ) y esta disminución se intensifica ligeramente después de 16 días [ $L^* \approx 33$ ] (goma arábica 16 días)]. Igualmente la cromaticidad o saturación del color disminuyen en relación a la que corresponde al pigmento en polvo [ $C_{ab}^* \approx 31$  (pigmento en polvo),  $C_{ab}^* \approx 16$  (goma arábica 1 día) y  $C_{ab}^* = 17$  (goma arábica 16 días)]. El conjunto de estos valores es responsable de que la película pictórica tenga un color verde-grisáceo muy oscuro.



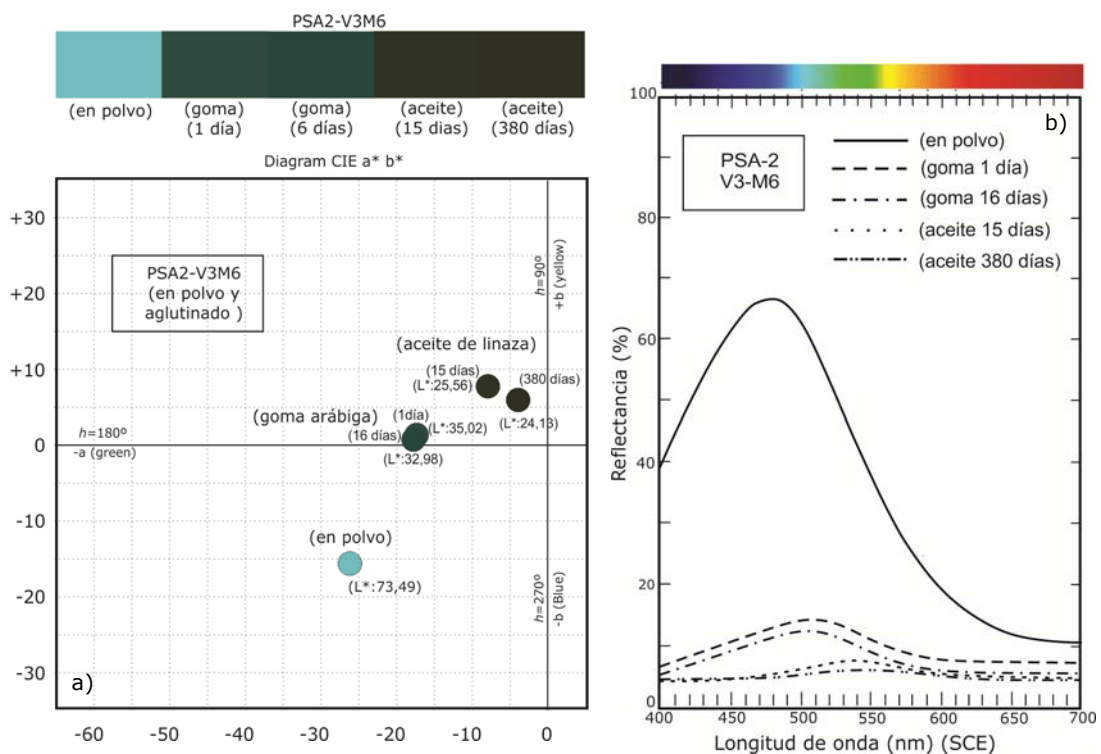
**Fig. IV.41.** Medidas colorimétricas de la muestra *PSA2-(V3M6)* (acción vapores vinagre sobre plancha de cobre impregnada de sal). Pigmento en polvo y aglutinado con goma arábica: a) Representación de las medidas colorimétricas en el diagrama  $CIE_{ab}^*$ ; b) Espectros de reflectancia

Los cambios observados cuando el pigmento PSA2-V3M6 es aglutinado con aceite de linaza, son similares a los que se acaban de describir; es decir, todos sus atributos cromáticos varían drásticamente, si bien, en este caso lo hacen de una manera más acusada (Fig. IV.42). Los valores de ángulo de tono son  $h_{ab} \approx 136^\circ$  (aceite de linaza 15 días) y  $h_{ab} \approx 124^\circ$  (aceite de linaza 380 días), lo que indicaría que la película pictórica es de un tono verde-amarillento. Sin embargo, en relación a los intervalos de longitudes de onda que corresponden a la máxima reflectancia hay que señalar que son muy amplios, pudiendo establecerse de una forma muy aproximada unos valores de 500-575nm (aceite de linaza 15 días) y 510-590nm (aceite de linaza 380 días). Asimismo, la claridad y la cromaticidad son muy bajas ( $L^*=25,56$ ,  $Cab^*=11,42$  y  $L^*=24,13$  y  $Cab^*=7,22$ ). Por tanto, el conjunto de estos valores cromáticos es responsable de que a simple vista la película pictórica resulte muy oscura y no se llegue a percibir el color verde-amarillento que viene definido por los valores de ángulo de tono.



**Fig. IV.42.** Medidas colorimétricas de la muestra *PSA2-(V3M6)* (acción vapores vinagre sobre plancha de cobre impregnada de sal). Pigmento en polvo y aglutinado con aceite de linaza: a) Representación de las medidas colorimétricas en el diagrama CIE<sub>ab</sub>\*; b) Espectros de reflectancia

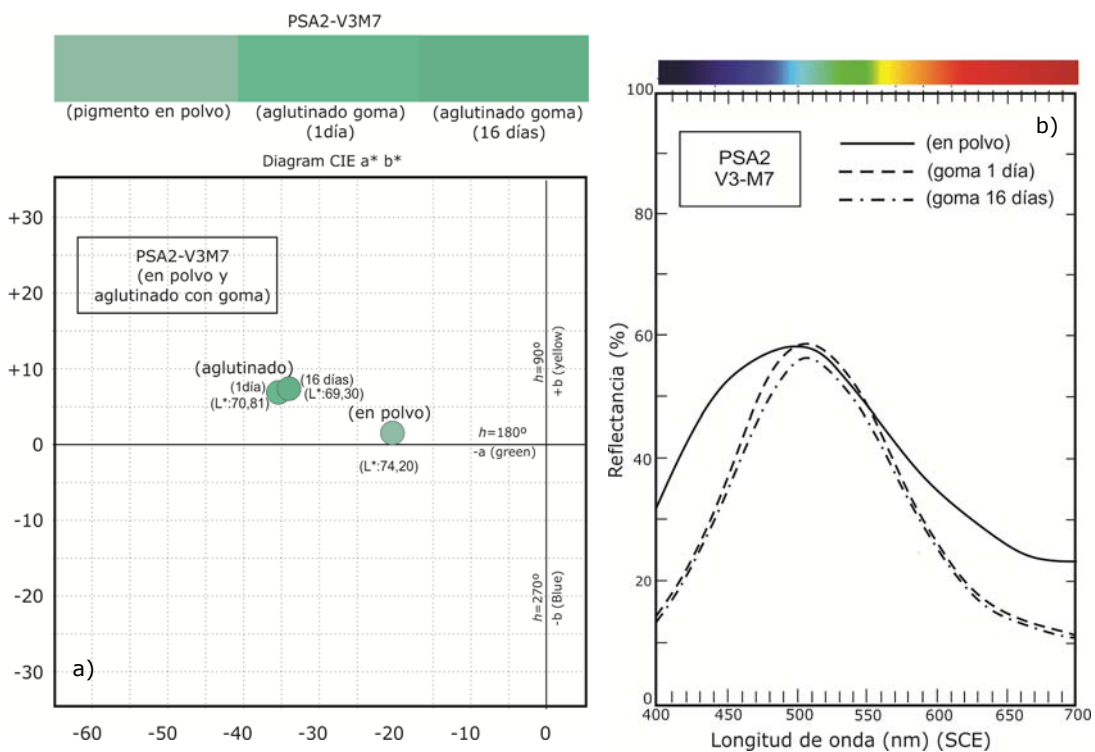
En la figura IV.43 se representa el conjunto de valores correspondientes a los atributos cromáticos y curvas de reflectancia del pigmento PSA2-V3M6 aglutinado con goma arábica y aceite de linaza. En estas representaciones se puede apreciar fácilmente que en ambos casos el pigmento aglutinado modifica sustancialmente su color inicial (azul) que pasa a un verde-grisáceo cuando es aglutinado con goma arábica y a un verde-amarillento muy oscuro cuando es aglutinado con aceite. Con ambos aglutinantes, este pigmento proporciona películas pictóricas de baja saturación y claridad.



**Fig. IV.43.** Características colorimétricas de las películas pictóricas preparadas con el pigmento PSA2-(V3M6). Pigmento en polvo y pigmento aglutinado con goma arábica y aceite de linaza: a) Diagrama CIEab\*; b) Curvas de reflectancia

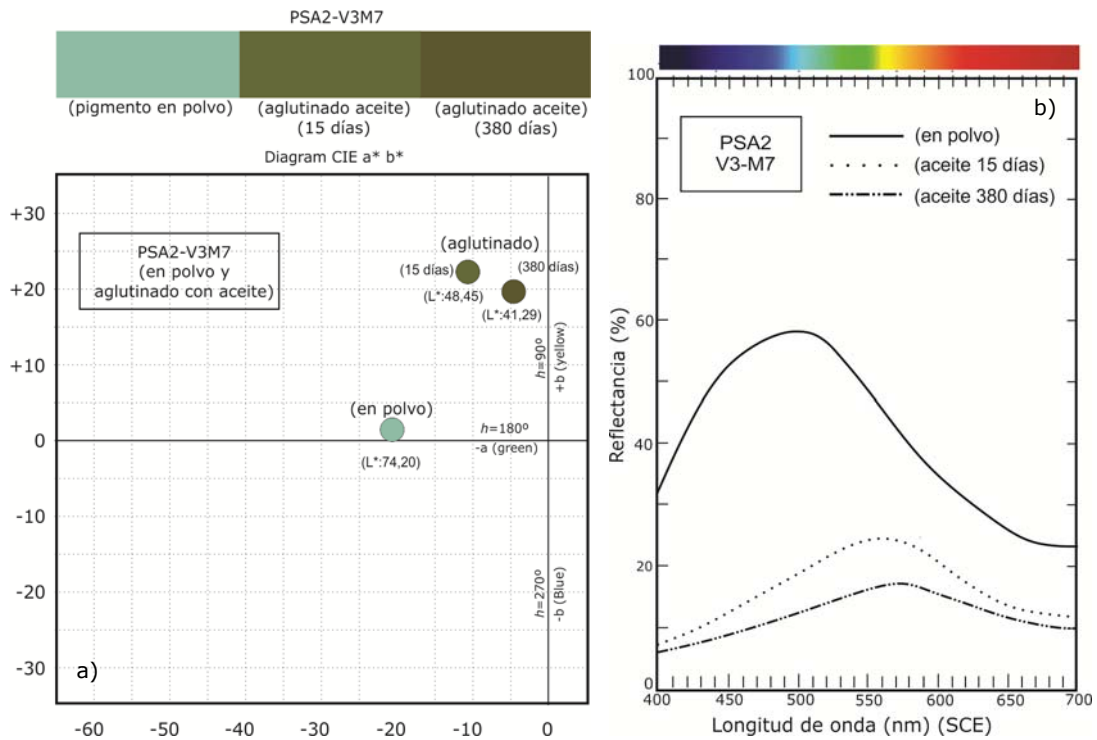
El pigmento referenciado como PSA2 (V3-M7) entraría dentro de la categoría de los verdes de sal, puesto que está constituido por una mezcla de atacamita sintética  $[\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}]$  y erioalcita  $[\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ , aunque también han sido identificados acetato de cobre(I)  $[\text{CuCH}_3\text{COO}]$  y cuprita  $(\text{Cu}_2\text{O})$ . Tomando

como referencia las características cromáticas del pigmento en polvo, el aglutinado con goma arábica experimenta un ligero cambio que afecta fundamentalmente a su tono y a su croma y, además, estas variaciones no se ven afectadas por el tiempo (Tabla IV.11 y Fig. IV.44). El ángulo de tono de la película pictórica tiene un valor aproximado de  $h_{ab} \approx 169^\circ$ , algo inferior al del pigmento en polvo ( $h_{ab} \approx 177^\circ$ ). Asimismo el máximo de emisión de la curva de reflectancia se produce a un intervalo de valores de longitud de onda de 490-520nm, mucho más definido que en el caso del pigmento en polvo (460-525nm), todo lo cual tiene relación con el valor de croma, que aumenta en el caso del pigmento aglutinado con goma arábica, alcanzando unos valores de  $C_{ab}^* \approx 36$  (goma arábica 1 día) y  $C_{ab}^* \approx 34$  (goma arábica 16 días). Respecto a la claridad, se produce una ligera disminución de esta propiedad [ $L^* \approx 71$  (goma arábica 1 día);  $L^* \approx 69$  (goma arábica 16 días)], con respecto al pigmento en polvo ( $L^* \approx 74$ ). Del conjunto de los resultados se deduce que la película pictórica tiene un color verde más saturado y del mismo orden de claridad que el que corresponde al pigmento en polvo.



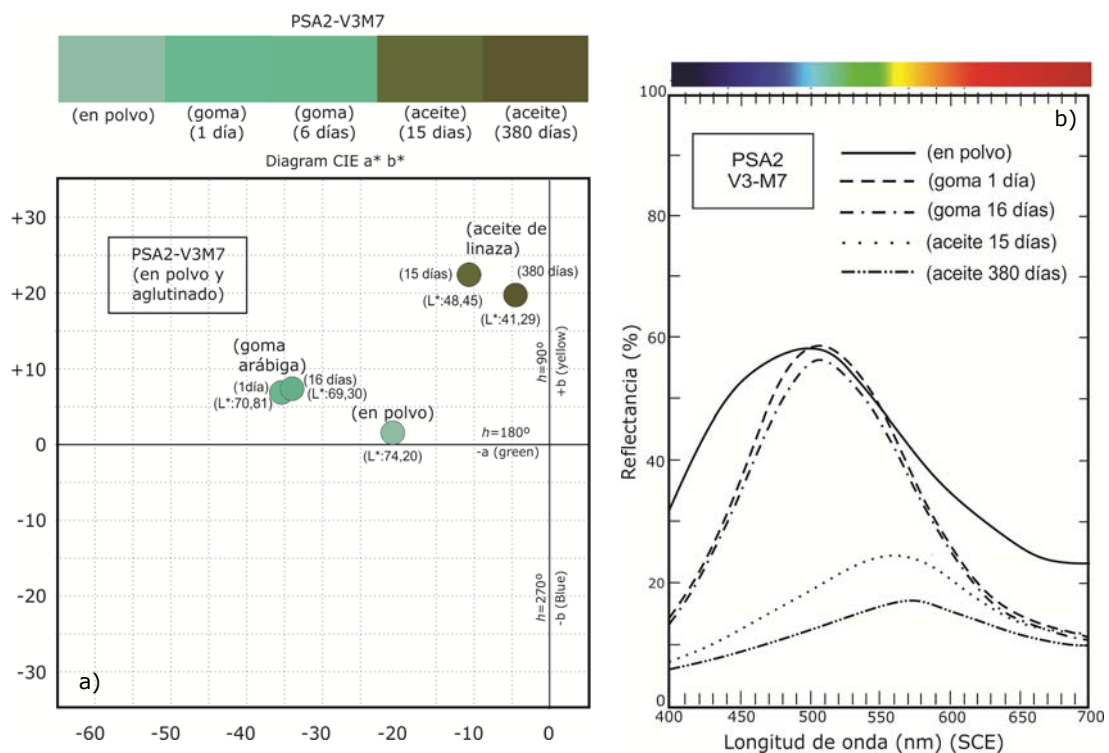
**Fig. IV.44.** Medidas colorimétricas de la muestra *PSA2-(V3M7)* (acción vapores vinagre sobre plancha de cobre impregnada de sal). Pigmento en polvo y aglutinado con goma arábica: a) Representación de las medidas colorimétricas en el diagrama CIE<sub>ab</sub>\*; b) Espectros de reflectancia

Sin embargo, cuando este mismo pigmento es aglutinado con aceite de linaza se produce un cambio muy importante en sus características cromáticas que afectan fundamentalmente a su claridad ( $L^*$ ) y ángulo de tono ( $h_{ab}$ ) (Tabla IV.12, Fig. IV.45). La claridad de la película pictórica experimenta una gran disminución ( $L^* \approx 48$ ) con respecto a la del pigmento en polvo ( $L^* \approx 74$ ), al igual que el ángulo de tono [ $h_{ab} \approx 116^\circ$ ], y estas variaciones se intensifican en la medida realizada a los 380 días [ $L^* \approx 41$  y  $h_{ab} \approx 103^\circ$ ]. Tanto en el pigmento en polvo como en las películas aglutinadas el croma es bajo y en todos los casos del mismo orden [ $C_{ab}^* \approx 21$  (pigmento en polvo),  $C_{ab}^* \approx 24$  (aceite de linaza 15 días),  $C_{ab}^* = 21$  (aceite de linaza 380 días)]. Estos valores están relacionados con sus respectivas curvas de reflectancia. En la figura IV.45 se aprecia que la máxima emisión de reflectancia de las películas pictóricas se produce dentro de un amplio intervalo de valores de longitud de onda, concretamente entre 500-575nm (aceite de linaza 15 días) y 510-590nm (aceite de linaza 380 días). Por tanto, se puede deducir que el pigmento aglutinado con este medio oleoso presenta una tonalidad verde-amarillenta, poco saturada y cuya claridad disminuye con el tiempo.



**Fig. IV.45.** Medidas colorimétricas de la muestra *PSA2-(V3M7)* (acción vapores vinagre sobre plancha de cobre impregnada de sal). Pigmento en polvo y aglutinado con aceite de linaza: a) Representación de las medidas colorimétricas en el diagrama  $CIE_{ab}^*$ ; b) Espectros de reflectancia

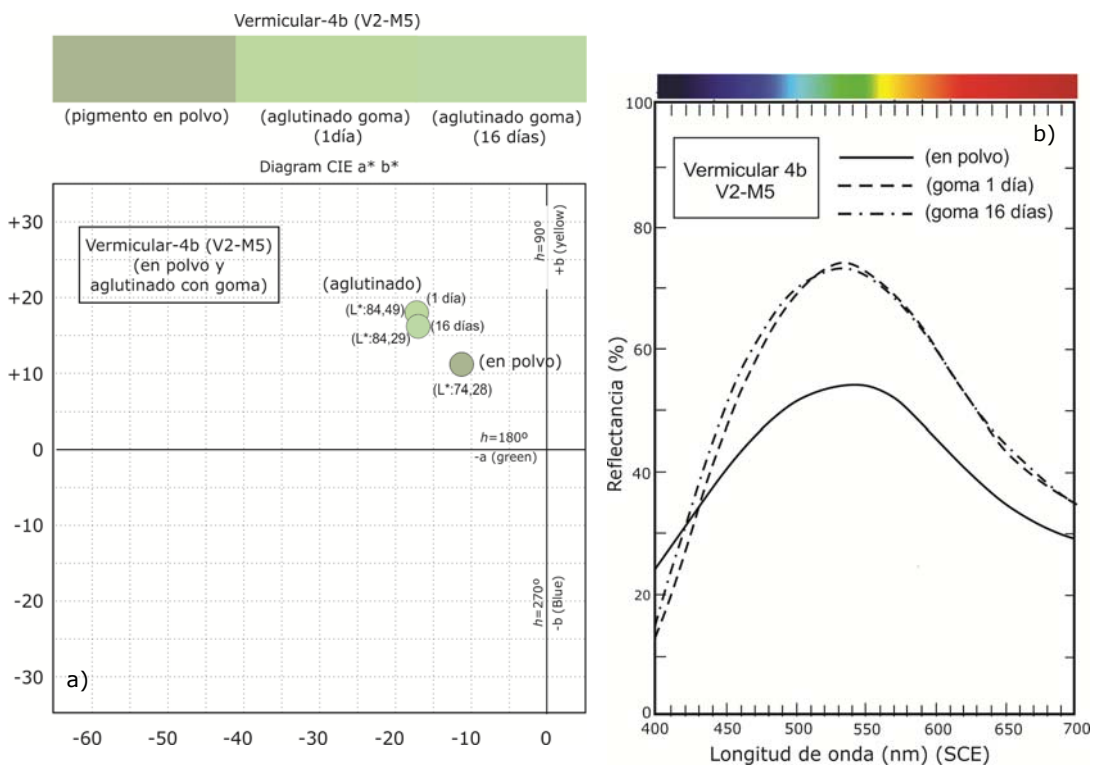
El conjunto de los resultados descritos en los párrafos anteriores queda recogido en el diagrama CIEab\* y en las curvas de reflectancia de la figura IV.46. En el se constata que los atributos cromáticos del pigmento *PSA2-(V3M7)* aglutinado con goma arábica experimenta pocos cambios con respecto al pigmento en polvo, y estas modificaciones afectan fundamentalmente al croma y a la saturación del color. Por el contrario, cuando este mismo pigmento es aglutinado con aceite de linaza, los cambios son mucho más acentuados y en este caso, los tres atributos cromáticos se ven afectados de forma muy acisada.



**Fig. IV.46.** Características colorimétricas de las películas pictóricas preparadas con el pigmento *PSA2-(V3M7)*. Pigmento en polvo y pigmento aglutinado con goma arábica y aceite de linaza: a) Diagrama CIEab\*; b) Curvas de reflectancia

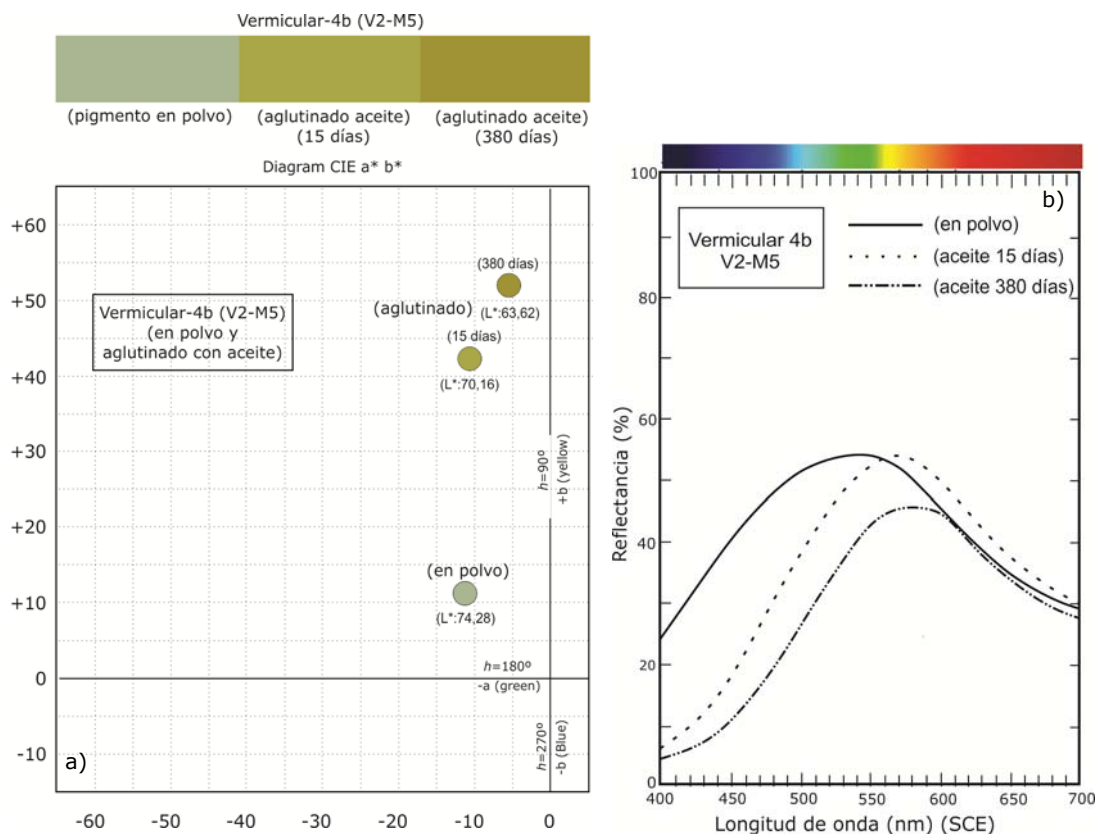
El pigmento referenciado como *Vermicular 4b (V2-M5)* entraría también dentro de la categoría de los verdes de sal, puesto que entre sus componentes han sido identificados diferentes cloruros de cobre(II), atacamita sintética  $[Cu_7Cl_4(OH)_{10} \cdot H_2O]$  y eriocalcita  $[CuCl_2 \cdot 2H_2O]$ , aunque también ha sido detectada la presencia de acetato de

cobre(I) [CuCH<sub>3</sub>COO] y cuprita (Cu<sub>2</sub>O). Las variaciones colorimétricas que experimenta al ser aglutinado con goma arábiga (Tabla IV.11 y Fig.IV.47) afectan fundamentalmente a la claridad ( $L^*$ ) [ $L^* \approx 74$  (en polvo),  $L^* \approx 84$  (aglutinado goma 1 día y 16 días)] y al croma ( $C_{ab}^*$ ) [ $C_{ab}^* \approx 17$  (pigmento en polvo),  $C_{ab}^* \approx 25$  (aglutinado 1 día)  $C_{ab}^* \approx 23$  (aglutinado 16 días)]. Estas características se mantienen prácticamente invariables en las dos medidas efectuadas. En lo que respecta al valor del ángulo de tono, este atributo experimenta una mínima variación que se manifiesta en la medida efectuada después de transcurridos 16 días de aplicación de la película pictórica [ $h_{ab} \approx 133$  (en polvo),  $h_{ab} \approx 133$  (aglutinado 1 día)  $C_{ab}^* \approx 136$  (aglutinado 16 días)]. En cuanto a las curvas de reflectancia, el máximo porcentaje de emisión de radiación, se sigue produciendo dentro de un intervalo muy amplio de longitudes de onda 480-590nm, aunque algo más reducido que en el caso del pigmento en polvo (460-600nm). Por tanto el pigmento aglutinado con goma arábiga, proporciona una película pictórica de un color verde poco saturado y de gran claridad.



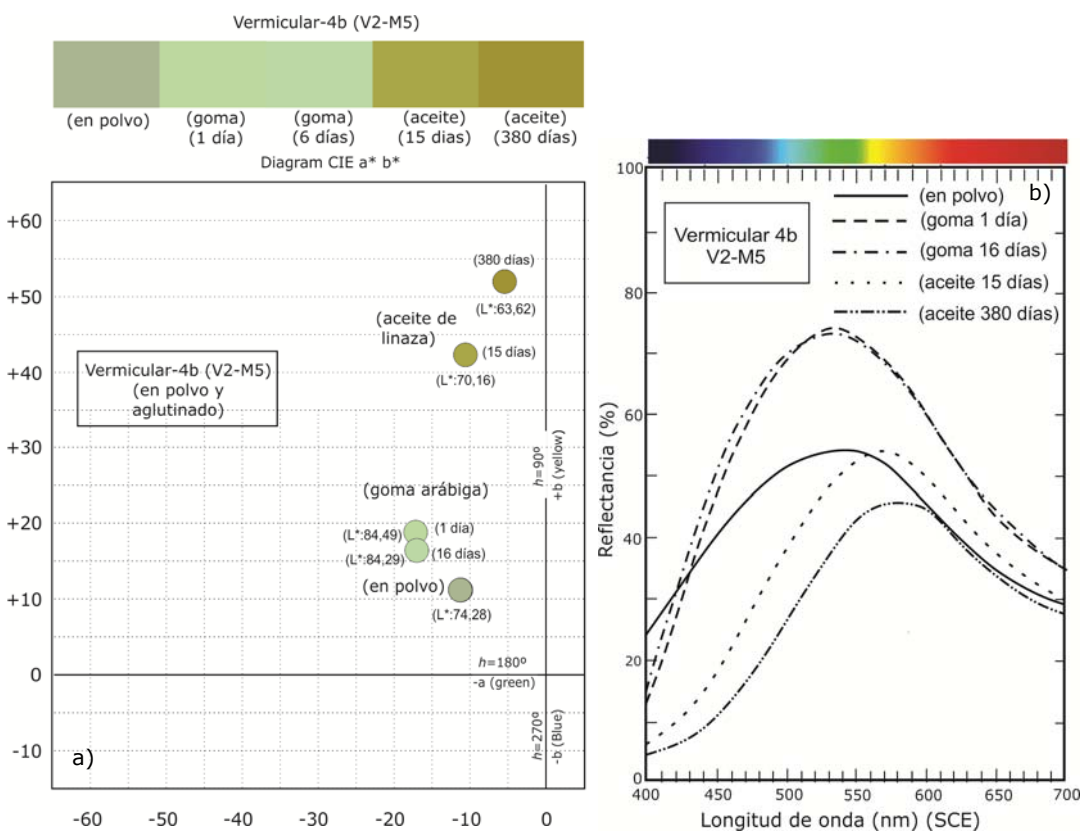
**Fig. IV.47.** Medidas colorimétricas de la muestra *Vermicular 4b-(V2M5)* (acción de mezcla de vinagre, sal común y alumbre sobre plancha de cobre). Pigmento en polvo y aglutinado con goma arábiga: a) Representación de las medidas colorimétricas en el diagrama CIE<sub>ab</sub>\*; b) Espectros de reflectancia.

Cuando el pigmento se aglutina con aceite de linaza, la película pictórica obtenida presenta unas características cromáticas muy diferentes con respecto al pigmento en polvo, especialmente en lo que respecta a los valores de su ángulo de tono ( $h_{ab}$ ) y croma ( $C_{ab}^*$ ) (Tabla IV.12 y Fig. IV-48). El primer atributo adquiere unos valores de  $h_{ab} \approx 104^\circ$  (15 días) y  $h_{ab} \approx 96^\circ$  (380 días), es decir se desplaza hacia las tonalidades verde-amarillentas; asimismo los valores de croma aumentan significativamente  $C_{ab}^* \approx 44$  (15 días) y  $C_{ab}^* \approx 52$  (380 días). Esta variación va acompañada de una mayor definición de los valores de longitud de onda de máxima reflectancia, con unos intervalos de 540-600nm y 555-605nm, respectivamente. Por último, la claridad, aunque sigue siendo elevada, experimenta una cierta disminución ( $L^* \approx 70$ ) que se hace más acusada con el tiempo ( $L^* \approx 64$ ). De la interpretación del conjunto de estos resultados se deduce que el pigmento *Vermicular 4b* (V2-M5) aglutinado con aceite de linaza proporciona películas pictóricas de un tono verde amarillento, saturadas y de elevada claridad.



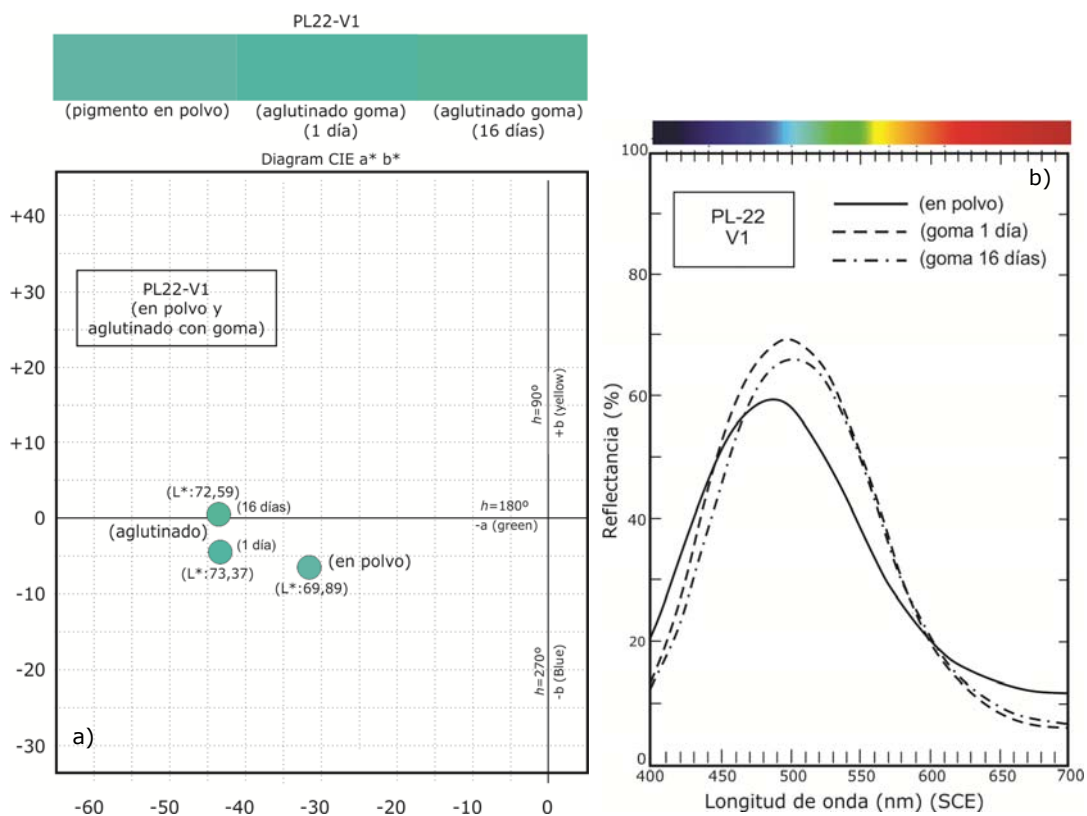
**Fig. IV.48.** Medidas colorimétricas de la muestra *Vermicular 4b*-(V2M5) (acción de mezcla de vinagre, sal común y alumbre sobre plancha de cobre). Pigmento en polvo y aglutinado con aceite de linaza: a) Representación de las medidas colorimétricas en el diagrama CIE<sub>ab</sub>\*; b) Espectros de reflectancia.

En la figura IV.49 se pone de manifiesto el efecto de la naturaleza del aglutinante sobre el color original del pigmento *Vermicular-4b* (*V2M5*) que, en polvo, tiene un color verde-grisáceo de elevada claridad. Sin embargo, la interpretación del conjunto de resultados obtenidos y que han sido descritos en detalla en los párrafos anteriores, evidencian que cuando es aglutinado con un medio acuoso (goma arábica) adquiere un color verde algo más saturado y de mayor claridad. Asimismo, si el aglutinante es oleosos (aceite de linaza), la película formada adquiere un color verde-amarillento, poco saturada, aunque también de elevada claridad.



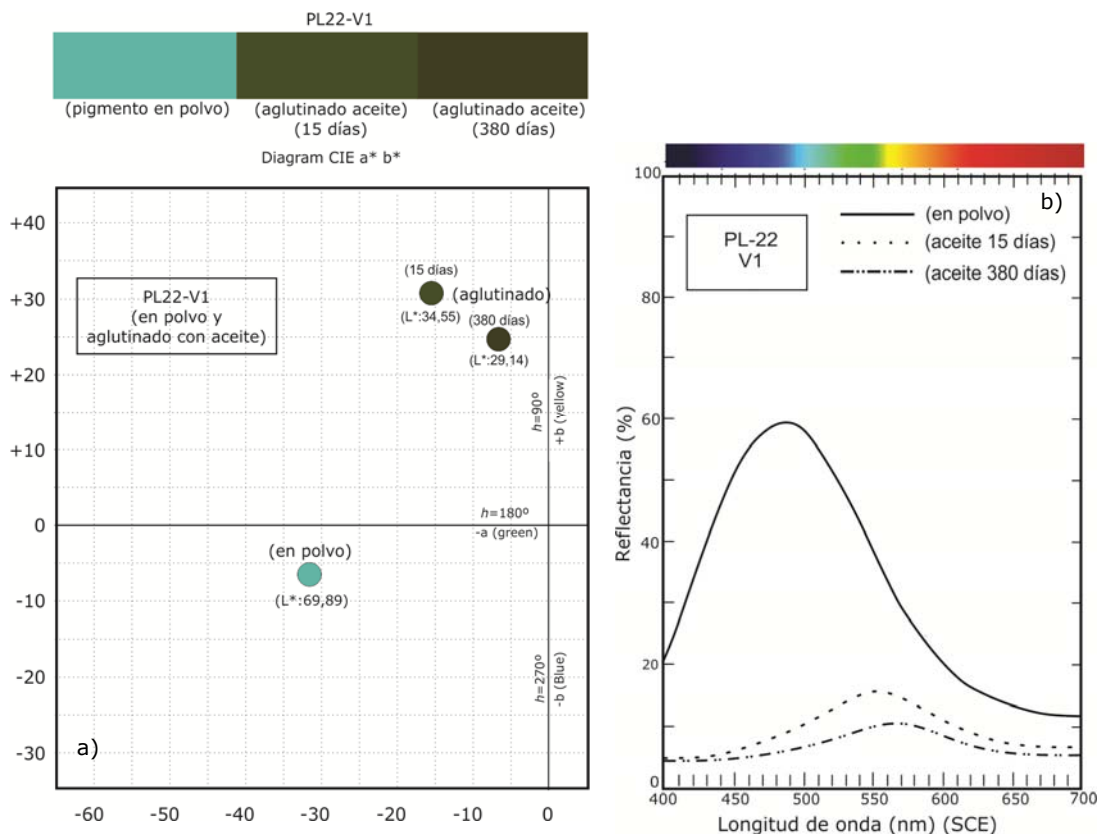
**Fig. IV.49.** Características colorimétricas de las películas pictóricas preparadas con el pigmento *Vermicular 4b* (*V2M5*). Pigmento en polvo y pigmento aglutinado con goma arábica y aceite de linaza: a) Diagrama CIEab\*; b) Curvas de reflectancia

El pigmento Verdet, referenciado como *PL22 (V1)*, también entraría dentro del tipo de verdigrís incluido en la categoría de verde de sal, si bien en este caso, si bien su composición es mucho más compleja que los anteriores. Entre sus componentes se han identificado hidroxiclorigo de cobre(II) hidratado  $[\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}]$ , nitrato de cobre(II) hidratado  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}]$ , clorigo doble de amonio y cobre(II) hidratado  $[\text{CuCl}_2\text{NH}_4\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ ; clorigo amónico hidroxil amina ( $\text{NH}_4\text{ClNH}_2\text{OH}$ ), clorigo amónico ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) y melaconita ( $\text{CuO}$ ). El pigmento aglutinado con goma arábica no presenta grandes diferencias colorimétricas con respecto al pigmento en polvo, puesto que los valores de claridad y tono son del mismo orden (Tabla IV.11 y Fig. IV.50). La claridad de la película pictórica es elevada ( $L^*\approx 73$ ) y aumenta levemente con respecto al que corresponde al pigmento en polvo ( $L^*\approx 70$ ). El valor del ángulo de tono disminuye con respecto al del pigmento en polvo ( $h_{ab}\approx 192^\circ$ ) y se desplaza hacia los tonos verdes ( $h_{ab}\approx 189^\circ$ ) y esta modificación se intensifica a los 16 días ( $h_{ab}\approx 179^\circ$ ).



**Fig. IV.50.** Medidas colorimétricas de la muestra *PL-22 (V1)* (acción de mezcla de vinagre, sal amónica, y orina sobre plancha de cobre). Pigmento en polvo y aglutinado con aceite de linaza: a) Representación de las medidas colorimétricas en el diagrama  $\text{CIE}_{ab}^*$ ; b) Espectros de reflectancia.

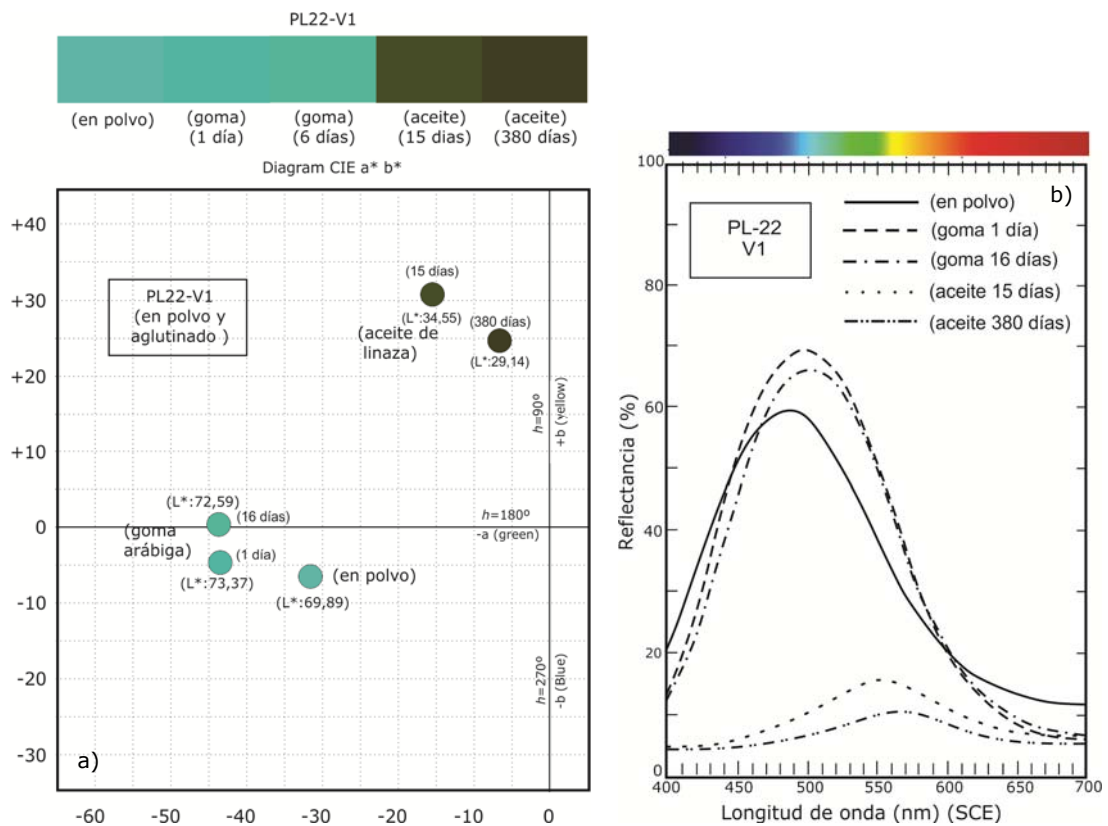
Las curvas de reflectancia de la película pictórica son similares y la máxima emisión se produce a unos valores de longitud de onda más definidos que lo que corresponden al pigmento en polvo; en este caso, en torno a 500nm. Asimismo, el cromatismo aumenta hasta un valor de  $C_{ab}^* \approx 44$ . De todos estos datos se deduce que el pigmento aglutinado con goma arábica tiene un tono verde de elevada claridad y más saturado que el que corresponde al pigmento en polvo.



**Fig. IV.51.** Medidas colorimétricas de la muestra *PL-22 (V1)* (acción de mezcla de vinagre, sal amónica, y orina sobre plancha de cobre). Pigmento en polvo y aglutinado con aceite de linaza: a) Representación de las medidas colorimétricas en el diagrama CIE<sub>ab</sub>\*; b) Espectros de reflectancia.

Sin embargo, cuando este mismo pigmento es aglutinado con aceite de linaza los atributos cromáticos de la película pictórica resultante, especialmente la claridad y el tono, presentan grandes diferencias con respecto a los del pigmento en polvo (Tabla IV.12 y Fig. IV.52). Estos cambios se intensifican cuando las medidas se realizan a los

380 días de su aplicación. La pintura tiene un valor de ángulo de tono de  $h_{ab} \approx 117^\circ$  (15 días) y  $h_{ab} \approx 105^\circ$  (380 días), es decir, se ha desplazado hacia los tonos verde-amarillentos; además, este cambio va acompañado de una importante disminución de la claridad ( $L^* \approx 34$  y  $L^* \approx 29$ ), por tanto el tono es oscuro. Asimismo, la máxima emisión de reflectancia está menos definida que en el pigmento en polvo (475-500nm). En el caso de la pintura al óleo se manifiesta dentro de un intervalo de longitudes de onda más amplio, en torno a 530-575nm (15 días) y 540-595nm (380 días). A su vez los valores de croma ( $C_{ab}^* \approx 34$ ), a los 15 días de aplicación de la película pictórica son similares a los del pigmento en polvo ( $C_{ab}^* \approx 32$ ), aunque disminuyen con el tiempo ( $C_{ab}^* \approx 29$ ). Por tanto, este pigmento aglutinado con aceite de linaza proporciona películas pictóricas de color verde-amarillento de baja claridad y saturación y estas características se intensifican con el tiempo.



**Fig. IV.52.** Características colorimétricas de las películas pictóricas preparadas con el pigmento PL-22 (V1). Pigmento en polvo y pigmento aglutinado con goma arábica y aceite de linaza: a) Diagrama CIEab\*; b) Curvas de reflectancia

Finalmente, como se ha hecho en los pigmentos anteriores, el conjunto de los resultados obtenidos, se recogen en único diagrama CIEab\* y en la representación de las correspondientes curvas de reflectancia (Fig. IV.52). Nuevamente se constata que la película aglutinada con aceite presenta grandes diferencias con respecto al pigmento en polvo que es de un color azul y elevada claridad. Estos cambios afectan a sus tres atributos cromáticos, que se corresponden con color verde-amarillento muy oscuro y de baja saturación. Sin embargo, el comportamiento del pigmento aglutinado con goma arábiga es completamente distinto; en este caso, la variación de los atributos cromáticos es mucho menor. La película pictórica es de un color verde de elevada claridad y más saturada que el pigmento en polvo.

Como conclusión general, se constata que todos los pigmentos ensayados varían sus características cromáticas al ser aglutinados con un medio acuoso (goma arábiga) o un medio oleoso (aceite de linaza); además, en este segundo caso estas variaciones se intensifican con el tiempo. Cuando el aglutinante es goma arábiga, las variaciones de tono no son excesivamente acusadas, y los tonos adquiridos son verdes o verde-amarillentos. Cuando el aglutinante es aceite de linaza los cambios son muchos más acusados y las tonalidades son verde amarillentas.

Las razones de los cambios observados pueden atribuirse, por una parte, a los valores de los índices de refracción de los pigmentos y de los aglutinantes; recuérdese que esta cuestión ya fue discutida al discutir los resultados correspondientes a los pigmentos referenciados como Vapores-1, MC-7, PL-1 y PL-2. Además, en el caso de las pinturas aglutinadas con aceite habrá que considerar el propio amarilleamiento que experimenta este aglutinante como consecuencia de su secado. Asimismo, no ha que descartar una posible reacción entre el pigmento y el aglutinante oleoso.

#### **IV.5. CARACTERÍSTICAS COLORIMÉTRICAS DE LAS TINTAS DE VERDIGRÍS. ESTUDIO DE CUATRO TINTAS**

Al igual que existen diferentes recetas y procedimientos de preparación del pigmento verdigrís, en los tratados y recetarios se describen diferentes recetas de de preparación de las tintas de verdigrís son variadas [SANCHO, SAN ANDRÉS, 2013]. Lo primero que hay que señalar es que esta diiversidad de recetas tiene por finalidad la obtención de tintas con mejores propiedades de color y durabilidad. A estas peculiaridades se hace referencia en las propias recetas y estas cuestiones ya han sido tratadas en el Capítulo II.

En el apartado anterior se han determinado experimentalmente las propiedades colorimétricas de las distintas variedades de verdigrís, poniéndose de manifiesto que existen diferencias significativas entre sus correspondientes atributos cromáticos. Esto es así tanto en el caso del pigmento en polvo como en las películas pictóricas que se obtienen utilizando como aglutinantes goma arábica y aceite de linaza. En este apartado se van a determinar las características colorimétricas de diferentes tintas preparadas en nuestro laboratorio siguiendo los procedimientos descritos en antiguos textos [SANCHO *et al.*, 2005].

En primer lugar hay que recordar que, de manera general, se pueden establecer dos grandes grupos de recetas de preparación de tintas de verdigrís. En un primer grupo se incluyen aquellas en las que se parte del pigmento en polvo previamente sintetizado que se disuelve en agua, y el segundo comprende todas aquellas en las que la tinta se prepara a partir de la disolución formada por tratamiento de virutas, láminas o polvo de cobre con vinagre. En ambos casos, se añaden otros componentes que varían según la receta.

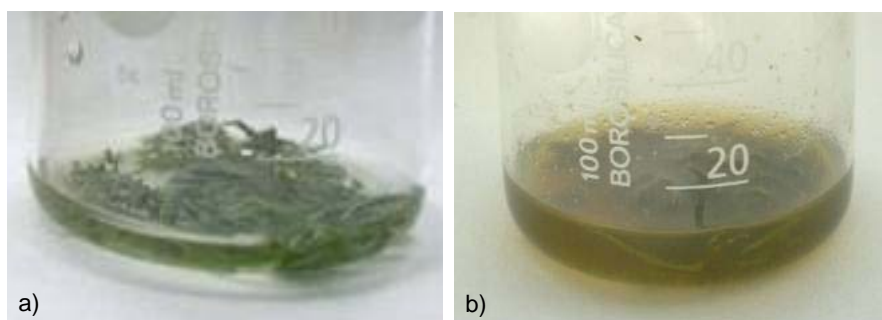
Atendiendo a lo que se acaba de indicar, se han preparado un total de cuatro tintas, cuyas recetas se recogen en el Anexo II de esta Tesis, y que en este apartado han sido referenciadas como *P1*, *P2*, *P3* y *P4*. La primera se ha elaborado según la receta LV del *Codex Matritensis* (s. XII) [Burnam, 1912: 19 y 24], en la que se parte del pigmento en polvo que se mezcla con agua y goma arábica. La tinta referenciada como *P2* se ha preparado siguiendo la receta 301 del manuscrito de *Alcherio* (1398-

#### IV. Propiedades colorimétricas de las distintas variedades de Verdigrís.

1411) [MERRIFIELD, 1999: 286-289], en la que se describe el proceso de preparación de un "color verde con cuerpo y no corrosivo" (*viridem cum corpore et non corrosivum*). Al igual que en el caso anterior se parte del pigmento en polvo, que se mezcla con goma arábica y agua, pero en este caso se añade también jugo de ruda<sup>8</sup> (Fig. IV.53). En nuestro caso, el pigmento utilizado para la preparación de ambas tintas ha sido el referenciado como Vapores-1, que obedece a la composición de un acetato de cobre(II) hidratado  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  y cuyos atributos cromáticos son  $[L^* \approx 62; C_{ab}^* \approx 43; h_{ab}^* \approx 194]$ . A su vez el jugo de ruda fue preparado en nuestro laboratorio a partir de ruda salvaje (Fig, IV.54).



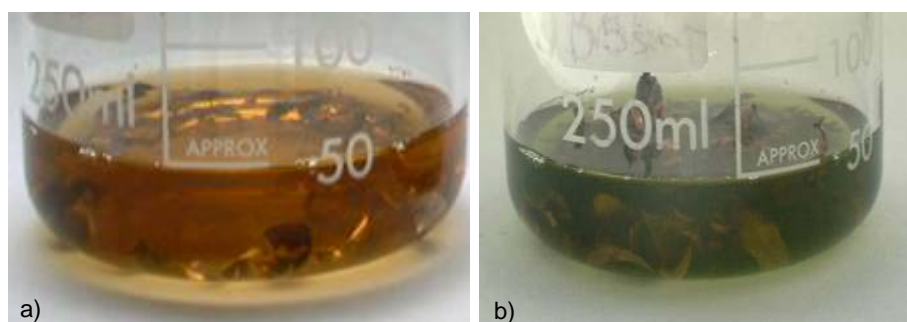
**Fig. IV.53.** Componentes necesarios para la preparación de la tinta descrita en la receta 301 del Ms de Alcherio ( ruda, goma arábica y verdigrís neutro),



**Fig. IV.54.** a) Ruda y agua recién mezclados ; b) Disolución verde-amarillenta formada después de 6 días.

<sup>8</sup> Es necesario indicar que existen distintos variantes de este tipo de planta. En este ensayo se utiliza la ruda denominada salvaje.

Las tintas referenciadas como *P3* y *P4* se sintetizan siguiendo una de las recetas del texto de *Pietro Di Sant Audemaro* (s. XIII-XIV) [MERRIFIELD, 1999: 122-123]. Concretamente se trata de la receta 153 referida a la obtención de “un agua de color verde, para escribir” (*De aqua vel viridi colore ad scribendum*). Según indicaciones del texto se parte de polvo verde de latón, u otra aleación de cobre, en vino o vinagre y se agita. En nuestro caso se han utilizado virutas de latón (14g) que se han sometido a la acción de vinagre de vino sin aditivos (100mL), obteniéndose al cabo de 76 días una disolución de color verde<sup>9</sup> (Fig. IV.55), a la que se ha añadido goma arábica. La tinta así obtenida ha sido referenciada como *P3*.



**Fig. IV.55** a) Virutas de cobre mezcladas con vinagre de vino sin aditivos; b) Disolución verdosa formada después de seis días.

En esta misma receta (rec. 153), Sant Audemar indica que si se añade azafrán se obtendrá un color muy bonito (*et si vis quod mirae pulcritudinis fiat, adde aliquantulum de croco et cum quieverit*) [MERRIFIELD, 1999: 122-123]. La adición de este componente ha dado lugar a la tinta referenciada como *P4*.

Como es habitual en las recetas recogidas en textos antiguos referidas a la elaboración de materiales pictóricos, en ninguna de las indicadas se especifican las cantidades de cada uno de los componentes utilizados y en lo que respecta al desarrollo de los procesos, las instrucciones suelen ser muy ambiguas. Por estas razones, ha sido necesaria la realización de una serie de ensayos previos, que han permitido establecer las etapas y tiempos de trabajo, así como las cantidades de cada

---

<sup>9</sup> El color verde es debido a la formación de acetato de cobre (II) que se disuelve en el vinagre

componente. Ambas cuestiones quedan resumidas en la figura IV.56 y en la Tabla IV.13.

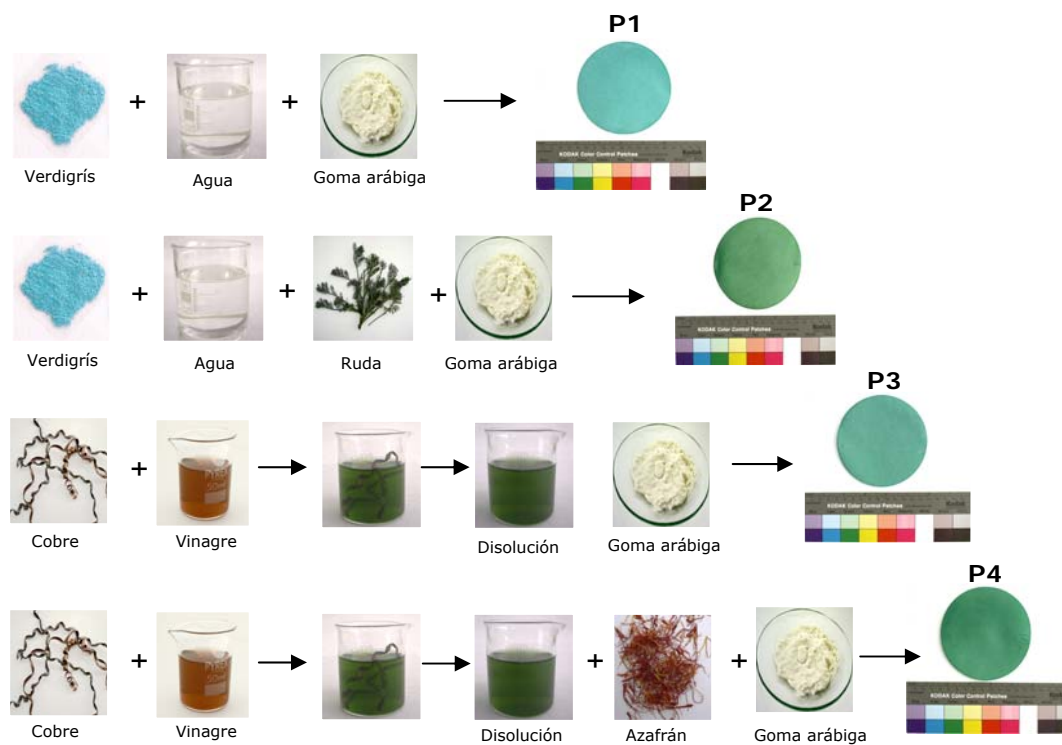


Fig. IV.56. Esquema del proceso de elaboración de las tintas P1, P2, P3 y P4.

Tabla IV.13 Preparación de tintas de verdigrís. Componentes y concentración (%)

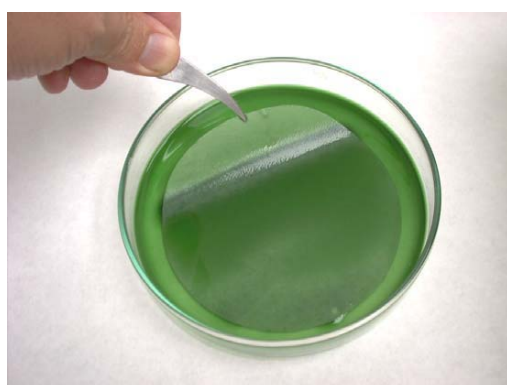
Ref.	*Verdigrís	**Disolución (verdigrís en vinagre)	Goma arábica	Agua	Ruda	Azafrán
P1	7,69		12,5	79,81		
P2	7,69		12,5	76,20	3,61	
P3		87,49	12,5			
P4		87,49	12,5			0,9

\* Se obtiene de la corrosión de planchas de cobre por los vapores de ácido acético

\*\*Se obtiene con la inmersión de 14g de virutas de cobre en 100cc de vinagre durante 76 días

#### IV. Propiedades colorimétricas de las distintas variedades de Verdigrís.

Por tanto, en todos los casos primero se prepara la disolución de la tinta, bien sea partiendo del pigmento verdigrís disuelto en agua (ref. *P1* y *P2*), o por tratamiento de virutas de cobre con vinagre (*P3* y *P4*). A continuación se añaden los aditivos, ruda (ref. *P2*) o azafrán (ref. *P4*) y, por último, en todos los casos se añade goma arábiga que actúan como aglutinante. Todas las tintas han sido aplicadas, por inmersión, sobre un soporte celulósico (papel *Whatman*). En la figura IV.57 se muestra el proceso de tinción del papel.



**Fig. IV.57** Proceso de tinción del papel *Whatman* con una de las tintas ensayadas.

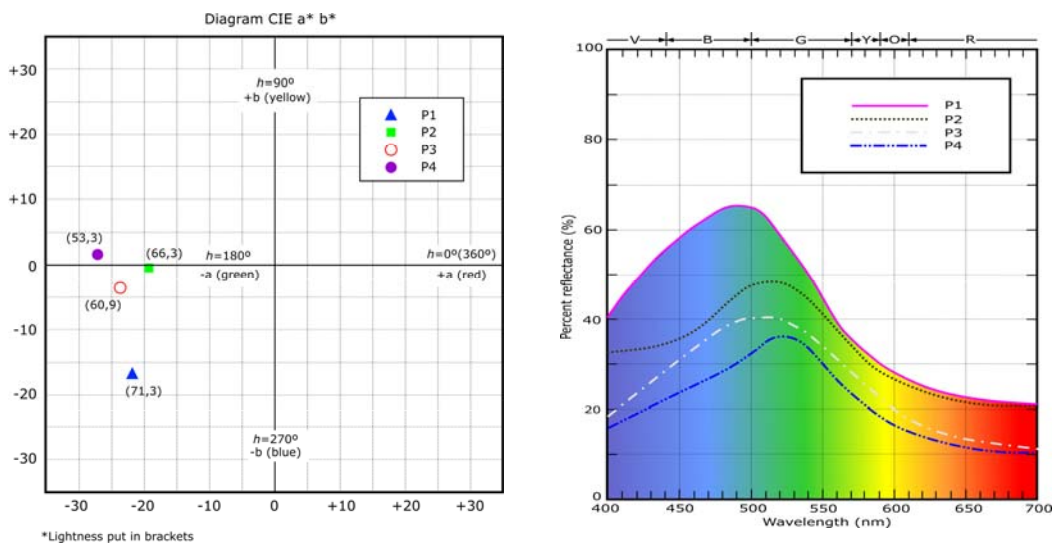
Una vez han secado los papeles teñidos, se procede a realizar sobre cada uno de ellos las correspondientes medidas colorimétricas. Se han realizado cinco medidas colorimétricas y a partir de estos valores se han obtenido los correspondientes valores medios. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla IV.14 y se representan en el diagrama CIEab y en las curvas de reflectancia (Fig. IV.58).

**Tabla IV.14** Valores medios de las medidas colorimétricas

	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*_{ab}$	$h_{ab}$
<i>P1</i>	71,33±0,93	-21,38±0,27	-17,08±0,42	27,72±0,43	218,05±0,49°
<i>P2</i>	66,35±1,02	-19,66±0,28	-0,39±0,45	19,67±0,29	181,11±1,37°
<i>P3</i>	60,97±0,66	-23,73±0,18	-3,59±0,04	24,00±0,18	188,61±0,04°
<i>P4</i>	53,38±0,61	-27,05±0,76	1,68±0,86	27,12±0,76	176,46±1,84°

A partir de esta información se constata que todas las tintas tienen una tonalidad que se encuentra dentro del rango de verde-azulados y verdes y en tres de ellas (*P2*, *P3* y *P4*) los valores de ángulo de tono son muy similares. La tinta que presenta una tonalidad más azulada es la *P1* ( $h_{ab} \approx 218^\circ$ ) y la más verde es la *P3* ( $h_{ab} \approx 188$ ).

Por otro lado, la adición de ruda y de azafrán provocan una variación de los atributos cromáticos. Así, en el caso de la tinta *P2*, la adición de ruda es responsable de que su tonalidad se más verdosa ( $h_{ab} \approx 181^\circ$ ) que la de la tinta *P1* ( $h_{ab} \approx 218^\circ$ ). Respecto a la tinta *P4*, la adición de azafrán da lugar a un verde ligeramente más amarillento ( $h_{ab} \approx 176$ ) que el de la tinta *P3* ( $h_{ab} \approx 188^\circ$ ). En el caso de las tintas preparadas con verdigrís disuelto en vinagre (*P3* y *P4*) esta diferencia de tono es menor ( $\Delta H = 12,15 \pm 1,84^\circ$ ) que en la producida en las tintas preparadas elaboradas con pigmento verdigrís (*P1* y *P2*) ( $\Delta H = 36,94 \pm 1,45^\circ$ ). En ambos casos, los aditivos (ruda y azafrán) provocan una disminución de la luminosidad (*P1*:  $71,33 \pm 0,93$ ; *P2*:  $66,35 \pm 1,02$ ; *P3*:  $60,97 \pm 0,66$  y *P4*:  $53,38 \pm 0,61$ ). En lo que respecta al croma estos componentes provocan, en el caso de la ruda, una disminución de este parámetro (*P1*:  $27,72 \pm 0,43$  y *P2*:  $19,67 \pm 0,29$ ); mientras que en el del azafrán provoca un ligero incremento (*P3*:  $24,00 \pm 0,18$  y *P4*:  $27,12 \pm 0,76$ ).



**Fig. III.12.** Diagrama CIEa\*b\* y espectro de reflectancia de las cuatro tintas sintetizadas a escala de laboratorio: *P1*, *P2*, *P3* y *P4*.

#### IV. Propiedades colorimétricas de las distintas variedades de Verdigrís.

Finalmente, las curvas de reflectancia ponen de manifiesto que las tintas de verdigrís que contienen ruda o azafrán (*P2* y *P4*), muestran un desplazamiento hacia longitudes de onda más largas (*P1*: 490nm – *P2*: 515nm y *P3*: 510nm – *P4*: 520nm).

Hay que tener en cuenta que, estos valores colorimétricos que presentan, tanto el pigmento como la tinta verdigrís, nada más ser aplicados, no será la coloración que apreciemos al observar en la actualidad la obra que contenga estas sustancias. Como se verá en el Capítulo V, las tintas de verdigrís pueden cambiar sus características colorimétricas con el tiempo y estos cambios pueden dar lugar a modificaciones muy acusadas de sus atributos cromáticos.

IV. Propiedades colorimétricas de las distintas variedades de Verdigrís.

## **CAPITULO V**



Las características cromáticas de las películas pictóricas del verdigrís, así como las de sus tintas se pueden ver alteradas con el paso del tiempo. Por otra parte, en el caso de las tintas estas variaciones pueden ir acompañadas de la degradación del soporte sobre el que han sido aplicadas, especialmente cuando se trata de un soporte celulósico (papel) o proteico (pergamino). También es posible que el pigmento verdigrís provoque la alteración de los pigmentos con los que se mezcla. Este tipo de afirmaciones aparecen recogidas en algunas de las fuentes documentales de épocas pasadas.

El estudio de la degradación del verdigrís es importante desde el punto de vista de la conservación, ya que esta alteración supone un cambio estético en muchas pinturas y esculturas en las que se ha usado este pigmento para la representación de las zonas de color verde y verde-azulado. Otro tanto ocurre cuando es usado como tinta y, además, en este caso estas modificaciones colorimétricas van acompañadas de una evidente degradación del soporte.

Puesto que existen diferentes variedades de verdigrís y distintas recetas de preparación de las tintas obtenidas a partir de este pigmento, es presumible que su comportamiento con el envejecimiento sea diferente en función de estos factores. Con el fin de comprobarlo, en esta última parte de la investigación se incluyen algunos ensayos de envejecimiento artificial acelerado de algunos de los pigmentos y tintas preparados en nuestro laboratorio. Antes de proceder a la descripción de los resultados obtenidos en esta experimentación, se revisa brevemente algunas referencias bibliográficas en las que se menciona este peculiar comportamiento del verdigrís

### V.1. COMPORTAMIENTO Y CAMBIOS DE COLOR DEL VERDIGRÍS.

El comportamiento del verdigrís, en relación a su cambio de color y sus efectos sobre los soportes sobre los que es aplicado y los pigmentos con los que se mezcla, ha sido un tema que ha preocupado durante siglos a los tratadistas y, más recientemente, a los investigadores más actuales.

Por ejemplo, en el siglo XIV, Cennino Cennini comenta que el "verde de cobre", es un verde perfecto pero poco duradero y además recomienda evitar su mezcla con el blanco de plomo [SIMI, 1913: 46]. Otro autor que advierte sobre el uso del verdigrís es Leonardo da Vinci que en el siglo XVI comenta la mezcla de esta pigmento con el oropimente para obtener un hermoso color, pero al mismo tiempo advierte que puede oscurecer con el tiempo [GONZALEZ GARCÍA, 1995: 429]. Igualmente, Pierre Lebrun, en el siglo XVII advierte de las consecuencias de utilizar el verdigrís con otros pigmentos, indicando que "mata los colores con los que se mezcla".

Sin embargo, a pesar de estas recomendaciones, los estudios realizados sobre obras artísticas, no solo constatan el amplio uso del pigmento y de la tinta, sino también su habitual mezcla con otros pigmentos [KHÜN, 1970; [BAEZ *et al.*, 1999; SAN ANDRÉS, 2001]. Así, en la figura V.1 se muestran algunas obras de los siglos XVI y XVII en las que se usa verdigrís mezclado con blanco de plomo con oropimente. En la "Madonna de la casa Tempi" (1506) de Rafael, se utiliza blanco de plomo mezclado con verdigrís, mientras que, en "La joven de la perla" (1665) y en el cuadro de Tintoretto, "Federico II conquista Parma en el 1521", (1579-1580), se usa mezclado con oropimente.

Respecto a los aglutinantes con los que se recomienda su mezcla, esta cuestión ya ha sido comentada ampliamente en el Capítulo II, no obstante, conviene recordar que para su uso como tinta los medios utilizados tradicionalmente han sido vinagre, vino y goma arábiga, mientras que para su empleo en la aplicación de capas pictóricas se ha aglutinado con aceite secante (normalmente aceite de linaza), bálsamos y resinas terpénicas.

En relación a los bálsamos y resinas terpénicas, hay que señalar que éstas son las sustancias utilizadas en la elaboración del resinato de cobre [KÜHN, 1970; KÜHN, 1993]. No obstante, algunos estudios apuntan que el término de resinato de cobre también se puede asignar al producto que se forma como consecuencia de la reacción del verdigrís con la resina del barniz aplicado sobre la pintura [JAN VAN DEN BERG *et al.*, 2000].



**Fig. V.1.** a) Rafael Sanzio. "Madonna de la Casa Tempi", 1508. Óleo sobre tabla. 75 x 51 cm. Se conserva en la Alte Pinakothek de Múnich, Alemania; b) Johannes Vermeer. "La joven de la perla", c. 1665. Óleo sobre tela. 44.5 x 39 cm. Se encuentra en la Galería Real de Pinturas Mauritshuis, en La Haya, Países Bajos y c) Jacopo Tintoretto. "Federico II conquista Parma en el 1521", 1579-1580. Óleo sobre tela. 212 x 283,5 cm. Se conserva en la antigua pinacoteca de Munich.

Es bien conocido la tonalidad marrón que adquiere el resinato de cobre con el paso del tiempo, sin embargo, la razón de su origen no está del todo esclarecida. Igualmente, las capas de pintura oleosas que contienen verdigrís pueden experimentar un importante oscurecimiento. Se han realizado diferentes estudios tratando de determinar las razones de estos cambios, pero la complejidad de los procesos implicados no han permitido establecer con claridad cuáles son los mecanismos implicados y las causas que los desencadenan. Algunas de las razones que tratan de

justificar estos cambios son muy simples; tal es el caso de las que lo atribuyen a la existencia de un barniz marrón o un recubrimiento verdoso que se ha vuelto marrón con el paso del tiempo o simplemente de una capa de color marrón que ha sido aplicada sobre la superficie original [KOCKAERT, 1979]. Otras la atribuyen a la capacidad de los grasos y resínicos para extraer los iones cobre(II) del verdigrís y reaccionar formando jabones de cobre [GUNN *et al.*, 2002]. Otras hipótesis tratan de relacionar estos cambios con la existencia de contaminantes y su acción combinada con la humedad y la luz UV [ALTAVILLA, CILIBERTO, 2006]. Estudios recientes han relacionado estos cambios con la reducción de C(II) a Cu(I) en los complejos organometálicos que el verdigrís forma con los aceites [SANTORO *et al.*, 2014]



**Fig. V.2.** Marco Marziale. "Cristo y la mujer adúltera", 1505. Óleo sobre lienzo. 130 x 166 cm. Se encuentra en Holanda en el Netherlands Institute for Cultural Heritage (ICN).

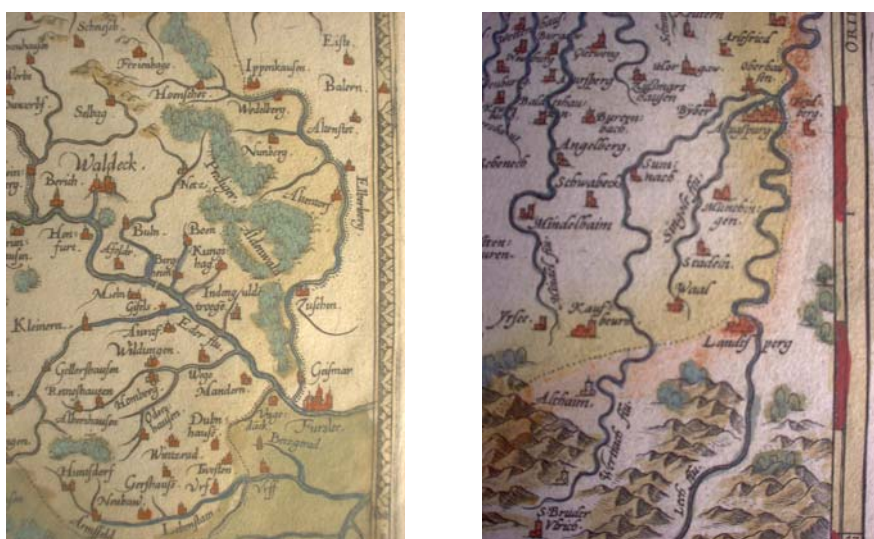
No obstante, estos cambios de color experimentados por las capas de resinato de cobre, también ha sido atribuidos a su reacción con otros pigmentos, concretamente el oropimente [ISACCO, DARRAH, 1993]. Tal es el caso de la obra que se muestra en la figura V.2 y que corresponde a la pintura "Cristo y la mujer adúltera" que el artista Marco Marziale realizó en el año 1505, en la que, el tocado de la figura que representa a María Magdalena, realizado con resinato de cobre se ha vuelto negro, probablemente debido a su reacción con el pigmento a base de arsénico que se encuentra en la capa inferior de la pintura [VAN DEN BERG *et al.*, 2000].

Otra obra en la que ha sido identificado el resinato de cobre es "La Adoración del Cordero Místico" de Van Eyck (Fig. V.3). En este caso las zonas realizadas con este presentan cierta decoloración marrón que no es debido al oscurecimiento del barniz y que ha sido atribuida a al cambio de color experimentado por este pigmento [KOCKAERT, 1979].



**Fig. V.3.** Jan van Eyck. "Políptico de Gante o La adoración del Cordero Místico", 1432. Óleo sobre tabla. 350 x 223 cm. Se encuentra en la Catedral de San Bavón (Bruselas).

En relación a las tintas de verdigrís, es conocida su tendencia a modificar su color original que pasan de verde o verde – azulado a un color marrón. Además, este efecto va acompañado de una importante pérdida de resistencia de las fibras de papel o pergamino, que se vuelven frágiles y quebradizas. En la figura V.4 se muestran dos detalles de algunos de los mapas que conforman el Atlas de Abraham Ortelius “Nomenclatur Ptolomeicus” (1579) que se conserva en el Archivo Cartográfico del Centro de Estudios Geográficos del Ejército (CGE).



**Fig. V.4.** Detalle de dos mapas incluidos en el Atlas de *Abrahamus Ortelius* de 1579 (Archivo Geográfico y de Estudios Geográficos del Centro Geográfico del Ejército).

Las tintas de verdigrís pertenecen al grupo de las tintas metálicas, en las que el color es debido a la presencia de un catión metálico, en este caso  $\text{Cu}^{2+}$ . Dentro de este grupo están también incluidas las tintas ferrogálicas, cuyo color negro está relacionado con la presencia del catión  $\text{Fe}^{3+}$ . Este tipo de tintas ejercen un efecto corrosivo sobre las fibras del soporte que es responsable de que éste se vuelva quebradizo y frágil, e incluso llegue a romperse (Fig.V.5) [CARLSON, 1997].

Como ya se ha comentado en el Capítulo II, las tintas de verdigrís se utilizaban en la elaboración de mapas y planos, para representar de las zonas de vegetación y de agua (ríos, lagos y líneas de costa). Asimismo, a partir de las medidas colorimétricas realizadas sobre las reproducciones llevadas a cabo a escala de laboratorio de diferentes tintas (Fig. IV.56), conocemos que, originariamente, su color debía ser

V. Evolución cromática del Verdigrís. Primera aproximación.

verde o verde – azulado. Sin embargo, en aquellos documentos en los que la tinta de verdigrís se ha alterado se constata que su color es marrón – parduzco y, además, el soporte (papel), es mucho más frágil que el resto del documento [BLANK *et al.*, 1984]. y muestra signos evidentes de degradación (Figs. V.5 y V.6).



**Fig. V.5.** Imagen del reverso de un mapa en el que ha sido utilizada tinta de verdigrís. Se aprecia la fragilidad del soporte que ha provocado su fragmentación [Imagen tomada de CARLSON, 1997]



**Fig. V.6.** Mapa de *Abrahamus Ortelius*, 1579 (p.22): anverso y reverso. El mapa pertenece al Archivo Geográfico y de Estudios Geográficos del Centro Geográfico del Ejército. [Imagen cedida por el CGE]

Por tanto, con el paso del tiempo, las zonas en las que ha sido aplicada este tipo de tinta se suelen encontrar fuertemente oxidadas, presentando un marcado amarilleamiento y mostrándose muy quebradizas [BANIK, 1990]. Frecuentemente, las obras que presentan este tipo de alteraciones deben de ser sometidas a los correspondientes tratamientos de restauración, con el fin de frenar su degradación [Ahn, et al. 2014; HOFMANN, *et al.* 2015].

Son varios los factores que favorecen esta degradación. Algunos estudios demuestran que una de las causas de degradación de la celulosa es la oxidación, que se ve favorecida en presencia del catión  $\text{Cu}^{2+}$ , lo que a su vez da lugar a la hidrólisis de la celulosa en condiciones ácidas [BICCHIERI, PEPA, 1996]. A este respecto se ha comprobado que la actividad catalítica del cobre para generar radicales hidroxilo es mayor que la de cualquier otro metal de transición a pH 7 y se intensifica cuando el pH es superior a 7,5 [STRLIČ, 2003].

Hecha esta breve descripción del comportamiento del verdigrís, tanto en forma de pigmento aglutinado como de tinta, en los siguientes apartados se describen los ensayos realizados para comprobar el comportamiento de algunos de los productos obtenidos en esta investigación. Asimismo, se comparan las características cromáticas del verdigrís neutro obtenido en el laboratorio y el verdigrís comercializado por la casa alemana Kremer.<sup>1</sup>

## **V.2. EVOLUCIÓN CROMÁTICA DEL VERDIGRIS NEUTRO BAJO LA ACCIÓN DE LA RADIACIÓN UV. ESTUDIO COMPARATIVO DEL VERDIGRIS ARTESANAL Y EL VERDIGRIS COMERCIAL**

A pesar de los problemas de conservación que presenta el verdigrís, tanto aplicado en forma de capas pictóricas como de tinta, su comercialización se mantiene hasta bien entrado el siglo XX, como así lo atestiguan los diversos procesos de producción patentados en el siglo pasado [KHO, *et al.*, 1985; SCHNEIDER, 1911]. además, en la actualidad, al menos una empresa comercial, la casa alemana *Kremer Pigmente GmbH & Co*, continúa fabricándolo con la denominación de verdigrís sintético.

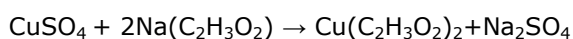
---

<sup>1</sup> La empresa alemana Kremer Pigmente GmbH & Co. KG está especializada en la producción y comercialización de materiales pictóricos y suministra una amplia variedad de pigmentos históricos [<http://kremer-pigmente.de/es>] [Acceso on line 1-10-2015]

Como ya se ha explicado ampliamente en el Capítulo II, la literatura histórica, desde a.C hasta comienzos del s. XIX, describe la elaboración del verdigrís. Asimismo, la receta más común y al mismo tiempo más sencilla se fundamenta en el empleo de cobre y vinagre. Este proceso no es laborioso, sin embargo, el tiempo necesario para la formación del pigmento es largo (15 días). En relación a los otros procesos de síntesis de este pigmento, la complejidad es mayor y el tiempo que se debe emplear en su producción es igualmente elevado.

Con el fin de agilizar la obtención de este pigmento y rentabilizar su producción industrial, a lo largo de los siglos XIX y XX surgen diferentes patentes que tienen por finalidad facilitar el proceso de obtención. Así, en el año 1857 la oficina de patentes americana (USPO) patenta un proceso que permite mejorar la producción del verdigrís [Brumlen, 1857]. El procedimiento descrito en este documento se basa en el empleo de unos ingredientes distintos a los mencionados en la literatura clásica. En lugar del cobre y vinagre mencionados en la receta más común, en esta patente se especifica el uso de vinagre neutralizado con bicarbonato sódico [NaHCO<sub>3</sub>], al que se añade sulfato de cobre. Aunque en el texto no se especifica se supone que se refiere al sulfato de cobre (II) pentahidratado [CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O] también conocido en la antigüedad como vitriolo azul. Según se describe, este proceso se realiza a través de una serie de etapas intermedias.

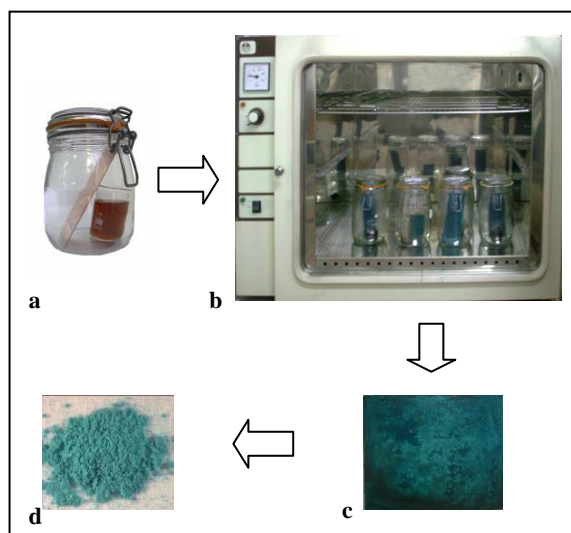
En un texto posterior ya del siglo XX, y relacionado con la fabricación de pinturas, también se hace referencia al proceso industrial de elaboración de este pigmento [BEARN, 1923: 106]. Concretamente se describe el *proceso químico moderno* de fabricación del verdigrís. Según se indica, "se deben tomar 160 libras de sulfato de cobre que se disolverá en agua caliente haciendo la solución muy concentrada", a continuación, "se añadirá una solución caliente de acetato sódico. Se dejará hervir durante dos horas hasta que el verdigrís comience a separarse". Después se lava y filtra en cantidades pequeñas con agua fría. La reacción química representativa del proceso descrito sería:



Asimismo, en ciertos textos de esta época, se menciona el empleo del sulfato de cobre como adulterante del pigmento [Standage, 1896: 21; CHURCH, 1901: 202].

Las variantes introducidas en los procesos de fabricación industrial del verdigrís, podrían afectar a su composición y propiedades. A partir de esta hipótesis, se ha considerado oportuno hacer un estudio comparativo de la evolución cromática del verdigrís comercializado actualmente y el verdigrís artesanal preparado siguiendo una de las recetas más habitualmente empleadas en la antigüedad [SANCHO *et al.*, 2007]. Para ello, ambos pigmentos han sido sometidos a los efectos de la radiación ultravioleta.

El verdigrís artesanal ha sido sintetizado en nuestro laboratorio, siguiendo las instrucciones recogidas en una de las recetas más frecuentemente mencionadas en los textos antiguos, que como ya se ha indicado al principio de este apartado consiste en someter las planchas de cobre a la acción de los vapores de vinagre en un ambiente cálido ( $T=40^{\circ}\text{C}$ ) durante 15 días; el pigmento obtenido ha sido referenciado como vapores-1 y los resultados de los análisis que han permitido su identificación se han descrito en el Capítulo III (apartado III.3.1). En la figura V.7 se muestra de forma esquemática el proceso seguido. Respecto al verdigrís de origen comercial, concretamente se trata del pigmento comercializado por la casa *Kremer* especializada en la fabricación de materiales pictóricos tradicionales. Este pigmento ha sido referenciado como *V. Kremer*.



**Fig. V.7.** Proceso de síntesis del verdigrís artesanal: a) recipiente de vidrio con cobre y vinagre; b) estufa con varios recipientes; c) plancha de cobre con el pigmento formado en su superficie y d) pigmento obtenido.

Ambos pigmentos han sido caracterizados analíticamente mediante difracción de rayos X (DRX) y los resultados obtenidos en la Tabla V.1 indican que están

compuestos por acetato de cobre (II) hidratado  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ , pero, el comercializado por la casa *Kremer*, además, contiene sulfato de cobre (II) pentahidratado  $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ .<sup>2</sup>

**Tabla V.1.** Identificación de los compuestos mediante DRX

Pigmento	Patrones de difracción	Score	Especies cristalinas identificadas
<i>Vapores-1</i>	JCPDS 00-027-0145	57	$\text{Cu} (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
<i>V. Kremer</i>	JCPDS 00-027-0145	72	$\text{Cu} (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	JCPDS 00-011-0646	53	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

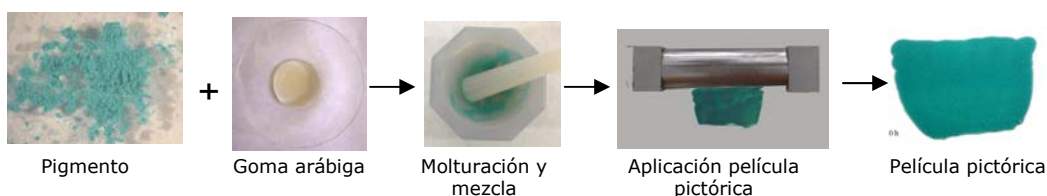
Una vez caracterizados analíticamente, ambos pigmentos han sido aglutinados con goma arábica de la casa *Talens*. Asimismo, puesto que el verdigrís comercial contiene sulfato de cobre (II) pentahidratado  $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ , se ha considerado oportuno aglutinar también este compuesto, partiendo para ello del compuesto químico puro (*Panreac*). Esta misma operación ha sido efectuada con el verdigrís artesanal mezclado al 50% con este mismo compuesto. Todo ello tiene por finalidad estudiar el efecto que tiene este aditivo sobre las características colorimétricas del verdigrís y su evolución con el envejecimiento.

Por tanto, se han preparado un total de cuatro pinturas y en todos los casos las concentración de pigmento con respecto al aglutinante ha sido del 30%. Las pinturas obtenidas han sido aplicadas sobre un soporte de aglomerado, previamente preparado con yeso mate y cola animal. Las películas pictóricas tienen un espesor de  $30\mu\text{m}$  y han sido aplicadas con la un aplicador cilíndrico.

En la figura V.8 corresponde a la secuencia de las etapas seguida en el proceso de aplicación de las películas pictóricas.

<sup>2</sup> Parece ser que, en ocasiones, el verdigrís se adulteraba con un producto más barato como es el sulfato de cobre [CARLYLE, 2001: 496] (conocido tradicionalmente como caparrosa azul). La adulteración de este pigmento debió de ser una práctica común desde los comienzos de su producción como así lo atestigua Plinio: *falsean el cardenillo, principalmente el de Rhodas, con mármol molido. Otros con pómez o goma. Pero principalmente engaña lo que se adultera con tinta de zurradores* [HERNÁNDEZ, 1976: Libro XXXIV, 142].

V. Evolución cromática del Verdigrís. Primera aproximación.



**Fig. V.8.** Secuencia de etapas del proceso de preparación de las películas pictóricas

Las cuatro películas pictóricas así preparadas han sido sometidas a la acción de la radiación ultravioleta (UV) con el fin de provocar su envejecimiento artificial. Los intervalos de envejecimiento han sido de: 3, 6, 10, 13 y 18 horas

La cámara de envejecimiento utilizada está diseñada según la norma UNE 53-104-86; consta de cuatro tubos fluorescentes Ultraviolet-B TI 40W/12RS marca *Philips*, presentan una distribución espectral de energía dentro de un intervalo de 260-390nm, con un máximo de emisión de energía (0,80W) a 317nm, medido para un ancho de banda de 5nm (Fig. V.9).



**Fig. V.9.** Cámara de envejecimiento con luz UV, fabricada según norma UNE 53-104-86

La caracterización cromática de las cuatro muestras aglutinadas, antes y después de su envejecimiento artificial, se ha llevado a cabo mediante la medición de sus valores colorimétricos. Para ello ha sido utilizado un espectrocolorímetro *Dr. Lange* spectro-color, con un iluminante D65 y un observador estándar de 10°. La muestra es iluminada de manera difusa con luz policromática y la unidad óptica observa la luz reflejada desde un ángulo de 8° hacia la superficie de la muestra. Las mediciones se

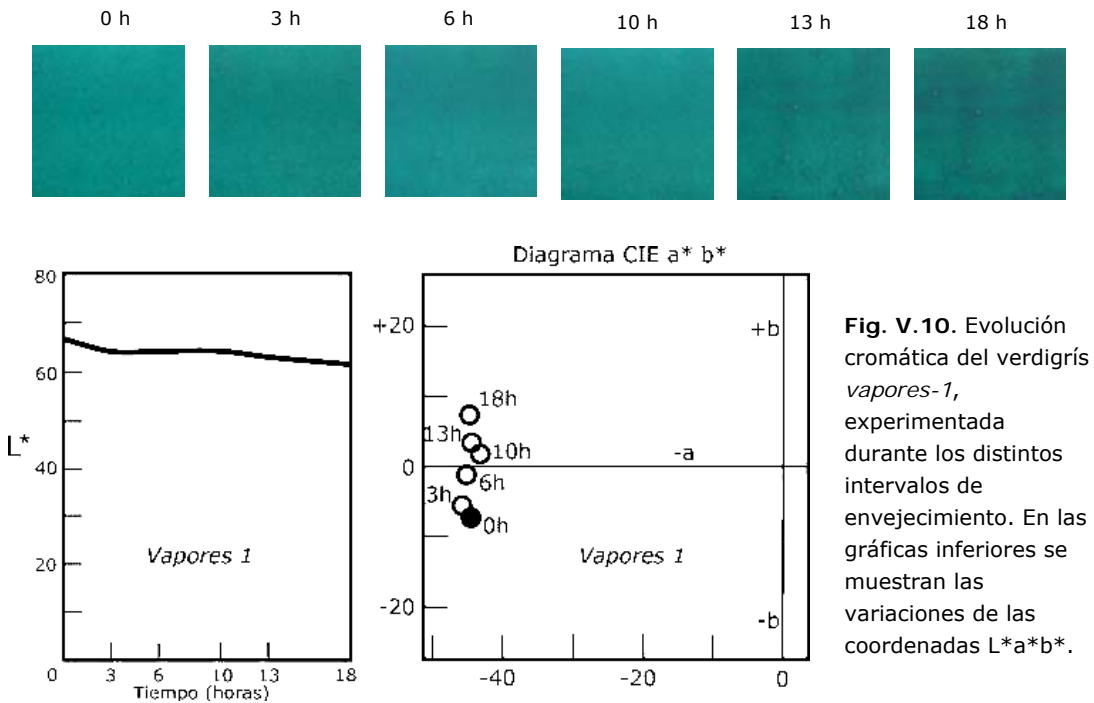
han realizado utilizando el sistema CIELab. Como etapa previa la capa de yeso sobre la que han sido aplicadas las películas pictóricas ha sido caracterizada colorimétricamente. Las medidas correspondientes a esta preparación, antes de introducir las muestras en la cámara de envejecimiento, han dado los siguientes resultados:  $L^*=92,53$   $a^*=-0,21$   $b^*=9,96$ . Las medidas colorimétricas de las cuatro películas pictóricas han sido realizadas una vez transcurridos los tiempos de envejecimiento indicados (3, 6, 10, 13 y 18 horas). En todos los casos, se ha tomado como referencia los valores cromáticos de las muestras sin envejecer, es decir tiempo de envejecimiento 0 horas. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla V.2 y en las figuras V.10-V.13. En estas figuras se muestra la evolución cromática de las muestras ensayadas, la variación de su claridad ( $L^*$ ) con el tiempo de envejecimiento y los correspondientes diagramas CIEab en los que se representa la variación de croma ( $C^*_{ab}$ ) y tono ( $h_{ab}$ ).

El pigmento sintetizado en el laboratorio, es decir, el verdigrís *artesanal* referenciado como *Vapores-1*, experimenta una ligera disminución de la claridad ( $\Delta L^* = -5.4$ ) una vez completado el tiempo total de envejecimiento (18h). Las variaciones más importantes tienen lugar a las 3h ( $\Delta L^* = -2,79$ ) y entre las 13 y 18h ( $\Delta L^* = -1,41$ ).

Respecto al croma, las variaciones son muy pequeñas y en el intervalo completo de envejecimiento experimenta un aumento muy bajo ( $\Delta C^*_{ab} = +0.15$ ). Sin embargo, las medidas correspondientes al ángulo de tono permiten constatar una variación acusada ( $\Delta h_{ab} = -18.29$ ). El color del pigmento es, en principio, verde-azulado, y con el envejecimiento cambia hacia una tonalidad verde-amarillenta (Fig. V.10 y Tabla V.2).

Teniendo en cuenta el conjunto de los resultados obtenidos se concluye que la variación de color experimentada por el verdigrís *artesanal* al ser sometido a los efectos de la radiación UV durante 18h ( $\Delta E^* = 15,34$ ) es debida fundamentalmente a una disminución del ángulo de tono.

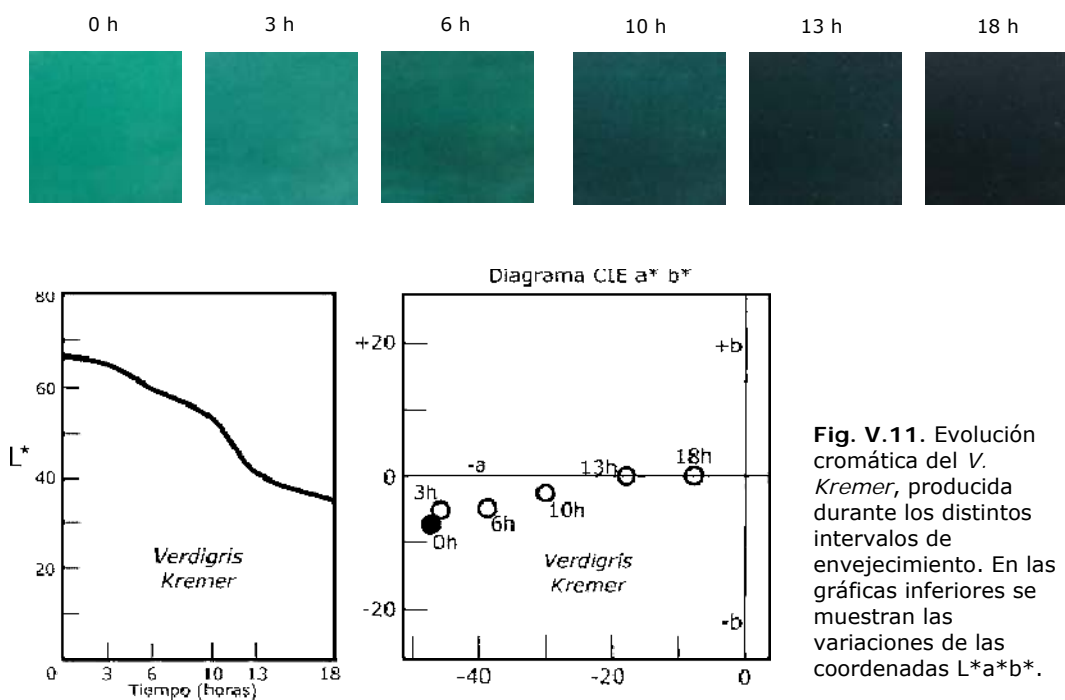
V. Evolución cromática del Verdigrís. Primera aproximación.



Comparativamente, el verdigrís comercial de la casa *Kremer*, referenciado como *V. Kremer*, comienza a experimentar una significativa disminución de la claridad a partir de las 6 horas de envejecimiento y este efecto es mucho más acusado a las 18 horas de envejecimiento ( $\Delta L^* = -31.37$ ). Lo mismo ocurre con los restantes atributos cromáticos. Concretamente, finalizado el proceso de envejecimiento la pérdida del croma es muy elevada ( $\Delta C^* = -40.85$ ) (Fig. V.11 y Tabla V.2). El ángulo de tono también desciende, aunque su variación no es tan acusada ( $\Delta h_{ab} = -8.52$ ).

Los resultados obtenidos evidencian una importante variación del color del verdigrís comercial ( $\Delta E^* = 51,58$ ) como consecuencia de su envejecimiento con luz UV durante 18h; esta variación es debida fundamentalmente a una importante disminución de la claridad y del croma.

V. Evolución cromática del Verdigrís. Primera aproximación.



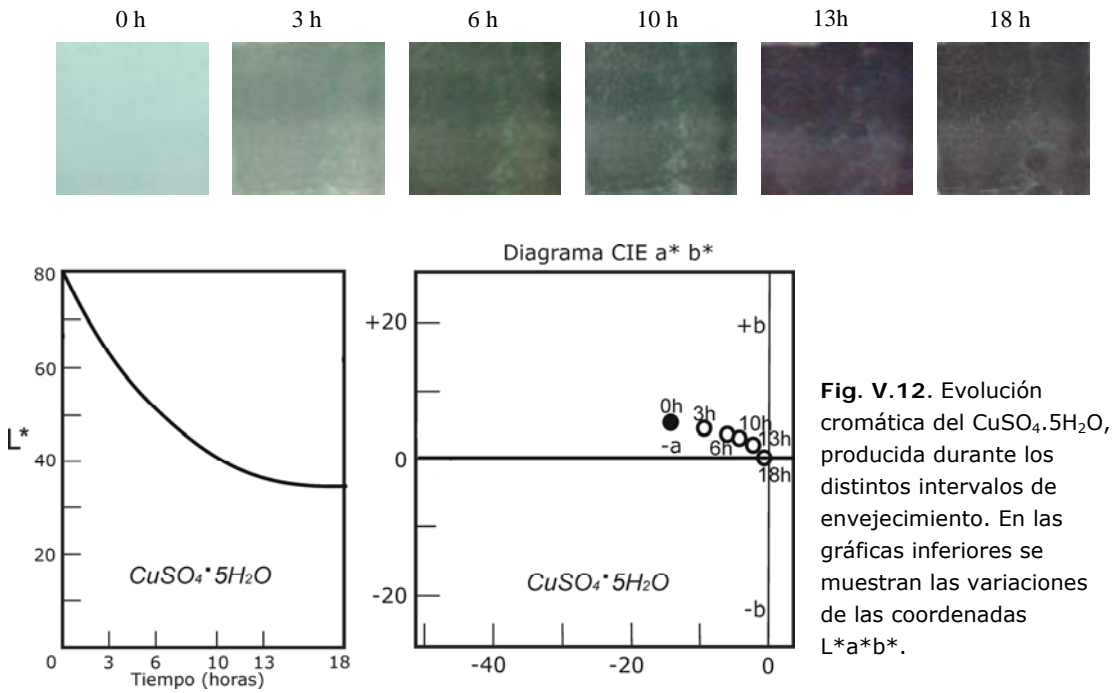
**Fig. V.11.** Evolución cromática del *V. Kremer*, producida durante los distintos intervalos de envejecimiento. En las gráficas inferiores se muestran las variaciones de las coordenadas  $L^*a^*b^*$ .

La película pictórica preparada a partir de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , experimenta una importante disminución de la claridad ( $\Delta L^* = -51,01$ ), que ya resulta evidente después de 3 horas de envejecimiento. Se observa un comportamiento similar en relación a los valores de croma ( $\Delta C^* = -12,01$ ). Asimismo, también se produce una importante variación en el ángulo de tono ( $\Delta h_{ab} = -57,25$ ) (Fig. V.12 y Tabla V.2).

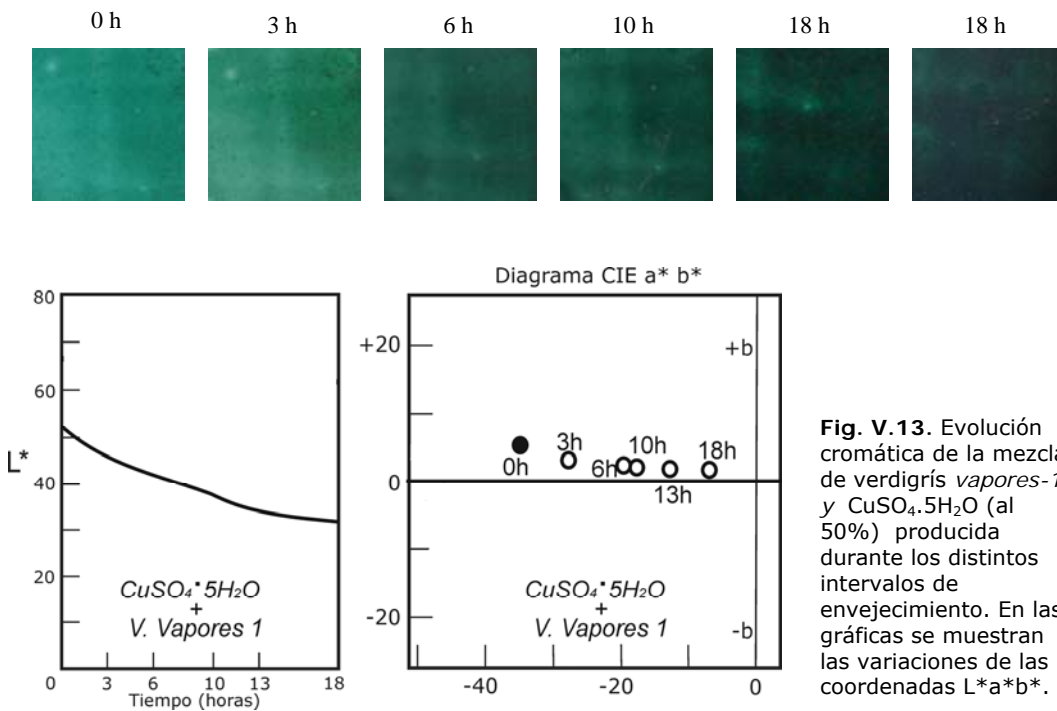
Por tanto, como consecuencia de la acción de la radiación UV durante 18h de envejecimiento, este compuesto experimenta una importante variación de su color ( $\Delta E^* = 52,68$ ) que está determinada fundamentalmente por una acusada disminución de su claridad.

Por último la pintura realizada con el pigmento verdigrís sintetizado en el laboratorio (*Vapores-1*) y mezclado con  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  también ha experimentado una importante variación de los parámetros  $L^*a^*b^*$  ( $\Delta L^*_{ab} = -17,69$ ;  $\Delta C^*_{ab} = -26,67$ ;  $\Delta h_{ab} = 5,57$ ) (Fig. III.24 y Tabla III.6). En este caso, la variación de color ( $\Delta E^* = 32,05$ ) es debida, principalmente a una disminución de la claridad y el croma.

V. Evolución cromática del Verdigrís. Primera aproximación.



**Fig. V.12.** Evolución cromática del  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , producida durante los distintos intervalos de envejecimiento. En las gráficas inferiores se muestran las variaciones de las coordenadas  $L^*a^*b^*$ .



**Fig. V.13.** Evolución cromática de la mezcla de verdigrís vapores-1 y  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (al 50%) producida durante los distintos intervalos de envejecimiento. En las gráficas se muestran las variaciones de las coordenadas  $L^*a^*b^*$ .

**Tabla V.2.** Valores obtenidos al medir las muestras tras el envejecimiento UV.

<b>UV</b>	<b>Muestra</b>	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>	<b>C*</b>	<b><i>h</i><sub>ab</sub></b>
<b>Ref.</b>	<i>Vapores1</i>	67.09	-44.53	-7.18	45.11	189.16
	<i>V. Kremer</i>	66.09	-47.95	-7.12	48.48	188.45
	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	85.80	-12.75	6.39	14.27	153.34
	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O + <i>Vapores 1</i>	51.81	-34.36	6.00	34.88	170.08
	<i>Vapores1</i>	64.30	-45.20	-5.32	45.51	186.71
<b>3h.</b>	<i>V. Kremer</i>	64.84	-45.93	-5.23	46.23	186.50
	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	63.06	-9.34	3.93	10.16	157.11
	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O + <i>Vapores 1</i>	46.63	-28.21	4.42	28.55	171.08
	<i>Vapores1</i>	64.36	-45.01	-1.23	45.03	181.57
	<i>V. Kremer</i>	59.81	-38.85	-4.83	39.15	187.09
<b>6h.</b>	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	50.30	-5.61	3.20	6.46	150.18
	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O + <i>Vapores 1</i>	41.33	-20.77	3.42	21.05	170.64
	<i>Vapores1</i>	64.31	-43.00	1.48	43.03	178.03
	<i>V. Kremer</i>	53.33	-30.86	-2.67	30.98	184.95
	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	41.99	-3.32	2.56	4.21	142.34
<b>10h.</b>	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O + <i>Vapores 1</i>	39.65	-18.55	3.20	18.86	170.18
	<i>Vapores1</i>	63.10	-44.20	3.90	44.37	174.96
	<i>V. Kremer</i>	41.28	-17.84	-0.06	17.84	180.19
	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	37.85	-1.25	2.61	2.89	115.78
	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O + <i>Vapores 1</i>	36.07	-12.13	2.66	12.42	167.54
<b>13h.</b>	<i>Vapores1</i>	61.69	-44.69	7.18	45.26	170.87
	<i>V. Kremer</i>	34.72	-7.63	0.01	7.63	179.93
	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	34.79	- 0.24	2.25	2.26	96,09
	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O + <i>Vapores 1</i>	34.12	-7.91	2.18	8.21	164.51

El conjunto de los resultados obtenidos permite constatar que el verdigrís artesanal y el verdigrís comercial presentan características muy diferentes en lo que respecta a su comportamiento frente a la acción de la radiación ultravioleta.

Inicialmente, ambos pigmentos (verdigrís *Vapores-1* y v. *Kremer*) presentan unos valores cromáticos similares,  $L^*=67,09$   $a^*=-44,53$   $b^*=-7,18$  y  $L^*=66,09$   $a^*=-47,95$   $b^*=-7,12$  respectivamente. Sin embargo, la evolución de estos valores con el envejecimiento UV es completamente distinta. Después de 18h de tratamiento lumínico, el verdigrís artesanal (*Vapores-1*) experimenta una variación de color ( $\Delta E^*=15,34$ ) que está determinada fundamentalmente por una disminución del ángulo de tono ( $\Delta h_{ab}=-18,29$ ). Comparativamente, el v. *Kremer* muestra una diferencia de color mucho más acusada ( $\Delta E^*=51,58$ ) que está provocada por una importante disminución en el croma ( $\Delta C^*=-40,85$ ) y la claridad ( $\Delta L^*=-31,37$ ).

Esta diferencia de comportamiento es debida a la presencia de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en el v. *Kremer*. Los resultados obtenidos en este trabajo constatan que este último compuesto es muy sensible a los efectos de la radiación UV. Después de 18h de envejecimiento, experimenta una importante variación de color ( $\Delta E^*=52,68$ ) debido fundamentalmente a una pérdida de claridad ( $\Delta L^*=-51,01$ ), acompañada de una disminución en el croma y la tonalidad.

La conclusión anterior se confirma comparando los resultados correspondientes al verdigrís artesanal, la mezcla de verdigrís artesanal y  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , y los obtenidos con el verdigrís de *Kremer*. Los dos últimos experimentan una importante disminución de la claridad que, a su vez, es responsable, del oscurecimiento de la pintura. En ambos este efecto va acompañado de una disminución del croma.

Estos resultados ponen de manifiesto la conveniencia de que los pigmentos artísticos, comercializados en la actualidad como pigmentos históricos, sean sometidos a ensayos previos, con el fin de determinar su comportamiento con el envejecimiento

### **V.3. VARIACIÓN DEL COLOR DE LAS TINTAS VERDIGRIS DEBIDO A SU ENVEJECIMIENTO ACCELERADO EN EL LABORATORIO. ESTUDIO DE CUATRO TINTAS**

Con el objeto de comprobar experimentalmente si las tintas de verdigrís sometidas a envejecimiento acelerado sufren, al igual que ocurre con el pigmento, variaciones en

sus características colorimétricas iniciales, se ha procedido a estudiar la evolución cromática de cuatro tintas preparadas en nuestro laboratorio y sometidas a una condiciones de envejecimiento artificial en condiciones controladas de iluminación UV y humedad relativa y temperatura [DE LA ROJA *et al.*, 2005; SANCHO *et al.*, 2005].

En primer lugar se ha procedido a la síntesis de diferentes tipos de verdigrís a partir de los cuales se han preparado las tintas estudiadas. En total se ha experimentado con cuatro tintas diferentes referenciadas como *V1*, *V2*, *V3* y *V4* y cuyo proceso de preparación se muestra en la figura V.13.

La tinta *V1* se ha elaborado a partir del pigmento obtenido siguiendo una de las recetas (rec. 106) recogidas en el *Mappae Clavicula* [SMITH, HAWTHORNE, 1974; SAN ANDRÉS *et al.*, 2004]. El pigmento obtenido ha sido referenciado como *Vapores-1*.

La tinta *V2* se ha preparado a partir de la solución resultante del tratamiento de virutas de cobre con vinagre natural. En este caso se han seguido las instrucciones del texto de *Pietro Di Sant Audemaro* [MERRIFIELD, 1999: 122-123; SANCHO *et al.*, 2005].

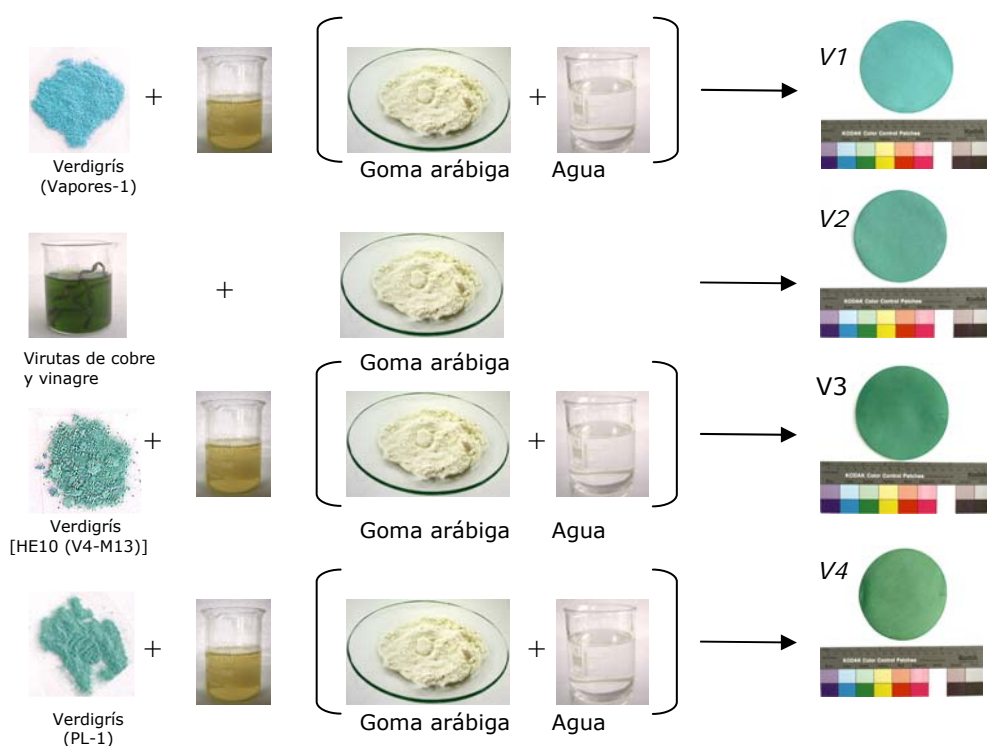
Para la síntesis de *V3*, se ha utilizado el pigmento obtenido según la receta extraída del texto de *Eraclio* [MERRIFIELD, 1999: 236-237; SANTOS *et al.*, 2003]. Su proceso de síntesis se ha explicado en el apartado III.2.2 y ha sido referenciado como *HE-10 (V4-M13)*.

La última de las tintas, la referenciada como *V4*, se prepara a partir del verdigrís sintetizado siguiendo una receta del Ms. De Bruselas [MERRIFIELD, 1999: 806-807; SANCHO *et al.*, 2004]. El proceso de síntesis se ha explicado en el apartado III.2.2 y se ha referenciado como *PL-1*.

Para la preparación de cada una de las tintas se ha seguido el siguiente protocolo: los pigmentos obtenidos siguiendo las recetas indicadas anteriormente, han sido disueltos en agua. A cada una de estas disoluciones, y a la obtenida a partir de las virutas de cobre y vinagre, se ha añadido como aglutinante goma arábiga en polvo (*Panreac*). La dosificación de los componentes de cada una de las tintas se recoge en la tabla V.3. Estas cantidades han sido establecidas a partir de una serie de ensayos previos, de manera que la tinta obtenida en cada caso, presentara unas propiedades tales que fuera posible su aplicación sobre un soporte celulósico.

**Tabla V.3.** Ingredientes y dosificación usados en la elaboración de las tintas

	V1	V2	V3	V4
<b>Pigmento/solución</b>	1g	12,35cc	1gr	1gr
<b>Agua</b>	11,35cc	-	11,35cc	11,35cc
<b>Goma arábica</b>	0,65g	0,65g	0,65g	0,65g



**Fig. V.13.** Esquema de la síntesis de las tintas V1, V2, V3 y V4.

Una vez obtenida una solución perfectamente homogénea de la tinta, ésta se aplica sobre un soporte celulósico (*Whatman*) mediante inmersión de éste en el interior del recipiente que contiene la tinta. Una vez teñido, se deja secar en posición vertical y en las condiciones del laboratorio. Se han teñido un total de tres soportes con cada una de las tintas; dos de ellos han sido sometidos a tratamientos de envejecimiento artificial acelerado, quedando el tercero como muestra de referencia.

Uno de los soportes teñidos con cada una de las tintas, ha sido sometido a envejecimiento acelerado mediante la acción de la iluminación UV y durante un periodo máximo de 144 horas. Para ello ha sido utilizada la cámara de envejecimiento UV (Fig. V.9)

Un segundo soporte ha sido sometido a un envejecimiento acelerado mediante, la acción combinada de la humedad (HR=78%) y la temperatura (45°C), durante un tiempo máximo de 262 horas. La humedad relativa constante se obtuvo por medio del empleo de disoluciones salinas saturadas, siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM E 104-02. Según esta norma, la humedad relativa en el interior de un recipiente estanco en el que se introduce una solución salina saturada de una cierta sal, se mantiene constante a unos valores determinados, dependiendo de la naturaleza de la sal utilizada, siempre y cuando la temperatura se mantenga constante y la relación entre el volumen de aire del contenedor y la superficie de disolución sea pequeña. En nuestro caso el contenedor ha sido un desecador y la temperatura se ha controlado, mediante su mantenimiento en el interior de una estufa. La sal utilizada ha sido cloruro sódico. Las muestras se mantienen en el interior del desecador (Fig. III.27).



**Fig. V.14.** Recipiente estanco (desecador) en el que se ha creado un ambiente de HR controlada, introducido en estufa para controlar las condiciones de temperatura

Por último, una tercera muestra tomada como referencia, se guarda protegida de la acción de la luz y conservada a temperatura y humedad ambiente.

A determinados intervalos de tiempo, sobre las muestras sometidas a envejecimiento se han efectuado las correspondientes medidas colorimétricas, con el fin de determinar la evolución de su color con el envejecimiento. En el caso de las muestras envejecidas con iluminación ultravioleta, las mediciones han sido realizadas a intervalos de 20, 48, 72, 96 y 144 horas; para las muestras envejecidas con humedad y temperatura los intervalos de las medidas han sido de 48, 72, 96, 144, 192 y 264 horas. En todos los casos se han realizado al menos 5 medidas y se han calculado los valores medios.

Se ha medido el valor de pH (Fig. V.15) de las muestras de papel teñidas con cada una de las tintas, tanto de las muestras de referencia como de las envejecidas con luz UV y con temperatura y humedad. En el caso de las muestras envejecidas, esta medida se ha efectuado sobre la muestra sometida a mayor tiempo de envejecimiento (144 y 264 horas, respectivamente). Para medir el pH se ha seguido el protocolo establecido en la norma UNE 57-032-91, en la que se describe la manera de realizar las medidas de pH de un extracto acuoso de pastas, papel o cartón. Hay que indicar que aunque según la norma, el extracto acuoso se debe preparar con 2g de muestra de papel en 100cc de agua, que era la cantidad de muestra disponible, los demás aditivos especificados en la norma se han dosificado proporcionalmente a esta cantidad.



**Fig. V.15** Proceso de medida del pH de los soportes teñidos con cada una de las tintas

Las medidas colorimétricas efectuadas sobre las muestras sometidas a la acción de la iluminación UV, por un lado, y a la humedad y temperatura, por otro,

ponen de manifiesto comportamientos distintos para cada una de las tintas ensayadas. Además, cada tinta evoluciona de distinta manera según las condiciones de envejecimiento (UV, temperatura y humedad).

En la tabla V.4 se recogen los valores cromáticos correspondientes a las muestras envejecidas con iluminación UV. Se puede observar que todas las tintas experimentan un cambio cromático; sin embargo, se aprecian ciertas peculiaridades en cuanto a la evolución de estos cambios. Así, en las muestras V3 y V4 se produce un cambio del croma muy acusado después de las primeras 20 horas de envejecimiento, mientras que en las siguientes horas, la variación es mucho menos acusada. Por el contrario, las muestras V1 y V2 experimentan un cambio progresivo y similar durante todo el período de envejecimiento.

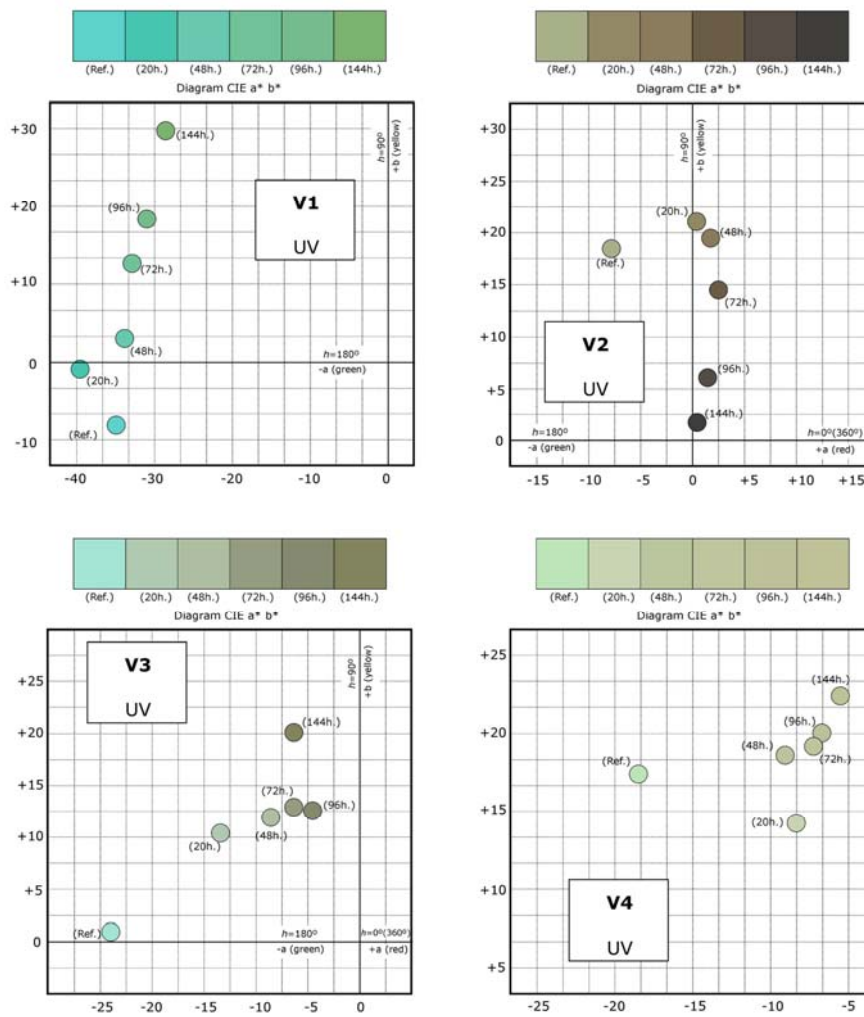
**Tabla V.4.** Valores cromáticos de las muestras envejecidas con iluminación UV.

UV	Muestra	L*	a*	b*	C*	$h_{ab}$
Ref.	V1	77,2±0,1	-35,0±0,6	-8,3±0,2	36,0±0,6	193,4±0,1
	V2	70,0±0,2	-7,8±0,2	18,5±0,1	20,0±0,1	113,0±0,4
	V3	85,5±0,4	-24,1±0,7	1,0±0,2	24,2±0,7	177,6±0,3
	V4	87,0±0,3	-18,5±0,1	17,4±1,7	25,4±1,1	136,8±3,0
20h.	V1	72,1±0,7	-39,5±0,6	-0,9±1,7	39,6±0,5	181,3±2,4
	V2	57,4±3,0	0,4±1,0	21,1±1,0	21,1±1,0	88,9±2,8
	V3	79,4±1,2	-13,4±0,7	10,4±0,5	17,0±0,3	142,3±2,6
	V4	83,1±0,2	-8,3±0,4	14,3±0,1	16,5±0,2	120,2±1,1
48h.	V1	73,6±0,2	-33,7±0,3	3,1±1,3	21,1±1,0	174,7±2,2
	V2	52,7±1,2	1,8±0,1	19,6±0,5	19,7±0,5	84,6±0,3
	V3	75,2±1,8	-8,6±1,5	11,9±1,7	14,8±0,8	125,9±8,0
	V4	77,8±1,1	-9,0±0,6	18,6±0,7	20,6±0,7	115,9±1,5
72h.	V1	71,6±0,2	-32,8±0,2	12,6±1,6	21,1±1,0	159,0±2,5
	V2	40,4±1,7	2,5±0,5	14,5±1,7	14,7±1,6	80,1±2,8
	V3	63,4±2,0	-6,3±1,4	12,9±0,2	14,4±0,6	115,9±4,9
	V4	77,5±0,3	-7,2±0,1	19,2±0,2	20,5±0,2	110,6±0,2
96h.	V1	69,7±0,5	-30,9±0,2	18,4±1,0	21,1±1,0	149,2±1,1
	V2	32,6±0,5	1,5±0,1	6,1±0,3	6,3±0,3	75,9±0,8
	V3	55,9±0,6	-4,6±0,5	12,6±0,2	13,4±0,3	110,2±1,8
	V4	76,7±0,3	-6,7±0,4	20,1±0,3	21,2±0,3	108,4±1,0
144h.	V1	68,3±0,5	-28,5±0,4	29,8±0,4	41,2±0,4	133,7±0,4
	V2	26,8±0,2	0,4±0,2	1,7±0,3	1,8±0,3	78,2±4,4
	V3	53,5±0,5	-6,3±0,1	20,2±0,6	21,2±0,5	107,2±0,6
	V4	76,5±0,4	-5,6±0,5	22,4±0,1	23,1±0,1	104,0±1,1

En el conjunto de las tintas estudiadas, transcurrido el tiempo total de envejecimiento (144h) y en relación con sus respectivas muestras de referencia, se produce una mayor variación del croma en la muestra V1 (38,7), en segundo lugar la

V. Evolución cromática del Verdigrís. Primera aproximación.

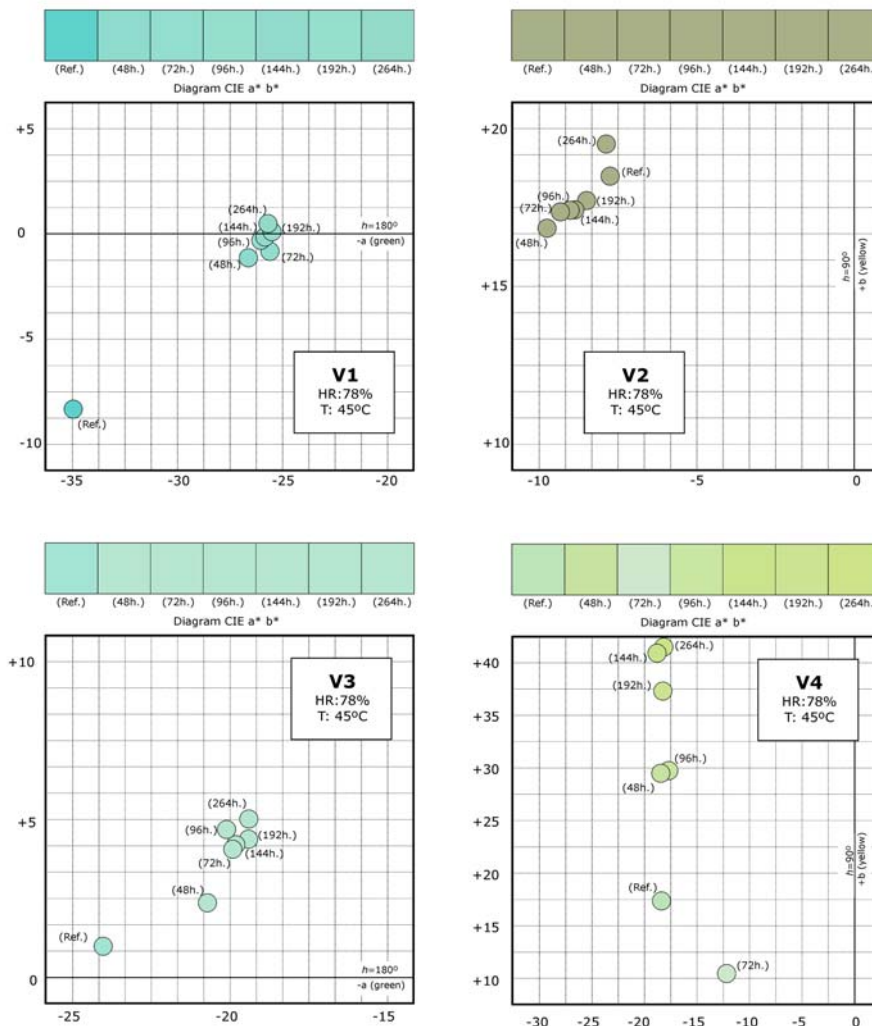
muestra V3 (26,2), en tercer lugar la V2 (18,7) y por último la V4 (13,8). La tendencia general de las muestras en sus diferentes estadios de envejecimiento es a evolucionar hacia tonos más amarillentos. En relación a la luminosidad, todas las muestras envejecidas experimentan un descenso de la misma, siendo más acusado en la muestra V2.



**Fig. V.16.** Diagramas CIEa\*b\*, en los que se muestra la variación de color de cada una de las tintas producido por su envejecimiento bajo los efectos de la luz UV.

Los valores cromáticos correspondientes a las tintas sometidas a envejecimiento con humedad y temperatura, se recogen en la tabla III.9. A partir de estos valores se observa que las muestras V1, V2 y V3 tienen un comportamiento

similar. Todas ellas experimentan un mayor cambio del croma en las primeras 48 horas de envejecimiento, produciéndose una variación de menor grado el resto del tiempo. No ocurre así en la muestra V4, que presenta un cambio del croma mayor en las etapas de envejecimiento de 48 a 72 y 72 a 96 horas, y este cambio tiende a disminuir en las etapas posteriores. Esta tinta presenta un comportamiento anómalo durante su envejecimiento en estas condiciones, ya que, como se acaba de indicar, no se produce una evolución cromática homogénea en algunos estadios de envejecimiento; concretamente, se aprecia una evolución anómala de los valores de tono y croma en los estadios de 72 y 144 horas.



**Fig. V.17.** Diagramas CIEa\*b\*, en los que se muestra la variación de color de cada una de las tintas producido por la acción de la temperatura y la humedad relativa.

**Tabla V.5.** Valores cromáticos de las muestras envejecidas (T=45°C, HR=78%).

HR_T	Muestra	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$h_{ab}$
Ref.	V1	77,2±0,1	-35,0±0,6	-8,3±0,2	36,0±0,6	193,4±0,1
	V2	70,0±0,2	-7,8±0,2	18,5±0,1	20,0±0,1	113,0±0,4
	V3	85,5±0,4	-24,1±0,7	1,0±0,2	24,2±0,7	177,6±0,3
	V4	87,0±0,3	-18,5±0,1	17,4±1,7	25,4±1,1	136,8±3,0
48h.	V1	81,9±0,4	-26,6±0,5	-1,1±0,4	26,6±0,5	182,4±0,8
	V2	69,7±0,4	-9,7±0,1	16,8±0,1	19,4±0,1	119,9±0,2
	V3	86,2±1,1	-20,7±1,9	2,4±0,1	20,8±1,9	173,2±0,8
	V4	87,3±1,3	-18,4±0,4	29,5±1,1	34,8±1,1	122,1±0,8
72h.	V1	82,6±0,1	-25,6±0,3	-0,7±0,3	25,6±0,3	181,6±0,6
	V2	69,8±0,2	-9,3±0,1	17,3±0,3	19,6±0,2	118,3±0,6
	V3	87,1±0,9	-19,9±1,6	4,1±0,2	20,3±1,5	168,3±1,2
	V4	88,7±0,7	-12,3±0,5	10,4±0,8	16,1±0,9	139,7±1,5
96h.	V1	82,6±0,4	-26,1±0,9	-0,3±0,4	26,1±0,9	180,6±0,9
	V2	69,4±0,3	-9,0±0,1	17,4±0,3	19,6±0,2	117,4±0,6
	V3	87,2±0,6	-20,1±1,4	4,7±0,9	20,6±1,5	166,9±2,0
	V4	87,7±0,9	-17,8±0,6	29,8±2,0	34,8±2,0	120,9±1,0
144h.	V1	82,2±0,5	-25,8±0,8	-0,1±0,3	25,8±0,8	180,1±0,7
	V2	69,3±0,3	-8,9±0,1	17,4±0,2	19,6±0,1	117,0±0,6
	V3	86,8±0,4	-19,8±1,0	4,2±0,3	20,2±1,0	168,1±1,2
	V4	86,7±0,9	-18,8±0,5	40,1±1,2	44,3±1,2	115,1±0,4
192h.	V1	82,5±0,6	-25,5±1,2	0,1±0,4	25,5±1,2	179,8±0,9
	V2	69,4±0,3	-8,5±0,2	17,7±0,3	19,7±0,1	115,6±0,8
	V3	87,2±0,5	-19,4±0,8	4,4±0,4	19,9±0,7	167,1±1,5
	V4	87,4±0,9	-18,2±0,7	37,4±0,9	41,6±1,0	115,9±0,5
264h.	V1	82,1±0,3	-25,7±0,6	0,5±0,2	25,7±0,6	178,9±0,4
	V2	69,7±0,1	-7,9±0,2	19,5±0,1	19,7±0,1	114,1±0,6
	V3	87,1±0,5	-19,4±0,6	5,0±0,4	20,1±0,5	165,6±1,2
	V4	86,8±0,9	-18,1±0,3	41,6±0,3	45,3±0,4	113,5±0,3

En el conjunto de las tintas estudiadas, transcurrido el tiempo total de envejecimiento (264h) y en relación con sus respectivas muestras de referencia, la mayor variación del croma se produce en la muestra V4 (24,2), en segundo lugar la muestra V7 (12,8), en tercer lugar la muestra V3 (6,2) y por último la muestra V2 (1,0). Al igual que ocurría con las muestras envejecidas con iluminación UV, la tendencia general de las muestras en sus diferentes estadios de envejecimiento es a evolucionar hacia tonos más amarillentos, excepto la muestra V2 que lo hace hacia tonos ligeramente más verdosos. Respecto a la luminosidad, ésta experimenta un ligero aumento con tendencia a permanecer constante.

Si se comparan los resultados obtenidos con los dos tipos de envejecimiento, se observa que en las muestras envejecidas con humedad y temperatura, a excepción de la muestra V4, los cambios producidos en el croma son menores que los obtenidos

en las muestras envejecidas con UV, aún habiendo sido las primeras envejecidas durante un mayor período de tiempo (264h). No obstante, en ambos casos, la tendencia general es una evolución cromática hacia tonalidades más amarillentas (excepto la muestra *V2* envejecida con humedad y temperatura). En lo que respecta a la luminosidad, el comportamiento es opuesto; así, las muestras envejecidas con iluminación UV experimentan una disminución de esta propiedad mientras que en las envejecidas con humedad y temperatura aumenta ligeramente.

**Tabla V. 6. Valores de PH**

<b>pH</b>	<b>Referencia</b>	<b>UV (144h)</b>	<b>HR/T (264h)</b>
<i>V1</i>	5.74±0.08	5.67±0.06	5.97±0.06
<i>V2</i>	4.94±0.15	4.60±0.12	6.47±0.08
<i>V3</i>	5.95±0.11	6.01±0.08	6.33±0.11
<i>V4</i>	5.48±0.11	5.85±0.12	5.17±0.10

Respecto a los valores obtenidos en las medidas de pH (Tabla V.6), se puede observar comportamientos distintos según el tipo de envejecimiento se haya producido con iluminación UV o con humedad y temperatura. Como era previsible, la muestra de referencia *V2* presenta el valor más bajo (4,94), mientras que en las otra tres el pH es superior *V1* (5,74), *V3* (5,95) y *V4* (5,48). Tras el envejecimiento con iluminación UV, las muestras *V1* y *V2* y *V3* el pH aumenta y en la *V4* desciende.

Como se ha visto tanto en el presente apartado como en el anterior, la huella que deja el paso del tiempo en el pigmento y la tinta verdigrís se traduce en una variación en la coloración de estos, sin embargo, además de esta transformación, se producen otros que provocan la alteración del soporte cuando este se trata de papel o pergamino.

V. Evolución cromática del Verdigrís. Primera aproximación.

## **CONCLUSIONES**



La investigación realizada en esta Tesis Doctoral ha tenido como protagonista principal el pigmento conocido actualmente como verdigrís, pigmento histórico de origen sintético conocido desde la antigüedad clásica y que ha sido utilizado en la práctica artística hasta el siglo XX. Se trata de uno de los pigmentos de color verde más utilizados por los artistas hasta la aparición de los nuevos pigmentos de este mismo color desarrollados por la química moderna.

El estudio bibliográfico y el desarrollo experimental llevado a cabo en esta investigación ha llevado a una serie de resultados de los cuales se derivan las siguientes conclusiones:

1. Aunque en la actualidad el pigmento objeto de estudio se conoce con el nombre de verdigrís, han sido muchos los vocablos bajo los que ha sido designado a lo largo de la historia. Durante la antigüedad clásica y la alta Edad Media, se utilizaron diferentes términos griegos y romanos, que a lo largo de la baja Edad Media y especialmente a partir del siglo XVI fueron traducidos a las diferentes lenguas vernáculas. En lo que se refiere a la terminología castellana tradicionalmente ha sido conocido como cardenillo y también como verdet y verdín. Asimismo, en la terminología portuguesa ha sido designado como azinhavre.

Ciertas denominaciones hacen referencia a alguno de los ingredientes utilizados en su obtención, tal es el caso de *verderame*, *viridis color cum sale* y *viridem cupri*; otras tienen relación con la zona de elaboración del pigmento, por ejemplo, *viride Rothomagense*, *viridi hispanicum*, *viride de Gretia*, *viride*

*romanicum*. También los hay que hacen referencia a ciertas peculiaridades referidas a la forma en la que aparece sobre la plancha de cobre corroída, este es el caso de los vocablos *eruca* y *aeruginis scolecia*. Puesto que muy pronto fue conocido la problemática asociada a la conservación del color del pigmento y de sus efectos sobre los soportes sobre los que era aplicado al ser utilizado como tinta, algunas denominaciones tradicionales tienen relación con este comportamiento, este es el caso de las designaciones como *viridem corrosivum* y *viridem non corrosivum*. Estas denominaciones latinas fueron traducidas por los diferentes autores que a lo largo de los siglos XVI al XVIII escribieron sobre materiales pictóricos y la práctica artística, o bien tradujeron los textos clásicos.

Sin embargo, también resulta frecuente que los tratadistas que hacen referencia a este pigmento no lo nombren de una manera específica y se refieran a él únicamente como un pigmento o una tinta de color verde. Algunos ejemplos son *viridi*, *verde*, *tenta verde*, *verde bono o colore viride*. En estos casos, la identificación del pigmento se realiza a través de la lectura de la descripción que hace el autor del texto, referida a sus usos o a su proceso de elaboración.

2. La revisión de las recetas recogidas en las fuentes literarias que tratan de los materiales pictóricas y la práctica artística ha llevado a establecer que la bibliografía en la que se hace referencia a este pigmento es muy variada. Se trata de libros de historia natural, libros sobre medicamentos, textos de alquimia y tecnología artística, tratados de arte, libros de secretos, manuales sobre materiales y procedimientos artísticos y patentes de invención. Esta literatura abarca desde la antigüedad clásica hasta la mitad del s. XX.

Son muchos los textos y autores en los que se habla del verdigrís haciendo referencia a sus usos, propiedades y procesos de obtención. Sin embargo, el mayor número de referencias que se hace a este pigmento y a sus tintas corresponden a textos de la Edad Media.

Asimismo, aunque las referencias más antiguas que se hacen en relación a la síntesis de este pigmento datan de la antigüedad clásica, su uso como pigmento en aquella época no fue muy frecuente, siendo más comúnmente

empleado en tratamientos medicinales, tales como los relacionados con enfermedades oculares.

3. Se han identificado un gran número de recetas en las que se describe la obtención de este pigmento, siendo múltiples las sustancias a las que se hace referencia en estas recetas para su obtención. No obstante, todos los procedimientos descritos se fundamentan en la corrosión del cobre o de sus aleaciones (bronce, latón) y el agente corrosivo más comúnmente empleado fue el vinagre, especificándose en algunos casos el tipo de vinagre a emplear, blanco, fuerte o destilado.

El cobre podía ser utilizado en forma de láminas o planchas, virutas o incluso recipientes de cobre. La acción del vinagre podía ser en forma de vapor o por contacto directo con el cobre, si bien este último sistema era menos habitual.

Para lograr la formación del pigmento bajo la acción de los vapores de vinagre se indica que la plancha de cobre, junto con el recipiente que contiene el vinagre se deben mantener en un contenedor cerrado y a temperatura cálida. Este proceso es descrito en numerosos textos, por ejemplo, en *De materia medica* de Dioscórides (s.I) (Cap. LXXII), *Ms de Eraclio* (s. X-XIII) (rec. XXXIX), *Mappae Clavicula* (s. XII) (rec. v y 106), *De coloribus, naturalia exscripta et collecta* (s. XIII-XIV) (rec. 14 y 18), *Secreti per colore* (s. XV) (rec. 82, 84 y 83) y Antonio Palomino en su obra *El Museo Pictórico y Escala Óptica* (1714-1724), entre muchos otros.

Respecto al tiempo necesario para lograr el resultado podía ser de 15 días o incluso podía llegar a 6 meses.

4. Otro agente corrosivo empleado han sido diferentes cloruros. El más común era la sal común (NaCl) en combinación con los vapores de vinagre. En algunas de estas recetas se especifica que la lámina de cobre se debe impregnar previamente con miel o con vinagre y después se recubre de sal. La plancha así preparada se mantiene, junto con un recipiente que contiene el vinagre, se introduce en un contenedor que se mantiene cerrado y en un ambiente cálido. Este proceso es descrito en el *Ms de Eraclio* (s. X-XIII) (rec. XXXIX) y en el del *Monje Teófilo* (s. XI-XII) (Cap. XXXV); en ambos textos la descripción es similar y se indica el uso de la miel. A su vez Pietro di Saint

Audemaro (s. XIII-XIV) (rec. 150) hace referencia a la impregnación previa de la plancha con vinagre.

En relación al empleo de la sal común, Dioscórides (s. I) aporta una receta (Cap. LXXXII) en la que se emplea sal común mezclada con alumbre y vinagre que se deja actuar en el interior de un recipiente de cobre.

Otro tipo de cloruro utilizado en la obtención del verdigrís es la sal amónica ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Esta sustancia es especificada por Pierre Lebrun en el apartado 10 del Cap. VII en relación a la preparación del verdet. Según indica este autor el proceso consiste en aplicar una disolución de sal amónica en orina directamente sobre la plancha de cobre.

5. En lo que respecta a las tintas de verdigrís, también son muchas las recetas que se refieren a su preparación. De la revisión realizada se concluye que en unas recetas se parte del pigmento previamente sintetizado y en otras se procede a la disolución de virutas de cobre en vinagre. Independientemente del sistema seguido, otros ingredientes podían ser añadidos cuya naturaleza varía según la receta consultado. Asimismo, ambos tipos de procedimientos pueden aparecer en el mismo tratado; este es el caso del texto de Alcherio *De coloribus diversis modis tractatur* (s. XV) (rec. 300 y 289). El aglutinante empleado era goma arábiga y otras sustancias añadidas podían ser la ruda o el azafrán.

En las recetas consultado la dosificación exacta de cada uno de los ingredientes de las recetas no se suele indicar; por ejemplo, Alcherio (s. XV), en la receta 300 menciona la adición de "un poco de tártaro" para la preparación del *viride corrosivum* (rec. 300). Otro tanto ocurre en lo que respecta al tiempo que los ingredientes se deben dejar en contacto para preparar la de una manera satisfactoria. Como excepción, volvemos a mencionar nuevamente a Alcherio que en su receta 28, que menciona seis días para la obtención de la tinta y al Ms de Heraclio que en su receta 11 establece doce días.

6. Aunque resulta menos habitual, también existen recetas referidas a la elaboración de tinte mediante la utilización de pigmento verdigrís. La primera es del siglo XIII y aparece en el *Livro de como se fazem as cores* de Abraham

Ben Judah Ibn Hayyim (*Ms. de Rossi 945*) y su síntesis se basa en el empleo de verdigrís mezclado con un diluyente (vinagre) y una sal (sal amónica).

7. De la amplia de variedad de recetas existentes, se han seleccionado algunas de ellas para su reproducción a escala de laboratorio. Los análisis de los productos obtenidos han llevado a identificar diferentes variedades de verdigrís que presentan diferencias notables en lo que respecta a su composición, morfología y características colorimétricas.

La metodología experimental aplicada ha permitido obtener diferentes patrones analíticos de verdigrís, que pueden resultar de utilidad para la identificación del pigmento en obra real. Asimismo, el uso de diferentes técnicas analíticas (ME, MO, SEM-EDX, FTIR-ATR, Raman y DRX) ha demostrado ser complementaria y ha facilitado la caracterización del pigmento

8. Dentro de las diferentes variedades de verdigrís obtenidas en esta investigación se pueden establecer tres grandes categorías: verdigrís neutro, verdigrís básico y verde de sal. El primero es el resultado de someter la lámina de cobre a la acción de los vapores de vinagre durante 15 días y a una temperatura de 40°C y su composición corresponde a la de un acetato de cobre(II) hidratado. El verdigrís básico se obtiene después de mantener la plancha de cobre durante 6 meses en las condiciones indicadas. Asimismo el verde de sal se obtiene cuando se emplea sal común o sal amónica para la síntesis del pigmento.
9. El verdigrís neutro es un acetato de cobre(II) hidratado  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  y su color es verde azulado ( $h_{ab} \approx 194$ ), mientras que el en el caso del verdigrís básico y el otro responde a  $[\text{xCu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{yCu}(\text{OH})_2 \cdot \text{zH}_2\text{O}]$  y su color es azul ( $h_{ab} \approx 224$ ). En este último caso la composición no pudo ser determinada con exactitud. No obstante, ha resultado evidente que la relación  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{Cu}(\text{OH})_2$  y el contenido de agua de hidratación influyen en la morfología y el color del pigmento.
10. La composición del verde de sal varía mucho dependiendo de la receta utilizada para su obtención. Cuando se parte de sal común, se obtiene una mezcla de atacamita y clinoatacamita, idiomorfos que responden a la fórmula

de un trihidroxicloruro de cobre(II)  $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$ , siendo su color verde ( $h_{ab}\approx 175$ ).

Sin embargo cuando se parte de sal amónica mezclada con orina, o de sal amónica y alumbre mezclada con vinagre, la composición del pigmento resulta mucho más compleja y difícil de determinar. En este caso, además de cloruro de cobre, están presentes otras sustancias, algunas de naturaleza orgánica (cuando se utiliza orina). En este caso el color del pigmento es mucho más variado (verde a verde amarillento), y su tono se encuentra dentro de un amplio rango de valores ( $h_{ab}\approx 191-133$ ).

11. Cuando estos pigmentos son aglutinados se aprecian diferencias en los atributos cromáticos. Las películas pictóricas obtenidas con goma arábiga presentan unos valores de claridad más elevados que los que se observan cuando son aglutinado con aceite de linaza. Este cambio de claridad puede ser atribuido a las diferencias en el índice de refracción de los aglutinantes. Cuanto más elevada es la diferencia entre el índice de refracción del pigmento y el aglutinante, el efecto de dispersión de la luz por parte de la superficie pictórica es mayor, por tanto, aumenta la claridad. Por el contrario, cuando los índices de refracción se aproximan, el efecto de la dispersión disminuye. Esto produce un aumento de la profundidad de penetración de la luz en la pintura, en consecuencia, el fenómeno de absorción también aumenta y la "profundidad" del color se ve reforzada.
12. Los ensayos de envejecimiento aplicados sobre el verdigrís neutro y su estudio comparativo con respecto al verdigrís comercial ha demostrado el mejor comportamiento del primero al ser sometido a los efectos de la luz UV. Esta diferencia es debida a la presencia de sulfato de cobre(II) pentahidratado  $[\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}]$  en el verdigrís comercial. La presencia de esta sustancia puede ser atribuida a su adición como carga o bien a restos del reactivo utilizado en la obtención del pigmento. A este respecto en una patente de invención referida a la síntesis del verdigrís se hace referencia al uso de esta sustancia.
13. Por último en lo que respecta a las tintas de verdigrís, los estudios realizados a partir de diferentes recetas reproducidas ponen de manifiesto la veracidad de los procesos descritos en los tratados. las recetas reproducidas han dado lugar a la obtención de tintas de un color verde azulado.

En cuanto a su comportamiento con el envejecimiento, se ha comprobado que la radiación UV provoca efectos más agresivos que la acción combinada de la temperatura y la humedad. Asimismo, la tinta de verdigrís que presenta mejor comportamiento en todas las condiciones ensayadas es la preparada por disolución de verdigrís neutro en una dilución de goma arábica. Mientras que la preparada a partir de una disolución de virutas de cobre en vinagre y su posterior mezcla con goma arábica, experimenta grandes cambios que afectan a su color inicial y a la resistencia del papel sobre la que fue aplicada.

#### **NUEVAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN ABIERTAS**

---

Aunque esta investigación ha permitido ampliar el conocimiento del verdigrís, son muchas las vías de investigación que han quedado abiertas. Entre otras estaría estudiar la posible reacción entre las diferentes variedades de verdigrís sintetizadas en esta Tesis y el aceite de linaza.

Esta línea de trabajo permitiría relacionar estas posibles reacciones con los acusados cambios colorimétricos que estos pigmentos experimentan al ser aglutinados al oleo.

## **BIBLIOGRAFÍA**



## BIBLIOGRAFÍA

- ACOSTA MENESES, Y. (2009): *La información agraria en España: desde sus orígenes hasta la Agenda 2000*, Tesis Doctoral dirigida por el Dra. María Dolores Saiz, Dpto. Historia de la Comunicación Social, Universidad Complutense, Servicio de Publicaciones UCM, Madrid. En <http://eprints.ucm.es/8152/1/T30349.pdf> [Acceso on line (30/12/14)].
- Ahn, K; Hartl, A.; Hofmann, Ch.; Henniges, U.; Potthast, A. (2014): "Investigation of the stabilization of verdigris-containing rag paper by wet chemical treatments", *Heritage Science*, **2**, (<http://www.heritagesciencejournal.com/content/2/1/12>) [Acceso on line (26/12/14)].
- ALBERT, L. (1870): *Improved paint or coating for ships bottoms*, patent USPO N° 101,899, Pennsylvania.
- ALONSO BARBA, A. (1998): *Arte de los metales en que se enseña el verdadero beneficio de los de oro, y plata por açogue, el modo de fvndirlos todos, y como se han de refinar y apartar unos de otros*, Reproducción facsímil de 1770, de la primera ed. de 1640, Ed. Librerías París-Valencia, Valencia.
- Altavilla, C.; Ciliberto, E. (2006): "Copper resinate: an XPS study of degradation", *Applied Physics A*, **83**, pp. 699-703.
- AMADOR CARRETERO, P.; FUENTE PÉREZ, M.J.; DE LAS HERAS HERRERO, B.; HUGUET SANTOS, M.; LÓPEZ SERRANO, A.; LUZ NEIRA, M.; RODRÍGUEZ DE LAS HERAS, A.; RUÍZ FRANCO, R.; VILLALBA PÉREZ, E. (2008): "Los intercambios materiales". Ministerio de Educación, Cultura y Deporte. Instituto Nacional de Tecnologías educativas y de formación del profesorado. En [http://iris.cnice.mec.es/kairos/temas/Intercambios/intercambios1\\_04.html](http://iris.cnice.mec.es/kairos/temas/Intercambios/intercambios1_04.html) [Acceso on line (28/12/14)].
- ANÓNIMO (c.1330): *Manuscrito de Innsbruck*. The recipes from the Innsbruck Manuscript (1330). En <http://www.elizabethancostume.net/dyes/innsbruck/>, [Acceso on line (25/12/14)].
- ANTISELL, T. (1869): *Improvement in inks for printing revenue, postage and other stamps, so as to secure greater safety and prevent frauds*, patent USPO N° 95,626, Washington.
- ASTM E104-02 (2002): *Standard Practice for maintaining constant relative by means of aqueous solutions*.

- AUGUSTI, S. (1967): *I colori pompeiani*. Studi e documentazioni, Ed. De Luca, Roma.
- AVERLINO, A. (FILARETE) (1990): *Trattato d'architettura* (c. 1465), trad. y comentarios P. Pedraza, Ephialte, Instituto de Estudios Iconograficos Vitoria-Gasteiz.
- BÁEZ AGLIO, M. I.; SAN ANDRÉS MOYA, M. (1997): "Azurita y Malaquita. Revisión de su terminología, empleo y aplicaciones", *Pátina*, **8**, pp. 78 – 91.
- BAEZ AGLIO, M. I.; SAN ANDRES MOYA, M. (1999): "Las lacas rojas de origen natural (I): composición, origen y nomenclatura", *Pátina*, **9**, pp. 124-134.
- BAEZ AGLIO, M. I.; SAN ANDRES MOYA, M. (2001): "Las lacas rojas de origen natural (II): historia de su empleo y preparación", *Pátina*, **10 y 11**, pp. 172-186.
- BÁEZ AGLIO, M. I.; SAN ANDRÉS MOYA, M. (2003): "Cinabrio y Bermellón. Historia de su empleo y preparación", *Pátina*, **12**, pp. 155-172.
- BÁEZ, M. I.; SAN ANDRÉS, M.; BALDONEDO RODRÍGUEZ, J.L.; CONEJO, O.; SANTOS S. (1998): "Identification of verdigris in pictorial layers by TEM", en H. A. Calderón Benavides, M. José Yacamata (ed.), *Proceedings 14th International Congreso of Electron Microscopy* (ICEM 14), Vol III, Materials Science 2, Ed. Institute of Physics Publishing, London, pp. 269-270.
- BÁEZ AGLIO, M. I.; SANTOS GÓMEZ, S.; SAN ANDRÉS, M. (1999): "On verdigrís-viride salsum-used in a medieval sculpture: the sepulchre of the holy martyrs Vicente, Sabina and Cristeta (12th C)", *Proceedings 2<sup>nd</sup> international congress on "Science and Technology for the Safeguard of Cultural Heritage in Medieval Mediterranean Basin*, Ed. Elsevier, Paris, **1**, pp. 617-620.
- BAILEY, K. C. (1932): *The Elder's Pliny's Chapters on Chemical Subjects (from his Historia Naturalis)* de Cayo Plinio Segundo (s. I d.C), Parte II, Edward Arnold & Co, London.
- BALL, P. (2001): *La invención del color*, Ed. Turner, Fondo de Cultura Económico, Madrid.
- BANIK, G. (1989): "Discoloration of green copper pigments in manuscripts and works of graphic art." *Restaurator*, **10**, pp. 61-73.
- BANIK, G. (1990): "Green copper pigments and their alteration in manuscripts or works of graphic art", en *Pigments et colorants de l'antiquité et du moyen âge*. Ed. Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, pp. 89-102.

- BAONZA, V.G.; TARAVILLO, M.; ARENCIBIA, A.; CÁCERES, M.; NÚÑEZ, J. (2003): "Diamond as pressure sensor in high-pressure Raman spectroscopy using sapphire and other gem anvil cells", *Journal of Raman Spectroscopy*, **34**, pp. 264-270.
- BARBA, A. (1998): *Arte de los metales en que se enseña el verdadero beneficio de los de oro, y plata por açogue, el modo de fundirlos todos, y como se han de refinar y apartar unos de otros* (1640), Reproducción facsímil de 1770, Librerías París-Valencia, Valencia.
- BARTHELMY, D. (2009): *Mineralogy Database*. En <http://webmineral.com/data/Spertiniite.shtml> [Acceso on line (28/12/14)].
- BASTIDAS, J.M.; LÓPEZ-DELGADO, A.; CANO, E.; POLO, J.L.; LÓPEZ, F.A. (2000): "Copper corrosion mechanism in the presence of formic acid vapor for short exposure times", *Journal of Electrochemical Society*, **147**, pp. 999-1005.
- BEARN, J. G. (1923): *The Chemistry of Paints, Pigments and Varnishes*, Ernest Benn Limited, London.
- BECKER, I. (1992): *Dicionário espanhol-português e português-espanhol: termos técnicos, vozes familiares e populares, questões gramaticais, locuções idiomáticas, hispano-americanismos, expressões de gíria, estrangeirismos usais, neologismos*, (12ª ed.) Livraria Nobel, Sao Paulo.
- BELL, I.M.; CLARK, R.J.H.; GIBBS, P.J. (1997): "Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre- ~ 1850 AD)", *Spectrochimica Acta Part A*, **53**, pp. 2159-2179.
- BELTRÁN DE HEREDIA BERCERO. J. (2002): "Los restos arqueológicos de una *fullonica* y de una *tinctoria* en la colonia romana de *barcino* (Barcelona)", *Complutum*, **11**, pp. 253-259.
- BENHAMOU, R. (1990): "The Verdigris Industry in Eighteenth-Century Languedoc: Women's Work, Women's Art", *French Historical Studies*, **16**, pp. 560-575.
- BERGEON, S.; CURIE, P. (2009): *Peinture et Dessin. Vocabulaire typologique et technique*. 2 Vol., Du Patrimoine, Centre des Monuments Nationaux, Paris.
- BEST, S.P.; CLARK, R.J.H.; DANIELS, M.A.M.; PORTER, CH.A.; WITHNALL, R. (1995): "Identification by Raman microscopy and visible reflectance spectroscopy of pigments on an Icelandic manuscript", *Studies in Conservation*, **40**, pp. 31-40.
- BIANCHETTIA, P.; TALARICO, F.; VIGLIANO, M. G.; ALI, M. F. (2000): "Production and

- characterization of Egyptian blue and Egyptian green frit", *Journal of Cultural Heritage*, **1**, pp.179-188.
- BICCHIERI M, PEPA S (1996): "The degradation of cellulose with ferric and cupric ions in a low-acid medium", *Restaurator*, **17**, pp. 165-183
- BIDAUD, E.; HALWAX, E.; PANTOS, E.; SIPEK, B.(2008): "Analysis of a green copper pigment used in a thirteenth-century wall painting", *Studies in Conservation*, **53**, pp. 81-92.
- BILLINGE, R.; CAMPBELL, L.; DUNKERTON, J.; FOISTER, S.; KIRBY, J.; PILC, J.; ROY, A.; SPRING, M.; WHITE, R. (1997): "The materials and technique of five painting by Rogier Van Der Weyden and his workshop", *National Gallery, Technical Bulletin*, **18**, pp. 68-86.
- BILLMEYER, F.D.; SALTZMAN, M. (1981): *Principles of color technology*, Ed. Wiley, New York.
- BLONDHEIM, D. S. (1928): "An old portuguese work on manuscript illumination", *Jewish Quarterly Review*, **XIX**, pp. 97-135.
- BLUTEAU, R. (1721): *Diccionario Castellano y Portugués*, Imprenta Pascoal da Sylva, Lisboa. En [http://alfama.sim.ucm.es/dioscorides/consulta\\_libro.asp?ref=B19902785&idioma=0](http://alfama.sim.ucm.es/dioscorides/consulta_libro.asp?ref=B19902785&idioma=0) [Acceso on line (30/12/14)].
- BOMFORD, D.; DUNKERTON, J.; GORDON, D.; ROY, A. (1989-1990): *Art in the Making: Italian Painting before 1400*, Ed. National Gallery, Dove Press Ltd, London.
- BORDINI, S. (1995): *Materia e imagen. Fuentes sobre las técnicas de la pintura*, Ed. de Serbal, Barcelona.
- BORRADAILE, V.; BORRADAILE, R. (1966): *The Strasburg Manuscript. A Medieval Painters Handbook (s. XV)*, Lawrence, London.
- Bouchard, M.; Rivenc, R.; Menke, C.; Learner, T. (2009): Micro-FTIR and micro-Raman study of paints used by Sam Francis, *e-Preservation Science*, **6**, pp. 27-37.
- BOUCHARD, M.; SMITH, D.C. (2003): "Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, specially on corroded metals and coloured glass", *Spectrochimica Acta Part A*, **59**, pp. 2247-2266.
- Bowlus, G.G. (1923): *Salve or oinment*, Patent USPO N° 1,470,422, Maryland
- BOWRON, E.P. (1999): "A brief history of european oil paintings on copper, 1560 –

- 1775", en *Copper as Canvas: Two Centuries of Masterpiece Painting on Copper 1575-1775*. Catálogo de la Exposición celebrada en The Phoenix Art Museum, Nelson – Atkins Museum of Art y The Royal Cabinet Paintings Mauritshuis, Ed. Oxford University Press, Oxford, pp. 9-30.
- BREY MARIÑO, M. (1982): *Primer Lapidario del rey Alfonso X el Sabio* (s. XIII), edición facsímil del códice h. I. 15 de la Biblioteca de San Lorenzo de El Escorial. Transcripción hecha por María Brey Mariño, Edilan, Madrid.
- BRUMLEN, L. (1857): *Improvement in processes for manufacturing verdigris*, Patent USPO Nº 18, 133, New Jersey.
- BRUNELLO, F. (2002): *El libro del Arte* (Cennino Cennini s. XIV), trad. del italiano de F. Olmeda Latorre, Introd. De L. Magagnato, Akal, Madrid.
- BRUQUETAS, R. (2002): *Técnicas y materiales de la pintura española en los siglos de oro*. Ed. Fundación de Apoyo a la Historia del Arte Hispánico, Madrid.
- BRUQUETAS GALAN, R. (2012): "El bermellón de Almadén: de Plinio a Goya", en S. Kroustallis, M. del Ejido (ed), *Fatto d'Arquimia. Historia e Identificación de Pigmentos Artificiales en la Técnicas Pictóricas*, Ed. Secretaría General Técnica. Subdirección General de Publicaciones, Información y Documentación, Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, Madrid, pp. 171-180.
- BUCHOTTE, M. (1743): *Les Règles du Dessen et du Lavis pour les plans des ouvrages et des bâtimens, tant de l'Architecture militaire que civile*, Impreso por A. Jombert, París.
- BUKHARI, Y. K. (1963): "Pigments", *Marg*, **16**: supp. ii-iii.
- BURGIO, L. (2000): *Analysis of pigments on art objects by raman microscopy and other techniques*. Tesis Doctoral dirigida por el professor R. J. H. Clark. Christopher Ingold Laboratories, University College of London, London.
- BURGIO, L.; CLARK, R.J.H. (2000): "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", *Spectrochimica Acta Part A*, **57**, pp. 1491-1521.
- BURNAM, J. M. (1912): *Codex Matritensis* (s. XII), Ed. Paleográfica de un facsímil en blanco y negro, University Press, Ohio, Cincinnati.
- CALEY, E. R. (1926): "The Leyden Papyrus. An English translation with brief notes", *Journal of Chemical Education*, **3**, (10), pp. 1149 – 1166.

- CALEY, E. R. (1927): "The Stockholm papyrus. An English translation with brief notes", *Journal of Chemical Education*, **4**, (8), pp. 979-1002.
- CAMPBELL, L.; FOISTER, S.; ROY, A. (1997): "The materials and technique of five paintings by Rogier van der Weyden and his workshop", *National Gallery Technical Bulletin*, **18**, pp. 68-86.
- CAMPOS-SUÑOL, M.J.; DE LA TORRE-LOPEZ, M.J.; AYORA-CAÑADA, M.J.; DOMÍNGUEZ-VIDAL, A.(2009): "Analytical study of polychromy on exterior sculpted stone", *Journal of Raman Spectroscopy*, **40**, pp. 2104-2110.
- CANO, E.; BASTIDAS, J.M. (2002): "Effect of relative humidity on copper corrosion by acetic and formic acid vapours", *Canadian Metallurgical Quarterly*, **41**, pp. 327-336.
- CANO, E.; BASTIDAS, J.M.; POLO, J.L.; MORA, N. (2001): "Study of the effect of acetic acid vapor on copper corrosion at 40 and 80% relative humidity", *Journal of Electrochemical Society*, **148**, pp. B431-B437.
- CANTELLI, G. (1735): *Tratado de barnizes y charoles: en que se da el modo de componer uno perfectamente, parecido al de la China, y muchos otros, que sirven à la pintura, al dorar, y abrir con otras curiosidades añadido en esta ultima impresión*, Impreso por Joseph Estevan Dolz, Valencia. En [http://alfama.sim.ucm.es/dioscorides/consulta\\_libro.asp?ref=X533537419&idioma=0](http://alfama.sim.ucm.es/dioscorides/consulta_libro.asp?ref=X533537419&idioma=0), [Acceso on line (26/12/14)].
- CARDON, D. (2003): *Le monde des teintures naturelles*, Ed. Belin, Paris.
- CARLSON, L. (1997): "An interim treatment for paper degraded by verdigris." *The Book and Paper Group Annual*, **16**, [<http://aic.stanford.edu/sg/bpg/annual/v16/bp16-01.html>] [Acceso on line (26/12/14)].
- CARLYLE, L. (2001): *The Artist's Assistant: Oil painting instruction Manuals and Handbooks in Britain 1800-1900, with Reference to Selected Eighteenth-century Sources*, London.
- CASTAÑEDA, J. (1761): *De architectura*. Compendio de *Los Diez Libros de Arquitectura de Marco Lucio Vitruvio* (27 a.c) / Claude Perrault, trad. Josep Castañeda, introd. de Joaquín Bérchez Gómez, Impr. Gabriel Ramírez, Reprod. facs. de la ed. de 1761, Madrid.
- CASTRO, K.; PÉREZ, M.; RODRIGUEZ-LASO, M.D.; MADARIAGA, J.M. (2003): "FTIR Spectra

- Database Artists' Materials", *Analytical Chemistry*, **75**, pp. 214A-221A.
- CASTRO, K.; PÉREZ-ALONSO, M.; RODRÍGUEZ-LASO, M.D.; MADARIAGA, J.M. (2005): "On-line FT-Raman and dispersive Raman spectra database of artists' materiales (e-VISART database), *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **382**, pp. 248-258.
- CASTRO, K.; PESSANHA, S.; PROIETTI, N.; PRINCI, E.; CAPITANI, D.; CARVALHO, M.L.; MADARIAGA, J.M. (2008): "Noninvasive and nondestructive NMR, Raman and XFR analysis of a Blaeu coloured map from the seventeenth century, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **391**, pp. 433-441.
- CHANG, R. (2002): *Química*. 6ª Ed. McGraw-Hill, Colombia.
- CHAPLIN T.D.; CLARK R.J.H.; SCOTT D.A.(2006): "Study by Raman microscopy of nine variants of the green-blue pigment verdigris", *Journal of Raman Spectroscopy*, **37**, pp. 223-229.
- CHAPLIN, T. D.; CLARK, R. J. H.; MCKAY, A.; PUGH, S. (2006): "Raman spectroscopic analysis of selected astronomical and cartographic folios from the early 13<sup>th</sup> century Islamic *Book of curiosities of the Sciences and Marvels for the Eyes*", *Journal of Raman spectroscopy*, **37**, pp. 865-877.
- CHURCH, A. H. (1901): *The chemistry of paint and painting*, 3ª ed. Seely and Co., London.
- CLARK, R.J.H. (1995): "Raman spectroscopy-Application to the identificaction of pigments on Medieval Manuscripts", *Chemistry Society Reviews*, **24**, pp. 187-196.
- CLARK, R.J.H.; MIRABAUD, S. (2006): "Identification of the pigments on a sixteenth century Persian book of poetry by Raman microscopy", *Journal of Raman Spectroscopy*, **37**, pp. 235-239.
- CLARKE, M. (2001): *The Art of All Colours. Mediaeval Recipe Books for Painters and Illuminators*, Archetype Publications, London.
- CÓRDOBA DE LA LLAVE, R. (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.
- COROMINAS, J. (2000): *Breve Diccionario Etimológico de la Lengua Castellana*, 1ª ed. 1961, Gredos, Madrid.
- COVARRUBIAS OROZCO, S DE (1995): *Tesoro de la lengua castellana o española* (1611),

- edición de Felipe C. R. Maldonado, revisada por Manuel Camarero, Castalia, Madrid.
- DAVID, A. R.; EDWARDS H. G. M.; FARWELL D. W.; DE FARIA D. L. A. (2001): "Raman Spectroscopic Analysis of Ancient Egyptian Pigments", *Archaeometry*, **43**, pp. 461-473.
- DE LA ROJA, J. M.; SAN ANDRÉS, M.; SANCHO, N. (2005): "Tintas de verdigrís: Síntesis, envejecimiento y valoración de sus efectos sobre el papel", *Actas II Congreso Grupo Español IIC. Investigación en Conservación-Restauración*, GE-IIC, Madrid: 75-82 y 497.
- DE LA ROJA, J. M.; BAONZA, V. G.; SAN ANDRÉS, M. (2007a): "Application of Raman Microscopy to the Characterization of Different Verdigris Variants Obtained Using Recipes from Old Treatises", *Spectrochimica Acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **68**, pp. 1120-1125.
- DE LA ROJA, J. M.; SAN ANDRÉS, M.; SANCHO, N.; SANTOS, S. (2007b): "Variations in the colorimetric characteristics of verdigris pictorial films depending on the process used to produce the pigment and the type of binding agent used in applying it", *Color Research and Application*, **32**, pp. 414-423.
- DE LA ROJA J.M.; SANCHO, N.; SAN ANDRÉS, M.; BAONZA, V.G. (2008): "Obtención de litargirio a partir de la tostación de blanco de plomo. Caracterización cromática de los productos obtenidos", *Optica Pura y Aplicada*, **41**, (3), pp. 245-249.
- DE LA ROJA J.M.; SAN ANDRÉS, M.; SANCHO, N.; SANTOS, S.; BAONZA, V.G. (2013): "Varieties of verdigris containing copper(II) hydroxychlorides and other compounds: preliminary results", en D. Saunders, M. Strlic,, C. Korenberg, N. Luxford, K. Birkhölzer (ed), *Lasers in the conservation of artworks IX*, Ed. Archetype Publications, London, pp. 194-197.
- DE MIGUEL, R. (2000): *Nuevo Diccionario Latino – Español Etimológico*. Prólogo de Luis Alberto de Cuenca, 11ª ed. (corregida y aumentada), 1ª ed. 1897, Visor Libros, Madrid.
- DE RYCK, I.; ADRIAENS, A.; ADAMS, F. (2003): "Microanalytical metal technology study of ancient near eastern bronzes from Tell Beydar", *Archaeometry*, **45**, (4), pp. 579-590.
- DE WILD, M. (1929): *The Scientific Examination of Pictures*, G. Bell and Sons, Ltd., London.
- DELAMARE, F.; GUINEAU, B. (2000): *Los materiales del color*, Ed. B, Barcelona.

- DELAMARE, F.; GUINEAU, B. (2002a): *Los Colores. Historia de los Pigmentos y Colorantes*, Ed. B Grupo Zeta, Barcelona.
- DELAMARE, F.; GUINEAU, B. (2002b): *Colour. Making and Using Dyes and Pigments*, Ed. Thames & Hudson, London.
- DENOËL, S.; WEBER, G.; ALLART, D.; GILBERT, B. (2003): "Non-destructive analysis of a 16<sup>th</sup>-century manuscript from the Gospel Book of Robert Quercentius", en J. H. Townsed, K. E. A. Adriaens (ed.), *Conservation Science*, Archetype Publications, London, pp. 208-214.
- DERRICK, M.R.; STULIK, D.; LANDRY, J.M. (1999): *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, The Getty Conservation Institute. Los Angeles.
- DÍAZ MARTINEZ, GARCÍA ALONSO, E. (2011): *Técnicas metodológicas aplicadas a la conservación-restauración del patrimonio metálico*, Ed. Secretaría General Técnica. Subdirección General de Publicaciones, Información y Documentación. Ministerio de Cultura, Madrid.
- DOERNER, M. (1998): *Los materiales de pintura y su empleo en el arte*, 6<sup>a</sup> ed. Ed. Reverté, Barcelona.
- DOMÉNECH-CARBÓ, M.T.; YUSÁ MARCO, D. (2006): *Aproximación al análisis instrumental de pigmentos procedentes de obra real*, Ed. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia.
- DOMINGO, C. (2012): "Técnicas de espectroscopía Raman aplicadas en conservación", en M. del Egido, D. Juanes (ed): *La Ciencia y el Arte III. Ciencias experimentales y conservación del patrimonio*, Ed. Secretaría General Técnica. Subdirección General de Publicaciones, Información y Documentación (Ministerio de Cultura), Madrid, pp. 73-87.
- DORHEIM, S. D.; SAN ANDRÉS, M. (2004): "Litargirio y masicote. Terminología, propiedades y usos. Reproducción a escala de laboratorio de algunos de sus procesos de obtención", en *Actas XV Congreso Nacional de Conservación y Restauración de Bienes Culturales*, Murcia (21-24 Octubre), **1**, pp. 535-546.
- DORHEIM, S. D.; SAN ANDRÉS, M.; DE LA ROJA, J. M. (2005): "Colorimetric characteristics of the pigment minium obtained from lead white", en *AIC Colour 05. 10<sup>th</sup> Congress of the International Colour Association AIC Colour 05*, Granada (8-13 de Mayo), Proceedings Book, Part 2, pp. 1437-1440.
- DREYFUS, C. (1934): *Textile products and method of making same*, patent USPO N°

- 2,115,329, New York.
- DUNKERTON, J. H.; ROY, A. (1998): "Ucello's Saint George and the Dragon: Technical Evidence Re-evaluated", *National Gallery Bulletin*, **19**, pp. 26-30.
- EAMON, W. (1996): *Science and the Secrets of Nature. Books of Secrets in Medieval and Early Modern Culture*, Princeton University Press, Princeton, New Jersey.
- EASTAUGH, N.; WALSH, V.; CHAPLIN, T.; SIDDALL, R. (2004a): *The pigment compendium. A dictionary of historical pigments*. Elsevier Butterworth-Heinemann, Amsterdam.
- EASTAUGH, N.; WALSH, V.; CHAPLIN, T.; SIDDALL, R. (2004b): *The pigment compendium: optical microscopy of historical pigments*, Elsevier Butterworth-Heinemann, Amsterdam.
- EDWARDS, H.G.M., CHALMERS, J.M. (Ed) (2005): *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- EICHHOLZ, D.E. (ED) (1965): *De Lapidibus of Theophrastus* (s. IV a.c), introd., trad. y com. D.E Eichholz, Oxford University Press, London.
- EMIL, W. (1922): *Process of removing rust*, patent USPO N° 1,565,536, Louisiana.
- FAIDUTTI, M.; VERSINI C. (Ed) (1965-1967): T. Turquet de Mayerne (1620-1646). *Pictoria, Sculptoria, Tinctoria et quae subalternarum artium spectantia; in lingua Latina, Gallica, Italica, Germanica conscripta a Petro Paul Rubens, Van Dyke, Somers, Greebery, Janson* (escrito entre 1620-1646), Audin Imprimeurs, Lyon.
- FAVARO, M.; VIGATO, P.A.; ANDREOTTI, A., COLOMBINI, M.P. (2005): "La Medusa by Caravaggio: characterisation of the painting technique and evaluation of the state of conservation", *Journal of Cultural Heritage*, **6**, pp. 295-305.
- FELLER, R.L.; BAYARD, M. (1986): "Terminology and Procedures used in the Polarizing Microscope", en R.L. Feller (ed), *Artists' Pigments. A Handbook of their History and Characteristics*, **I**, National Gallery of Art, (Washington D.C.) and Oxford University Press, London, pp. 285-298.
- FIEDLER, I.; BAYARD, M.A. (1997): "Emerald Green and Scheele's Green", en E.W. Fitzhugh (ed): *Artists' Pigments, A Handbook of Their History and Characteristics*, Vol. 3, Ed. Oxford University Press, Oxford, pp. 219-271.
- FITZHUGH, E. W. (1997): "Oropiment and Realgar", en A. Roy, (ed.), *Artists' Pigments. A handbook of their History and Characteristics*, Vol. **3**, National Gallery of Art,

- (Washington, D.C.) Oxford University Press, London, 1997, p. 54.
- FRANQUELO, M.L.; DURAN, A.; HERRERA, L.K.; JIMÉNEZ HARO, M-C.; PÉREZ-RODRIGUEZ, J.L. (2009): "Comparison between micro-Raman and micro-FTIR spectroscopy techniques for the characterization of pigments from Southern Spain Cultural Heritage", *Journal of Molecular Spectroscopy*, **924-926**, pp. 404-412.
- FROST, R.L. (2003): "Raman spectroscopy of selected copper minerals of significance in corrosion", *Spectrochimica Acta Part A*, **59**, pp. 1195-1204.
- FROST, R.L.; MARTENS, W.; KLOPROGGE, J.TH.; WILLIAMS, P.A. (2002): "Raman spectroscopy of the basic copper chloride minerals atacamite and paratacamite – implications for the study of copper, brass and bronze objects of archaeological significance", *Journal of Raman Spectroscopy*, **33**, pp. 801-806.
- FUCHS, L. (1557): *Historia de las yeruas y plantas, sacadas de Dioscorides Anazarbeo y otros insignes autores, con los nombres griegos, latinos y españoles* (s. I d.C), traducida al español por Juan Iarava, Impreso por los herederos de A. Birckman, Amberes. En [http://alfama.sim.ucm.es/dioscorides/consulta\\_libro.asp?ref=X533129566&idioma=0](http://alfama.sim.ucm.es/dioscorides/consulta_libro.asp?ref=X533129566&idioma=0), [Acceso on line (24/12/14)].
- GARCÍA BELMAR, A., BERTOMEU SÁNCHEZ, J. R (1999): *Nombrar la materia. Una introducción histórica a la terminología química*, Ed. del Serbal, Barcelona.
- GARCÍA BUENO; A., MEDINA FLÓREZ, V.J. (2004): "The Nasrid plasterwork at "qubba Dar al-Maujara 1-Jubra" in Granada: characterisation of materials and techniques", *Journal of Cultural Heritage*, **5**, pp. 75 – 89.
- GAUTHIER, J. (1959): " Les acétates neutres et basiques de cuivre", *Revue générale des sciences pures et appliqués*, **LXVI**, pp. 67-78.
- GERÓNIMO SUAREZ, M. (1778): *Memorias Instructivas y Curiosas sobre Agricultura, Comercio, Industria, Economía, Química, Botánica, Historia Natural, &c. Sacadas de las Obras que hasta hoy han publicado varios Autores Extranjeros, y señaladamente las Reales Academias, y Sociedades de Francia, Inglaterra, Alemania Prusia, y Suecia*, Tomo II, Impreso por Pedro Marín, Madrid.
- GETTENS, R. J.; FELLER, R. L.; CHASE, W. T. (1993): "Vermilion and Cinnabar", en A. Roy (ed), *Artists' Pigments. A handbook of their History and Characteristics*, Vol. II, National Gallery of Art, (Washington D.C.) Oxford University Press, London, pp. 159-182.

- GETTENS, R. J.; FITZHUGH, E. W. (1966): "Azurite and Blue Verditer", *Studies in Conservation*, **11**, pp. 54-61.
- GETTENS, R. G.; FITZHUGH, E. W. (1993a): "Azurite and Blue Verditer", en A. Roy (ed): *Artists' Pigments, A Handbook of Their History and Characteristics*, **2**, Ed. Oxford University Press, Oxford, pp. 23-35.
- GETTENS, R. J.; FITZHUGH, E. W. (1974): "Malachite and Green Verditer", *Studies in Conservation*, **19**, pp. 183 – 202.
- GETTENS, R. J.; KÜHN, H.; CHASE, W. T. (1967): "Lead White", *Studies in Conservation*, **12**, pp. 125-139.
- GETTENS, R. J.; STOUT, G. L. (1966): *Painting Materials. A Short Encyclopaedia*, Ed. Dover Publications, Inc. New York.
- GETTENS, R.G.; FITZHUGH, E.W. (1993b): "Malachite and Green Verditer", en Roy, A. (ed): *Artists' Pigments, A Handbook of Their History and Characteristics*, **2**, Ed. Oxford University Press, Oxford, pp. 183 – 202.
- GIMÉNEZ, M.; SAN ANDRÉS, M.; DE LA ROJA, J. M. (2009): "El color y su significado en los documentos cartográficos del Cuerpo de Ingenieros Militares del s. XVIII", *Ge-Conservación*, **0**, pp. 142-160.
- GOLDSTEIN, J.L. (1981): *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Plenum Press, New York.
- GÓMEZ, M. (2012): "Las técnicas analíticas de estudio de los pigmentos artificiales: identificación e interpretación en obras reales", en S. Kroustallis, M. del Egido (ed), *Fatto d'Arquimia. Historia e Identificación de Pigmentos Artificiales en las Técnicas Pictóricas*, Ed. Secretaría General Técnica. Subdirección General de Publicaciones, Información y Documentación, Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, Madrid, pp. 83-104.
- GÓMEZ, M.L.; CHÉRCOLES, R.; SAN ANDRÉS, M. (2012): "Los azules de cobalto", en S. Kroustallis, M. del Egido (ed), *Fatto d'Arquimia. Historia e Identificación de Pigmentos Artificiales en las Técnicas Pictóricas*, Ed. Secretaría General Técnica. Subdirección General de Publicaciones, Información y Documentación, Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, Madrid, pp. 275 - 294.
- GONZÁLEZ GARCÍA, A. (Ed) (2007): *Trattato della Pittura. Leonardo da Vinci (1452-1519)*, Ed. Akal, Madrid.

- GRISSEON, C. A. (1986): "Green Earth", en R.L. Feller (ed), *Artists' Pigments. A Handbook of their History and Characteristics, I*, National Gallery of Art, (Washington D.C.) and Oxford University Press, London, pp. 141-167.
- GUAL CAMARENA, M. (1976): *Vocabulario del comercio medieval*, El Albir, Barcelona.
- GUNN, M.; CHOTTARD, G.; RIVIÉRE, E.; GIRERD, J-J.; CHOTTARD, J-C. (2002): "Chemical reactions between copper pigments and oleoresinous media". *Studies in conservation*, **47**, pp. 12-23.
- GÜNTER, J.; KUNDING, K. J. A. (1999): *Copper. Its Trade, Manufacture and Environmental Status*, Copper International Copper Association, LTD, Ed. ASM International. The Materials Information Society, Ohio.
- HARLEY, R.D. (1982): *Artists' Pigments c. 1600 – 1835*, Butterworths, London.
- HAWLEY, G. G. (1975): *Diccionario de química y productos de química*, Omega, Barcelona.
- HAWTHORNE, J. G.; SMITH, C. S. (1979): "*On Divers Arts*" of Theophilus. The Foremost Medieval Treatise on Painting, Glassmaking and Metalwork (s. XI-XII) (título original *Schedula Diversarium Artium*), trad. al inglés y notas de J. G. Hawthorne y C. S. Smith, Dover Publications, New York.
- HAYEZ, V.; COSTA, V.; GUILLAUME, J.; TERRYN, H.; HUBIN, A. (2005): "Micro Raman spectroscopy used for the study of corrosion products on copper alloys: study of the chemical composition of artificial patinas used for restoration purposes", *The Analyst*, **130**, pp. 550-556.
- HEDFORS, H. (1932): *Compositiones ad tingenda musiva ("Lucca Manuscript")*, (s. VIII, c. 796 – 816) trad. y anot. en sueco por H. Hedfors, Almqvist & Wiksells Boktryckeri, Uppsala.
- HERNÁNDEZ, F. (1976): *Historia natural de Cayo Plinio Segundo (23-79 d.C)*. Edición de los tomos IV, V-I y V-II de las Obras Completas de Francisco Hernández, U.N.A.M, México.
- HESSE, M.; MEIER, H.; ZEEH, B. (1995): *Métodos espectroscópicos en Química Orgánica*, Ed. Síntesis, Madrid, 1995.
- HIDALGO BRINQUIS, M. C. (1987): "Hallazgo de un breve tratado del s. XIX con recetas para barnizar papel y una descripción detallada de los materiales usados para el

- diseño y coloración de los planos”, en *Actas del 2º Congreso de Conservación de Bienes Culturales*, Teruel (23 a 25 de junio), pp. 225 – 230.
- HOFMANN, CH.; HARTL, A.; AHN, K.; FAERBER, I.; HENNIGES, U.; POTTHAST, A. (2015): "Studies on the Conservation of Verdigris on Paper", *Restaurator. International Journal for the Preservation of Library and Archival Material*, 36 (2), pp. 147-182.
- HOOVER, H. C.; HOOVER, L. H. (1950): *De Re Metallica* (Agrícola, G. S. XVI-XVII). Reimpresión de la edición de 1912. Ed. Dover Publications, Inc., Nueva York.
- HOROVITZ, I. (1999): "The materials and techniques of European paintings on copper support", en *Copper as Canvas: Two Centuries of Masterpiece Painting on Copper 1575-1775*. Catálogo de la Exposición celebrada en The Phoenix Art Museum, Nelson – Atkins Museum of Art y The Royal Cabinet Paintings Mauritshuis, Ed. Oxford University Press, Oxford, pp. 63-92.
- HOULBROOKE, S. (2005-2006): "A study of the materials and techniques of 13<sup>th</sup> century tomb of Aveline, Countess of Lancaster, in Westminster Abbey", *The Conservator*, **29**, pp. 105-116.
- HOWARD, H. (2003): *Pigments of English Medieval Wall Painting*, Archetype Publications, London.
- HRADIL, D.; GRYGAR, T.; HRADIBRÁ, J.; BEZDICKA, P. (2003): "Clay and iron oxide pigments in the history of painting", *Applied Clay Science*, **22**, pp. 223-236. En [http://alfama.sim.ucm.es/dioscorides/consulta\\_libro.asp?ref=B19902785&idioma=0](http://alfama.sim.ucm.es/dioscorides/consulta_libro.asp?ref=B19902785&idioma=0) [Acceso on line (25/12/14)].
- HUNT ORTIZ, M. A. (2005): "La explotación de los recursos minerales en Europa y la península Ibérica durante la prehistoria." En *Patrimonio Minero de la Región de Murcia. Bocamina*, Ed. Museo de la Ciencia y del Agua, Murcia, pp. 1-18.
- HUNTINGTON, H. J. (1970): "The technique of Tibetan Painting", *Studies in Conservation*, **15**, pp. 122-133.
- IRUG (2012): Infrared and Raman User Group. En <http://www.irug.org/> [Acceso on line 25/10/2015]
- ISACCO, E.; DARRAH, J. (1993): "The Ultraviolet-Infrared Method of Anlysis, a Scientific Approach to the Study of Indian Miniatures", *Artibus Asiae*, **53**, (3/4), pp. 470-491.
- ISACCO, E.; DARRAH, J. (1993): "The Ultraviolet-Infrared Method of Anlysis, a Scientific Approach to the Study of Indian Miniaturas", *Artibus Asiae*, **53**, (3/4) , pp. 470-491.

- JACOBI, O. (1869): *Improvement in the manufacture of carbonate of lead, acetate of copper, and acetate of iron*, Patent USPO N° 94,214, Pennsylvania.
- JENKINS, R.; SYNDER, R.L. (1996): *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*, Wiley-Interscience, New York.
- JOHNSON, R. P. (1935): "The compositions ad tingenda", *Technical Studies in the Field of the Fine Arts*, **III**, pp. 221-236.
- JUANES BARBER, D.; MARTIN DE HIJAS DíEZ, C.; GÓMEZ MORÓN, A. (2008): "Aplicaciones de la Microscopía óptica y electrónica de barrido", en M. del Egado, T. Calderón (ed): *La Ciencia y el Arte. Ciencias Experimentales y Conservación del Patrimonio*, Ed. Secretaría General Técnica. Subdirección General de Publicaciones, Información y Documentación (Ministerio de Cultura), Madrid, pp. 68-80.
- JUAN-TRESSERRAS, J. (2000): "El uso de plantas para el lavado y teñido de tejidos en época romana análisis de residuos de la *fullonica* y la *tinctoria* de barcino", *Complutum*, **11**, pp. 245-252.
- KESSLER, J. (1884): *Process of making copper salts by the aid of electricity*, Patent USPO N° 294,051, Wisconsin.
- KHO, S.; WADA, K.; NAMIOKA, K.; HITOMI, M. (1985): *Liquid composition for artificial production of verdigris*, Patent USPO N° 4,560,415, Japón.
- KLEIN, C.; HURLBUT, C. S. (2003): *Manual de Mineralogía*. Basado en la obra de J. D. Dana. 4ª ed. Reverté, Barcelona.
- KROUSTALLIS, S. (2008a): "Los recetarios medievales de tecnología artística", en S. Kroustallis, J. Townsend, E. Cenalmor, A. Stijman, M. San Andrés (ed), *Art Technology. Sources and Methods*, Archetypes Publications, London, pp. 35-41.
- KROUSTALLIS, S. (2008b): *Diccionario de Materiales y Técnicas (I)*, Ed. Secretaria General Técnica. Subdirección General de Publicaciones, Información y Documentación, Ministerio de Cultura, Madrid.
- KÜHN, H. (1968): "Lead-tin yellow", *Studies in Conservation*, **13**, pp. 7-33.
- KÜHN, H. (1970): "Verdigris and Copper Resinate", *Studies in Conservation*, **15**, pp. 12-36.
- KÜHN, H. (1993): "Verdigris and Copper Resinate", en A. Roy (ed), *Artists' Pigments. A Handbook of their History and Characteristics*, **2**, Oxford University Press, Oxford,

- pp. 131-158.
- KOCKAERT, L. (1979): "Note on the green and brown glazes of old paintings". *Studies in Conservation*, **24**, pp. 69-74.
- LAGUNA A. DE (1999): *Pedacio Dioscórides: Acerca de la materia medicinal y de los venenos mortíferos* (s. I), trad. del griego al español (Salamanca, 1566) Madrid: Arte y Bibliofilia, Madrid.
- LAGUNA, A. DE (1999): *Pedacio Dioscórides Anazarbeo, acerca de la Materia Médica medicinal y de los Venenos Mortíferos* (S. I d. C), trad. del griego al castellano y comentarios de A. de Laguna (1566), Biblioteca de Clásicos de la Medicina y de la Farmacia Española, Madrid.
- LATILLA, E. (1842): *A treatise on fresco, encaustic, and tempera painting, being the substance of lectures delivered at the Society of British artists, and at the School of design, Leicester square, in the years 1838-39-40*, Ed. H. Hering, London.
- LAURIE, A. P. (1914): *The Pigments and Mediums of the Old Masters*, Ed. Macmillan and Co., London.
- LAURIE, A. P. (1937): "Pigments, Mediums, and Technical Methods of Classical and Mediaeval Painters". A lecture delivered before the Chemical Society on October 29<sup>th</sup>, 1936. Reeditado para *Journal of the Chemical Society*, pp. 163-169.
- LEPOT, K.; DENOËL, S.; GILBERT, B. (2006): "The technique of the mural paintings of the Tournai Cathedral", *Journal of Raman Spectroscopy*, **37**, pp. 1098-1103
- LOMBARDI, C., MARICONDA, M., SALVATORI, S., MAINIERI, F.R., SANTAMARIA, U., VAROLI-PIAZZA, R. (2000): "Experimental study on the production and use of artificial blue and green pigments (copper acetates and carbonates) from antiquity to the sixteenth century", en J. Goupy, J.P. Mohen (ed.): *Art et Chimie. La couleur*, CNRS editions, Paris, pp. 31-37.
- LÓPEZ-DELGADO, A.; CANO, E.; BASTIDAS, J.M.; LÓPEZ, F.A. (1998): "A laboratory study of the effect of acetic acid vapor on atmospheric copper corrosion", *Journal of Electrochemical Society*, **145**, pp. 4140-4147.
- LUCAS, A. (1962): *Ancient Egyptian Materials and Industries*, 4<sup>a</sup> ed. revisada y ampliada por J. R. Harris, Ed. Edward Arnold LTD, London.

- LUCAS, A. (1962): *Ancient Egyptian Materials and Industries*. 4ª ed. revisada y ampliada por J. R. Harris, Ed. London Edward Arnold, Altrincham.
- MACADAM, D. L. (1942): "Visual sensitivities to color differences in daylight", *Journal of the Optical Society of America* **32** (5), pp. 247–274.
- MANTAGNANA, B. (1517): "*Ortus sanitatis: De herbis et plantis, de animalibus et reptilibus, de auibus et volatilibus, de piscibus et natatilibus, de lapidibus et in terre venis nascentibus, de urinis et earum speciebus ...*". Estrasburgo?. En [http://alfama.sim.ucm.es/dioscorides/consulta\\_libro.asp?ref=X532295543](http://alfama.sim.ucm.es/dioscorides/consulta_libro.asp?ref=X532295543), [Acceso on line (22/12/14)].
- MASSING, A.; CHRISTIE, N. (1988): "The hunt in the forest by Paolo Uccello", *The Hamilton Kerr Institute Bulletin*, **1**, pp. 30-47.
- MATOS, D.; ALFONSO, L.U. (2014): The 'Book on How to Make Colours' ('O livro de como se fazem as cores') and the 'Schedula diversarum artium"', en Andreas Speer (ed), *Zwischen Kunsthandwerk und Kunst: Die Schedula diversarum artium*, W. de Gruyter, Berlin–Boston, pp. 305-317.
- MAYER, R. (1985): *Materiales y técnicas del arte*, Ed. Hermann Blume, Madrid.
- MEDENBACH, M.; SUSSIECK-FORNEFELD, C. (1983): *Minerales. Guía de Naturaleza Blume*. Ed. Blume, Barcelona.
- MERRIFIELD, M. P. (1999): *Medieval and Renaissance treatises on the Arts of Painting Original Texts with English Translation* (1849), Dover Publication, New York.
- MERRIFIELD, M. P. (1999): *Medieval and Renaissance Treatises on the Arts of Painting Original Texts with English Translation* (1849), Dover Publication, New York.
- MIGUEL, C., CLARO, A. LOPES, J.A., MELO, M.J. (2009): "Copper pigments in medieval times: green, blue, greenish-blue or bluish-gree?", en E. Hermens, J.H. Townsend (ed.): *Sources and Serendipity. Testimonies of Artists' Practice*, Archetype Publications, London, pp. 33-38.
- MILLER, F.A.; WILKINS, C.H. (1952): "Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions", *Analytical Chemistry*, **24**, (8), pp. 1253-1294.
- MÜHLEHLER, B.; THISSEN, J. (1969): "Smalt", *Studies n Conservation*, **14**, pp. 47-61
- MUHLY, D. J.; WHEELER, S.; MADDIN R. (1977): "The Cape Gelidonya Shipwreck and the Bronze Age Metals Trade in the Eastern Mediterranean", *Journal of Field Archaeology*,

4, (3), pp. 353-362.

MUÑOZ VIÑAS, S. (1990): "Fuentes escritas para el estudio de las técnicas y materiales del arte: El «Tratado de barnices y charoles» en la tratadística española del siglo XVIII", en *Actas VIII Congrés de conservació de béns culturals*, (20-23 de septiembre), Valencia: 99-108.

MUÑOZ VIÑAS, S. (1998): "Original written sources for the history of mediaeval painting techniques and materials: a list of published texts", *Studies in Conservation*, **43**, pp. 114-124.

MUSUMECI, A.; FROST, R. L. (2007): "A spectroscopy and thermoanalytical study of the mineral hoganite", *Spectrochim. Acta, Part A*, **67**, pp. 48-57.

NAUMOVA, M. M.; PISAREVA, S. A. (1990): "New data on green copper pigments in wall painting", en *Proceedings ICOM, Committee for Conservation*, pp. 530-533.

NAUMOVA, M. M.; PISAREVA, S. A. (1994): "A note on the use of blue and green copper compounds in painting". *Studies in Conservation*, **39**, pp. 277-283.

NAUMOVA, M. M.; PISAREVA, S. A.; NECHIPORENKO, G. O. (1990): "Green copper pigments of old Russian frescoes", *Studies in Conservation*, **35**, pp. 81-88.

NAVARRO, J.V. (2008): "Aplicaciones de la difracción de rayos X al estudio de los Bienes Culturales", en en M. del Egado, T. Calderón (ed): *La Ciencia y el Arte. Ciencias Experimentales y Conservación del Patrimonio*, Ed. Secretaría General Técnica. Subdirección General de Publicaciones, Información y Documentación (Ministerio de Cultura), Madrid, pp.134-139.

NÚÑEZ, F. (1615): *Arte poética e da pintura e symetria, com principios da perspectiva. Arte da pintura, simetria e perspectiva*, Pedro Crasbeeck, Lisboa.

OLSSON, A. M. B.; CALLIGARO, T.; COLINART, S.; DRAM, J. A.; LÖVESTAM, N. E. G.; MOIGNARD, B.; SALOMON, J. (2001): " Micro-PIXE analysis of an ancient Egyptian papyrus: Identification of pigments used for the Book of the Dead", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B*, **181**, pp. 707-714.

ORELLANA, F.V. (1755): *Tratado de barnices y charoles, enmendado, y añadido en esta segunda impresión de muchas curiosidades, y aumentado al fin con otro de miniatura para aprender fácilmente a pintar sin Maestro; y secreto para hacer los mejores colores, el oro bruñido, y en concha*, Imprenta de Joseph García, Valencia.

ORNA, M. V.; LOW, M. J. D.; MAUREEN, M.; JULIAN, M. M. (1985): "Synthetic Blue Pigments:

- Ninth to Sixteenth Centuries. II. 'Silver Blue' ", *Studies in Conservation*, **30**, pp. 155-160.
- OROZ RETA J.; MARCOS CASQUERO, M. A. (1993): *Etimologías* (s. VII). Texto latino, versión española y notas de José Oroz Reta y Manuel-A. Marcos Casquero, Tomo II, Biblioteca de Autores Clásicos, Madrid.
- ORTEGA HUERTAS M., DE LA TORRE LÓPEZ M. J. (1996): "La Microscopia Electrónica de Barrido. Aplicaciones en el estudio y conservación del Patrimonio Histórico", en *Técnicas de diagnóstico aplicadas a la Conservación de los materiales de construcción en los Edificios Históricos*. Ed. Junta de Andalucía Consejería de Cultura, Instituto Andaluz del Patrimonio, Sevilla, pp. 25-33.
- PACHECO, F. (2001): *Arte de la pintura. Su antigüedad y grandeza* (1649), introd. y comen. B. Bassegoda y Hugas, Ed. Cátedra, Madrid.
- PAGÈS-CAMAGNA, S.; COLINART, S. (2003): "The egyptian green pigment: its manufacturing process and links to Egyptian blue", *Archaeometry*, **45**, (4), pp. 637-658.
- PALET, A. (1997): *Identificación química de pigmentos artísticos*, Ed. Universidad de Barcelona, Barcelona.
- PALET, A. (2002): *Tratado de pintura color, pigmentos y ensayo*, Ed. Universidad de Barcelona, Barcelona.
- PALOMINO DE CASTRO Y VELASCO, A. (1988): *El museo pictórico y escala óptica* (1715–1724), 3 Tomos, prólogo de Juan A. Cean y Bermúdez, con quince láminas y otras ilustraciones reproducidas de la primera edición, Aguilar, Madrid.
- PASCOE, R. (1988): "Pthalocianine Green Pigments", en Lewis P.E. (ed): *Pigment Handbook*, **1**, *Properties and Economics*, Ed. Wiley-Interscience Publication, Nueva York, pp. 675-702.
- PENNY, N.; SPRING, M. (1995): "Veronese's paintings in the National gallery. Technique and Materials: Part I. *National Gallery Technical Bulletin*, **16**, pp. 4-29.
- PLESTERS, J. (1993): "Ultramarine blue, natural and artificial", en A. Roy (ed), *Artists' Pigments. A handbook of their History and Characteristics*, Vol. II, National Gallery of Art, (Washington D.C.) Oxford University Press, London, pp. 37-65.
- RABER, P. (1987): "Early copper production in the polis region, western cyprus", *Journal of Field Archaeology*, **14**, (3), pp. 297-312.

- RAHN-KOLTERMANN G.; BUSS D.H.; FUCHS R.; GLEMSE O. (1991): "Zur Kenntnis basischer Kupferacetate". *Zeitschrift für Naturforschung*, **46b**, pp.1020-1024.
- RAMALLO F. S.; MARTÍNEZ, A.; FERNÁNDEZ, A.; PONCE, J. (2004): "Excavación, extracción y labores de consolidación de las pinturas murales de la habitación 35 de la *uilla* romana de La Quintilla (Lorca)", *Memorias de Arqueología*, **13**, pp. 107-122.
- REAL ACADEMIA ESPAÑOLA (RAE) (1990): *Diccionario de Autoridades*, 3 Vols. (1726-1737), Edición facsímil, Gredos, Madrid.
- RICHTER, E.L.; HARLIN, H. (1974): "A nineteenth-century collection of pigments and painting materials", *Studies in Conservation*, **19**, pp. 76-82.
- RIEDERER, J. (1997): "Egyptian blue", en E. W. FITZHUGH (ed), *Artists' Pigments. A handbook of their history and Characteristics*, Vol. 3, Ed. Oxford University Press, Oxford, pp. 23-45.
- ROY, A.; SPRING, M.; WHITE, R. (1997): "The materials and technique of five painting by Rogier Van Der Weyden and his workshop", *National Gallery Technical Bulletin*, **18**, pp. 68-86.
- RUELLIO, I. (1516): *Pedacii Dioscorides Anazarbei De medicinali materia libri quinq[ue]: De virule[n]tis animalibus, et venenis cane rabioso, ac remediis libri quattuor* (s. I), edición en latín interpretada por Ioanne Ruellio, París, [http://alfama.sim.ucm.es/dioscorides/consulta\\_libro.asp?ref=X532671618&idioma=0](http://alfama.sim.ucm.es/dioscorides/consulta_libro.asp?ref=X532671618&idioma=0), [Acceso on line (24/12/14)].
- RUSCELLI, G. (1561): *Alexii Pedemontani De secreti libri sex mira quadam rerum varietate referti, ex Italico in latinum fermonem nunc primùm tranfrati / ex Italico in Latinum sermonem nunc primum translati per Ioannem Iacobum Vveckerum medicum*. Publicac. Lugduni: apud Gulielmum Rouillium..., Lyon. En [http://cisne.sim.ucm.es/record=b1784470\\*spj](http://cisne.sim.ucm.es/record=b1784470*spj), [Acceso on line (24/12/14)].
- RUSCELLI, G. (1640): *Secretos del reverendo Don Alexo Piamontes / traducidos de lengua italiana en castellano, añadidos y remendados en muchos lugares en esta última impresión*. Traducción del italiano al castellano por Vázquez, A y López, M, Antonio Vázquez Impresos de la Universidad, a costa de Manuel Lopez, Alcala de Henares. En [http://alfama.sim.ucm.es/dioscorides/consulta\\_libro.asp?ref=B18636731&idioma=0](http://alfama.sim.ucm.es/dioscorides/consulta_libro.asp?ref=B18636731&idioma=0) [Acceso on line (24/12/14)].

- SALVADÓ, N.; PRADELL, T.; PANTOS, E.; PAPIZ, M.Z.; MOLERA, J.; SECO, M.; VENDRELL-SAZ, M. (2002): "Identification of copper-based green pigments in Jaume Huguet's Gothic altarpieces by Fourier transform infrared microspectroscopy and synchrotron radiation X-ray diffraction", *Journal of Synchrotron Radiation*, **9**, pp. 215-222.
- SAN ANDRÉS, M. (2012): "Química Moderna y Producción de Nuevos Pigmentos", en S. Kroustallis, M. del Ejido (ed), *Fatto d'Arquimia. Historia e Identificación de Pigmentos Artificiales en las Técnicas Pictóricas*, Ed. Secretaría General Técnica. Subdirección General de Publicaciones, Información y Documentación, Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, Madrid, pp. 25-51.
- San Andrés Moya, M.; Báez Aglio, M.I.; Baldonado Rodríguez, J.L (2001): "Contribución de la difracción de electrones a la identificación de pigmentos artísticos en estrato pictórico", *Pátina*, 10 y 11, pp. 308-317.
- SAN ANDRÉS, M; GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA, S. (2008): "Patents as a source of documentation for studying artistic technology", en S. Kroustallis, J. Townsend, E. Cenalmor, A. Stijman, M. San Andrés (ed), *Art Technology. Sources and Methods*, Archetype Publications, London, pp. 64-74.
- SAN ANDRÉS, M.; BAONZA, V.G.; DE LA ROJA, J.M, DORNHEIM, S.D. (2008a): "Litharge and Massicote: termal descomposition synthetic route for basic lead(II) carbonate and Raman Microscopy análisis", en M. Castillejo, P. Moreno, M. Oujda, R. Paduan, J. Ruiz (ed., *Lacona VII. Lasers in the Conservation of Artworks. Proceedings of the International Conference*, Ed. CRC Press Taylor & Francis Group, London, pp. 89-94.
- SAN ANDRÉS, M.; DE LA ROJA, J. M.; SANTOS, S.; SANCHO N. (2008b): "Characterization of purified verdigris obtained according to Recipe 101 of Ms. Bolognese" en S. Kroustallis, J. Townsend, E. Cenalmor, A. Stijman, M. San Andrés (ed), *Art Technology. Sources and Methods*, Archetype Publications, London, pp. 174-177.
- SAN ANDRÉS, M.; SANCHO, N.; DE LA ROJA, J. M. (2010a): "Alquimia. Pigmentos y Colorantes Históricos", *Anales de Química*, **106**, (1), pp. 58-65.
- SAN ANDRÉS, M.; DE LA ROJA, J.M.; BAONZA, V.G.; SANCHO, N. (2010b): "Verdigris pigment: a mixture of compounds. Input from Raman spectroscopy", *Journal of Raman Spectroscopy*, **41**, (11), pp. 1178-1186.
- SAN ANDRÉS, M.; DE LA ROJA, J.M.; SANCHO, N.; BAONZA, V.G. (2010c): "Verdigris, a Pigment with Different Hues. Relation between Chemical Composition and Colour", en *Lasmac 2009 & IMRC09. Proceedings of the 2<sup>nd</sup> Latin-American Symposium on Physical and Chemical Methods in Archaeology, Art and Cultural Heritage Conservation*, ED.

- Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Universidad Autónoma de Campeche (UAC), Instituto Nacional de Antropología e Historia (INAH), pp. 4-9.
- SAN ANDRÉS, M., DE LA ROJA, J.M., SANTOS S., SANCHO N., BAONZA V.G. (2010d): "Characterization of hydrate and hydroxyl pigments. Comparison between micro-Raman and ATR-FTIR spectroscopy", en *Book of Abstracts IRUG9 (Ninth Biennial International Conference of the Infrared and Raman Users Group)*, Buenos Aires (Argentina) (3 al 6 de marzo), p. 58.
- SAN ANDRÉS, M.; SANCHO, N.; SANTOS, S.; DE LA ROJA, J.M. (2012a): "Verdigrís. Terminología y Recetas de Preparación", en S. Kroustallis, M. del Ejido (ed), *Fatto d'Arquimia. Historia e Identificación de Pigmentos Artificiales en las Técnicas Pictóricas*, Ed. Secretaría General Técnica. Subdirección General de Publicaciones, Información y Documentación, Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, Madrid, pp. 199-236.
- SAN ANDRÉS, M.; DE LA ROJA, J.M.; SANTOS, S.; SANCHO, N. (2012b): "Patrones de identificación del verdigrís. Elaboración a partir de la reproducción de recetas antiguas", en S. Kroustallis, M. del Ejido (ed), *Fatto d'Arquimia. Historia e Identificación de Pigmentos Artificiales en las Técnicas Pictóricas*, Ed. Secretaría General Técnica. Subdirección General de Publicaciones, Información y Documentación, Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, Madrid, pp. 237-260.
- SAN ANDRÉS, M.; SANCHO, N.; SANTOS, S.; DE LA ROJA, J.M. (2015): On "Viridis color cum sale". New approach on its composition", en *RAA2015 (8th International Congress on the application of Raman epectrsocopy in Art and Archaeology*, Wroclaw (Polonia) (1 al 5 de Septiembre de 2015), pp. 166-167.
- SAN ANDRÉS, M.; DE LA VIÑA, S. (2004): *Fundamentos de Química y Física para la Conservación y Restauración*, Ed. Síntesis, Madrid.
- SANCHO, N.; SAN ANDRÉS, M. (2013): "Verdigris ink. Compilation and interpretation of recipes extracted from mediaeval manuscripts", en R. Córdoba de la Llave (ed): *Craft Treatises and Handbooks. The Dissemination of Technical Knowledge in the Middle Ages*, De Diversis Artibus (DDA 91), Brepols Publisher, Turnhout (Belgium), pp. 115-138.
- SANCHO, N.; SANTOS, S.; DE LA ROJA, J. M.; SAN ANDRÉS, M. (2004): "Variación cromática del verdigrís en función de su método de obtención", *Óptica Pura y Aplicada*, **37**, (1), pp. 119-123.

- SANCHO, N.; SANTOS, S.; DE LA ROJA, J. M.; SAN ANDRÉS, M. (2005): "Colorimetric study of verdigris' inks. First results", *Proceedings Book AIC Colour 05. 10<sup>th</sup> Congress of the International Colour Association AIC Colour 05, Part 2*, pp. 1433-1436.
- SANCHO N.; DE LA ROJA, J.M.; SANTOS, S.; SAN ANDRÉS, M. (2006): "Preparación del verdigrís refinado. Reproducción de recetas y caracterización del producto obtenido", *Proceedings 16th International Meeting on Heritage Conservation*, Vol. 2, Universidad Politécnica de Valencia, pp. 1107-1120.
- SANCHO, N.; SAN ANDRÉS, M.; SANTOS, S.; DE LA ROJA, J. M. (2015): "Colorimetric measurements of different variants of verdigris: powder and bound pigments", en *Colours 2015 Congress. Bringing Science Art*, Evora (Portugal) (24 al 26 de Septiembre de 2015), p. 73.
- SANGER, G. (1869): *Improved process for refining tallow*, Patent USPO N° 92,656, Wisconsin.
- SANTORO, C.; ZARKOUT, K.; LE HÔ, A-S. MIRAMBERT, F.; GOURIER, D.; BINET, L.; PÂGES-CAMAGNA, S.; REGUER, S.; MIRABAUD, S. (2014): "New highlights on degradation process of verdigris from easel paintings", *Applied Physics A*, **114** (3), pp. 637-645.
- SANTOS, S.; SAN ANDRÉS, M.; BALDONEDO, J. L.; RODRÍGUEZ, A.; DE LA ROJA, J. M.; BAONZA, V.G. (2002): "Procesos de obtención del verdigrís. Revisión y reproducción de antiguas recetas. Primeros resultados", *Actas I Congreso del GEIIC. Conservación del Patrimonio. Evolución y nuevas perspectivas*, Valencia (26 al 27 noviembre), pp. 383-388.
- SANTOS, S.; SAN ANDRÉS, M.; BALDONEDO, J. L.; RODRÍGUEZ, A. (2003): "Recetas de preparación del verdigrís. Resultados preliminares de la obtención de la variedad conocida como *viride salsum*". *Pátina*, **12**, pp. 41-52.
- SANTOS, S.; SAN ANDRÉS, M.; BALDONEDO, J.L.; RODRÍGUEZ, A. (2003): "Recetas de preparación del verdigrís. Resultados preliminares de la obtención de la variedad conocida como *viride salsum*", *Pátina*, **12**, pp. 41-52.
- SANZ RODRÍGUEZ, E.; GARCÍA RODRÍGUEZ, M.A., CHÉRCOLES ASENSIO, R.: "Métodos analíticos desarrollados en el IPCE para el estudio de bienes culturales basados en la espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier y técnicas cromatográficas", en M. del Egidio, D. Juanes (ed), *La ciencia y el Arte II. Ciencias experimentales y Conservación del Patrimonio Histórico*. Ed. Secretaría General Técnica. Subdirección General de Publicaciones, Información y Documentación (Ministerio de Cultura), pp. 44-58

- SANZ, J. C.; GALLEGRO, R. (2001): *Diccionario del color*, Ed. Tres Cantos, Madrid.
- SARMENTERO REGUEIRA, J. C. (2010): *Impacto de la Logística Inversa en el Mercado del Cobre en España*. Trabajo final del master en ingeniería de recursos naturales dirigido por Jordi Fortuny Santos y Josep Maria Mata-Perelló. Escola Politècnica Superior d'Enginyeria de Manresa, Universitat Politècnica de Catalunya. Dep. d'Enginyeria Minera i Recursos Naturals i Dep. d'Organització d'Empreses. En <http://upcommons.upc.edu/pfc/handle/2099.1/9886>. [Acceso online (28/12/14)].
- SCHLOSSER, J. (1976): *La literatura artística. Manual de fuentes de la historia moderna del arte (Die kunstliteratur)*, Cátedra, Madrid.
- SCHNEIDER, G. (1911): *Process of producing verdigris*, patent USPO N° 1,009,864, Alemania.
- SCHWARTZ, T. (1849): *Improvement in the manufacture of paris-green*, patent USPO N° 6,327, New York.
- SCHWEIZER F.; MÜHLETHALER B. (1968): "Einige grüne und blaue Kupferpigmente", *Farbe und Lack*, **74**, pp. 1159-1173.
- SCOTT, D. (2000): "A review of copper chlorides and related salts in bronze corrosion and as painting pigments", *Studies in Conservation*, **45**, pp. 39-53.
- SCOTT, D. A. (2002): *Copper and bronze in art. Corrosion, Colorants, Conservation*. The Getty Conservation Institute, Los Angeles.
- SCOTT, D. A.; TANIGUCHI, Y. KOSETO, E. (2001): "The verisimilitude of verdigris: a review of the copper carboxylates", *Reviews in Conservation*, **2**, pp. 73-91 .
- SILVA, C.E.; SILVA, L.P.; EDWARDS, H.G.; DE OLIVEIRA, L.F.C. (2006): "Diffuse reflection FTIR spectral database of dyes and pigments", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **386**, pp. 2183-2191.
- SIMI, R. (1913): *Il libro dell'arte. Cennino Cennini da Colle Valdelsa. Edizione riveduta e corretta sui codici*, R. Carabba, Lanciano.
- SKOOG, D.A.; WEST, D.M (1989) : *Análisis Instrumental*, McGraw-Hill, Mexico.
- SMITH C. S.; HAWTHORNE J. G. (1974): *Mappae Clavicula a little key to the world of medieval techniques* (s. XII). The American Philosophical Society, independence square, Philadelphia, **64**, (4), pp. 3-127.

- SOCRATES, G. (2001): *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts*, 3rd Ed. John Wiley & Sons, Chichester.
- SPRING, M.; GROUT, R. (2002): "The blackening of vermilion: An Analytical Study of the Process in Painting." *National Gallery Technical Bulletin*, **23**, pp. 50-61.
- SPRING, M.; GROUT, R.; WHITE, R. (2003): "Black Earths: A Study of Unusual Black and Dark Grey Pigments used by Artists in the Sixteenth Century", *National Gallery Technical Bulletin*. **24**, pp. 96-112.
- STANDAGE, H.C. (1896): *The Artists' Manual of Pigments*, Crosby Lockwood and Son, London.
- STRLIČ, M.; KOLAR, J.; ŠELIŠ, V.S.; KOČAR, D.; PIHLAR, B. (2003): "A comparative study of several transition metals in Fenton-like reaction systems at circum-neutral pH". *Acta Chimica Slovenica*, 2003, **50**, pp:619-632
- STUART, B. (2007): *Analytical techniques in material conservation*, Ed. John Wiley & Sons, Chichester.
- TÉTREULT, J.; CANO, E.; BOMMEL, M. V.; SCOTT, D.; DENNIS, M.; GENEVIÉVE, M.; LABROUSSE, B.; MINEL, L.; ROBBIOLO, L. (2003): "Corrosion of copper and lead by formaldehyde, formic and acetic acid vapours", *Studies in Conservation*, **48**, (4), pp. 237-250.
- THÉNARD, L.J. (1836): *Traité de Chimie élémentaire, Théorique et Pratique*, Tome second, Louis Hauman et Compagnie, Libraires Editeurs, Bruxelles.
- THOMPSON, D. V. (1926): "Liber de coloribus illuminatorum sive pictorum from Sloane manuscript n° 1754 (s. XIV), fol. 142<sup>v</sup>-149<sup>r</sup>", *Speculum: a journal of medieval studies*, **I**, pp. 280-307.
- THOMPSON, D.V. (1935): "De coloribus, naturalia excripta et collecta, from Erfurt, Stadtbücherei, Ms. Amplonius Quarto 189 (XIII-XIV Century)", *Technical Studies in the Field of Fine Arts*, **III**, pp. 133-145.
- THOMPSON, D.V. (1935-1936): "More medieval color-making: Tractatus de coloribus from Munich, Staatsbibliothek, Ms. Latin 444", *Isis*, **24**, pp.382-396.
- THOMPSON, D. V. (1954): *The craftsman's handbook "Il libro dell'arte" (Cennino d'A. Cennini, s. XIV)*, Dover Publications, New York.
- THOMPSON, D. V. (1956): *The materials and techniques of medieval painting*, Ed. Dover Publications, Inc, Nueva York.

- THOMPSON, D. V. (1960): *The craftsman´s handbook "Il libro dell´arte"* (Cennino d´A. Cennini, s. XIV), New Haven: Yale University Press, Dover Publications, New York.
- TOCH, M. (1918): "The pigments of the tomb of Perneb", *The Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **10**, pp. 118-119.
- TURIENZO VEIGA, G. (2002): *Observaciones sobre el comercio en Al-Andalus*. Tesis Doctoral dirigida por J. Zozaya Stabel-Hansen y Juan Souto. Departamento de Estudios Árabes e Islámicos. Universidad Complutense de Madrid. En <http://www.ucm.es/BUCM/tesis/fl/ucm-t25691.pdf> [Acceso online (28/12/14)]
- TURNER, N. (1998): "The recipe collection of Johannes Alcherius and the painting materials used in manuscript illumination in France and Northern Italy, c. 1380-1420", en A. Roy, P. Smith (ed), *Painting Techniques History, Materials and Studio Practise*, Ed. The International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works (IIC), London, pp. 45-50.
- UNE 53-032-91 (1991): *Pastas, papel y cartón. Determinación del pH de extractos acuosos*.
- UNE 53 104-86 (1986): *Plásticos: envejecimiento artificial acelerado de materiales plásticos: equipo basado en lámpara fluorescente*
- UNE 48-073-94/1 (1994): *Pinturas y Barnices. Colorimetría. Parte 1. Principios*.
- UNE 48-073-94/2 (1994): *Pinturas y Barnices. Parte 2. Medida de Color*
- VAN DE GRAAF, A. J. (1962): "The interpretation of Old Painting Recipes", *The Burlington Magazin*, **104**, pp. 471-475.
- VAN DEN BERG, K. J.; VAN EIKEMA HOMMES, M. H.; GROEN, K. M.; BOON, J. J.; BERRIE, B. (2000): "On copper green glazes in paintings" en J. Goupy and J.P. Mohen (ed), *Art et Chimie, La Couleur*, CNRS Éditions, Paris, pp.18-21
- VAN EIKEMA HOMMES, M. H. (1998): "Painters´ methods to prevent colour changes described in sixteenth to early eighteenth century sources on oil painting techniques", en E. Hermens (ed), *Looking through paintings. The study of painting techniques and materials in support of art historical research*, Ed. Archetype Publications, London, pp. 91-131.
- VANDENABEELE, P.; MOENS, L.; EDWARDS, H.G.M.; DAMS, R. (2000): "Raman spectroscopic database of azo pigments and application to modern art studies", *Journal of Raman*

*Spectroscopy*, **31**, pp. 509-517.

VELILLA, N. (1996): "Los materiales de construcción en los edificios históricos. Caracterización petrográfica: métodos ópticos", en *Técnicas de diagnóstico aplicadas a la conservación de los materiales de construcción en los edificios históricos*, Junta de Andalucía Consejería de Cultura, Instituto Andaluz del Patrimonio, Sevilla.

VILLEGAS SÁNCHEZ, R. (2002): "La microscopía electrónica de barrido para el estudio del Patrimonio Histórico. Nueva sección del departamento de análisis", *Boletín del Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico*, **40/41**, pp. 117-122.

WAINWRIGHT, I. M.; TAYLOR, J. M.; HARLEY, R. D. (1986): "Lead Antimonate Yellow", en R. L. Feller (ed), *Artists' Pigments. A handbook of their History and Characteristics*, Vol. II, National Gallery of Art, Washington D.C., Oxford University Press, London, pp. 219-254.

WALKER, R. (1980): "Corrosion and preservation of bronze artefacts". *Journal of Chemical Education*, **57**, (4), pp. 277-280.

WEBSTER SMITH, B. (1965): *Sixty Centuries of Copper*, CDA Publication N° 69, London, en Copper Development Association Inc. En [http://www.copper.org/education/60centuries/raw\\_material/thebeginnings.html](http://www.copper.org/education/60centuries/raw_material/thebeginnings.html) [Acceso on line (28/12/14)].

WHALLEY, J. (1982): *Historia Naturalis: Pliny de Elder*. Primera edición, Sidgwick & Jackson Ltd, Londres.

WHALLEY, J. I. (1982): *Pliny the Elder. Historia Naturalis*. Versión traducida y comentada de un manuscrito iluminado de origen italiano del s. XV, que actualmente se encuentra en el Victoria and Albert Museum (Londres). Ed. Oregon Press Limited, London.

WOUDHUYSE-KELLER, R. (1995): "Aspects of Painting Technique in the Use of Verdigris an Copper Resinate", en A. Wallert, E. Hermens, M. Peek (ed), *Historical Painting Techniques, Materials and Studio Practice*, Ed. J. Paul Getty, pp. 65-69.

WYSZECKI, G.; STILES, W. S. (2000): *Color science: concepts and methods, quantitative data and formulae*, Ed. J. Wiley and Sons, New York

YONG, L. (2012): "Copper trihydroxychlorides as pigments in China", *Studies in Conservation*, **57**, (2), pp. 106-57.

PÁGINAS WEB

<http://epswww.unm.edu/xrd/xrdclass/01-XRD-Intro.pdf> [Acceso on line 16/7/2013]

[http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm03/pfcm3\\_4\\_1.html](http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm03/pfcm3_4_1.html) [Acceso on line 16/7/2013]

e-Vibrational Spectroscopy Databases (e-Visart Database; e-Visarch Database). En <http://www.ehu.es/udps/database/database.html> [Acceso on line 25/10/2015]

Kremer Pigmente GmbH & Co. KG [<http://kremer-pigmente.de/es>] [Acceso on line 1/10-2015]

**ANEXO**



**E**n este anexo de la tesis se recogen los resultados de la reproducción de muchas de las recetas que se describen en el Capítulo II. La importancia de este anexo radica en que, como se verá, las diversas recetas de producción del pigmento, dan lugar también a diferentes tipos de verdigrís. Además, muchos de los pigmentos cuya producción se muestra aquí, han participado en diversos ensayos en los que se comparan las características propias de algunos tipos de verdigrís (Capítulos III, IV y V). Estas cualidades son la diversidad de color, la morfología, la composición química y la capacidad de dagración.

La revisión de recetas realizada ha permitido comprobar la riqueza de componentes empleados a lo largo de la historia para la síntesis del pigmento, así como la variedad de procedimientos desarrollados para su reproducción.<sup>1</sup> Como consecuencia es lógico pensar que el pigmento resultante en cada caso presentará ciertas diferencias químicas y físicas.

Se ha constatado que frecuentemente diferentes textos contienen recetas similares. En muchos casos se trata de textos que corresponden a épocas y zonas geográficas diferentes. A veces estas recetas están redactadas de manera similar o, en ocasiones, muestran alguna variación en cuanto a los ingredientes empleados, sus dosificaciones o el tiempo que debe transcurrir para que se forme el pigmento.

En cuanto a los componentes que se mencionan en estos textos, el más importante es el cobre, puesto que el pigmento se va a formar como consecuencia de

---

<sup>1</sup> En el Capítulo II, se tratan las características de los componentes para la síntesis del verdigrís.

su corrosión. Normalmente se utiliza en su forma metálica, aunque en algunas recetas se especifica el uso de latón (aleación de cobre y cinc). No obstante, en estos casos se suele indicar que el pigmento se formará mejor si se utiliza cobre puro.

Para favorecer la corrosión del cobre se pueden utilizar diferentes agentes oxidantes. El reactivo más mencionado en estos textos es el vinagre, en ocasiones se concreta acerca del tipo de vinagre, vinagre de vino blanco, *aceto albo vini* [MERRIFIELD, 1999: 239] o vinagre fabricado partiendo de vino fuerte, *d'aceto caldo di vin forte fata* [MERRIFIELD, 1999: 707]. Si bien también se citan otros componentes como son: la cerveza (*cervisiae*) [MERRIFIELD, 1999: 119], la orina podrida [CANTELLI, 1735: 189], el mosto [PALOMINO DE CASTRO Y VELASCO, 1988: 528], los sarmientos [CASTAÑEDA, 1761: 192] y ocasionalmente, las heces de vino [EICHHOLZ, 1965: 79].

En todos los casos, excepto en el de la orina, se trata de sustancias que contienen ácido acético (vinagre), o bien azúcares (casca de vino, mosto) o etanol (cerveza, orujo). El etanol se oxida a ácido acético y los azúcares, mediante un proceso de fermentación oxidativa se transforman en etanol y posteriormente en ácido acético. Por tanto, en todos estos casos el producto resultante de la corrosión del cobre será un acetato de cobre.

Sin embargo, cuando se emplea orina la situación es mucho más complicada, dada la propia complejidad de su composición. En principio, los responsables de su carácter corrosivo serían los compuestos amoniacales y las sales minerales que contiene.

Existen otro tipo de aditivos que dan origen a una variedad específica de verdigrís, conocida como verde de sal (*viridem colorem de sale*) [MERRIFIELD, 1999: 117]; las sales utilizadas en la elaboración del pigmento son sales en forma de cloruros: cloruro sódico (sal común) (NaCl) y cloruro amónico (NH<sub>4</sub>Cl). En ambos casos, estos reactivos actúan en combinación con el vinagre o la orina o con ambas a la vez. En cualquier caso, la presencia de estas sales dará lugar a la formación de los correspondientes cloruros.

En algunas recetas también se mencionan otras sustancias como son: miel, jabón, alumbre [AlK(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O], tártaro, nitro, vitriolo, etc., cuya presencia puede favorecer el desarrollo del proceso, por ejemplo, mejorando el contacto entre los

reactivos, tal es el caso de la miel y el jabón, o bien, puede beneficiar la aplicación o uso práctico del pigmento o tinta.

Para poder llevar a cabo la reproducción de una receta de obtención de cualquier sustancia, no sólo es necesario conocer la naturaleza de los reactivos, sino que también es conveniente disponer de otro tipo de información: dosificación de los componentes, forma en que se ponen en contacto, y condiciones en las que se lleva a cabo el proceso (temperatura y tiempo). Desgraciadamente, son escasas las recetas de preparación del verdigrís en las que se aporta este tipo de información. Los datos más precisos se refieren a la forma en que se debe utilizar el cobre, mencionándose las siguientes posibilidades: plancha, virutas o en forma de cuenco. También suelen resultar bastante precisas las instrucciones relacionadas con la forma en que se ponen en contacto los reactivos; sin embargo, no es habitual que en la recetas se especifique la dosificación de los componentes.

Por otra parte, en lo que respecta a la naturaleza de los reactivos, a veces los datos aportados resultan poco precisos. Por ejemplo, aunque a veces si se menciona, no es común encontrar referencias específicas en cuanto al tipo de vinagre, es decir, si debe proceder de uva blanca o uva roja. Esto mismo ocurre en el caso de la orina; a pesar de esto, ocasionalmente se dice que debe tratarse de orina rancia, orina de hombre u orina de niño pero esta recomendación no resulta habitual.

En relación a las condiciones de reacción, se suele aconsejar un sitio cálido y en cuanto al tiempo que hay que esperar para recoger el pigmento formado, varía de unos textos a otros e incluso, muchas veces, no es mencionado.

Con el fin de comprobar la variedad de pigmentos que se obtienen en función de la receta que se siga para su síntesis, en este anexo se presentan los resultados obtenidos tras la reproducción de diversas recetas. Como se observará más adelante, una vez sintetizado el pigmento, la única diferencia que se aprecia a simple vista entre unos pigmentos y otros es de color, y como el color de estos esta directamente relacionado tanto con la estructura de los cristales como con la composición química, además de la síntesis de los pigmentos se realizan análisis de estos empleando microscopía óptica (MO). Por otro lado, se efectúan análisis mediante difracción de rayos x (DEX) y espectroscopía FTIR con el objeto de comprobar las diferencias de composición química existentes entre cada uno de los pigmentos.

Puesto que, como se acaba de comentar, ciertos datos importantes para llevar a cabo esta reproducción no aparecen en las recetas consultadas, ha sido necesario llevar a cabo una serie de ensayos previos, para establecer la dosificación y condiciones de trabajo más apropiados. Así, en el caso del tiempo de reacción, se ha considerado aceptable un tiempo mínimo de quince días, puesto que, en los ensayos previos realizados se ha podido comprobar, que es el tiempo que tarda normalmente en formarse el pigmento. Aunque, como se verá más adelante, en ocasiones, algunas de las recetas que se reproducen a escala de laboratorio, se llevan a cabo en tiempos superiores o inferiores a este. Esta variación en el tiempo se realiza para comprobar la eficacia de elaboración empleando distintos tiempos y para estudiar la evolución del producto formado.

En relación a la cantidad de reactivo también se han realizado las correspondientes pruebas, ya que, por lo que se ha podido comprobar en los diversos ensayos realizados a escala de laboratorio en relación a esta variante, esta es importante, llegando a influir especialmente en la formación de más o menos cantidad de pigmento, por este motivo se realizan ensayos previos antes de decidir la dosificación de reactivo a usar en el desarrollo de cada una de las recetas. En general, el volumen de reactivo empleado debe ser tal, que no se evapore antes de que se haya formado el verdigrís sobre el metal.

Las variables que se han considerado en esta parte experimental han sido:

- a) naturaleza de los reactivos
- b) forma de contacto entre los reactivos
- c) temperatura a la que se ha llevado a cabo el proceso

## **II.1. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE VERDIGRÍS. PRODUCTOS OBTENIDOS**

Dada la diversidad de sustancias y procedimientos que pueden ser utilizados en la obtención del verdigrís, a la hora de establecer un criterio de clasificación de estas recetas, se ha considerado la naturaleza del reactivo oxidante, responsable de la

formación del pigmento y de la composición de este. De una forma bastante simplificada se han establecido dos grandes grupos:

Primer grupo: La oxidación es provocada por ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), puro de laboratorio o procedente de vinagre o casca de vino. Además de estas sustancias la receta puede hacer referencia al uso de otros aditivos. En cualquiera de los casos, según la bibliografía, el producto resultante de la oxidación del cobre será un acetato de cobre o un hidroxiacetato de cobre (II) hidratado  $[\text{Cu}_x(\text{CH}_3\text{COO})_y(\text{OH})_z \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ . Además, en este grupo, se estima oportuno la inclusión del pigmento en su versión refinada, purificada o recristalizada, ya que, para su síntesis se emplea verdigrís previamente obtenido siguiendo alguno de los procesos incluidos en este grupo.

Segundo grupo: En el proceso de oxidación interviene algún tipo de cloruro, cloruro sódico o cloruro amónico. En ambos casos, además de esta sal la receta debe mencionar otro tipo de reactivo oxidante, como son el vinagre o la orina, ya que sin el empleo de uno de estos no se formaría el pigmento sobre el cobre. Además, ocasionalmente se emplean otros aditivos. En estos casos, la variedad formada será el tradicionalmente conocido como *viride salsum* (verde de sal) y en su composición existirán cloruros de cobre ( $\text{CuCl}_2$ ) o hidroxiclорuros de cobre (II) hidratados  $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$ .

A continuación se exponen, tanto las recetas empleadas para la elaboración de cada una de las muestras, el detalle de los procesos seguidos en la síntesis de los pigmentos, la imagen de cada uno de los pigmentos sintetizados, la observación de estas con MO y los análisis por DEX y FTIR.

#### **II.1.1. PRIMER GRUPO DE RECETAS. ACCIÓN DEL ÁCIDO ACÉTICO. FORMACIÓN DE ACETATOS DE COBRE**

Teniendo en cuenta la situación de los reactivos, se consideran, según las recetas, dos variantes: el cobre y la sustancia generadora de ácido acético no entran en contacto directo (Fig. II.1), mientras que en otro grupo de recetas sí lo hacen.

Considerando la primera variante, el método aplicado consiste en introducir los componentes, cobre y reactivo oxidante, en un recipiente de vidrio como el que se muestra en la Figura II.1 de manera que éstos no estén en contacto directo. El recipiente se mantendrá abierto o cerrado herméticamente, según las indicaciones recogidas en la receta. Este recipiente se mantiene en estufa a una temperatura de 40-45°C (Fig.II.2) que, según los ensayos realizados, es la más aconsejable para que se forme el pigmento. El tiempo que permanecerá, normalmente, el recipiente en la estufa, será de un mínimo de 15 días.



**Fig. II.1.** Recipiente contenedor de los ingredientes: cobre y vinagre. Los componentes, dentro del recipiente, no permanecen en contacto: a) antes de introducirse en la estufa y b) después de permanecer en la estufa térmica 40-45° durante quince días.

**Fig. II.2.** Interior de la estufa térmica con varios recipientes de vidrio en los que se han introducido una plancha de cobre y un vaso de precipitados con reactivo para la síntesis de verdigrís. En este caso, el cobre y el reactivo no permanecen en contacto directo.



Los primeros pigmentos se han reproducido en base a dos recetas similares, las cuales responden al método descrito, si bien presentan algunas diferencias en cuanto a los reactivos utilizados. Se trata de una de las recetas descritas por Dioscórides (s.I) y otra de las recogidas en el texto *Mappae Clavicula* (s.XII).

La transcripción que Andrés de Laguna hace de la receta de Dioscórides dice lo siguiente [LAGUNA, 1999: 530]:

*El cardenillo que se rae comúnmente, se prepara en esta manera. En un barril, o en otra semejante vasija, echarás vinagre fortísimo, y cubrirasle con otro vaso de cobre, cuya concavidad mire hazia abaxo: el qual para ser a proposito, tiene de ser hecho a manera de boveda, o alomenos ha de tener llano y gual el suelo. Haze pues de atapar de tal suerte el vinagre, con esta cubierta muy limpia, que no tenga respiradero: y dexarse ansi reposar diez días: los quales passados, quitaras la dicha cubierta, y raeras el cardenillo que vieres pegado a ella. O haciendo del cobre una lámina, la colgarás dentro del barril de tal modo, que no llegue al vinagre, y raerasla passados los mesmos diez días.*

La reproducción de la anterior receta ha dado como resultado los siguientes tipos de verdigrís: *vapores* (1, 2, 3 y 4), M2-3, M1-1, y *vapores 1 azul*. Los detalles de su síntesis se muestran en los párrafos sucesivos.

Siguiendo las prescripciones de la receta, los ingredientes utilizados para la reproducción del pigmento denominado *vapores* en sus distintas variantes han sido dos: cobre y vinagre. La receta seguida menciona el vinagre como reactivo, pero no especifica el tipo, por lo tanto se emplean las siguientes variedades: vinagre de vino tinto elaborado artesanalmente sin aditivos (*vap.* 1), vinagre de vino blanco comercial (*vap.* 2), vinagre de manzana también comercial (*vap.* 3) y vinagre destilado partiendo del elaborado artesanalmente (*vap.* 4) (Tabla II.1). Como la receta tampoco menciona la cantidad de reactivo a emplear, su dosificación se ha seleccionado después de haberse realizado ensayos previos en este sentido, y comprobar que la cantidad utilizada finalmente (Tabla II.1), es la dosis adecuada para que se forme el pigmento teniendo en cuenta la medida del recipiente en el que se introducen todos los componentes.

**Tabla II.1.** Condiciones de elaboración de los pigmentos referenciados como *vapores*.

Ref.	Reactivo. Cantidad y pH	Tiempo	T	Color
<b>Vap. 1</b>	Vinagre tinto. 25cc. pH = 2.95			Verde
<b>Vap. 2</b>	Vinagre blanco. 25cc. pH = 2			Azul
<b>Vap. 3</b>	Vinagre manzana. 25cc. pH = 2.71	15 días	40-45°	Verde claro
<b>Vap. 4</b>	Vinagre destilado. 25cc. pH = 2.34			Verde-azulado

Ambos ingredientes, el reactivo y el cobre, se deben de introducir en un recipiente, de manera que el cobre (que estará en forma de plancha) no toque al reactivo (Fig. II.1). El recipiente, de vidrio, deberá estar cerrado herméticamente según dice la receta de Dioscórides: *haze pues de atapar de tal suerte.....que no tenga respiradero*. Esta receta en concreto no menciona que deba de situarse el recipiente en un lugar cálido, sin embargo, recetas similares contenidas en textos de diversas épocas sí hacen mención a esto. Por lo tanto, aunque no es necesario el empleo de temperatura elevada para la formación del pigmento, su utilización favorece su formación. Por este motivo, se decide introducir los contenedores junto con los componentes para la producción del pigmento en una estufa térmica de laboratorio en la cual la temperatura se mantiene estable. La temperatura seleccionada, después de haber realizado las pruebas correspondientes es de 40-45°C.

Según la receta, el tiempo que deben de permanecer los ingredientes dentro del recipiente, para que se forme el pigmento sobre la superficie del cobre, es de diez días, sin embargo, normalmente, este tiempo no es suficiente para su desarrollo. Por los ensayos realizados al respecto, se comprueba que el tiempo mínimo para la correspondiente síntesis es de quince días. Pasado este tiempo, los vapores del ácido acético contenido en el reactivo habrán actuado sobre la plancha haciendo que se forme el pigmento (Fig. II.3).

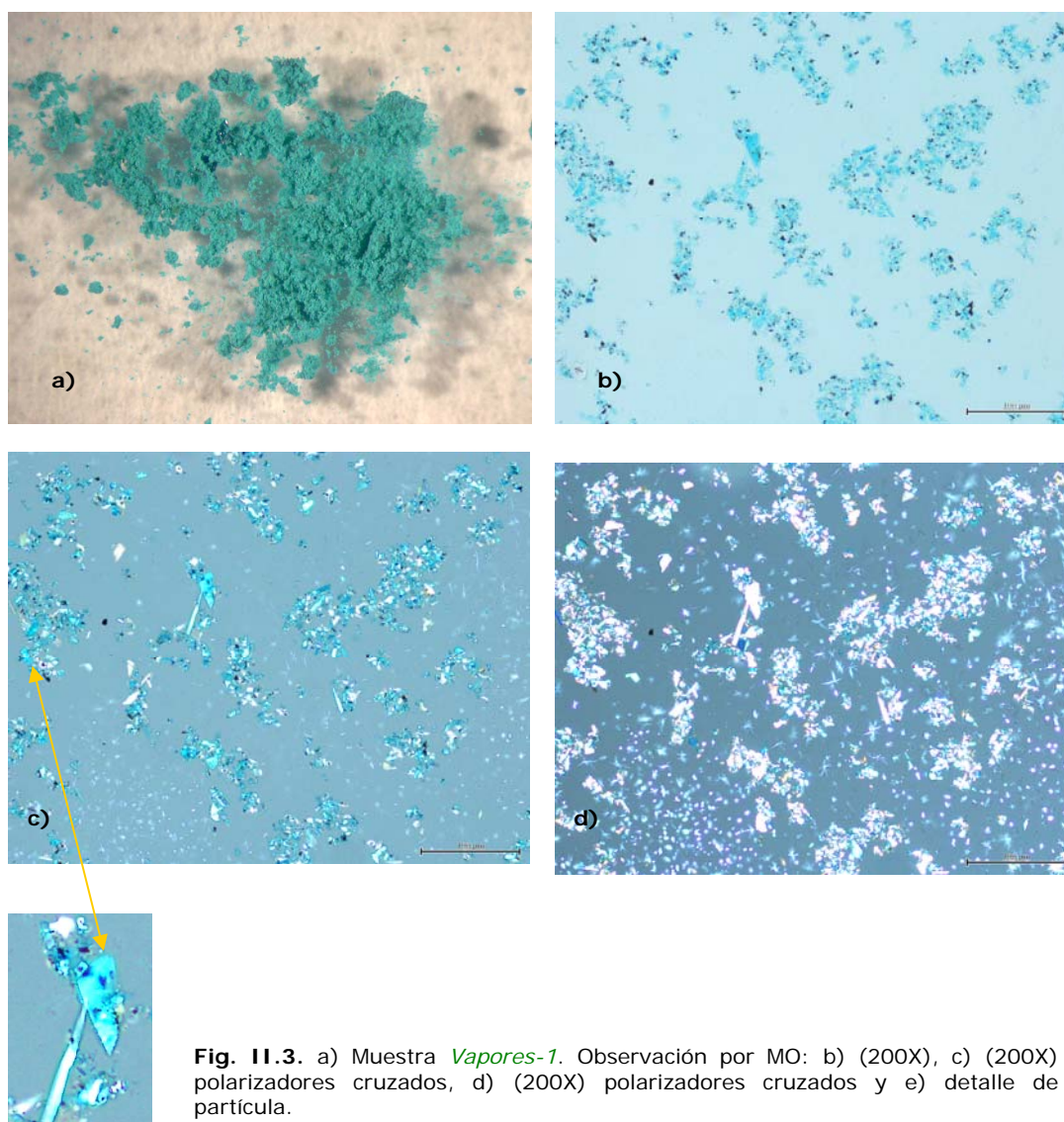
A simple vista, el color que tienen los cuatro pigmentos es verde ligeramente azulado, sin embargo, su observación con el microscopio óptico muestra, en todos los casos, que las partículas constitutivas de todos ellos son de color azul.

Las partículas de mayor tamaño están contenidas en el pigmento *vapores-2* que se realizó con vinagre blanco. Aunque estas son de tamaños variados, las mayores son de unas 50 micras. Las siguientes partículas que le siguen en tamaño son las del

pigmento *vapores-4* (realizado con vinagre destilado), las cuales van, de forma global de 20-30 micras, aunque alguna partícula suelta puede llegar hasta las 50 micras. Las de menor tamaño son las de *vapores-1* (vinagre tinto) y *vapores-3* (vinagre de manzana) cuyo tamaño medio va de 5-20 micras.

En los cuatro pigmentos sintetizados la morfología de las partículas es similar, en general son de formas prismáticas y rectangulares. Sin embargo, en algunos de ellos (*vapores-2* y *vapores-3*) la forma de las partículas esta muy poco definida.

En cuanto a la composición química de estos cuatro pigmentos, los análisis por difracción de rayos x, son claros en todos los casos. En los dos primeros y el último, la composición es acetato de cobre (II) hidratado  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ , mientras que el tercero es acetato de cobre (II)  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ . Todos ellos conocidos como verdigrís neutro. Este resultado se ve confirmado por el análisis realizado de cada uno de los pigmentos mediante FTIR.

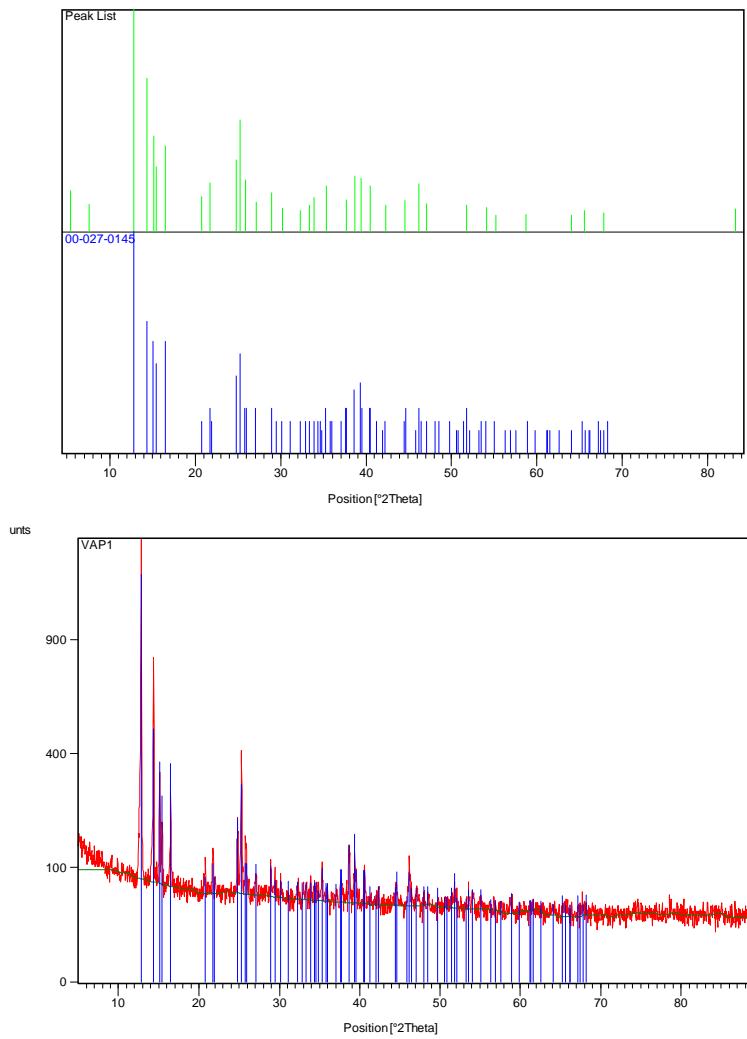


**Fig. II.3.** a) Muestra *Vapores-1*. Observación por MO: b) (200X), c) (200X) polarizadores cruzados, d) (200X) polarizadores cruzados y e) detalle de partícula.

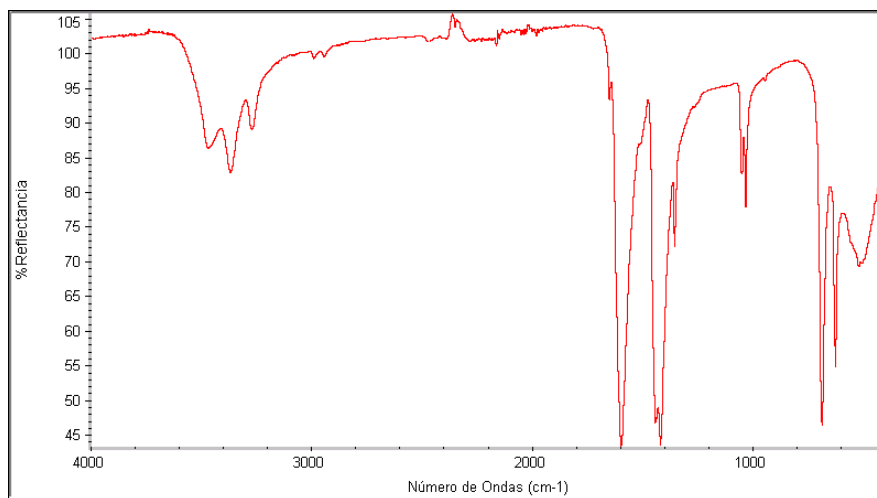
**Tabla II.2.** Análisis por DRX de *vapores-1*. Compuestos identificados.

Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Especies cristalinas identificadas
00-027-0145	57	Acetato de cobre (II) hidratado	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O

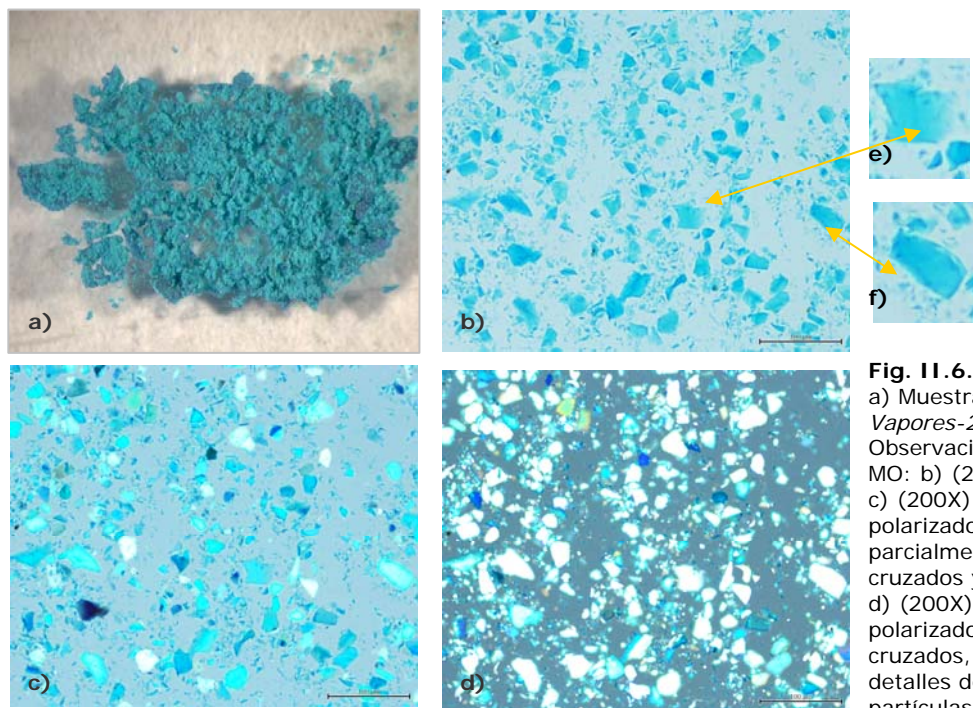
<sup>2</sup> Realizado con cobre y vinagre tinto



**Fig. II.4.** Picos obtenidos en la posición  $^{\circ}2\theta$  al analizar por DRX *vapores-1*.



**Fig. II.5.** Análisis por IR de *vapores-1*.

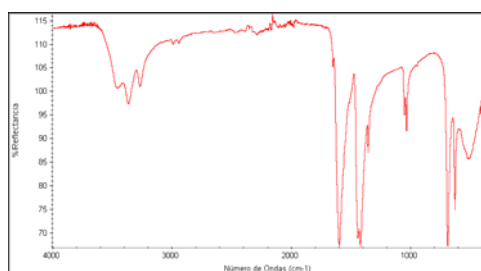
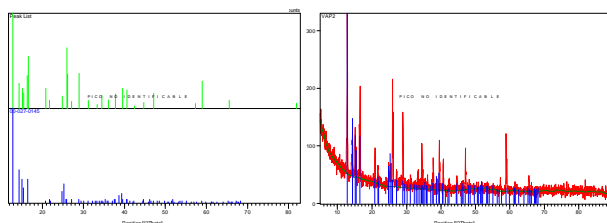


**Fig. II.6.**  
 a) Muestra *Vapores-2*. Observación por MO: b) (200X), c) (200X) polarizadores parcialmente cruzados y d) (200X) polarizadores cruzados, e) y f) detalles de partículas.

**Tabla II.3.** Análisis por DRX de *vapores-2*. Compuestos identificados.

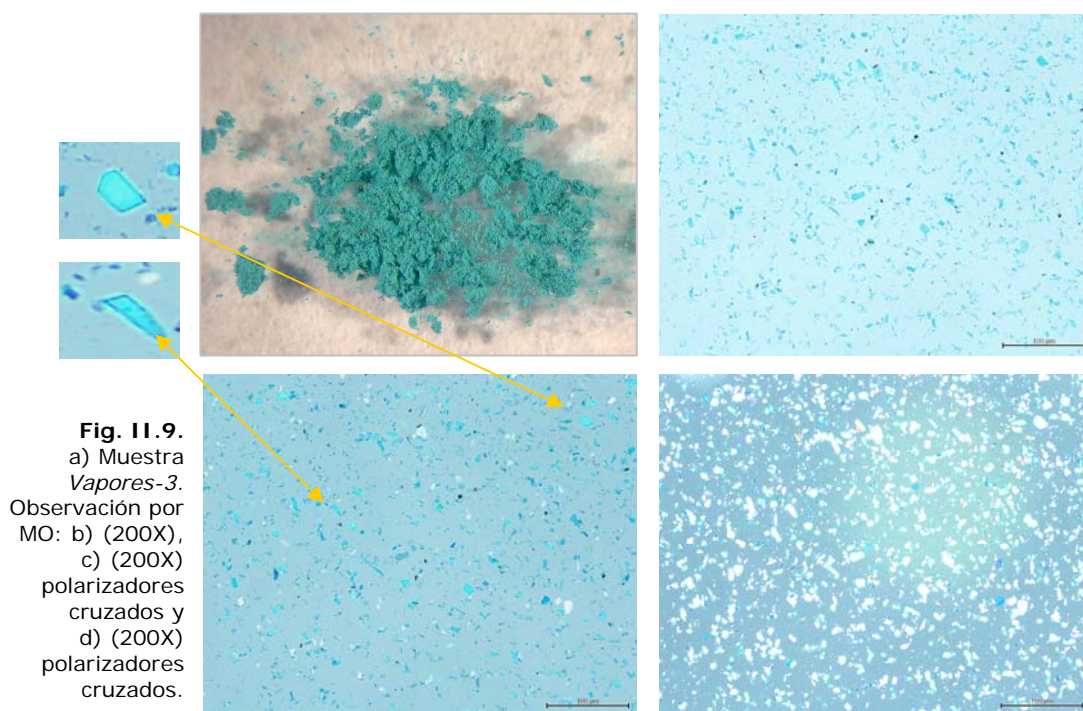
Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Especies cristalinas identificadas
00-027-0145	26	Acetato de cobre (II) hidratado	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O

**Fig. II.7.** Picos obtenidos en la posición °2Theta al analizar por DRX *vapores-2*.



**Fig. II.8.** Análisis por IR de *vapores-2*.

<sup>3</sup> Realizado con cobre y vinagre blanco.

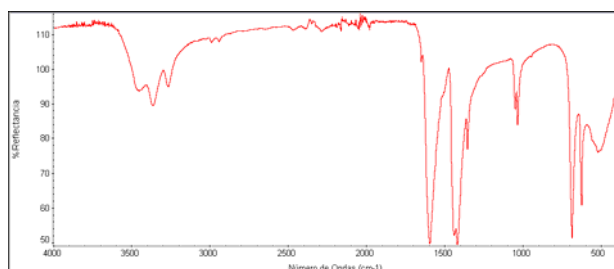
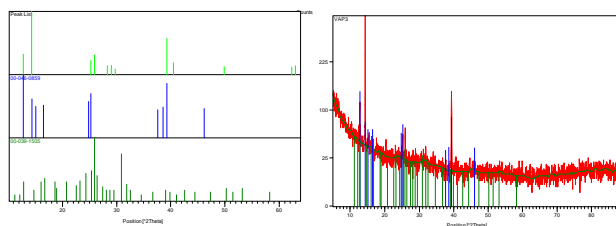


**Fig. II.9.**  
a) Muestra Vapores-3. Observación por MO: b) (200X), c) (200X) polarizadores cruzados y d) (200X) polarizadores cruzados.

**Tabla II.4.** Análisis por DRX de vapores-3. Compuestos identificados.

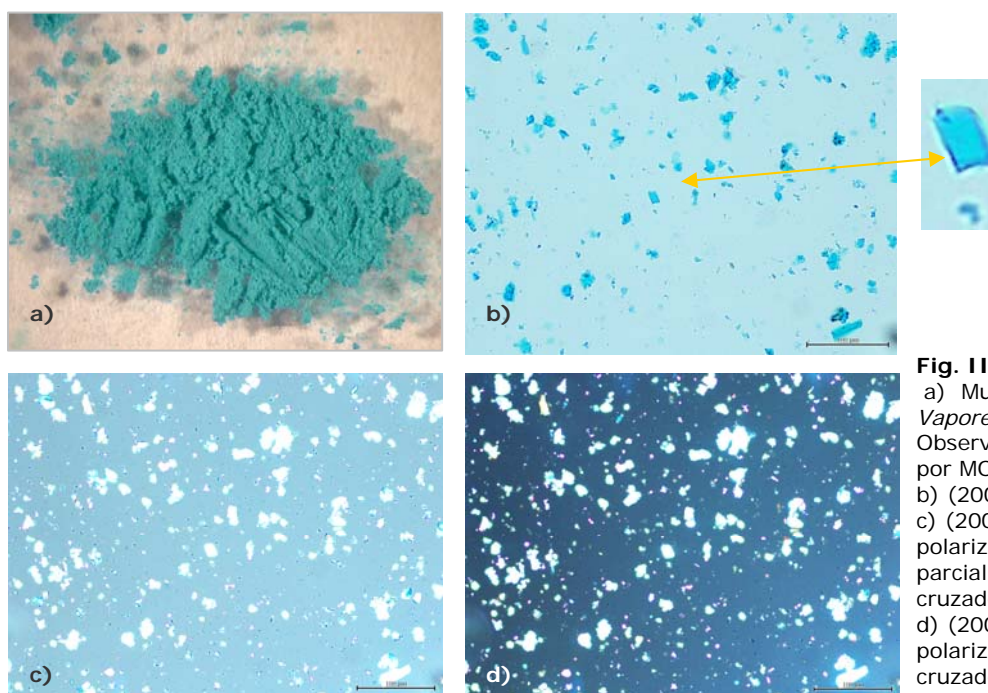
Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Especies cristalinas identificadas
00-046-0859	28	Acetato de cobre (II)	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>
00-039-1505	9	4,4'-Oxydiphthalic anhydride	C16 H6 O7

**Fig. II.10.** Picos obtenidos en la posición 2Theta al analizar por DRX de vapores-3.



**Fig. II.11.** Análisis IR de vapores-3.

<sup>4</sup> Realizado con cobre y vinagre de manzana.

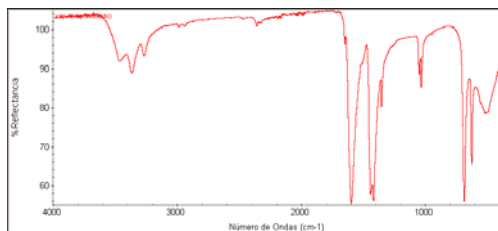
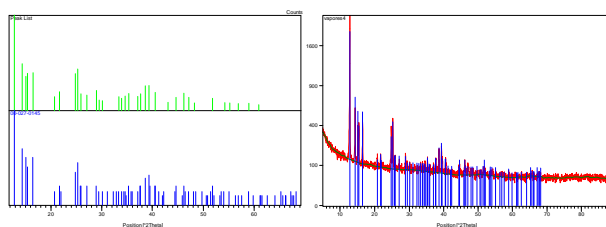


**Fig. II.12.**  
 a) Muestra *Vapores-4*.  
 Observación por MO:  
 b) (200X),  
 c) (200X) polarizadores parcialmente cruzados y  
 d) (200X) polarizadores cruzados.

**Tabla II.5.** Análisis por DRX de *vapores-4*. Compuestos identificados.

Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Especies cristalinas identificadas
00-027-0145	62	Acetato de cobre (II) hidratado	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O

**Fig. II.13.** Picos obtenidos en la posición  $^{\circ}2\theta$  al analizar por DRX *vapores-4*.



**Fig. II.14.** Análisis IR de *vapores-4*.

<sup>5</sup> Realizado con cobre y vinagre destilado.

La elaboración de los pigmentos referenciados como *M2-3* (Fig. II.4) y *M1-1* se han realizado básicamente de la misma forma que los cuatro anteriores. La diferencia estriba en el tipo y la cantidad de reactivo. En esta ocasión se emplea como reactivo ácido acético puro de laboratorio (*panreac*). En cuanto a la cantidad, se establece que esta sea mayor porque empleando este reactivo, el pigmento tarda más tiempo en formarse. Las condiciones específicas de síntesis se muestran en la Tabla II.2 y el pigmento resultante en la Fig. II.4. Por otro lado, la principal diferencia entre la producción de *M2-3* y *M1-1* es que en el primero el recipiente permanece cerrado y en el segundo abierto.

**Tabla II.6.** Condiciones de elaboración del pigmento referenciado como *M2-3*.

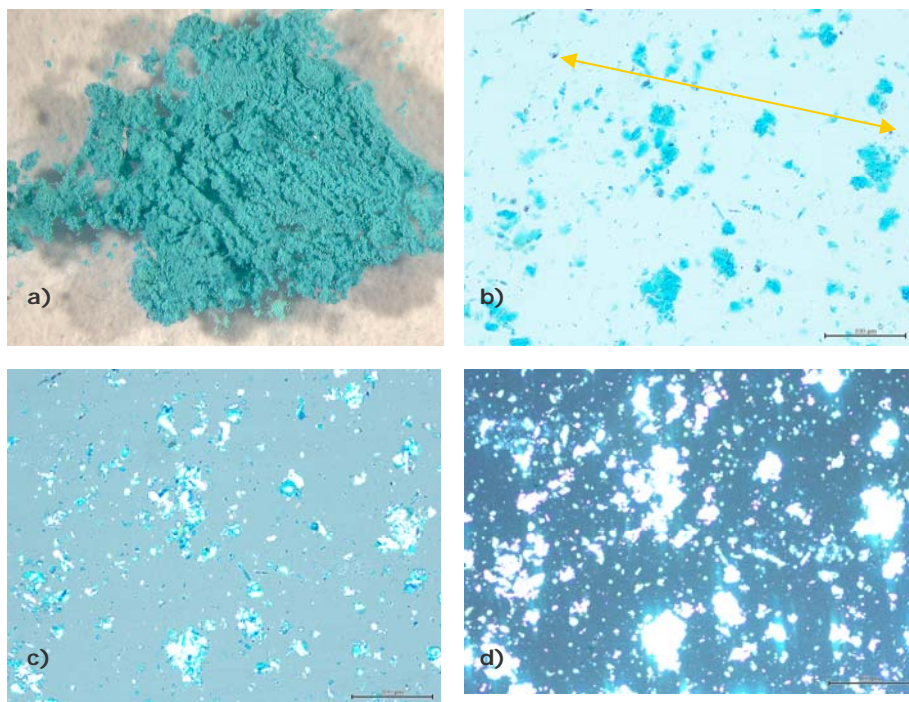
Ref.	Reactivo. Cantidad y pH	Tiempo	T	Color
<i>M2-3</i>	Ácido acético. 75 cc. pH =	15 días	40-45°	Verde-azulado
<i>M1-1</i>				

Las partículas constitutivas del pigmento *M2-3*, son aglomerados de pequeño tamaño (10-20 micras) sin forma definida.

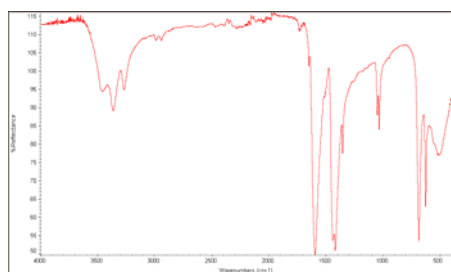
La composición química de ambos pigmentos es similar, se trata de acetato de cobre (II)  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ . Los dos pigmentos son de color verde ligeramente azulado y el tamaño de las partículas es similar.

No existen diferencias significativas entre estos dos pigmentos y los cuatro anteriores (*vapores-1*, *vapores-2*, *vapores-3* y *vapores-4*). Por lo tanto, se puede certificar que el hecho de emplear ácido acético puro o proveniente de vinagres diferentes, no afecta a la composición del pigmento, a la morfología y por tanto, al color de los verdigrís sintetizados.

También se comprueba que la composición del pigmento no se ve influida por el hecho de que el recipiente contenedor de los componentes este cerrado o abierto.

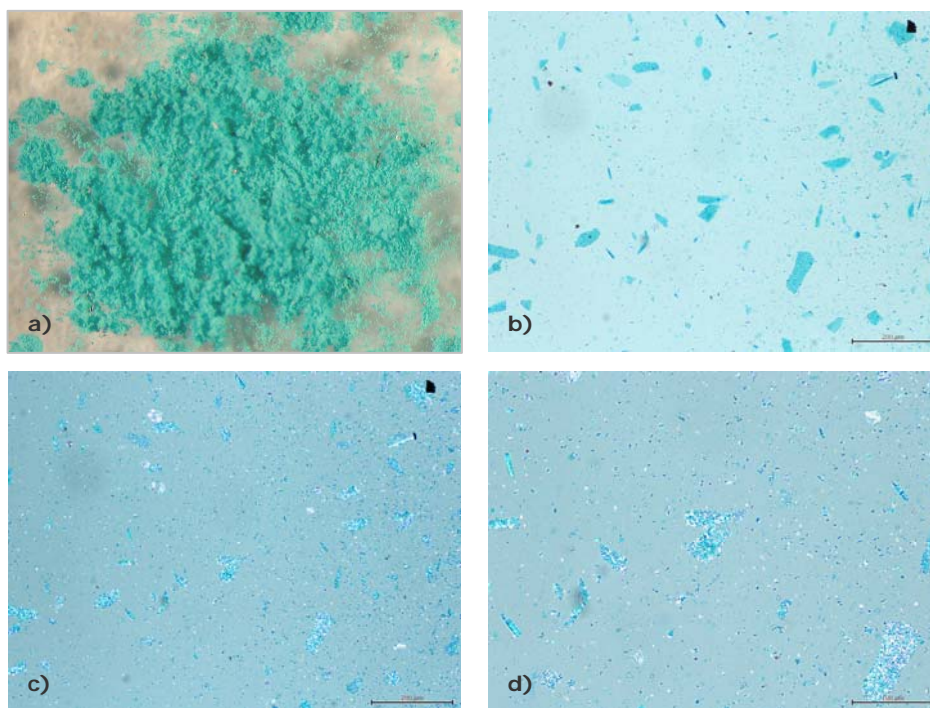


**Fig. II.15.**  
a) Muestra *M2-3*.  
Observación por  
MO:  
b) (200X),  
c) (200X)  
polarizadores  
parcialmente  
cruzados y  
d) (200X)  
polarizadores  
cruzados.



**Fig. II.16.** Análisis IR de *M2-3*.

<sup>6</sup> Realizado con cobre y ácido acético puro de laboratorio.

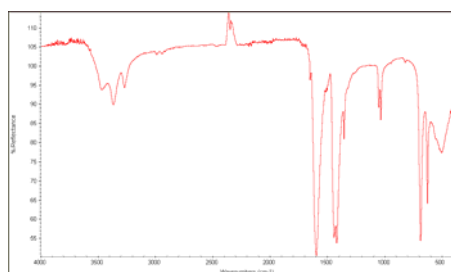
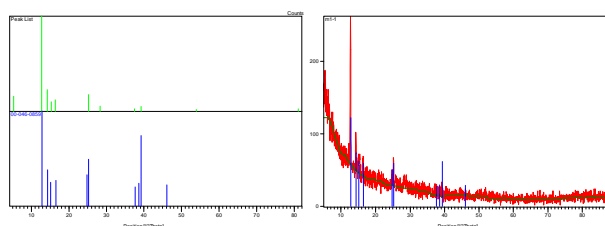


**Fig. II.18.** a) Muestra *M1-1*. Observación por MO: b) (100X), c) (100X) polarizadores parcialmente cruzados y d) (200X) polarizadores parcialmente cruzados.

**Tabla II.7.** Análisis por DRX de *M1-1*. Compuestos identificados.

Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Especies cristalinas identificadas
00-046-0859	26	Acetato de cobre (II)	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>

**Fig. II.19.** Picos obtenidos en la posición  $^{\circ}2\theta$  al analizar por DRX *M1-1*.



**Fig. II.20.** Análisis IR de *M1-1*.

<sup>7</sup> Realizado con cobre y ácido acético puro de laboratorio. La diferencia con el anterior es que, en este caso, el recipiente se mantuvo abierto.

La siguiente sustancia, *vapores 1azul* se elabora prácticamente de manera similar al denominado *vapores*. La diferencia con respecto a estos últimos esta en el tiempo de permanencia de los componentes en el recipiente que, como se muestra en la Tabla II.4, en esta ocasión es de 30 días. Las diferencias provocadas por este aumento de tiempo en la estufa, ocasionan cambios tanto colorimétricos (Fig. II.6) como morfológicos y químicos (capítulo V).

**Tabla II.8.** Condiciones de elaboración del pigmento referenciado como *vap. 1 azul*.

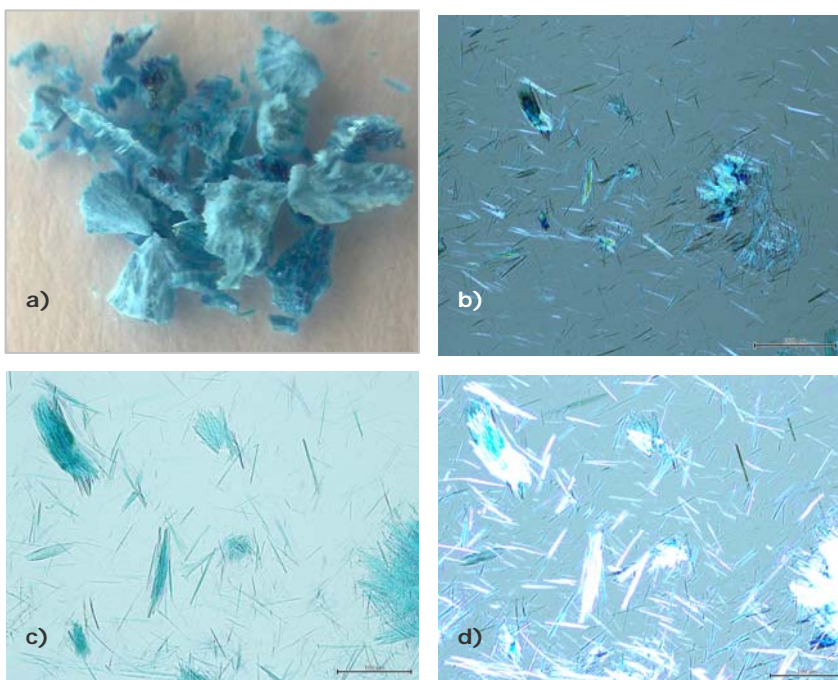
Ref.	Reactivo. Cantidad y pH	Tiempo	T	Color
<i>Vap. 1 azul</i>	Vinagre tinto. 25cc. pH = 2.95	30 días	40-45°	Azul

Como puede comprobarse en las imágenes inferiores, en esta ocasión, el color del pigmento difiere bastante de los sintetizados anteriormente, el color formado siguiendo el procedimiento descrito en la tabla superior es azul. La composición química también es distinta, se trata de un acetato básico de cobre que responde a la siguiente fórmula:  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

En cuanto a la morfología, difiere también bastante de los pigmentos anteriores, el tamaño de las partículas es superior y la forma en este caso es en forma de agujas.

La única diferencia en cuanto al proceso de síntesis de este pigmento con los anteriores, estriba en el tiempo de permanencia del vinagre y el cobre juntos antes de retirar el pigmento. En todos los casos anteriores, el tiempo fue de quince días, mientras que en la elaboración del pigmento denominado *vapores 1azul*, el tiempo transcurrido ha sido de treinta días.

## Vapores 1 Azul<sup>8</sup>

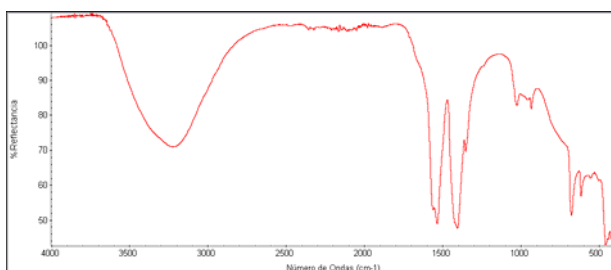
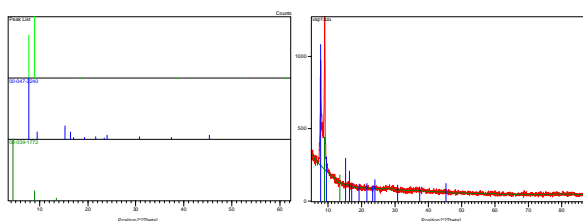


**Fig. II.21.**  
a) Muestra *Vapores 1 azul*.  
Observación por MO:  
b) (100X) polarizadores parcialmente cruzados,  
c) (200X) y d) (200X) polarizadores parcialmente cruzados.

**Tabla II.9.** Análisis por DRX *vapores 1 azul*. Compuestos identificados.

Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Especies cristalinas identificadas
00-047-2240	28	Benzene-1,2 de cobre-dioxiacetato octohidratado	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
00-039-1772	45	Copper bis(1,3-di(p-n-hexanoxypheyl)propane-1,3-dionate)	C54 H70 Cu O8

**Fig. II.22.** Picos obtenidos en la posición  $^{\circ}2\theta$  al analizar por DRX *vapores 1 azul*.



**Fig. II.23.** Análisis IR de *vapores 1 azul*.

<sup>8</sup> Realizado con cobre y vinagre tinto. La diferencia con vapores-1, es el tiempo de estancia en la estufa. En este caso son 30 días.

La receta que se muestra más adelante se ha empleado para la síntesis de las sustancias referenciadas como: *MC* (6, 7, 8, 9 y 10).

A continuación se muestra la traducción que C.S. Smith y J.G. Hawthorne hacen de la receta vi del *Mappae Clavícula* [SMITH, HAWTHORNE, 1974: 27]:

*If you wish to make Rouen green, take sheets of the purest copper and smear them all over with the best soap. Put the sheets into a new pot and then fill it with very strong vinegar. Cover it, seal it, and put it in a warm place for 15 days. Then uncover the pot, shake the sheets over a wooden board and put [the product] in the sun to dry.*

“Si deseas elaborar un verde de Ruán, toma láminas del cobre más puro y márchalas todas ellas con el mejor jabón. Coloca las láminas dentro de un nuevo recipiente y llénalo con vinagre muy fuerte. Cúbrela, ciérrala, y colócala en un lugar cálido durante 15 días. Entonces descubre el recipiente, agita las láminas sobre una Tabla de madera y coloca el producto en el sol para que seque.”

Aunque básicamente se ha seguido el mismo proceso que en la síntesis de los pigmentos anteriores, la diferencia con respecto a estos, es que se introduce como ingrediente de síntesis un nuevo elemento, el jabón. Este se frota sobre la plancha de cobre muy limpio como dice la receta seguida del *Mappae Clavícula*: *take sheets of the purest copper and smear them all over the best soap* (toma láminas de cobre puro y márchalas con el mejor jabón). El jabón usado se ha realizado artesanalmente con grasas animales o con grasas vegetales. De este tipo de pigmento se han realizado cinco variaciones (Fig. II.7) para las cuales se han modificado el tipo de reactivo y de jabón (Tabla II.5). El recipiente, siguiendo lo que dice la receta, se debe de cubrir: *cover it, seal it* (cúbrela, ciérrala). En cuanto a la temperatura del lugar en el que debe de estar el contenedor con los componentes, la receta menciona lo siguiente: *put it in a warm place* (colócala en un lugar cálido). La temperatura empleada es, como en los casos anteriores, de 40-45°. Con respecto al tiempo de permanencia de los ingredientes en el contenedor, antes de retirar el pigmento, la receta menciona 15 días.

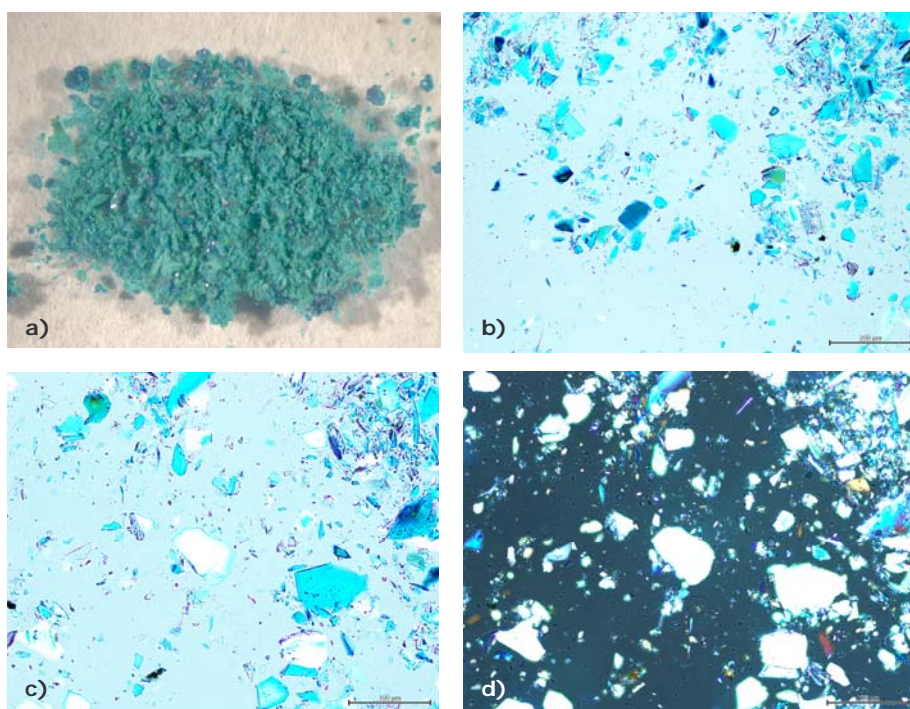
**Tabla II.10.** Condiciones de elaboración del pigmento referenciado como *MC* (6, 7, 8, 9 y 10).

Ref.	Reactivo. Cantidad y pH	Jabón	Tiempo	T	Color
<i>MC6</i>	Vinagre manzana.25cc.pH=2.76	Animal	15 días	40-45°	Azul-verdoso
<i>MC7</i>	Vinagre tinto.25cc.pH=2.93	Animal	15 días	40-45°	Azul-verdoso
<i>MC8</i>	Vinagre tinto.25cc.pH=2.93	Vegetal	15 días	40-45°	Azul-verdoso
<i>MC9</i>	Ácido acético.25cc.pH=	Animal	15 días	40-45°	Azul-verdoso
<i>MC10</i>	Ácido acético.25cc.pH=	Vegetal	15 días	40-45°	Verde

Como se aprecia al observar la Fig. II.7, a simple vista, la diferencia de color con respecto a *vapores* es notable, siendo los pigmentos elaborados con jabón, en general, más azulados. Esta diferencia de color entre vapores (*vap.1*) y *MC* (*MC7*) se estudia de manera exhaustiva en el capítulo IV de esta tesis. Por otro lado, el tamaño de partícula difiere igualmente, en los pigmentos sintetizados con jabón se aprecia un mayor tamaño que en todos los anteriores a excepción del verdigrís vapores 1azul. En cuanto a la morfología de las partículas, en las muestras *MC* se puede apreciar con mayor claridad su forma prismática y tabular.

En cuanto a las diferencias existentes entre los pigmentos *MC* químicamente todos responden a la variedad de verdigrís neutro, siendo algunos de ellos acetato de cobre (II) hidratado  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  (*MC-6* y *MC-10*); acetato de cobre (II)  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  uno (*MC-7*) y dos de ellos contienen ambos (*MC-8* y *MC-9*).

En cuanto al tamaño de partícula y su relación con los ingredientes de síntesis utilizados, puede establecerse una relación entre los que se ha usado jabón de origen animal, ya que estos son los que tienen partículas de mayor tamaño.



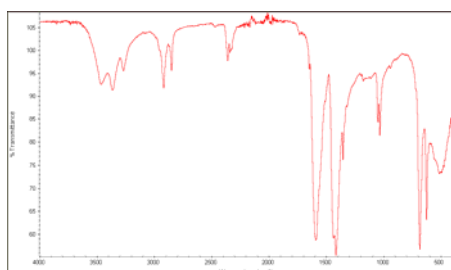
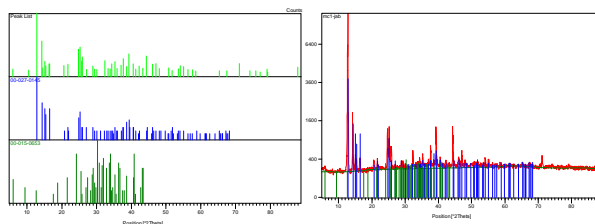
**Fig. II.24.**  
 a) Muestra *MC-6*.  
 Observación por MO:  
 b) (100X) polarizadores parcialmente cruzados,  
 c) (200X) polarizadores parcialmente cruzados y  
 d) (200X) polarizadores cruzados.

**Tabla II.11.** Análisis por DRX de *MC-6*. Compuestos identificados.

Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Especies cristalinas identificadas
00-027-0145	66	Acetato de cobre (II) hidratado	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
00-015-0653	23	Wegscheiderite*	Na <sub>5</sub> (HCO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> )

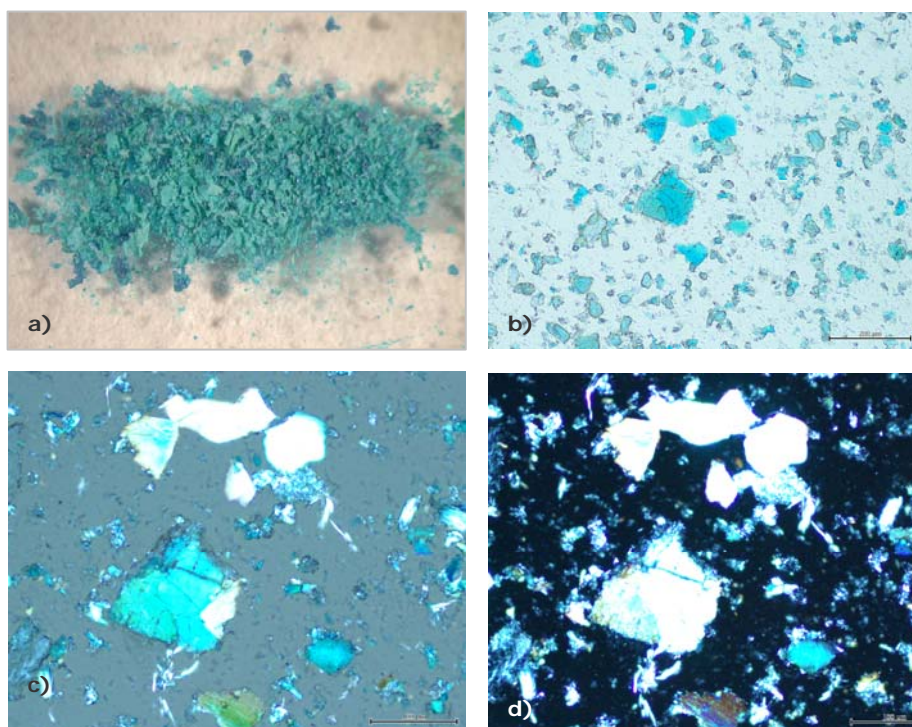
\*Se forma por la reacción del carbonato de sodio con vapor de agua y dióxido de carbono. El carbonato de sodio se emplea en la fabricación del jabón. Este se ha usado en la síntesis del pigmento

**Fig. II.25.** Picos obtenidos en la posición  $2\theta$  al analizar por DRX el pigmento *MC-6*.



**Fig. II.26.** Análisis IR de *MC-6*.

<sup>9</sup> Realizado con cobre, vinagre de manzana y jabón natural elaborado con grasa animal.

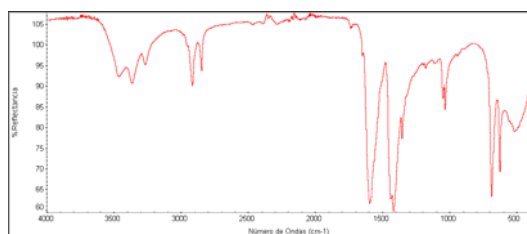
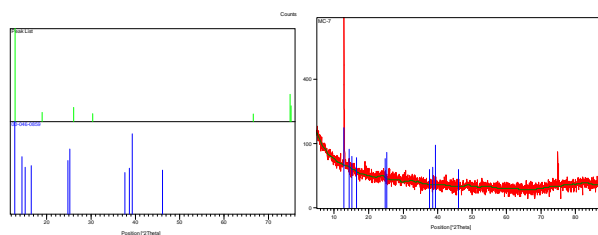


**Fig. II.27.** a) Muestra MC-7. Observación por MO: b) (100X), c) (200X) polarizadores parcialmente cruzados y d) (200X) polarizadores cruzados.

**Tabla II.12.** Análisis por DRX de MC-7. Compuestos identificados.

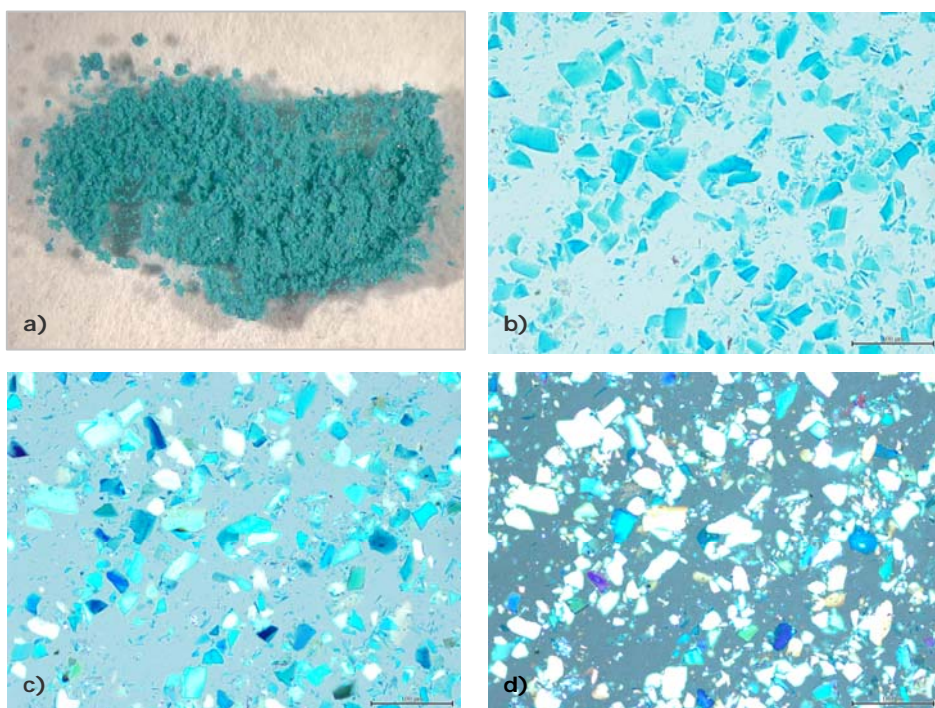
Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Especies cristalinas identificadas
00-046-0859	6	Acetato de cobre (II)	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>

**Fig. II.28.** Picos obtenidos en la posición °2Theta al analizar por DRX el pigmento MC-7.



**Fig. II.29.** Análisis IR de MC-7.

<sup>10</sup> Realizado con cobre, vinagre tinto y jabón natural elaborado con grasa animal.

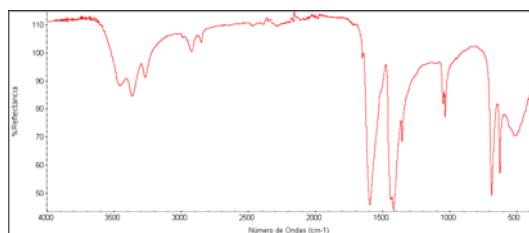
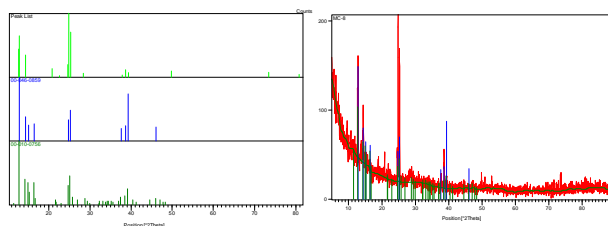


**Fig. II.30.**  
a) Muestra MC-8.  
Observación por MO:  
b) (200X),  
c) (200X) polarizadores parcialmente cruzados y  
d) (200X) polarizadores cruzados.

**Tabla II.13.** Análisis por DRX de MC-8. Compuestos identificados

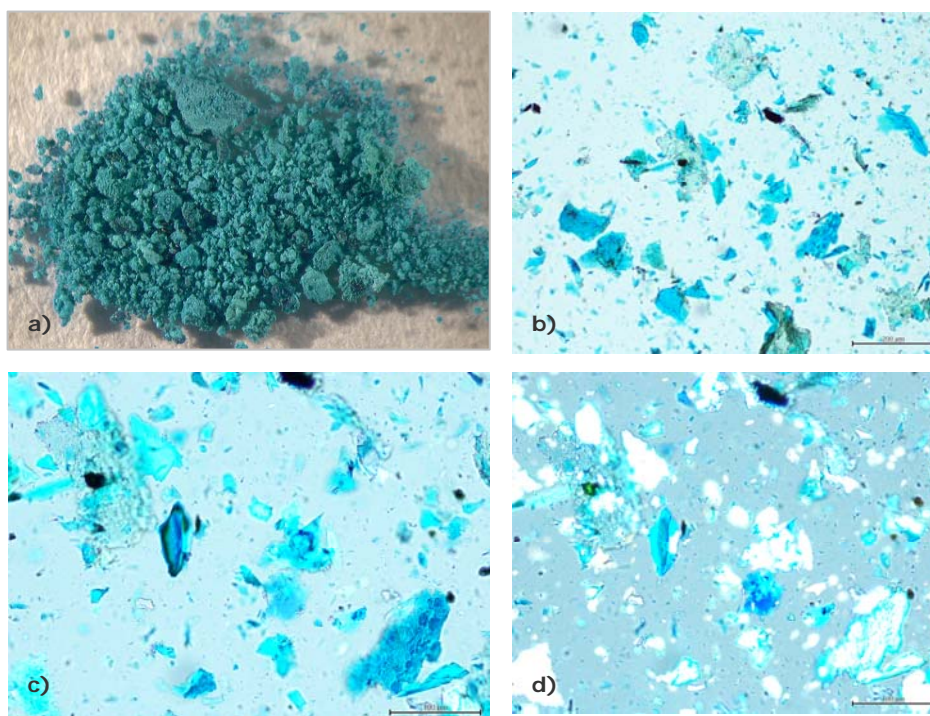
Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Especies cristalinas identificadas
00-046-0859	26	Acetato de cobre (II)	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>
00-010-0756	8	Acetato de cobre (II) hidratado	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O

**Fig. II.31.** Picos obtenidos en la posición °2Theta al analizar por DRX el pigmento MC-8.



**Fig. II.32.** Análisis IR de MC-8.

<sup>11</sup> Realizado con cobre, vinagre de manzana y jabón natural elaborado con grasa vegetal.

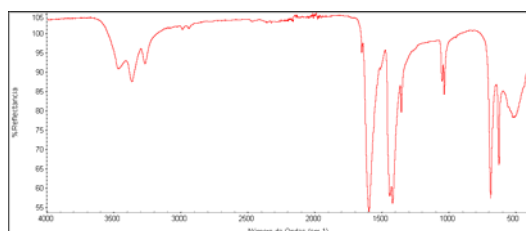
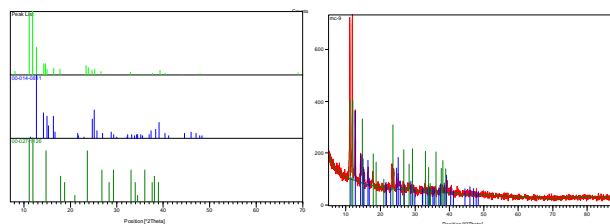


**Fig. II.33.** a) Muestra MC-9. Observación por MO: b) (100X), c) (200X) polarizadores parcialmente cruzados y d) (200X) polarizadores parcialmente cruzados.

**Tabla II.14.** Análisis por DRX de MC-9. Compuestos identificados.

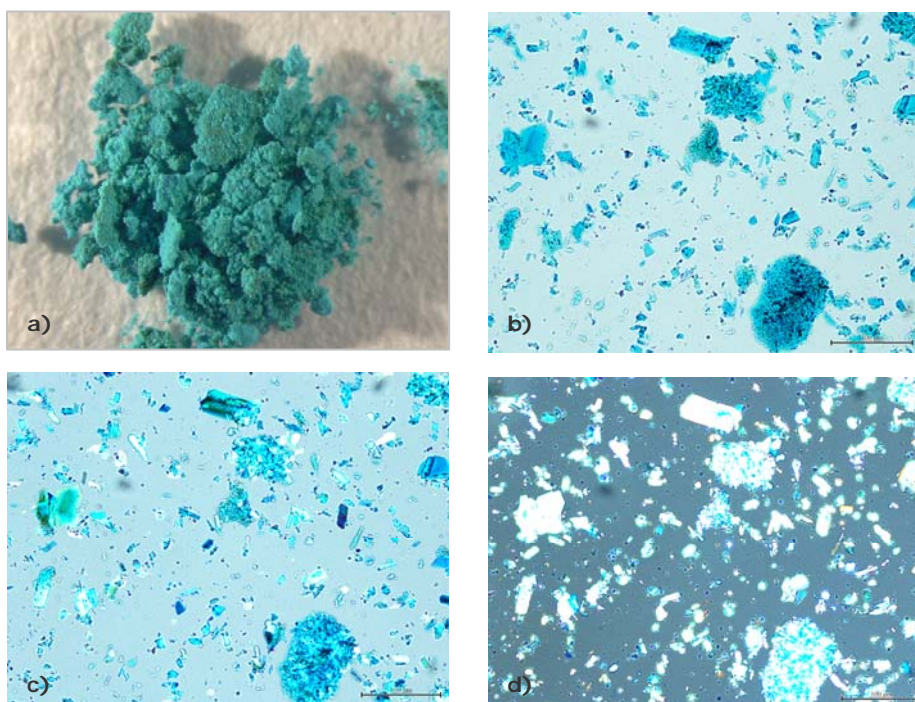
Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Especies cristalinas identificadas
00-014-0811	24	Acetato de cobre (II) hidratado	Cu (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
00-027-1126	10	Acetato de cobre	Cu (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>

**Fig. II.34.** Picos obtenidos en la posición  $2\theta$  al analizar por DRX el pigmento MC-9.



**Fig. II.35.** Análisis IR de MC-9.

<sup>12</sup> Realizado con cobre, ácido acético y jabón natural elaborado con grasa animal.



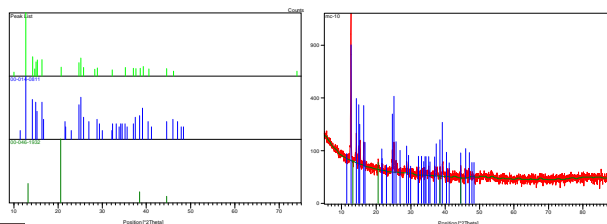
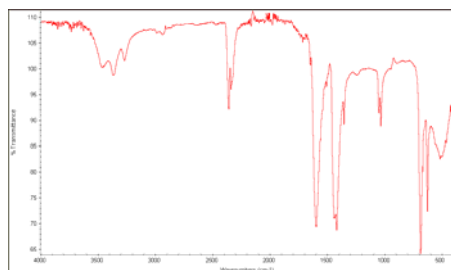
**Fig. II.36.**  
a) Muestra MC-10.  
Observación por MO:  
b) (200X),  
c) (200X) polarizadores parcialmente cruzados y  
d) (200X) polarizadores cruzados.

**Tabla II.15.** Análisis por DRX de MC-10. Compuestos identificados

Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Especies cristalinas identificadas
00-014-0811	20	Acetato de cobre (II) hidratado	Cu (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
00-046-1932	14	Galactosa, xylosa, glucosa, arabinosa y polisacárido*	(C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> ) - (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) - (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> ) - (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> )

\*Sustancias presentes en el aceite de origen vegetal empleado en la elaboración del jabón de grasa usado en la síntesis del pigmento.

**Fig. II.37.** Picos obtenidos en la posición 2Theta al analizar por DRX el pigmento MC-10.



**Fig. II.38.** Análisis IR de MC-10.

<sup>13</sup> Realizado con cobre, ácido acético y jabón natural elaborado con grasa vegetal.

Si consideramos a continuación la segunda de las variantes, el método aplicado consistiría, bien en introducir los componentes, cobre y reactivo oxidante, en un recipiente de vidrio como el que se muestra en la Figura II.1, de manera que éstos permanezcan en esta ocasión en contacto directo o bien mojando la plancha de cobre con el reactivo.

El primero de los pigmentos elaborado en este sentido es el referenciado como *TE1*, para cuya reproducción se sigue una de las recetas que se muestra en el texto del monje Teófilo (s. XI) [HAWTHORNE, SMITH 1979: 41]. La receta interpretada por C.S. Smith y J.G. Hawthorne se muestra a continuación:

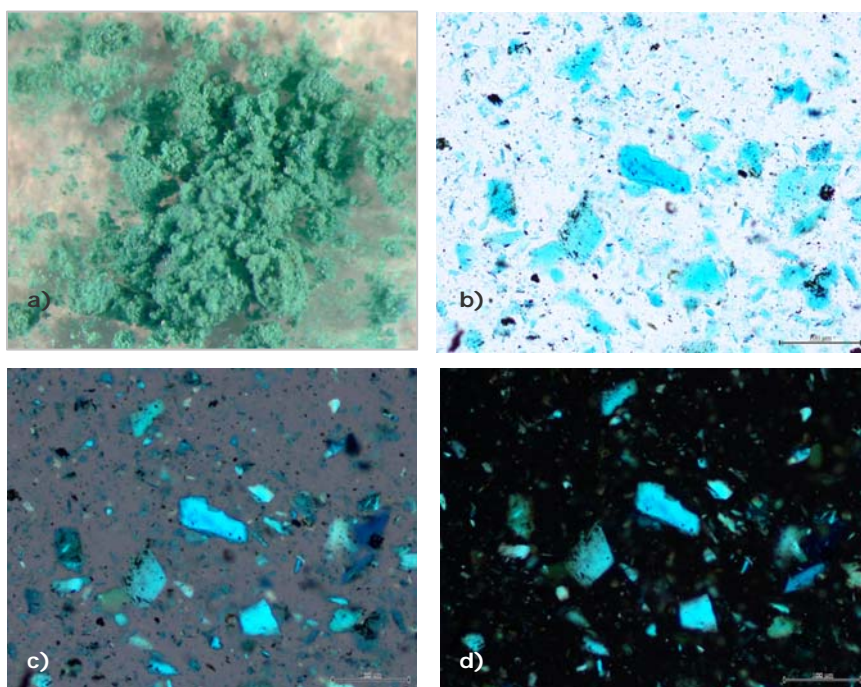
*Spanish green. Now if you want to make Spanish green, take thinned-out copper plates, scrape them carefully on both sides, moisten them with pure hot vinegar without honey or salt, and lay them together in a smaller wooden chest in the same way as above. After two weeks inspect and scrape them, and continue doing this until you have enough pigment.*

“Verde español. Ahora, si quieres hacer verde español, toma planchas de cobre adelgazadas, líjalas (ráelas) cuidadosamente por ambas caras, mójalas con vinagre puro caliente sin miel o sal, y colócalas juntas en un arcón más pequeño de la misma forma que antes. Después de dos semanas mira y ráelas, y continúa haciendo esto hasta que tengas la cantidad suficiente de pigmento.”

Para la síntesis de este pigmento (Fig. II.8), el vinagre, que es el reactivo que se va a emplear, se coloca en un vaso de precipitado y se calienta al baño maría durante cinco minutos. A continuación, con un pincel, se unta el vinagre caliente sobre la plancha. En otro vaso de precipitado se introduce el mismo vinagre, este se pone igualmente al baño maría durante cinco minutos y después se introduce en el recipiente de vidrio junto con la plancha de cobre sobre la que se ha aplicado vinagre caliente. Aunque la receta no lo menciona, para la producción de este pigmento se tiene en cuenta el tiempo y la temperatura, especificados en la Tabla II.6.

**Tabla II.16.** Condiciones de elaboración del pigmento referenciado como *TE1*.

Ref.	Reactivo. Cantidad y pH	Tiempo	T	Color
<i>TE1</i>	Vinagre tinto. 50cc. pH = 3.08	15 días	40-45°	Verde-azulado

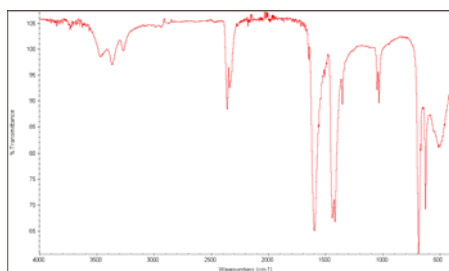
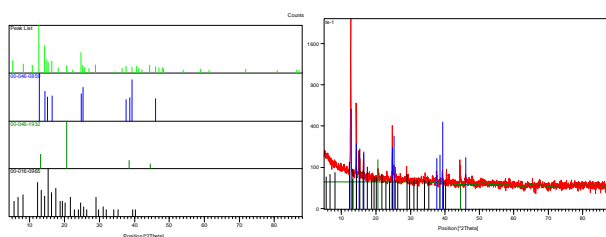


**Fig. II.39.**  
 a) Muestra TE-1. Observación por MO: b) (200X), c) (200X) polarizadores parcialmente cruzados y d) (200X) polarizadores cruzados.

**Tabla II.17.** Análisis por DRX de TE-1. Compuestos identificados.

Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Especies cristalinas identificadas
00-046-0859	22	Acetato de cobre (II)	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>
00-046-1932	20	Galactosa, xilosa, glucosa, arabinosea y polisacarido	(C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> ) - (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) - (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> ) - (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> )
00-016-0965	12	4,4,14\$GA-Trimethyl-8,24-(5\$GA)-cholestadien-3\$GB-ol	C30 H50 O

**Fig. II.40.** Picos obtenidos en la posición °2Theta al analizar por DRX el pigmento TE-1.



<sup>14</sup> Realizado con cobre y vinagre tinto.

**Fig. II.41.** Análisis IR de TE-1.

Para sintetizar (1 y 2), se ha seguido una de las recetas contenidas en el texto *de materia médica* de Dioscórides (s. I) [LAGUNA, 1999: 530]:

*El cardenillo que se rae communmente se prepara en esta manera (.....) o meterás un pedazo de cobre, o una lamina, o muchas, dentro de la caxca no fresca, sino ya medio azeda, y sacadas despues, las raeras en la mesma suerte.*

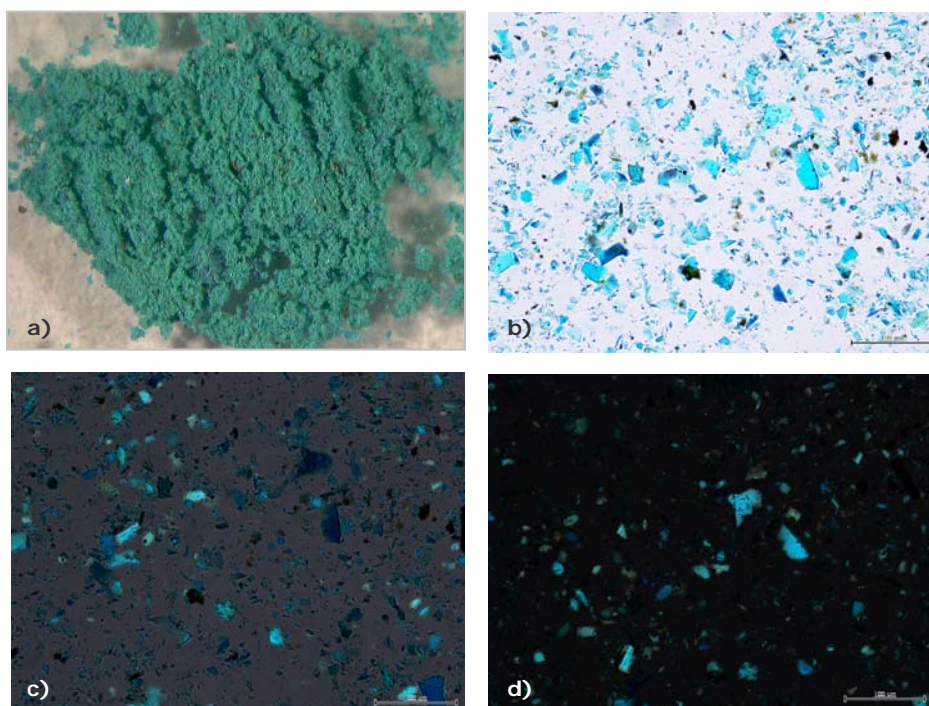
Para la síntesis de estos, se introducen los componentes, cobre y reactivo, en el recipiente (Fig. II.9), del mismo tipo al usado en la elaboración de los pigmentos anteriores. El recipiente en el que se introducen los componentes para realizar el pigmento referenciado como *casca 1*, se mantiene a temperatura ambiente, mientras que el recipiente con los ingredientes para elaborar *casca 2*, se introduce en estufa. Se decide realizar esta variación en cuanto a la temperatura porque la receta no menciona especificación alguna con respecto a esto. En relación al tiempo, tampoco se da ninguna instrucción, por lo tanto se realizan varias pruebas al respecto y el resultado más satisfactoria ha sido cuando se dejó el recipiente con los componentes durante 25 días.



**Tabla II.18.** Condiciones de elaboración de los pigmentos referenciados como *casca1* y *casca2*.

Ref.	Reactivo	Tiempo	T	Color
<i>casca1</i>	Hollejo	25 días	Ambiente	Verde
<i>Casca2</i>	uva roja		40-45°	Verde

**Fig. II.42.** Recipiente con los ingredientes para sintetizar *casca*.

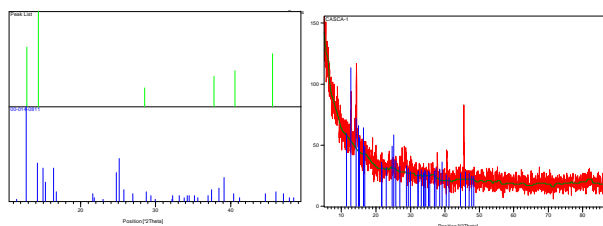
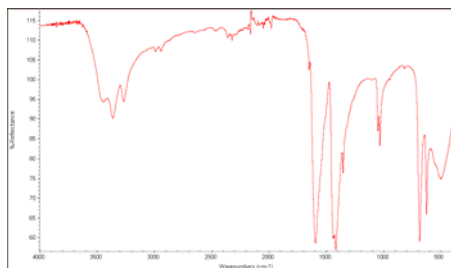


**Fig. II.43.**  
 a) Muestra *Casca-1*.  
 Observación por MO:  
 b) (200X),  
 c) (200X) polarizadores parcialmente cruzados y  
 d) (200X) polarizadores cruzados.

**Tabla II.19.** Análisis por DRX de *Casca-1*. Compuestos identificados.

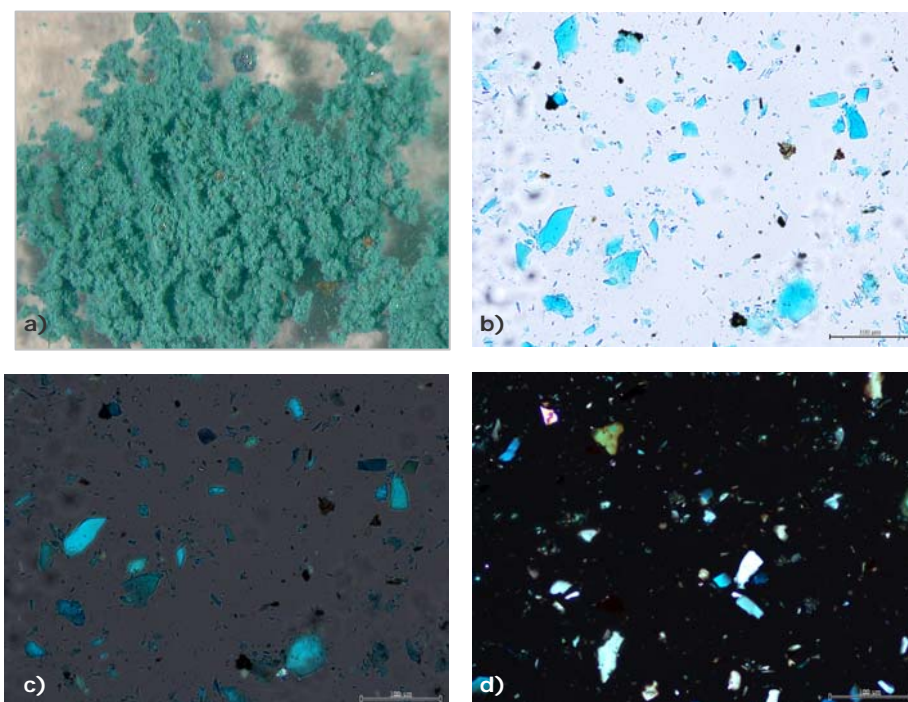
Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Especies cristalinas identificadas
00-014-0811	4	Acetato de cobre (II) hidratado	Cu (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O

**Fig. II.44.** Picos obtenidos en la posición  $^{\circ}2\theta$  al analizar por DRX el pigmento *Casca-1*.



**Fig. II.45.** Análisis IR de *Casca-1*.

<sup>15</sup> Realizado con cobre y hollejo de uva roja. Los ingredientes permanecen a temperatura ambiente.

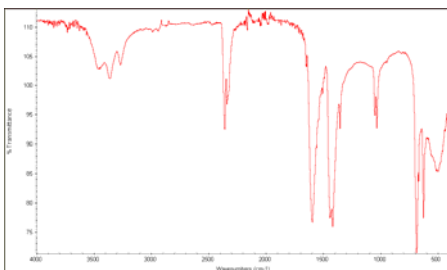
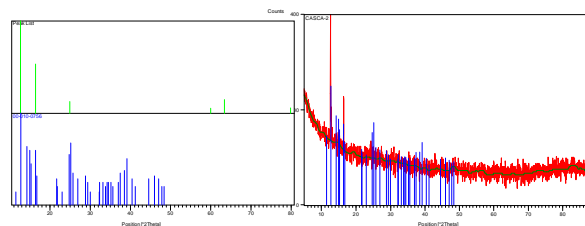


**Fig. II.46.**  
a) Muestra Casca-2. Observación por MO: b) (200X), c) (200X) polarizadores parcialmente cruzados y d) (200X) polarizadores cruzados.

**Tabla II.20.** Análisis por DRX de casca-2. Compuestos identificados.

Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Especies cristalinas identificadas
00-010-0756	5	Acetato de cobre (II) hidratado	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O

**Fig. II.47.** Picos obtenidos en la posición  $^{\circ}2\theta$  al analizar por DRX el pigmento casca-2



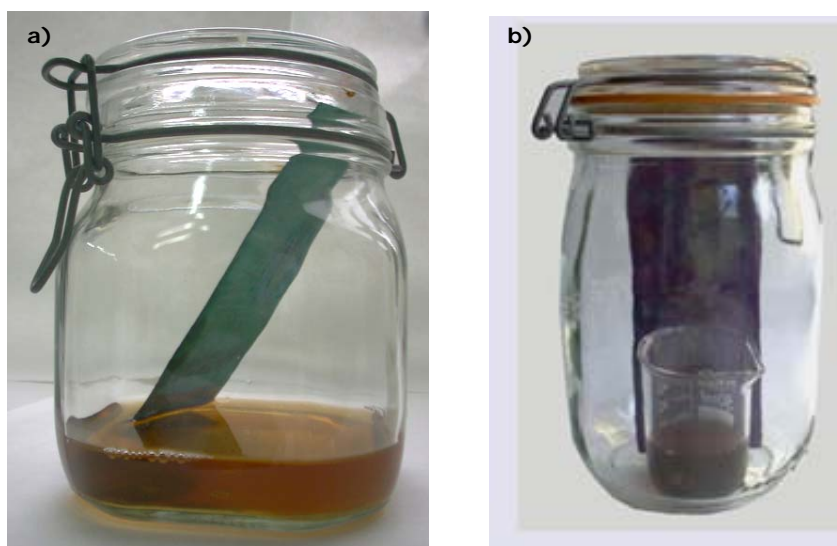
**Fig. II.48.** Análisis IR de casca-2.

<sup>16</sup> Realizado con cobre y hollejo de uva roja. Los ingredientes permanecen a una temperatura de 40-45°.

Los pigmentos referenciados como *Mapp* (1, 2, 3 y 4), *M7-9* y *M4-6*, se han elaborado siguiendo una de las recetas que muestra el texto de *Mappae Clavícula* (s. XII) [SMITH, HAWTHORNE, 1974: 27]. La receta que se ha llevado a cabo afirma lo siguiente:

*If you wish to make Byzantine green, take a new pot and put sheets of the purest copper in it; then fill the pot with very strong vinegar, cover it, and seal it. Put the pot in some warm place, or in the earth, and leave it there for six months. Then un cover the pot and put what you find in it on a wooden board and leave it to dry in the sun.*

*“Si deseas elaborar verde Bizantino, toma un recipiente nuevo y coloca láminas del cobre más puro en él; entonces llena el recipiente con vinagre muy puro, cúbrelo, y ciérralo. Coloca el recipiente en un lugar cálido, o en la tierra, y déjala allí durante 6 meses. Entonces descubre el recipiente y coloca lo que encuentres sobre una Tabla de madera y déjalo secar al sol.”*



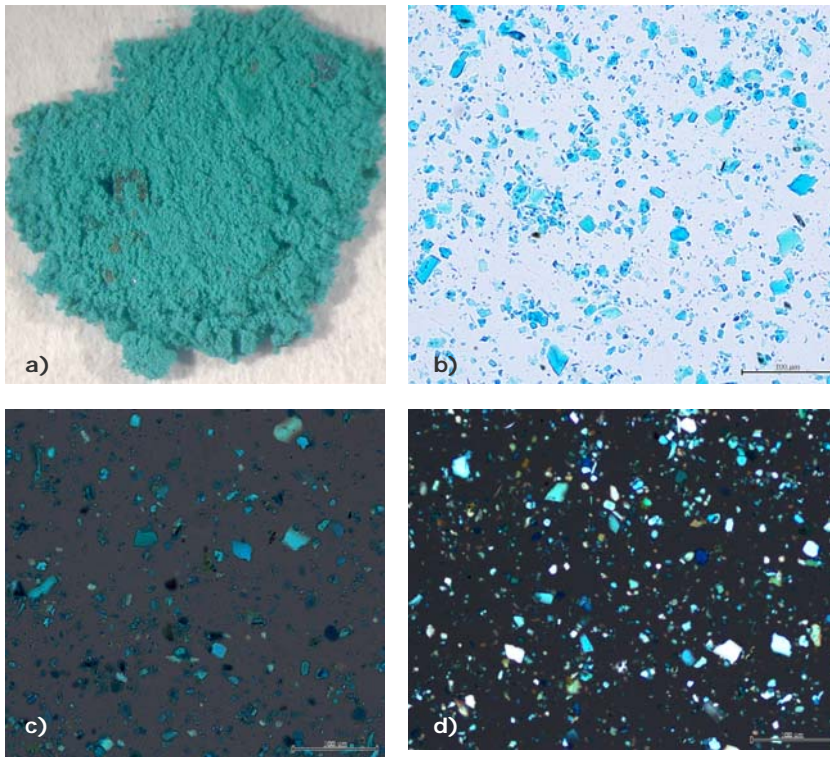
**Fig. II.49.** a) Vinagre y plancha de cobre en contacto directo para la síntesis de: *Mapp1*, *Mapp2* y *Mapp3*; b) vinagre y plancha de cobre sin tocarse para la síntesis de *Mapp4*.

Para la reproducción de tres de las variaciones llevadas a cabo del pigmento referenciado como *Mapp*, se introducen en el recipiente el cobre y el vinagre, permaneciendo estos en contacto directo (Fig. II.10 a). La receta específica que se ha

de situar el recipiente en un sitio cálido, por esto, se introduce en estufa a temperatura constante (40-45°) y se cierra. En cuanto al tiempo solicitado en la receta, este es de seis meses. Optamos por dejar durante este tiempo una de las muestras sin que toque el vinagre (*Mapp4*) mientras que las otras tres se dejan quince días, que es el tiempo mínimo considerado necesario para la formación del pigmento (Tabla II.8).

**Tabla II.21.** Condiciones de elaboración del pigmento referenciado como *Mapp1*, *Mapp2*, *Mapp3* y *Mapp4*

Ref.	Reactivo. Cantidad y pH	Tiempo	T	Color
<b><i>Mapp1</i></b>	Vinagre tinto. 100cc. pH = 3.09	15 días	40-45°	Verde-azulada
<b><i>Mapp2</i></b>	Vinagre blanco. 100cc. pH = 2.44	15 días	40-45°	Verde
<b><i>Mapp3</i></b>	Vinagre manzana.100cc.pH =2.71	15 días	40-45°	Verde claro
<b><i>Mapp4</i></b>	Vinagre tinto. 100cc. pH = 3.09	6 meses	40-45°	Azul claro

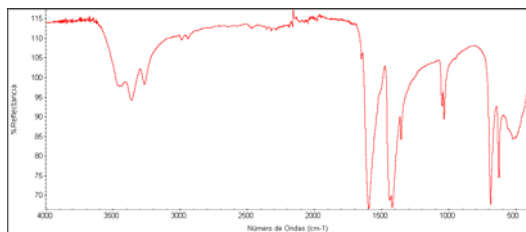
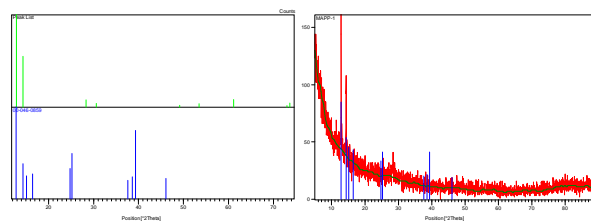


**Fig. II.50.**  
 a) Muestra *Mapp-1*.  
 Observación por MO:  
 b) (200X),  
 c) (200X) polarizadores parcialmente cruzados y  
 d) (200X) polarizadores cruzados.

**Tabla II.22.** Análisis por DRX de *Mapp-1*. Compuestos identificados

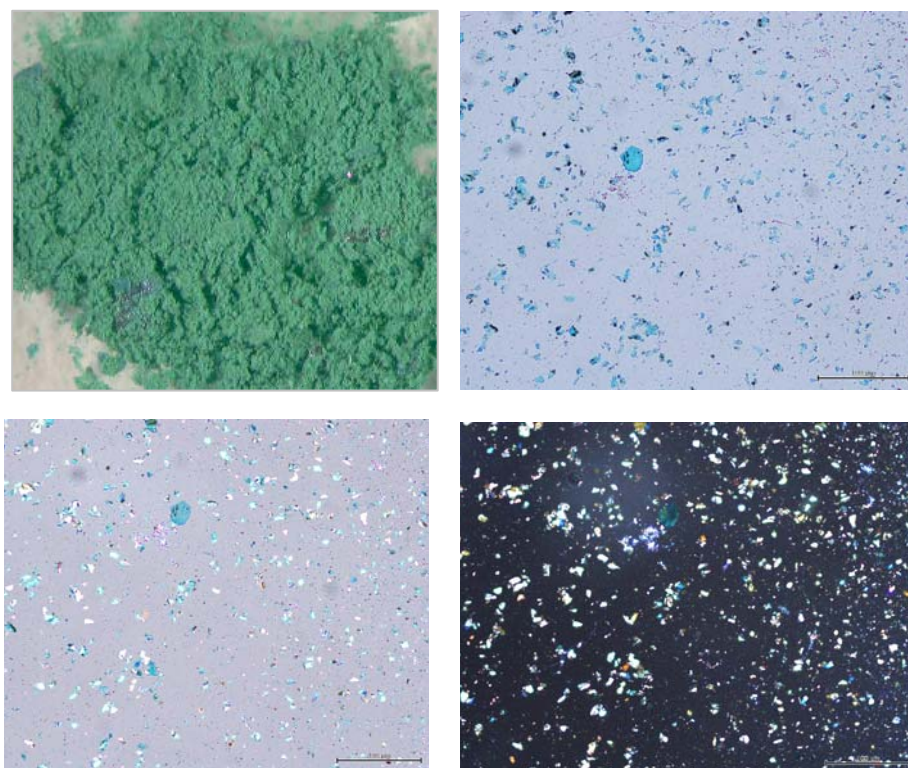
Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Especies cristalinas identificadas
00-046-0859	10	Acetato de cobre II	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>

**Fig. II.51.** Picos obtenidos en la posición  $2\theta$  al analizar por DRX el pigmento *Mapp-1*.



**Fig. II.52.** Análisis IR de *Mapp-1*.

<sup>17</sup> Realizado con cobre y vinagre tinto.

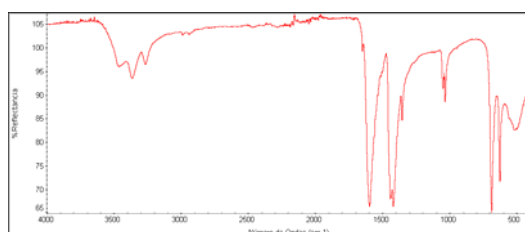
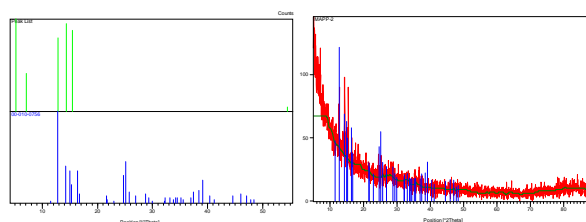


**Fig. 11.53.** a) Muestra *Mapp-2*. Observación por MO: b) (200X), c) (200X) polarizadores parcialmente cruzados y d) (200X) polarizadores cruzados.

**Tabla 11.23.** Análisis por DRX de *Mapp-2*. Compuestos identificados.

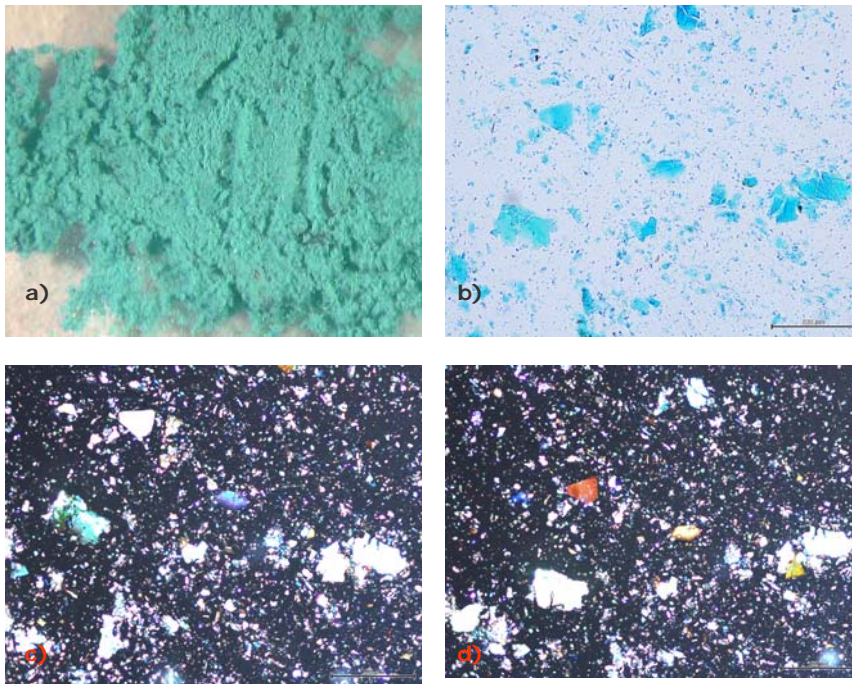
Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Especies cristalinas identificadas
00-010-0756	0	Acetato de cobre (II) hidratado	Cu (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O

**Fig. 11.54.** Picos obtenidos en la posición  $^{\circ}2\theta$  al analizar por DRX el pigmento *Mapp-2*.




**Fig. 11.55.** Análisis IR de *Mapp-2*

<sup>18</sup> Realizado con cobre y vinagre blanco.

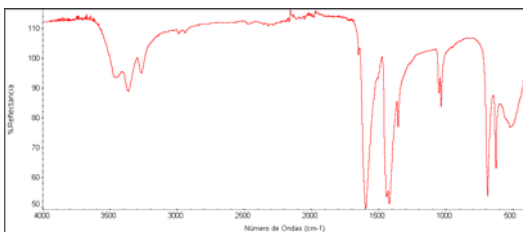
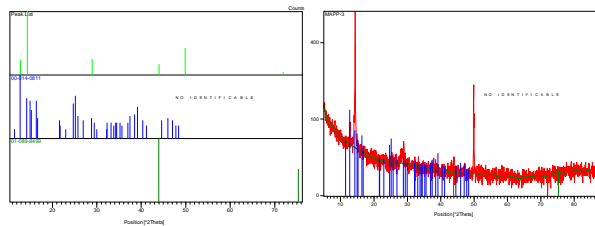


**Fig. II.56.**  
 a) Muestra Mapp-3.  
 Observación por MO:  
 b) (200X),  
 c) (200X) polarizadores cruzados y  
 d) (200X) polarizadores cruzados.

**Tabla II.24.** Análisis por DRX de Mapp-3. Compuestos identificados.

	Nombre del compuesto	Especies cristalinas identificadas
	Acetato de cobre (II) hidratado Diamante	Cu (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O C

**Fig. II.57.** Picos obtenidos en la posición 2Theta al analizar por DRX el pigmento Mapp-3.



**Fig. II.58.** Análisis IR de Mapp-3.

<sup>19</sup> Realizado con cobre y vinagre de manzana.

Como se aprecia al observar la Figura II.10, el empleo de distintos tipos de vinagre da como resultado pigmentos de colores distintos. Los tres primeros (*Mapp1*, *Mapp2* y *Mapp3*) (Fig. II.10 b, c y d) son verdes aunque el primero es de un verde ligeramente azulado. El pigmento que parece ser bastante diferente a los demás en cuanto a color se refiere es el *Mapp4* (Fig. II.10 f), cuyo color es azul claro. Como se expone en los capítulos IV y V la composición química entre este último pigmento y los anteriores también varía.

A continuación se muestra la manera de producción del pigmento denominado por nuestro laboratorio como *M7-9*, la cual se elabora de la misma manera que el anterior en cuanto a que los componentes permanecen en contacto directo. Sin embargo, en esta ocasión, como se especifica en la Tabla II.9, el reactivo empleado se trata de ácido acético puro de laboratorio (*panreac*). El empleo de ácido acético como reactivo para la síntesis de este pigmento, da como resultado una sustancia de color ligeramente más azulada que los pigmentos anteriores para los que se empleó el mismo el procedimiento pero distinto reactivo.

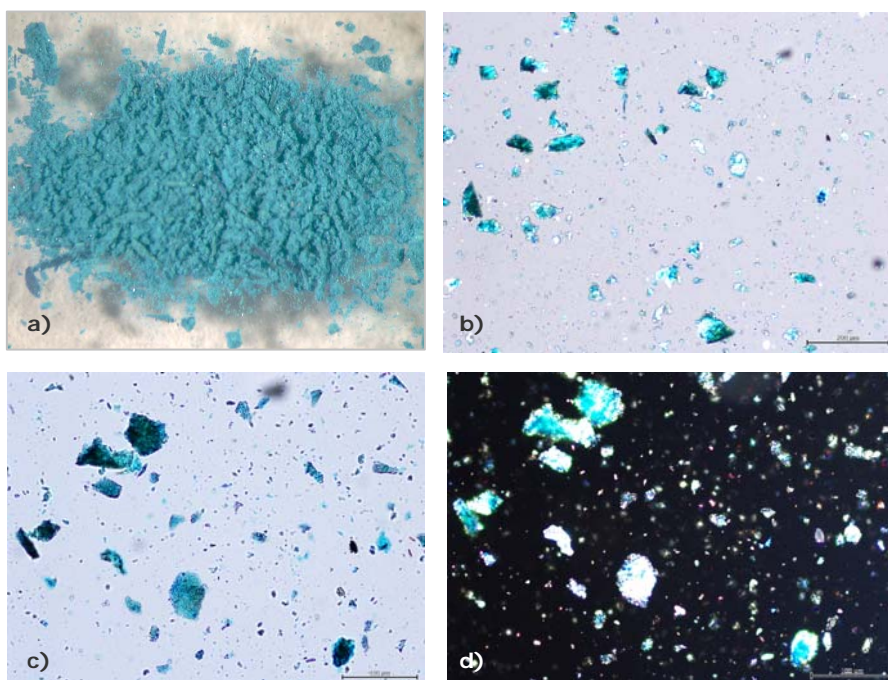
**Tabla II.25.** Condiciones de elaboración del pigmento referenciado como *M7-9*.

Ref.	Reactivo y pH	Tiempo	T	Color
<i>M7-9</i>	Ácido acético. 100cc.	15 días	40-45°	Azul-verdoso

**Tabla II.26.** Condiciones de elaboración del pigmento referenciado como *M4-6*.

Ref.	Reactivo y pH	Tiempo	T	Color
<i>M4-6</i>	Ácido acético. 100cc.	15 días	40-45°	Verde-azulado

La reproducción del siguiente pigmento (*M4-6*), al igual que en el caso de la sustancia anterior, *M7-9*, se realiza incluyendo la plancha de cobre dentro del recipiente de manera que esta permanezca en contacto directo con el ácido acético. La diferencia es que, en esta ocasión, el recipiente permanece, dentro de la estufa, abierto. El empleo de ácido acético como reactivo, da como resultado un pigmento más azulado que en los casos en los que se ha utilizado cualquier tipo de vinagre (Fig. II. 12). La diferencia de color de estos dos pigmentos, a simple vista no es significativa y como se ha reflejado en el capítulo V, su composición química es la misma, por lo tanto los parámetros anteriores no parecen verse afectados por tener el recipiente abierto o no.

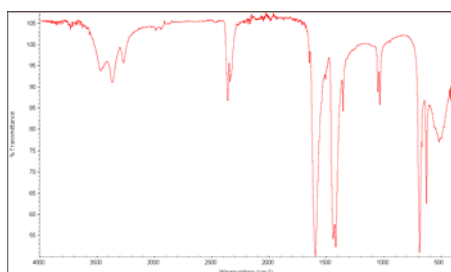
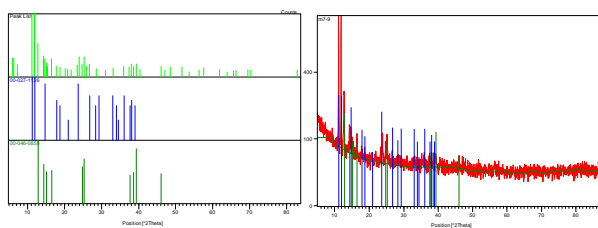


**Fig. II.59.**  
a) Muestra *M7-9*.  
Observación por  
MO: b) (100X)  
polarizadores  
parcialmente  
cruzados,  
c) (200X) y  
d) (200X)  
polarizadores  
cruzados.

**Tabla II.27.** Análisis por DRX de *M7-9*. Compuestos identificados.

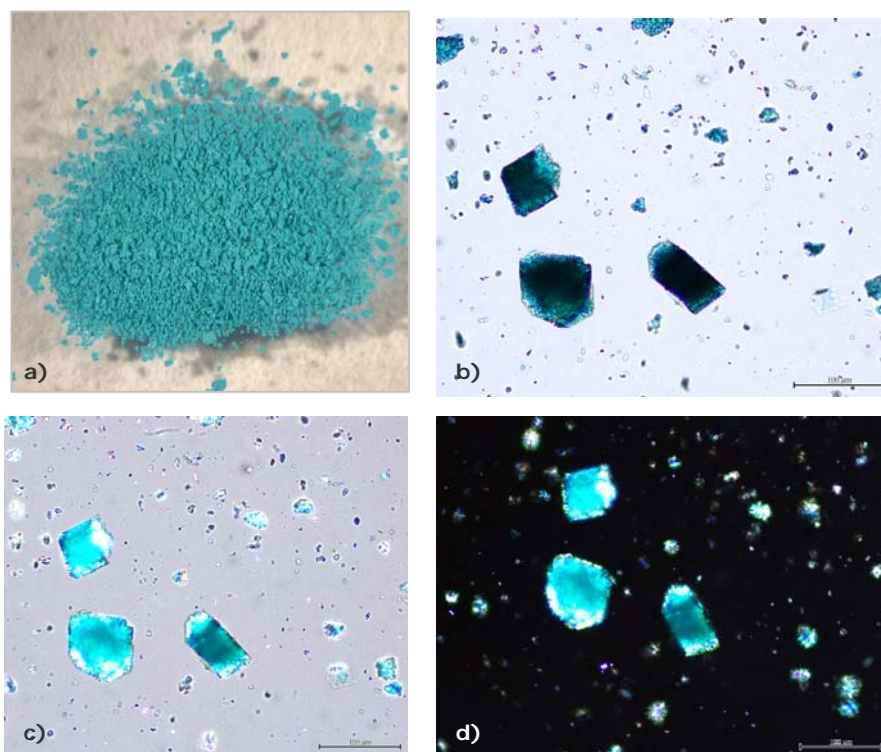
Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Especies cristalinas identificadas
00-027-1126	7	Acetato de cobre (II)	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>
00-046-0859	29	Acetato de cobre (II)	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>

**Fig. II.60.** Picos obtenidos en la posición  $^{\circ}2\theta$  al analizar por DRX el pigmento *M7-9*.



**Fig. II.61.** Análisis IR de *M7-9*.

<sup>20</sup> Realizado con cobre y ácido acético.

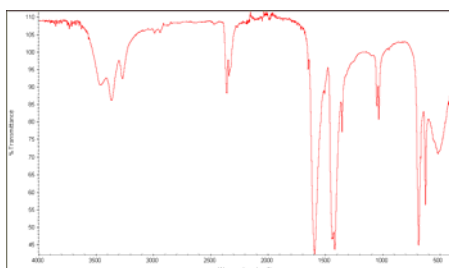
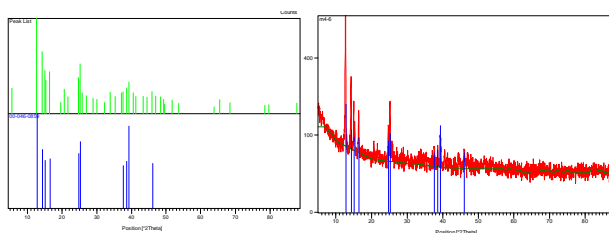


**Fig. II.62.**  
a) Muestra M4-6.  
Observación por MO:  
b) (200X),  
c) (200X) polarizadores parcialmente cruzados y  
d) (200X) polarizadores cruzados.

**Tabla II.28.** Análisis por DRX de M4-6. Compuestos identificados.

Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Especies cristalinas identificadas
00-046-0859	34	Acetato de cobre (II)	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>

**Fig. II.63.** Picos obtenidos en la posición  $^{\circ}2\theta$  al analizar por DRX el pigmento M4-6.



**Fig. II.64.** Análisis IR de M4-6.

<sup>21</sup> Realizado con cobre y ácido acético.

Los últimos pigmentos que se muestran en este apartado, se engloban dentro de los denominados purificados o cristalizados. Como ya se ha comentado más arriba, para su producción se emplea verdigrís que ha sido previamente sintetizado siguiendo alguno de los procesos que se han mostrado en este apartado.

Para la producción del primero de ellos (Fig. II.13a) se sigue la receta 32 del *Ms. de Padua* [MERRIFIELD, 1999: 664-665] que dice lo siguiente:

*Verde rame come si raffini.- Si piglia il verderame, si tritta bene, poi s'infonde in boniss<sup>mmo</sup> aceto per due o tre giorni, indi si cola, e la colatura, lasciando le fecci, si metti sopra altro verderame ben tritto, si lascia posare per due altri giorni, collasi di novo gentil<sup>e</sup> lasciando le feccia del verderame nel fondo del vaso, e la collatura liquida si mette in ampola di vetro con poco di zafferano, serbasi ben coperto.*

“Cómo refinar verdigrís. Toma el verdigrís, muélelo bien, remójalo en vinagre durante 3 o 4 días, cuélalo delicadamente, dejando los posos del verdigrís en el fondo del vaso; coloca el líquido que ha sido colado en una vasija vidriada con un poco de azafrán, y mantenlo bien cubierto”.

Para la síntesis del segundo de los pigmentos (Fig. II.13b), se emplea el proceso descrito en la receta 101 del *Ms. Boloñés* [MERRIFIELD, 1999:426-427]:

*Affare verde.- Ahavve verderamo et macinalo cum forte aceto multo subtili tolli el ditto verderamo cum lo aceto macinato et mectilo in uno matone novo el quale habia una concava in mezo et lassalo stare tanto che la humidita et lo aceto sia andata via cioe che lo matone habia bevuto quella humidita et cosi continua 4 o 5 volte et omne volta reintride el dito verderamo cum novo aceto fortissimo et questa se chiama la purgatione de lo verderamo et anco se fa la dita depurgatione cum lo ranno facto de cenere recotta il modo desopra poi tolli de lo dicto verderamo depurgato mistalo cum uno poco de biaccha o vero uno poco de oropiumento et distemperalo cum aqua gummata et vira bello verde e bono.*

“Para hacer verdigrís. Toma verdigrís y muélelo muy fino con vinagre fuerte, y colócalo en un ladrillo nuevo que tenga un orificio en la parte central; deja que permanezca hasta que la humedad y el vinagre desaparezcan, esto es, hasta que el ladrillo haya absorbido la humedad. Haz esto 4 o 5 veces, y cada vez sumerge el verdigrís con vinagre fresco y muy fuerte. Y a esto se le llama

purificar el verdigris. Esta purificación se realiza también con lejía elaborada a partir de cenizas en la manera mencionada antes. Entonces toma el verdigris purificado y mézclalo con un poco de blanco de plomo o de oropimente y aglutínalo con goma arábica y será un verde bueno y fino.”

En la tabla II.11 se recogen los ingredientes utilizados en la reproducción de estas recetas junto con su correspondiente dosificación. En el caso de la obtención del pigmento siguiendo la receta del *Ms. de Padua* (Fig.II.13a), primero se muele el verdigris crudo en un mortero de ágata y después se mezcla con el vinagre. Una vez filtrada esta solución (dos veces), se añade azafrán, que permanece en la misma durante un corto espacio de tiempo (10 minutos), transcurrido este periodo, se retira.

**Tabla II.29.** Verdigris purificado: recetas reproducidas, ingredientes y dosificaciones

Ref.	Ingredientes / dosificaciones / pH	Color
Rec. 32 ( <i>Ms. de Padua</i> )	Verdigris <i>vapores-1</i> (0,6g), vinagre (7,5cc), azafrán (0,108g); pH=2.95	verde
Rec. 101 ( <i>Ms. Boloñés</i> )	Verdigris <i>vapores-1</i> (0,6g), vinagre destilado= 7,5cc; pH= 2.34	verde
Rec. 101 <sup>b</sup> ( <i>Ms. Boloñés</i> )	Verdigris <i>Mapp4</i> , vinagre destilado	verde

Para la reproducción de los dos pigmentos elaborados siguiendo la receta del *Ms. Boloñés*, se emplea verdigris sintetizado previamente (verdigris crudo). El pigmento denominado Receta 101, se elabora empleando el verdigris *vapores 1* (Fig.II.13b), mientras que para la Receta 101<sup>b</sup> (Fig.II.13c) se utiliza el pigmento *Mapp4*. En ambos casos el pigmento se muele con el vinagre en un mortero de ágata. En esta receta se especifica el uso de vinagre muy fuerte (*aceto fortísimo*), por lo que en nuestro caso se ha utilizado el producto obtenido de la destilación de un vinagre de vino tinto natural. Realizada la molienda, se deposita la solución en un cuenco de arcilla cocida. Una vez evaporado el vinagre destilado, se añade nuevamente la misma cantidad de éste. Esta operación se repite otras tres veces más.

## II.1.2. SEGUNDO GRUPO DE RECETAS. ACCIÓN DEL LOS CRORUROS. FORMACIÓN DE CLORUROS DE COBRE O HIDROXICLORUROS DE COBRE (II) HIDRATADOS

En todos los casos que se comentan a continuación, la sal empleada permanece en contacto directo con el cobre, mientras que el vinagre en ocasiones, según prescripción de la receta que se siga, permanece en contacto directo o bien se coloca en un vaso de precipitado al lado del metal.

Los primeros pigmentos que se sintetizan en el laboratorio incluyendo sal entre los componentes de síntesis son los referenciados como: *HE* (6, 7, 8 y 9) y *M30-36*. Para su producción, se ha seguido una de las recetas que muestra el texto de *Eraclio* (s. X-XII), cuya traducción realizada Mary P. Merrifield [MERRIFIELD, 1999: 237] se muestra a continuación:

*XXXVII. [273] Quomodom efficitur viridis color cum sale. Saepe tractavi de viridi colore, quali modo efficiatur. Nunc vero quomodo id ipsum facio narrabo. Lignum quercinum sumo quantae latitudinis et longitudinis voluero, et illud in modum scrinii cavo; deinde cuprum accipio, et facio illud attenuari in laminas tam longas quantum mihi placet, scilicet ut longitudo ejus operiat latitudinem concavi ligni. Posthoc accipio scutellam plenam salis, et, comprimens eum fortiter, mitto in ignem per noctem, et cooperio carbonibus, et in crastium super lapidem molo dikigentissime siccum. Postea accipio surculas graciles, colloco eas in predictum lignum, tamen ita ut duae partes ligni cavi sint inferius, et tertia superius, sicque liniens laminas cupreas utraque parte melle, et desuper mel sal aspergens per totum, moxque excutio laminas in scutellam, ne pereat, sicque super surculas illas laminas pono. Tunc lignum cooncavum altero ligno adhuc aptato cooperio, et in circuitu totum argilla bene fimo asini mixto linio. Antequam autem lignum illud concavum cooperuerim, ponam intus vel acetum calidum, vel urinam calidam, ita ut tertia pars impleatur, et mox cooperio; tunc deinceps facio quod de hoc colore suprascriptum est.*

“XXXVII. [273] Cómo hacer un color verde a partir de sal. He mencionado a menudo un color verde, y ahora te diré como hacerlo. Tomo un trozo de roble, de cualquier longitud y anchura que desee, y lo tallo para darle la forma de un contenedor redondo o rectangular. Entonces tomo cobre, y con el martillo fabrico planchas tan largas como desee; esto es, de modo que su longitud pueda cubrir la anchura de la madera con el agujero. Después tomo un cazo

de sal y comprimiendo fuertemente, lo coloco al fuego durante una noche, y lo tapo con carbones, y al día siguiente lo muelo muy cuidadosamente sobre una piedra seca. Entonces, tomo pequeñas ramas, y las coloco en la madera susodicha, de modo que dos partes de la madera horadada puedan estar debajo y un tercio arriba. Entonces, untando por ambas caras las planchas de cobre con miel, esparzo la sal sobre toda la miel, entonces agito las planchas sobre el cazo para evitar malgastarla, y coloco las planchas sobre las ramas. A continuación tapo el orificio de la madera con otro trozo preparado para este fin y lo sello todo alrededor con arcilla bien mezclada con estiércol de burro. Pero antes de tapar el orificio de la madera, yo echo vinagre u orina calientes, hasta llenar una tercera parte, y entonces lo tapo, y después hago como antes dije con este color.”

Siguiendo la receta transcrita en el apartado anterior se sintetizan el pigmento *HE*, con las correspondientes variantes denominadas: *HE6*, *HE7*, *HE8*, *HE9* y *M30-36*. Para su producción, se emplean ingredientes que no se han utilizado en los pigmentos anteriores, estos son: orina, miel (comercial) y sal (NaCl).

La receta empleada en el proceso de síntesis de estos pigmentos menciona, con respecto al empleo de la sal, que esta se debe de dejar una noche a calentar, en nuestro caso, se pone en un recipiente para calentarla sobre un infiernillo durante cinco horas. A continuación, se realiza la molienda de la sal durante diez minutos en un mortero de ágata. Una vez realizado esto, y siguiendo la receta XXXVII de *Eraclio*, se unta la plancha de cobre por ambas caras con miel, para posteriormente espolvorear la sal sobre la superficie de esta. Después se introducen en el recipiente de vidrio los componentes para la formación del pigmento: un vaso de precipitado, conteniendo el reactivo, que según la receta puede ser vinagre u orina, y la plancha de cobre, que se colocará de manera que no este en contacto con el reactivo. Según la receta, el recipiente debería de estar cerrado, sin embargo, como experimentos previos realizados demuestran que de esta manera no se formaría pigmento, se deja abierto solamente uno de los recipientes, el que dará lugar a la formación del pigmento *HE8*.

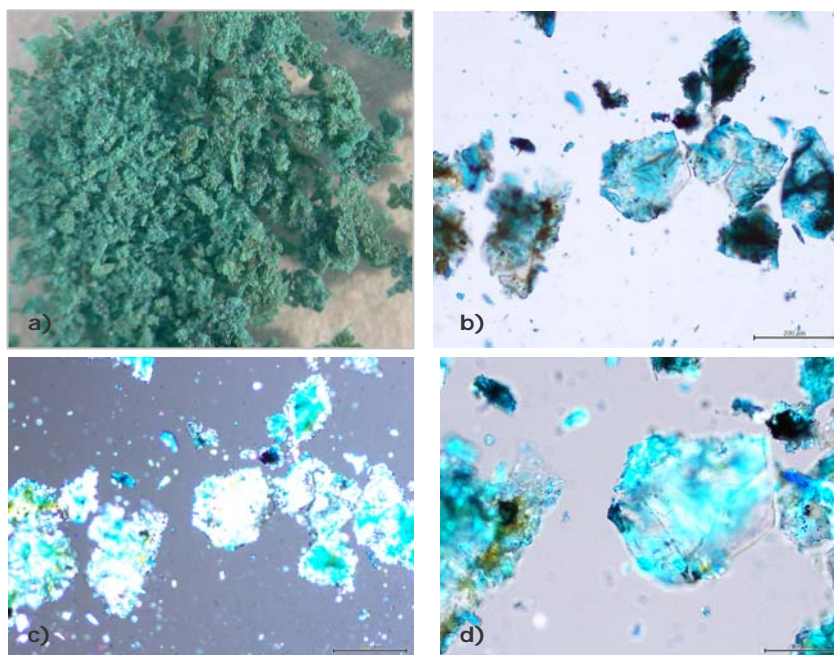
En cuanto al tiempo, esta receta no lo menciona. Así pues, se decide emplear en todas las reproducciones, excepto en una, el tiempo que se estima necesario para la producción del pigmento, es decir, quince días. En una de las muestras se aumenta el tiempo de exposición para comparar los resultados, siendo este de veinticinco días.

En cuanto a la temperatura, se colocan los recipientes en estufa con temperatura constante de 40-45° (Tabla II.11).

**Tabla II.30.** Condiciones de elaboración del pigmento referenciado como *HE* (6, 7, 8 y 9).

Ref.	Reactivo. Cantidad y pH	Tiempo	T	Color
<i>HE6</i>	Vinagre tinto.50cc.pH=3.08	15 días	40-45°	Verde
<i>HE7</i>	Orina de mujer.50cc.pH=5.50	15 días	40-45°	Verde y azul
<i>HE8</i>	Ácido acético.100cc.pH=2.93	25 días	40-45°	Azul-verdoso
<i>HE9</i>	Orina de mujer.50cc.pH=6.80	15 días	40-45°	Azul
<i>HE10</i>		6 días		Verde

Al extraer de la estufa las planchas para la obtención de los pigmentos: *HE6*, *HE7* y *HE8* (Fig. II.13 a, b y c ) se comprueba que: en las dos primeras planchas de cobre se ha formado pigmento, sin embargo, en la última, no se ha formado nada. Habiendo el reactivo evaporado por completo en esta última muestra, se decide reponer los 50cc de ácido acético que se habían introducido en el recipiente y cerrar en esta ocasión el recipiente de forma hermética, introduciendolo de nuevo en estufa. Al día siguiente comienza a aparecer pigmento y cinco días después de haber vuelto a introducir la plancha en la estufa con el recipiente cerrado, se observa que casi se ha formado pigmento en toda la superficie del metal. Se deja el recipiente en la estufa otros cinco días más para que se forme más cantidad. Pasado este tiempo, el cobre se cubre de pigmento casi por completo. También se observa que sobre la plancha *HE9*, prácticamente no se ha formado pigmento (Fig. II.13 d).



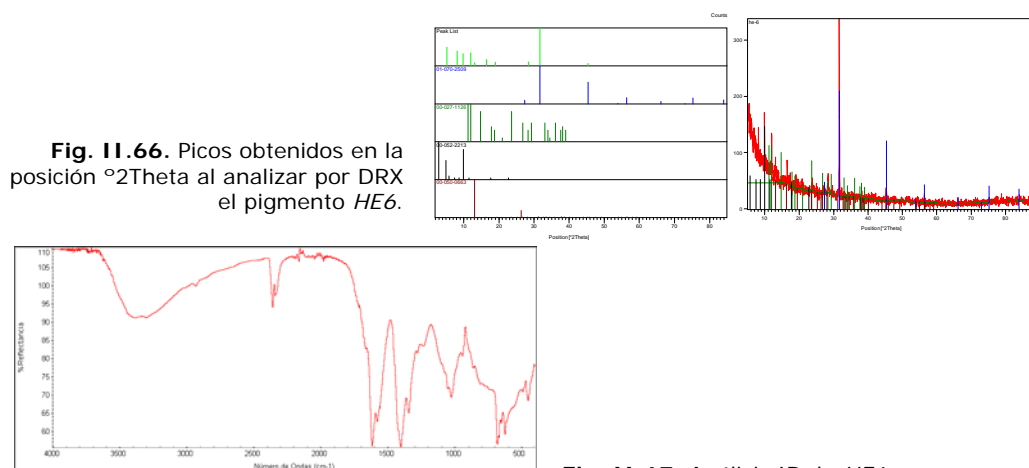
**Fig. II.65.**  
a) Muestra HE6.  
Observación por MO: b) (100X),  
c) (100X) polarizadores parcialmente cruzados y d) (200X) polarizadores parcialmente cruzados.

**Tabla II.31.** Análisis por DRX de HE6. Compuestos identificados.

Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Especies cristalinas identificadas
01-070-509	28	Halita <sup>1</sup>	NaCl
00-027-126	3	Acetato de cobre (II)	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>
00-052-213	28	Poly[2-(4-acetoxyphenyl)-6-acetoxybenzoxazolyl-2-hexadecylthioterphthalate]	(C37 H43 N O5 S )n
00-050-663	29	Hidroxi formiato de cobre (II) <sup>2</sup>	Cu(HCOO)OH

<sup>1</sup> Compuesta por sal (NaCl). Elemento empleado en la síntesis del pigmento.

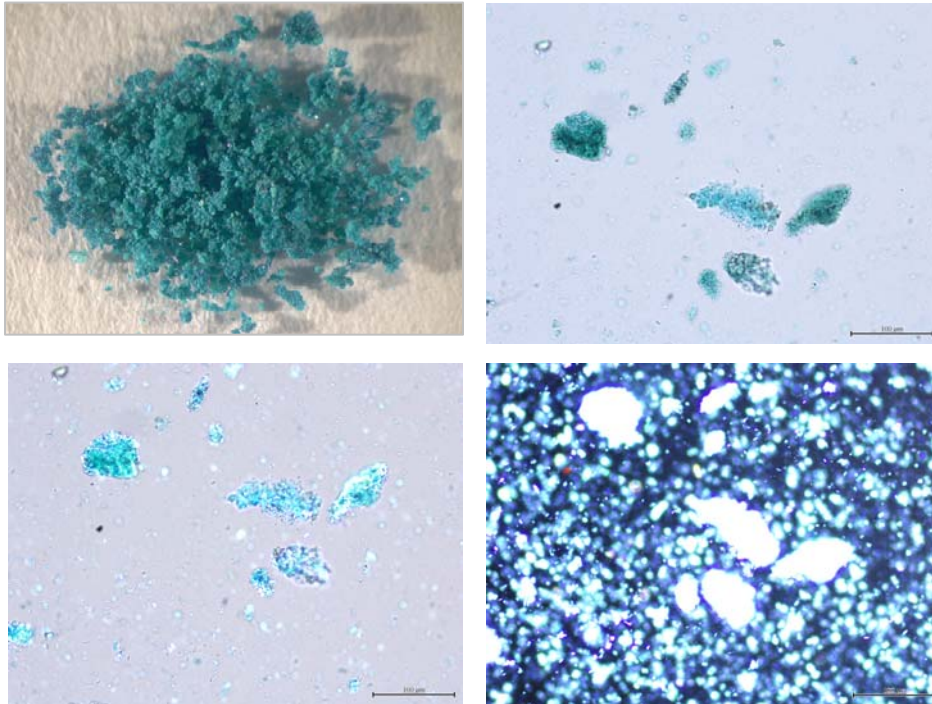
<sup>2</sup> El ácido fórmico principalmente es el subproducto en la oxidación en fase líquida de diversos hidrocarburos para formar ácido acético.



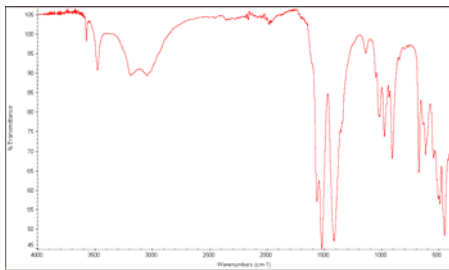
**Fig. II.66.** Picos obtenidos en la posición  $^{\circ}2\theta$  al analizar por DRX el pigmento HE6.

**Fig. II.67.** Análisis IR de HE6.

<sup>22</sup> Realizado con cobre, vinagre de vino tinto, miel y sal (NaCl).

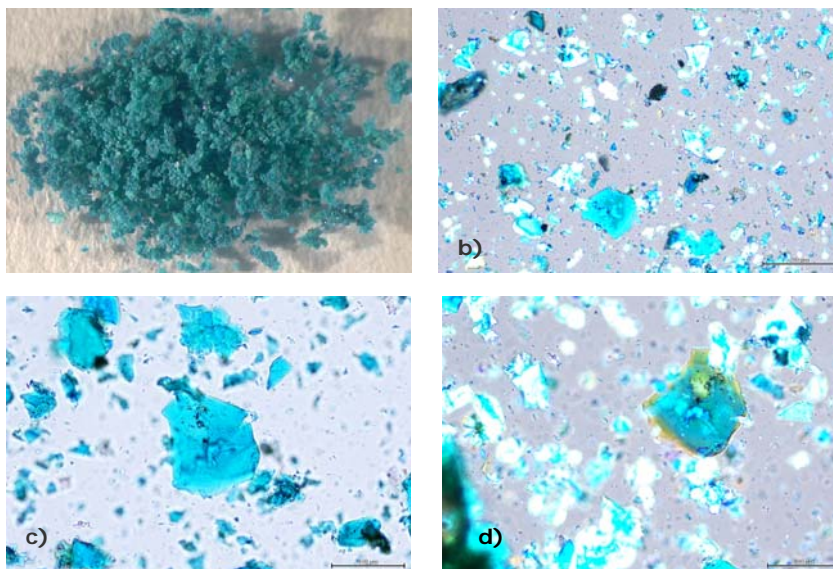


**Fig. II.68.** a) Muestra HE7. Observación por MO: b) (200X), c) (200X) polarizadores parcialmente cruzados y d) (200X) polarizadores cruzados.



**Fig. II.69.** Análisis IR de HE7.

<sup>23</sup> Realizado con cobre, orina de mujer, miel y sal (NaCl).



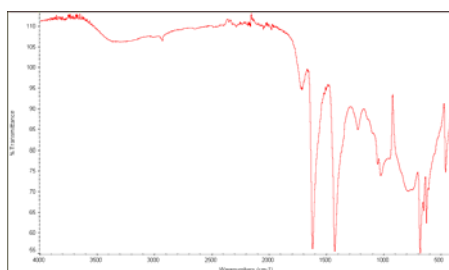
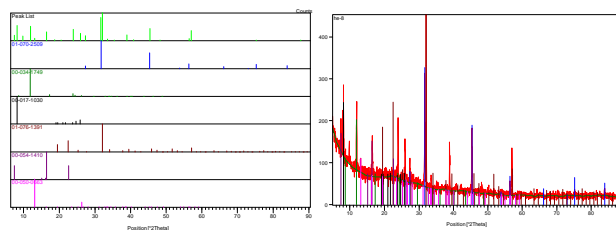
**Fig. II.70.**  
a) Muestra HE8.  
Observación por MO:  
b) (100X) polarizadores parcialmente cruzados  
c) (200X) y d) (200X) polarizadores parcialmente cruzados.

**Tabla II.32.** Análisis por DRX de HE8. Compuestos identificados.

Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Especies cristalinas identificadas
01-070-2509	44	Halita <sup>1</sup>	NaCl
00-034-1749	26	1,8-Naftilamina	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>
00-017-1030	19	4-Heptanone semicarbazone	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O
01-076-1391	10	Hydrogen Hydrazine Chloride	N <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>
00-054-1410	21	s-Poly(p-methylstyrene)	(C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>n</sub>
00-050-0663	9	Hidroxi formiato de cobre (II)	Cu(COOH)OH

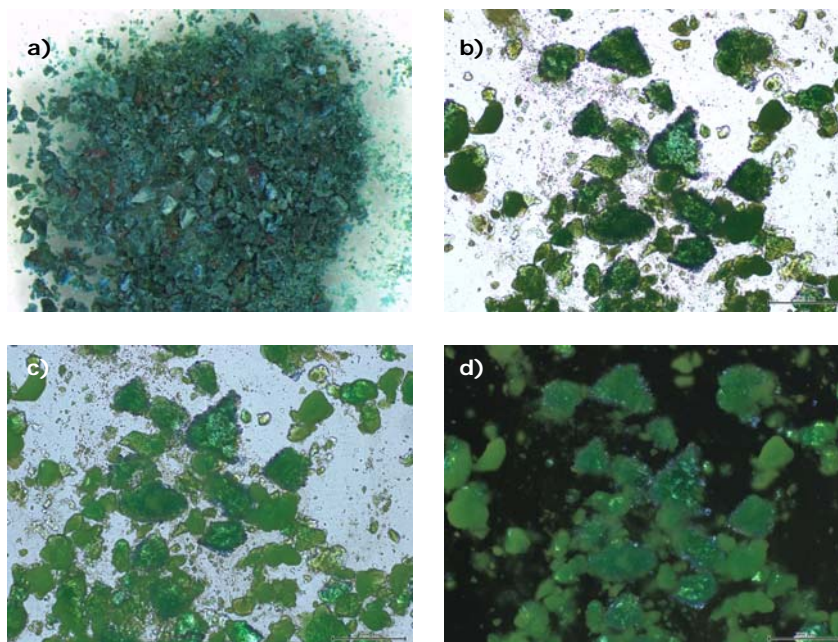
<sup>1</sup> Compuesta por sal (NaCl). Elemento empleado en la síntesis del pigmento.

**Fig. II.71.** Picos obtenidos en la posición  $2\theta$  al analizar por DRX el pigmento HE8.



**Fig. II.72.** Análisis IR de HE8.

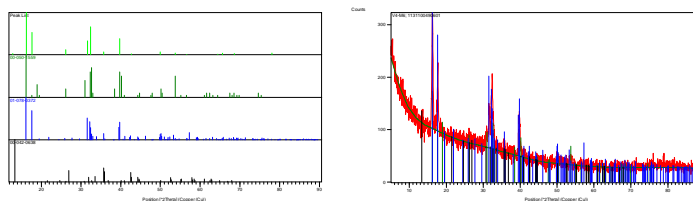
<sup>24</sup> Realizado con cobre, ácido acético, miel y sal (NaCl).



**Fig. II.73.**  
 a) Muestra HE10.  
 Observación por MO:  
 b) (100X)  
 c) (100X) polarizadores parcialmente cruzados y  
 d) (100X) polarizadores cruzados.

**Tabla II.33.** Análisis por DRX de HE8. Compuestos identificados.

Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Especies cristalinas identificadas
00-050-1559	26	Clinoatacamita	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
01-078-0372	35	Atacamita	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
00-042-0638	3	Hidroxiacetato de cobre hidratado	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

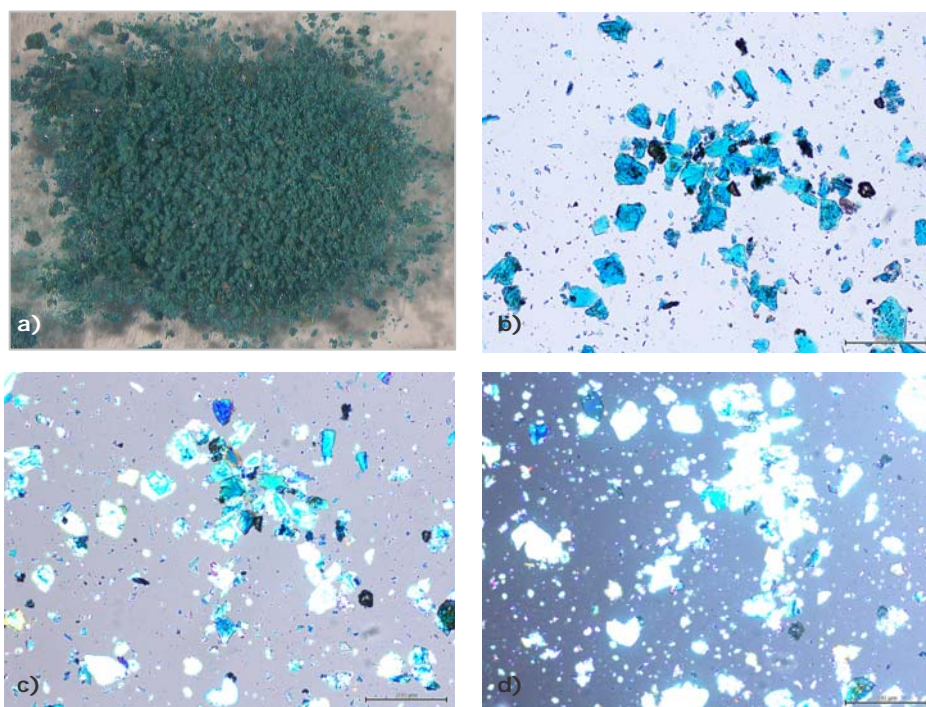


<sup>25</sup> Realizado con cobre, orina de mujer, miel y sal (NaCl).

La producción del pigmento *M30-36*, se lleva a cabo de la misma forma que los denominados *HE*. La plancha de cobre también se frota con miel y sobre esta se espolvorea la sal. Se emplea como reactivo ácido acético puro de laboratorio (*panreac*) y el recipiente contenedor de los ingredientes permanece en la estufa sin cerrar. En la Tabla II.12 se muestran los detalles del proceso y en la Figura II.14, la imagen correspondiente al pigmento sintetizado.

**Tabla II.34.** Condiciones de elaboración del pigmento referenciado como *M30-36*.

Ref.	Reactivo. Cantidad y pH	Tiempo	T	Color
<i>M30-36</i>	Ácido acético.25cc.pH =	30 días	40-45°	Verde-azulado

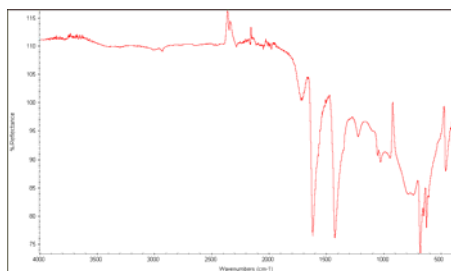
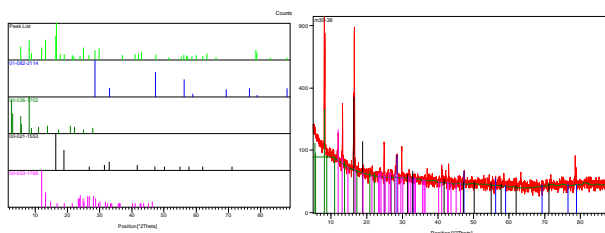


**Fig. II.75.**  
a) Muestra M30-36.  
Observación por MO: b) (100X), c) (100X) polarizadores parcialmente cruzados y d) (100X) polarizadores cruzados.

**Tabla II.35.** Análisis por DRX de M30-36. Compuestos identificados.

Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Especies cristalinas identificadas
01-082-2114	27	Cloruro de cobre (I)	CuCl
00-036-1702	33	lauril sulfato	C12 H25 Na O4 S
00-021-1553	22	Adamantane	C10 H16
00-033-1768	20	1,8-Naphthalic anhydride	C12 H6 O3

**Fig. II.76.** Picos obtenidos en la posición  $^{\circ}2\theta$  al analizar por DRX el pigmento M30-36.



**Fig. II.77.** Análisis IR de M30-36.

<sup>26</sup> Realizado con cobre, ácido acético, miel y sal (NaCl).

Para el desarrollo de los pigmentos referenciados como *PSA*, se ha seguido una de las recetas que se muestra en el manuscrito de *Pietro Di Sant Audemar* (s. XII-XIV) [MERRIFIELD, 1999: 117-119]. Esta receta dice lo siguiente:

*150. De modo faciendi viridem colorem de sale. Primo quo modo ex sale fiat intellige; salem igitur commiscens in olla seu patella tirribis, saepius movendo, usque quo primum colorem amittat, et fuscus fit, id est subniger. Deinde pulverizabis, et, si opus fuerit, induces cum stamino, et manu movendo, sicut pueri pulverem in castrasia positum agitare solent, et transire facies in ollam, vel in aliud quodcumque vas, illud recipiens ut si forte pili, vel aliae sordes, ei commixtae fuerint, seque ferentur alioquin, si albus remanserit, aut aliquod turpe in ipso remanserit, turpis color erit. Postea super tabuam aequalis superficiei, vel marmoream, vel ligneam, bene subtiliter ita siccum conteres cum ligno ad hoc parato equali, vel cum lapide.(....)*

*(....) Si autem savonem non habueris, non sit tibi cure, nihilominus tamen ex vino puro absque aqua, si vel ex dicto aceto, laminas cupreas ex omni parte humectabis, vel bacinis decisos per pecias seu laminas. Et postea ex ipso sale asperge bene et equaliter per totum, ita ut cuprum totum coopertum sit, tamen tenuissime et equaliter, quia si spissum fuerit non habebit optimum colorem. Unum vero vas habebis ad hoc paratum, vel ligneum, vel fictile, in cujus fundo pones parum vini, vel cervisiae, aut aceti, vel urinam, nihilominus vetustam, quae melior ad hoc probatur, et desuper in ipso vase pones cuprum, sicut jam dixi, salitum (....) postea os ipsius olle obtures, ne fimus introcadat, et fimum equinum habundanter, et sub vase, et in circuita, et superpones, et sic isto modo, in dicto fimo califactum, octava vel nona die salem viridem recipies, et optimum (...).*

“150. Primero escucha cómo hacer un color verde con sal: Agita algo de sal en un tarro o en un cazo, y caliéntalo, agitándolo frecuentemente hasta que pierde su color primitivo y se vuelve moreno, ésto es, oscuro. Entonces, machácalo y, si es necesario, cuélalo con un cedazo, agitándolo con tu mano, de la misma manera que los niños acostumbra a agitar polvo en una botella; tamízalo en un tarro, o en cualquier otro recipiente que lo sostenga (que pueda contenerlo?), de modo que, si por casualidad cualquier pelo u otras impurezas permanecieran en él, serían separados. De otra manera, si continúa blanco o cualquier impureza permanece, el color será sucio. Después tritúralo

bien, seco como está, sobre una baldosa plana, de mármol o madera, con un trozo de madera suave preparado para este propósito, o con una piedra (....)

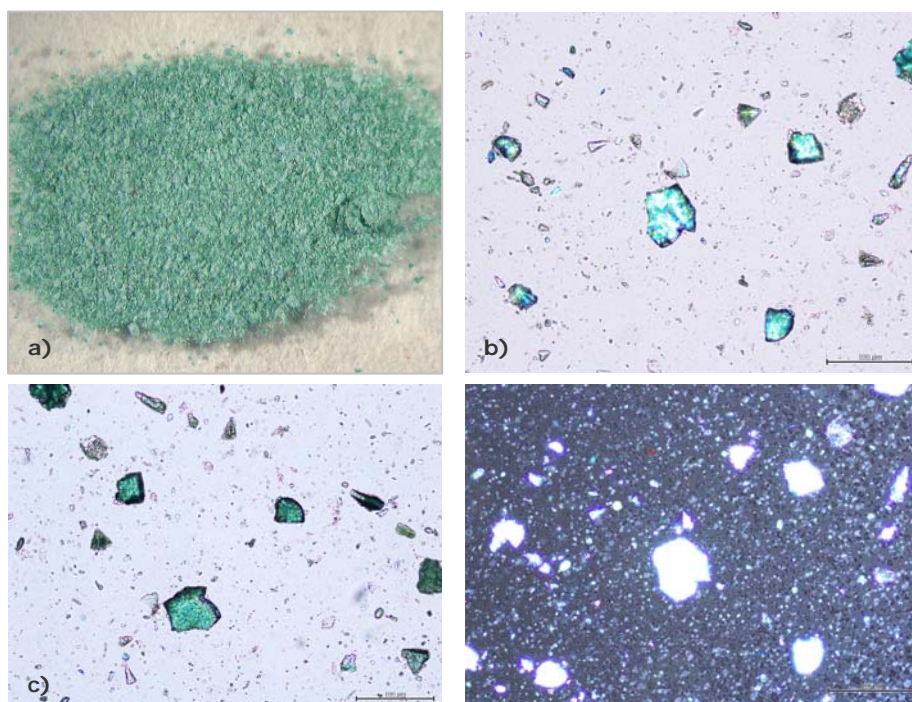
Si no tienes jabón no importa, moja planchas de cobre con vino puro sin agua, o con vinagre. Después, extiende bien sal de manera uniforme sobre el metal, de modo que el cobre se cubra enteramente, pero fina y uniformemente, ya si se cubriera de forma gruesa, el color no sería bueno. Debes tener un tarro preparado para el propósito, tanto de barro como de madera, en el fondo del cual debes poner un poco de vino o cerveza u orina rancia, que es mejor que fresca, y coloca el cobre, con sal como se indicó antes, dentro del recipiente(....)Entonces, cierra la boca del recipiente, para que el estiércol no caiga dentro, y coloca mucho estiércol de caballo alrededor, y bajo él y sobre él, y déjalo de manera que se caliente dentro del estiércol durante 8 o 9 días, y encontrarás que tu sal se ha vuelto verde y de un excelente color. Cuanto más caliente esté el estiércol, antes se hará]."

Este pigmento también se sintetiza empleando sal, pero a diferencia de los pigmentos *HE* y *M30-36*, no se usa miel. La sal es manipulada de la misma manera que en la producción de los anteriores. El recipiente, se mantiene, como menciona la receta, cerrado, mientras que el tiempo de permanencia de los componentes juntos que estipula la receta es de 8 o 9 días, sin embargo, se opta, por los estudios llevados a cabo al respecto, por dejar el recipiente en estufa, al igual que en prácticamente todos los casos anteriores, quince días. La receta prescribe que el recipiente se mantenga caliente. Lo metemos en estufa a 40-45° (Tabla II.13).

Pasado el tiempo de estancia del recipiente dentro de la estufa, sobre esta se ha formado el pigmento, de color azul por una zona de esta, y de color verde por otra de las partes de la plancha. Además, se ha formado cuprita (Fig. II.15).

**Tabla II.36.** Condiciones de elaboración del pigmento referenciado como *PSA*.

Ref.	Reactivo. Cantidad y pH	Tiempo	T	Color
<i>PSA</i>	Vinagre tinto.60cc.pH =	15 días	40-45°	Verde y azul

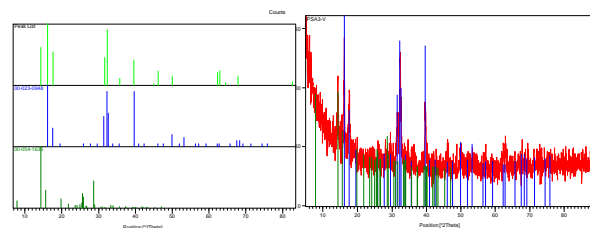
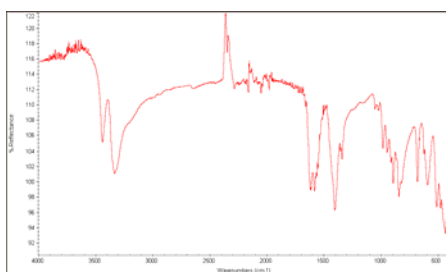


**Fig. II.78.**  
a) Muestra  
PSA.  
Observación  
por MO:  
b) (100X),  
c) (100X)  
polarizadores  
parcialmente  
cruzados y  
d) (100X)  
polarizadores  
cruzados.

**Tabla II.37.** Análisis por DRX de PSA. Compuestos identificados.

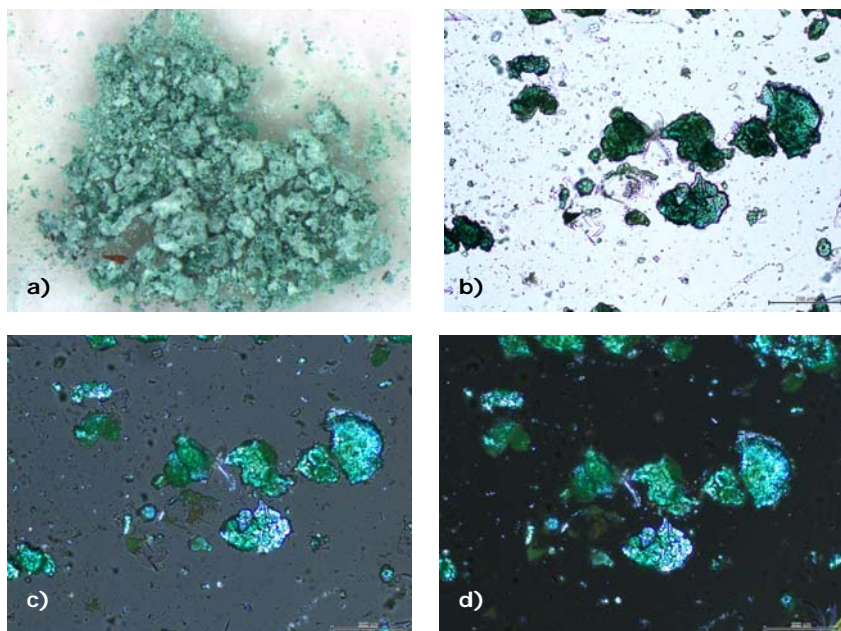
Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Especies cristalinas identificadas
00-023-0948	32	Atacamita, syn	Cu <sub>7</sub> +2Cl <sub>4</sub> (OH) <sub>10</sub> ! H <sub>2</sub> O
00-054-1635	7	quindoxin	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>

**Fig. II.79.** Picos obtenidos en la posición  $^{\circ}2\theta$  al analizar por DRX el pigmento PSA.



**Fig. II.80.** Análisis IR de PSA.

<sup>27</sup> Realizado con cobre, vinagre tinto y sal (NaCl).

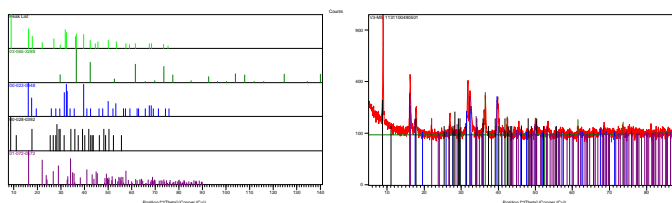


**Fig. II.81.**  
 a) Muestra PSA2.  
 Observación por MO:  
 b) (100X),  
 c) (100X) polarizadores parcialmente cruzados y  
 d) (100X) polarizadores cruzados.

**Tabla II.38.** Análisis por DRX de PSA2. Compuestos identificados.

Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Especies cristalinas identificadas
03-065-3288	42	Oxido de cobre	Cu <sub>2</sub> O
00-023-0948	36	Atacamite, syn	Cu <sub>7</sub> + 2 Cl <sub>4</sub> (OH) <sub>10</sub> ! H <sub>2</sub> O
00-028-0392	5	Acetato de cobre	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>
01-072-0572	7	Eriocalcita	Cu Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O)

**Fig. II.82.** Picos obtenidos en la posición <sup>o</sup>2Theta al analizar por DRX el pigmento PSA.



<sup>28</sup> Realizado con cobre, vinagre tinto y sal (NaCl).

En cuanto al verdigris descrito por nuestro laboratorio como *DE1*, este se reproduce siguiendo una de las recetas que se muestra en el texto denominado *de coloribus, naturalia exscripta et collecta* (s. XII-XIV) [THOMPSON, 1935: 138-140]. La receta se describe a continuación:

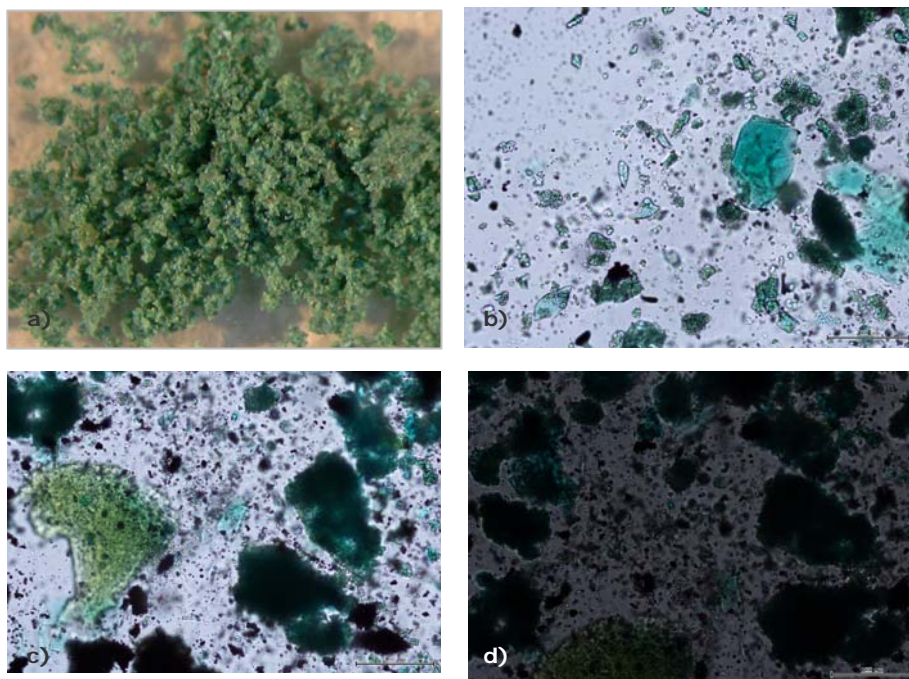
*De viride colore. Color viridis sic conficitur. Habebis urinam in vase alto et arto, ita quod vas in tertia part impleatur ; et tunc accipias tabulas cupri quod volueris, et illas unges cum vitello et asperges cum sale vitello. Apponnes modicum mellis et locabis tabulas in vase ita quod non attingant urinam, set desuper expanse habeantur, sicque vas obstrues ut vapor nullus exeat de illo.*

“El color verde. El color verde se hace como sigue, coloca algo de orina en un recipiente profundo de madera, hasta que el recipiente este relleno una tercera parte; entonces toma tantas planchas de cobre como desees y úntalas con yema de huevo y espolvorea sal sobre ellas. Añade un poco de miel y ordena las planchas en el recipiente de manera que no toquen la orina, pero colocadas sobre ella y cierra el recipiente de manera que no salgan los vapores.”

Para la síntesis de este pigmento siguiendo la receta anterior, se debe de tomar una plancha de cobre, la cual se unta con yema de huevo con la ayuda de un pincel. Sobre la yema de huevo, se aplica sal de cocina (1 gr), la cual ha sido previamente molida durante treinta minutos. Sobre estas dos capas, de yema y de sal, se aplica miel. Al igual que se hace para reproducir los anteriores pigmentos, la plancha de cobre se introduce en el recipiente, en el cual se introducirá también el reactivo. Ambos componentes no se tocan y en esta ocasión el recipiente se cierra herméticamente antes de introducirlo en la estufa (Tabla II.15). Finalizado el tiempo de estancia, el pigmento aparece muy adherido a la capa de cuprita que se encuentra debajo, por lo que al retirarlo de la plancha se hace con bastante cuidado de manera que el pigmento no se contamine (Fig. II.17).

**Tabla II.39.** Condiciones de elaboración del pigmento referenciado como *DE1*.

Ref.	Reactivo. Cantidad y pH	Componentes	Tiempo	T	Color
<i>DE1</i>	Orina mujer.25cc.pH = 5.50	Yema, sal, miel	15 días	40-45°	Verde

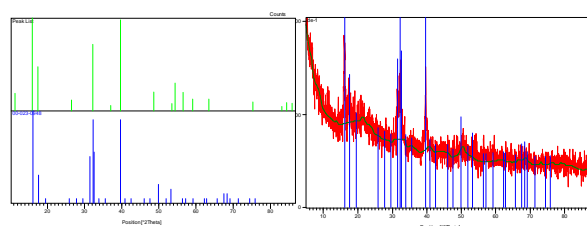
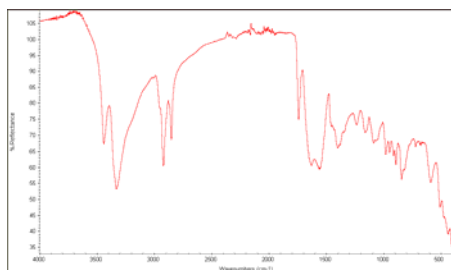


**Fig. II.83.** a) Muestra *DE-1*. Observación por MO: b) (100X), c) (200X) polarizadores parcialmente cruzados y d) (200X) polarizadores parcialmente cruzados.

**Tabla II.40.** Análisis por DRX de *DE-1*. Compuestos identificados.

Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Especies cristalinas identificadas
00-023-0948	24	Atacamita, syn	Cu <sub>7</sub> +2 Cl <sub>4</sub> (OH) <sub>10</sub> ! H <sub>2</sub> O

**Fig. II.84.** Picos obtenidos en la posición  $^{\circ}2\theta$  al analizar por DRX el diamante *DE-1*.



**Fig. II.85.** Análisis IR de *DE-1*.

<sup>29</sup> Realizado con cobre, orina de mujer, yema de huevo, miel y sal (NaCl).

Para la reproducción del pigmento referenciado por nuestro laboratorio como Vermicular, se sigue una de las recetas que se muestra en el tratado *De materia médica* elaborado por Dioscórides en el siglo I d.C [LAGUNA, 1999: 530-531]. La receta referida se transcribe a continuación:

*Del cardenillo dicho vermicular, llamado scolecio. En un almirez de cobre de Cypre, con una mano tambien de cobre, batiras media hemina de vinagre blanco y muy fuerte, hasta que tome cuerpo de engrudo. Hecho esto, añadiras una drama de alumbre redondo y otra de sal de minera muy transparente, o de la sal marina, con tal que sea maciza, y muy blanca: la qual no halládose a mano, pondras en su lugar, yguar cantidad de nitro. Todas aquestas cosas tienen de ser majadas al sol, en los dias caniculares, hasta que vengan a hazer un cuerpo de mediocre espessura, y de la color mesma del cardenillo: el cual despues formado a manera de gusanillos, semejantes a los de Rodas, se guarda, harasle muy eficaz, y de color excellente, si a una de vinagre, añadieses dos partes de añaaja orina: y hizieres lo de mas, como arriba esta declarado.*

**Tabla II.41.** Condiciones de elaboración del pigmento referenciado como *vermicular 1* y *vermicular 3*.

Ref.	Reactivo y pH	Componentes	Tiempo	T	Color
<b>Verm. 1</b>	Vinagre blanco. 13.7cc. pH = 2.49	Alumbre.0.36g Sal. 0.36 g	1dia	Ambiente	Verde
<b>Verm. 3</b>	Orina mujer. 9cc. pH= 6.8 Vinagre blanco. 4.5cc. pH = 2.49	Alumbre.0.36g Sal. 0.36 g	1dia	Ambiente	Verde
<b>Verm. 4</b>					

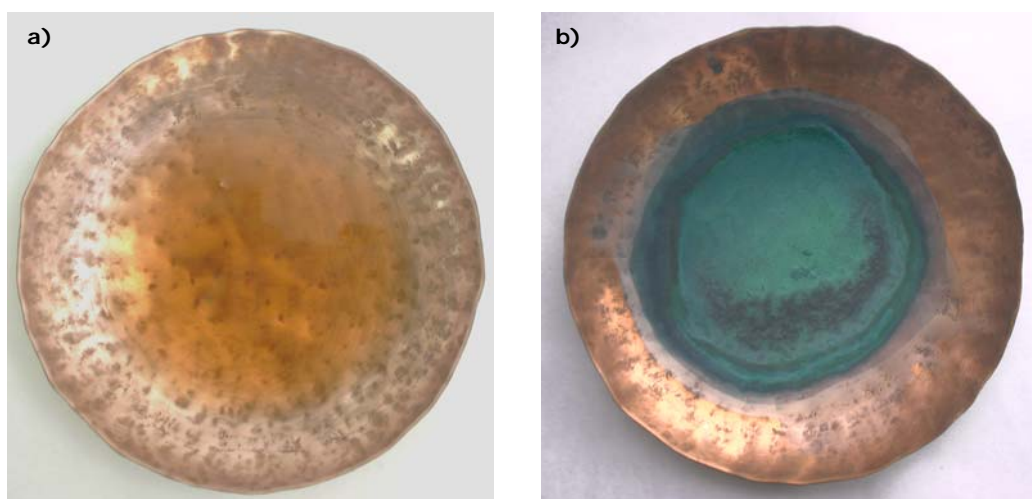
Para la síntesis de este pigmento en esta ocasión, el cobre se modela en forma de recipiente para simular un almirez (Fig. II.18a), que es el que menciona Dioscórides que se debe de emplear como contenedor de los ingredientes. Las sales empleadas (Tabla II.16), previamente molidas se disuelven en el reactivo y se introducen en el recipiente de cobre. Las cantidades prescritas de los componentes en la receta son las siguientes: de vinagre, media hémína<sup>30</sup> y de ambos tipos de sal, un dracma<sup>31</sup>. Como este volumen es muy elevado, se emplea la décima parte en los tres casos, los dos tipos de sal y el reactivo. Con respecto a la temperatura, se menciona

<sup>30</sup> Una fémina = 0,274 l = 274 cc

<sup>31</sup> un dracma = 3594 mg = 3,6 g

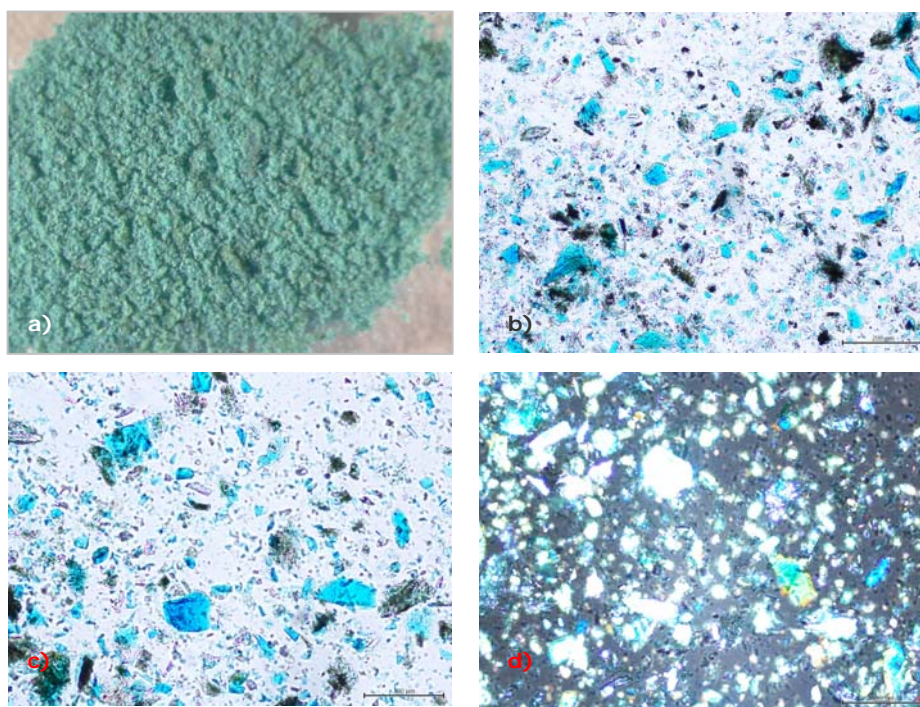
que el pigmento se hará en los días caniculares, por lo tanto, se sitúa el cobre en una zona del laboratorio en la que incide el sol. El tiempo de permanencia no lo menciona la receta.

Como se recogen en la Tabla II.16, para realizar el pigmento referenciado como *vermicular 1*, se emplea el reactivo que aconseja la receta en primer término, vinagre blanco. Sin embargo, Dioscórides menciona al final de la receta lo siguiente: *harasle muy eficaz y de color excelente, si a una de vinagre, añadieses dos partes de añeja orina*; por lo tanto, se realiza otra muestra, denominada *vermicular 3*, para cuya síntesis se utilizan vinagre blanco y orina (Tabla II.16). No existe diferencia alguna en cuanto a color se refiere entre ambos pigmentos (Fig. II.18).



**Fig. II.86.** a) Recipiente de cobre con sales disueltas en el reactivo; b) recipiente de cobre con el pigmento formado.

**Vermicular<sup>32</sup>**

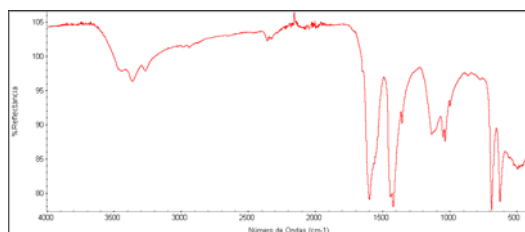
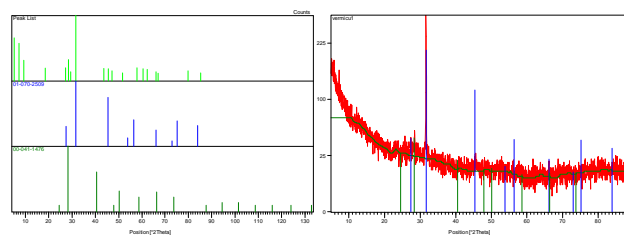


**Fig. II.87.** a) Muestra M4-6. Observación por MO: b) (100X), c) (200X) y d) (200X) polarizadores cruzados.

**Tabla II.42.** Análisis por DRX de *vermicular-1*. Compuestos identificados.

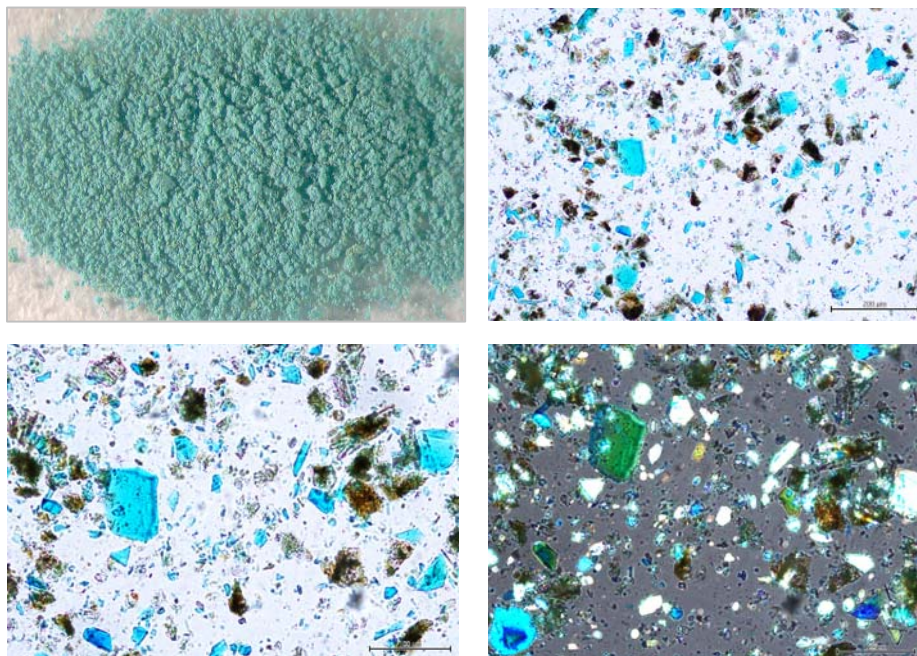
Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Especies cristalinas identificadas
01-070-2509	25	Halita	Na Cl
00-041-1476	8	Sylvite, syn	K Cl

**Fig. II.88.** Picos obtenidos en la posición  $^{\circ}2\theta$  al analizar por DRX el pigmento *vermicular-1*.



**Fig. II.89.** Análisis IR de *vermicular-1*.

<sup>32</sup> Realizado con cobre, vinagre blanco, alumbre y sal (NaCl).

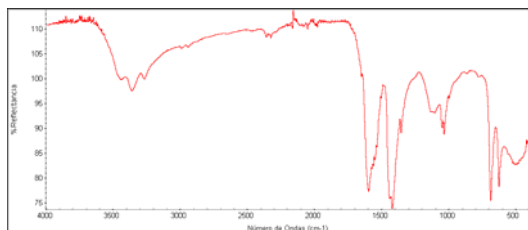
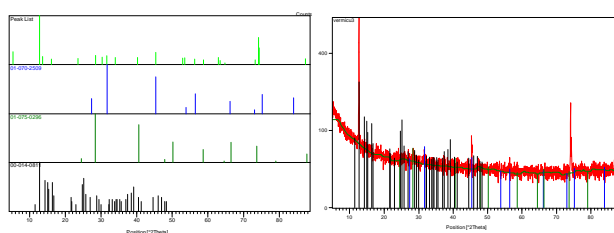


**Fig. II.90.**  
a) Muestra vermicular 3.  
Observación por MO:  
b) (100X),  
c) (200X) y  
d) (200X) polarizadores cruzados.

**Tabla II.43.** Análisis por DRX de *vermicular-3*. Compuestos identificados.

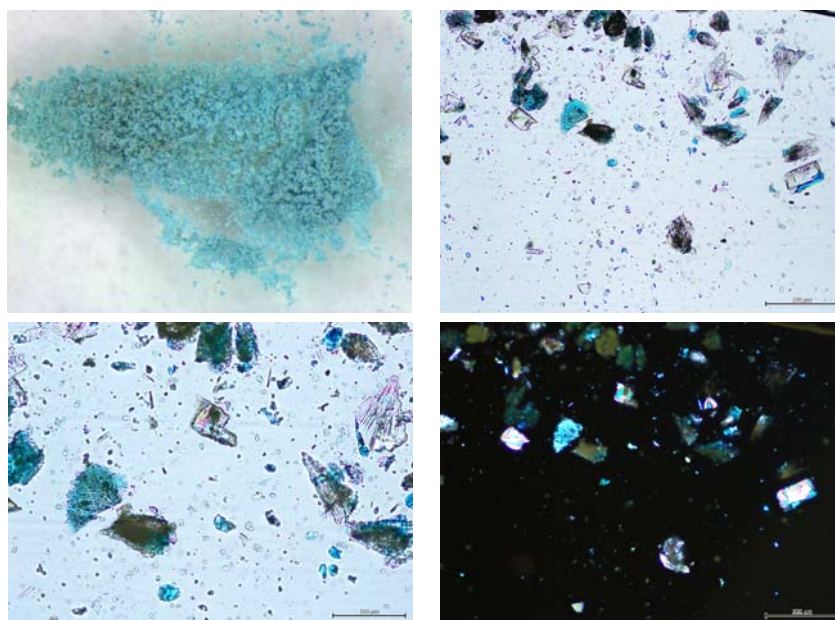
Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Especies cristalinas identificadas
01-070-2509	9	Halita	Na Cl
01-075-0296	5	Sylvina	K Cl
00-014-0811	3	Acetato de cobre hidratado (II)	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O

**Fig. II.91.** Picos obtenidos en la posición  $^{\circ}2\theta$  al analizar por DRX el pigmento *vermicular-3*.



**Fig. II.92.** Análisis IR de *vermicular-3*.

<sup>33</sup> Realizado con cobre, vinagre blanco, orina de mujer, alumbre y sal (NaCl).

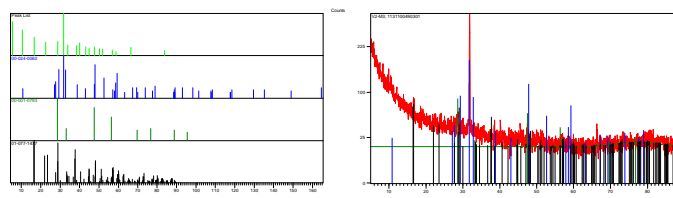


**Fig. II.93.**  
a) Muestra *Vermicular4*. Observación por MO:  
b) (100X),  
c) (200X) y  
d) (100X) polarizadores cruzados.

**Tabla II.44.** Análisis por DRX de *vermicular-3*. Compuestos identificados.

Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Especies cristalinas identificadas
00-024-0060	11	Covelita	CuS
00-001-0793	14	Nantokita	CuCl
01-077-1477	6	Sulfato de cobre y potasio (I)	KCuS

**Fig. II.94.** Picos obtenidos en la posición  $^{\circ}2\theta$  al analizar por DRX el pigmento *vermicular4*.



<sup>34</sup> Realizado con cobre, vinagre blanco, orina de mujer, alumbre y sal (NaCl).

El último de los pigmentos sintetizado a escala de laboratorio, del cual se han realizado diversas versiones, es el denominado *PL*. La producción de estas muestras se realiza siguiendo una receta que muestra el manuscrito de Bruselas realizado por el pintor Pierre Lebrun en el año 1635 [MERRIFIELD, 1999: 807]. La receta estudiada afirma lo siguiente:

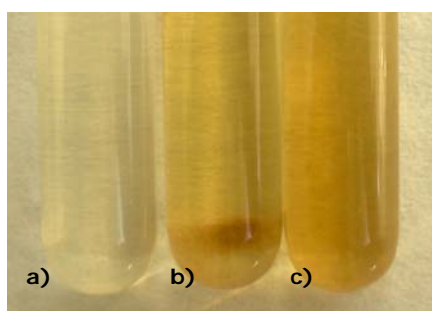
*10. Le verdet se fait avec airain et cuijvre limé, arosé d´urine vielle et sel armoniac, puis seiché au soleil sur un ais et s´arrouse jusque a ce qu´il vienne verd.*

“10. verdet se hace con virutas de cobre o de latón espolvoreadas con orina y sal amónica, secadas al sol sobre una Tabla y espolvoreadas con lo mismo hasta que llegan a ser verdes.”

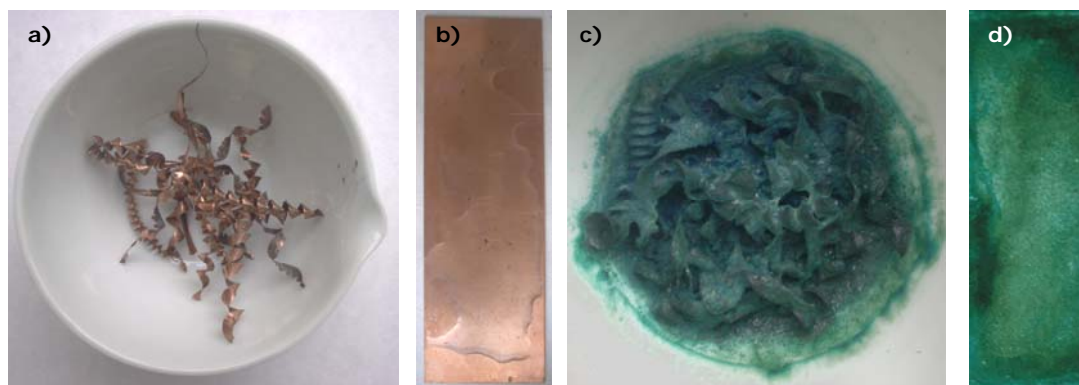
La receta que se sigue para la síntesis de estos pigmentos, menciona el empleo de virutas de cobre para llevar a cabo la reproducción, sin embargo, como la recolección del pigmento formado en las virutas se hace complicada, se decide el empleo de este último componente, pero además, de cobre en forma de plancha. Con respecto a las cantidades de orina y de sal amónica, no se comenta nada en la receta, por lo que, después de realizadas varias pruebas, se deciden unas dosificaciones, las cuales, se muestran en la Tabla II.17. Una vez se ha realizado la mezcla de la orina y la sal amónica, en el caso de los experimentos para los que se emplea el cobre en forma de plancha, se aplica sobre estas la solución con un pincel. Cuando el metal empleado esta en forma de virutas, se mojan las virutas con la solución. Las planchas de cobre se colocan sobre un soporte y se dejan a temperatura de laboratorio. Cuando la solución aplicada ha evaporado, se realiza la misma operación. Así, hasta que se termina con el volumen de orina y sal amónica preparado. Esto se realiza igualmente si el metal empleado esta en forma de virutas. Se parte de tipos de orina diferentes que se han llamado tipo 1, tipo 2, tipo 3, tipo 4 y tipo 5. Las orinas tipo 1, 2 y 5 corresponden a una mujer, y a un hombre las de tipo 3 y 4. Todas las muestras se toman del mismo hombre y de la misma mujer, pero en diferentes días. En ocasiones se emplea el mismo tipo de orina para la elaboración de más de un experimento, pero se realizan con una diferencia de varios días, por lo tanto, el pH de la orina es distinto. En la Figura II. 20, se muestran los distintos pigmentos obtenidos. Como se aprecia, todos ellos son verdes aunque con distintas tonalidades.

**Tabla II.45.** Condiciones de elaboración del pigmento referenciado como *pl1*, *pl2*, *pl5*, *pl9*, *pl20* y *pl21*.

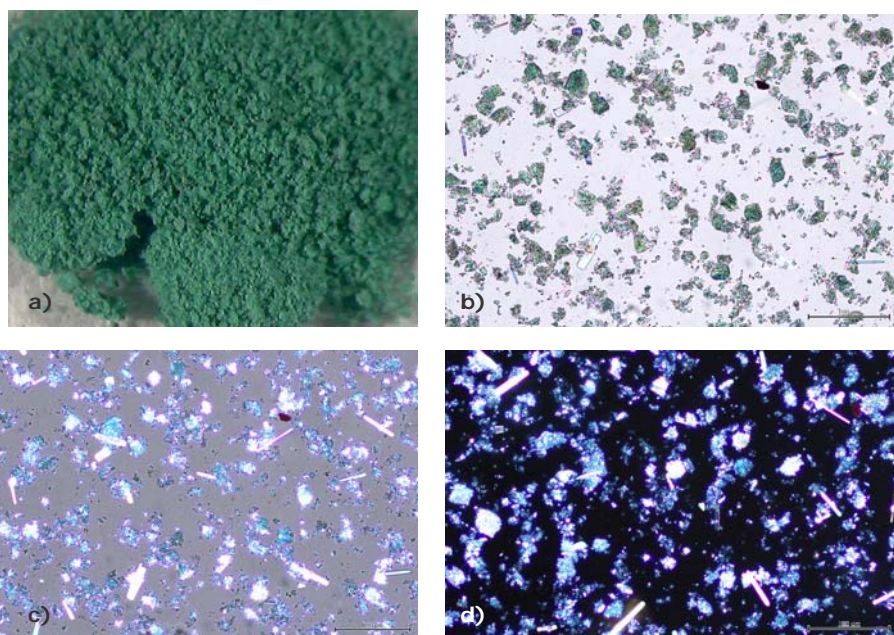
Ref.	Reactivo y pH	Componentes	Tiempo	T	Color
<i>PI 1</i>	Orina 1. 30cc. pH = 6.40	NH <sub>4</sub> Cl = 1,5g	5 días	Ambiente	Verde
<i>PI 2</i>	Orina 2. 30cc. pH = 5.01	NH <sub>4</sub> Cl = 1,5g	5 días	Ambiente	Verde oscuro
<i>PI 5</i>	Orina 3. 30cc. pH = 6.48	NH <sub>4</sub> Cl = 1,5g	5 días	Ambiente	Verde claro
<i>PI 8</i>	Orina 2. 30cc. pH = 6.11	NH <sub>4</sub> Cl = 1,5g	5 días	Ambiente	Verde oscuro
<i>PI 9</i>	Orina 2. 30cc. pH = 7.16	NH <sub>4</sub> Cl = 1,5g	5 días	Ambiente	Verde claro
<i>PI 20</i>	Orina 4. 30cc. pH = 5.40	NH <sub>4</sub> Cl = 1,5g	5 días	Ambiente	Verde-azulado
<i>PI 21</i>		NH <sub>4</sub> Cl = 1,5g	6 días	Ambiente	Azul-verdoso



**Fig. II.95.** a) orina reciente de color amarillo bastante claro, b) y c) orinas con dos semanas de antigüedad y coloración amarilla más intensa que la orina reciente.



**Fig. II.96.** a) Virutas de cobre sin pigmento; b) plancha de cobre sin pigmento; c) virutas con pigmento; d) plancha con pigmento; e) *pl1*; f) *pl2*; g) *pl5*; h) *pl8*; i) *pl9*; j) *pl20*; k) *pl21* y l) *PI22*.

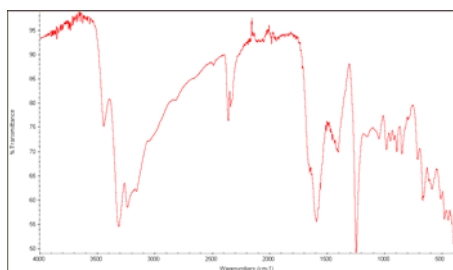
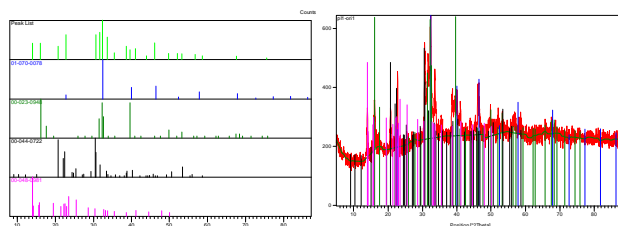


**Fig. II.97.**  
 a) Muestra *PL-1*.  
 Observación por MO:  
 b) (200X),  
 c) (200X) polarizadores parcialmente cruzados y  
 d) (200X) polarizadores cruzados.

**Tabla II.46.** Análisis por DRX de *PL-1*. Compuestos identificados.

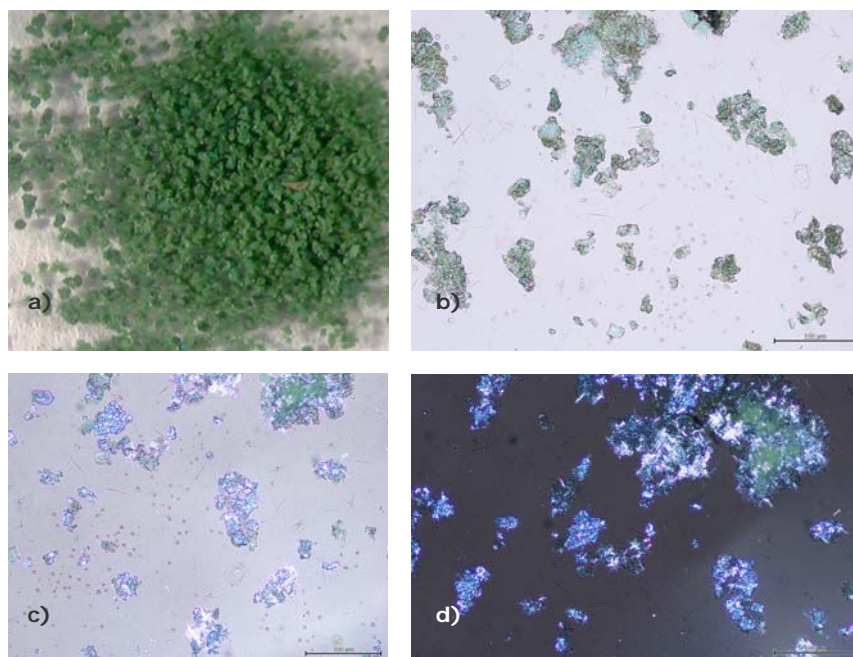
Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Especies cristalinas identificadas
01-070-0078	32	Ammonium Ammine Copper Chloride	( N H4 Cu ( N H3 )2 Cl3 )0.3333
00-023-0948	44	Atacamite, syn	Cu7 +2 Cl4 ( O H )10 ! H2 O
00-044-0722	31	Ammonium Chloride Urea	C H4 N2 O ! N H4 Cl
00-048-0981	25	Phosphorus Oxide Sulfide	P4 O6 S3

**Fig. II.98.** Picos obtenidos en la posición  $^{\circ}2\theta$  al analizar por DRX el pigmento *PL-1*.



**Fig. II.99.** Análisis IR de *PL-1*.

<sup>35</sup> Realizado con cobre, orina de mujer y sal amónica.

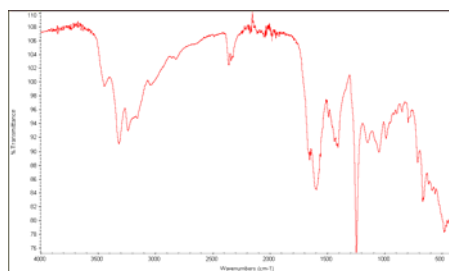
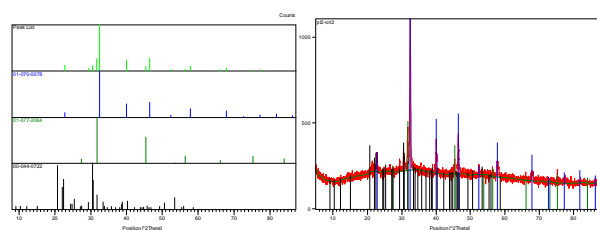


**Fig. II.99.**  
 a) Muestra PL-2.  
 Observación por MO:  
 b) (200X),  
 c) (200X) polarizadores parcialmente cruzados y  
 d) (200X) polarizadores parcialmente cruzados.

**Tabla II.47.** Análisis por DRX de PL-2. Compuestos identificados.

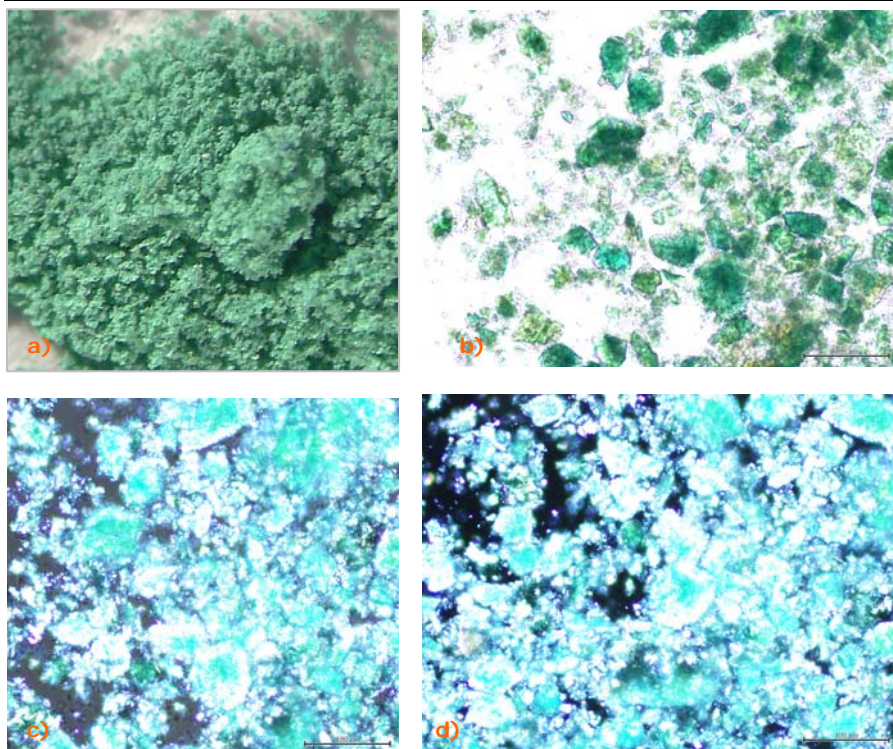
Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Especies cristalinas identificadas
01-070-0078	68	Ammonium Ammine Copper Chloride	( N H4 Cu ( N H3 )2 Cl3 )0.3333
01-077-2064	60	Sodium Chloride	Na Cl
00-044-0722	16	Ammonium Chloride Urea	C H4 N2 O ! N H4 Cl

**Fig. II.100.** Picos obtenidos en la posición  $^{\circ}2\theta$  al analizar por DRX el pigmento PL-2.



**Fig. II.101.** Análisis IR de PL-2.

<sup>36</sup> Realizado con cobre, orina de mujer y sal amónica.

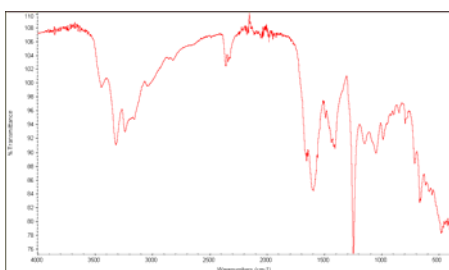
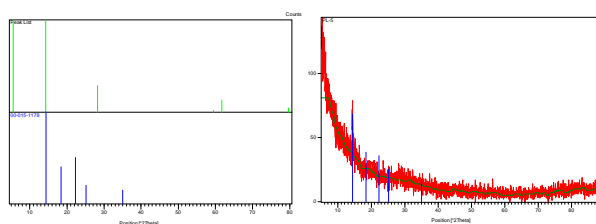


**Fig. II.102.**  
a) Muestra *PL-5*.  
Observación por MO: b) (200X),  
c) (200X) polarizadores  
parcialmente  
cruzados y  
d) (200X)  
polarizadores  
cruzados.

**Tabla II.48.** Análisis por DRX de *PL-5*. Compuestos identificados.

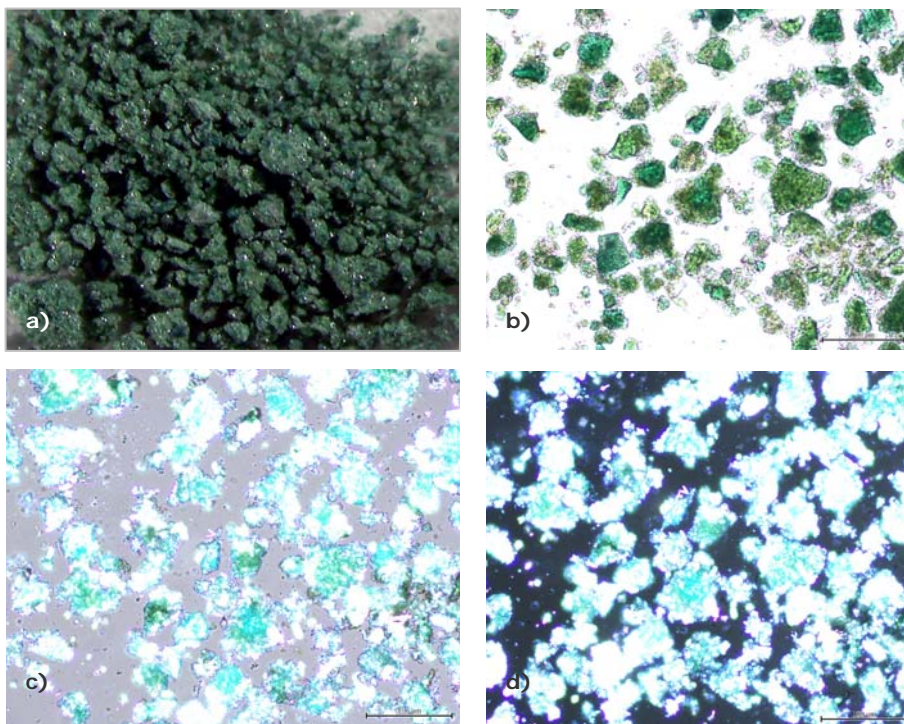
Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Especies cristalinas identificadas
00-015-1178	10	Poly(2-chloromethylpropylene oxide)	(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ClO) <sub>n</sub>

**Fig. II.103.** Picos obtenidos en la posición  $^{\circ}2\theta$  al analizar por DRX el pigmento *PL-5*.

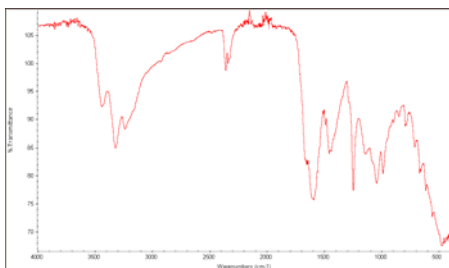


**Fig. II.104.** Análisis IR de *PL-5*.

<sup>37</sup> Realizado con cobre, orina de hombre y sal amónica.

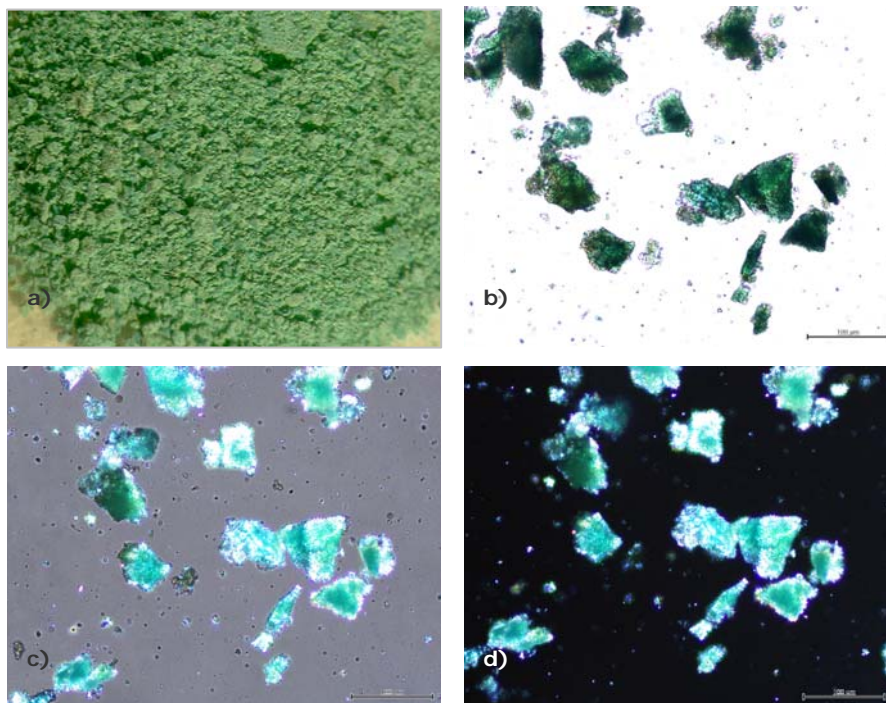


**Fig. II.105.**  
a) Muestra PL-8.  
Observación por MO:  
b) (200X),  
c) (200X) polarizadores parcialmente cruzados y  
d) (200X) polarizadores cruzados.



**Fig. II.106.** Análisis IR de PL-8.

<sup>38</sup> Realizado con cobre, orina de mujer y sal amónica.

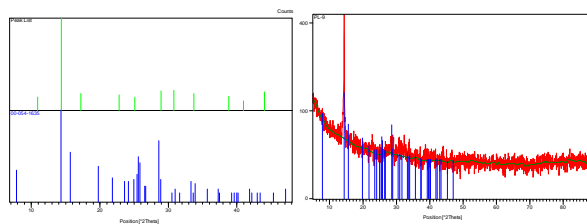
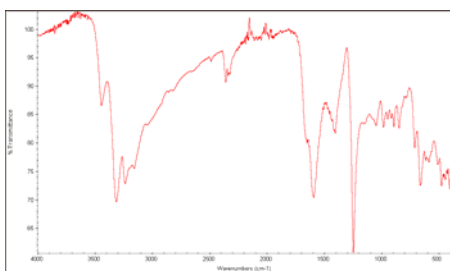


**Fig. II.107.**  
 a) Muestra *PL-9*.  
 Observación por MO:  
 b) (200X),  
 c) (200X) polarizadores parcialmente cruzados y  
 d) (200X) polarizadores cruzados.

**Tabla II.49.** Análisis por DRX de *PL-9*. Compuestos identificados

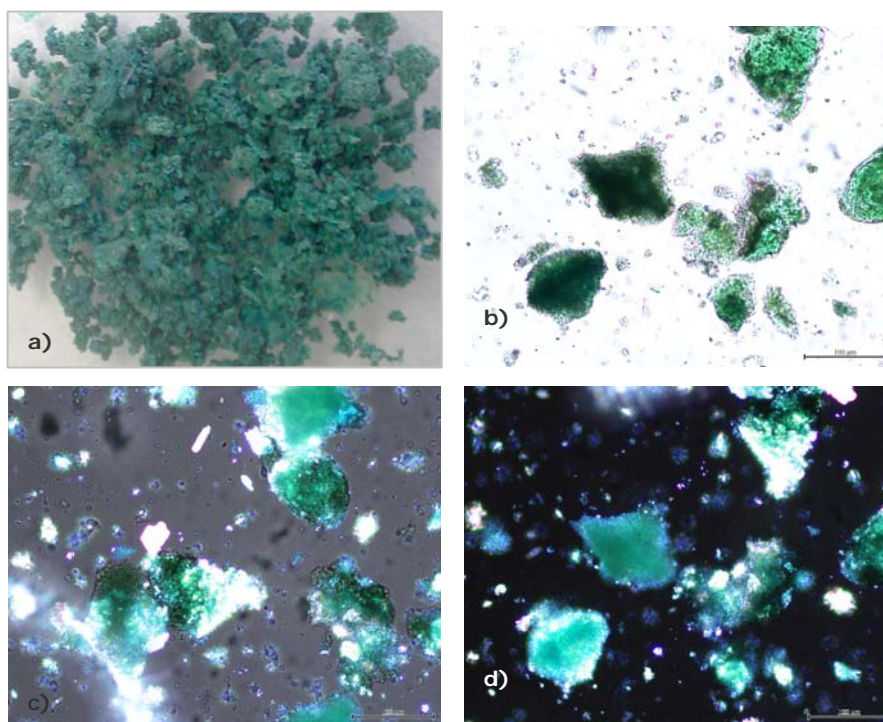
Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Especies cristalinas identificadas
00-054-1635	14	quindoxin	C8 H6 N2 O2

**Fig. II.108.** Picos obtenidos en la posición  $2\theta$  al analizar por DRX el pigmento *PL-9*.



**Fig. II.109.** Análisis IR de *PL-9*.

<sup>39</sup> Realizado con cobre, orina de mujer y sal amónica.

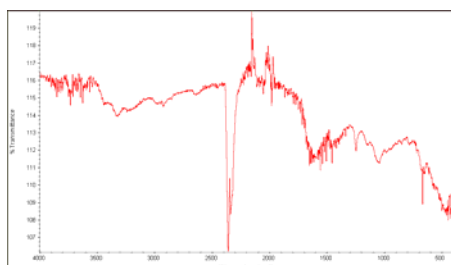
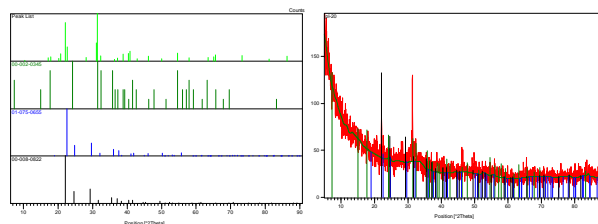


**Fig. II.110.**  
 a) Muestra PL-20.  
 Observación por MO:  
 b) (200X),  
 c) (200X) polarizadores parcialmente cruzados y  
 d) (200X) polarizadores cruzados.

**Tabla II.50.** Análisis por DRX de PL-20. Compuestos identificados.

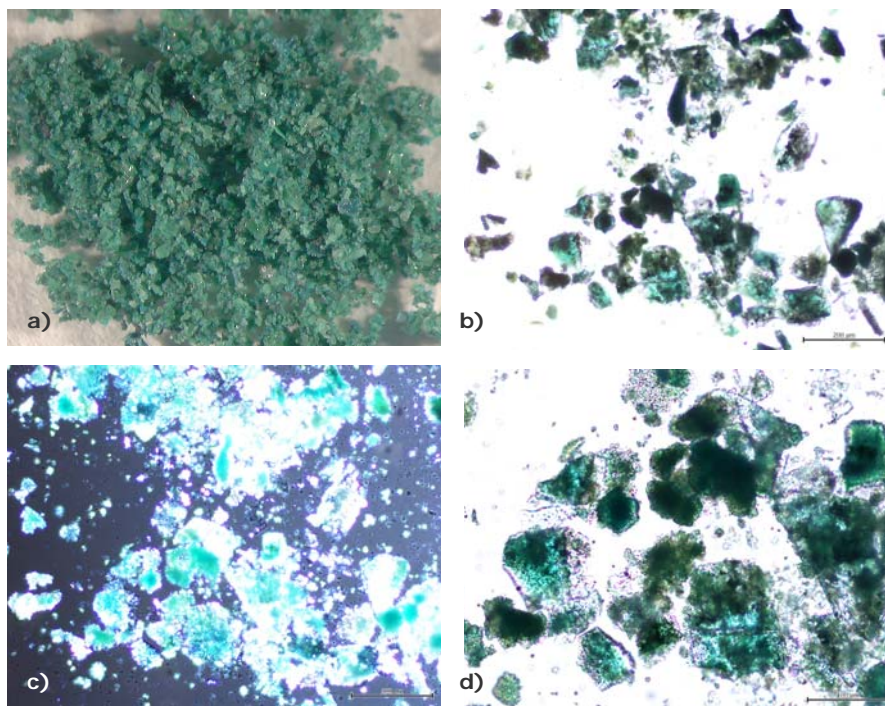
Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Especies cristalinas identificadas
00-002-0345	5	Malaquita	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$
01-075-0655	4	Urea	$\text{H}_2\text{NCONH}_2$
00-008-0822	11	Urea	$\text{H}_2\text{NCONH}_2$

**Fig. II.111.** Picos obtenidos en la posición  $^{\circ}2\theta$  al analizar por DRX el pigmento PL-20.



**Fig. II.112.** Análisis IR de PL-20.

<sup>40</sup> Realizado con cobre, orina de mujer y sal amónica.

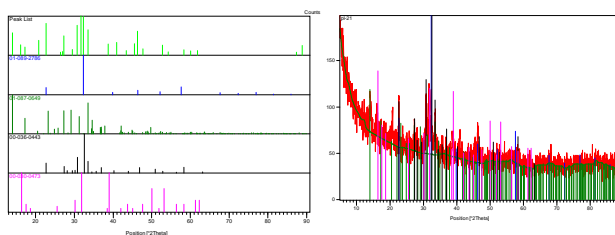


**Fig. II.113.**  
a) Muestra PL-21.  
Observación por MO:  
b) (100X),  
c) (100X)  
polarizadores  
cruzados y  
d) (200X).

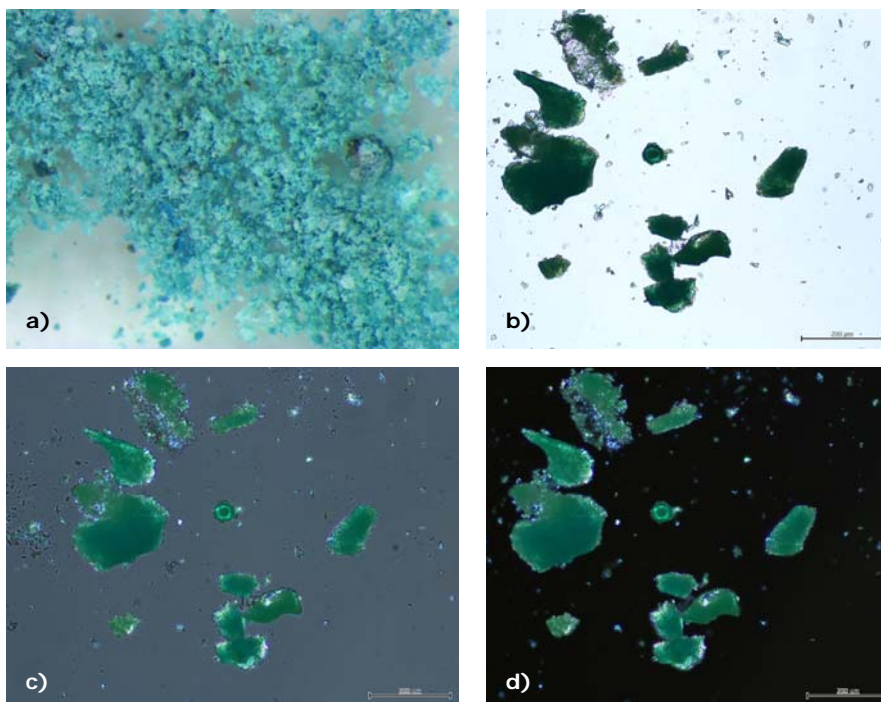
**Tabla II.51.** Análisis por DRX de PL-21. Compuestos identificados.

Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Especies cristalinas identificadas
01-089-2786	20	Cloruro de amonio (syn)	(NH <sub>4</sub> ) Cl
01-087-0649	7	Oxalato de amonio monohidratado	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)
00-036-0443	14	Cloruro de amonio, Hidroxilamina	NH <sub>4</sub> Cl, NH <sub>2</sub> OH
00-030-0473	2	Hidroxicloruro de cobre	Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub>

**Fig. II.114.** Picos obtenidos en la posición °2Theta al analizar por DRX el pigmento PL-21.



<sup>41</sup> Realizado con cobre, orina de mujer y sal amónica.

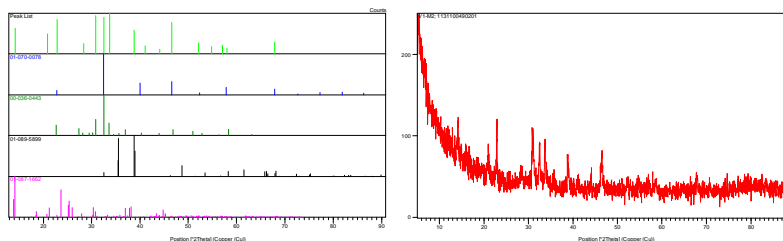


**Fig. II.115.** a) Muestra *PL-22*. Observación por MO: b) (100X), c) (100X) polarizadores parcialmente cruzados y d) (100X) polarizadores cruzados.

**Tabla II.52.** Análisis por DRX de *PL-22*. Compuestos identificados.

Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Especies cristalinas identificadas
01-070-0078	25	Ammonium Ammine Copper Chloride	(NH <sub>4</sub> Cu (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ) <sub>0.3333</sub>
00-036-0443	22	Ammonium Chloride Hydroxylamine	N H <sub>4</sub> Cl ! N H <sub>2</sub> O H
01-089-5899	7	Oxido de cobre	CuO
01-087-1662	3	Nitrato de cobre hidratado	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)

**Fig. II.116.** Picos obtenidos en la posición  $^{\circ}2\theta$  al analizar por DRX el pigmento *PL-22*.



<sup>42</sup> Realizado con cobre, orina de mujer y sal amónica.