

Verdigrís artesanal vs comercial. Evolución cromática con el envejecimiento ultravioleta

Handmade vs commercial verdigris. Chromatic progress with the UV ageing

N. Sancho, J. M. de la Roja, M. San Andrés^(*)

Dpto. Pintura-Restauración, Fac. Bellas Artes, Universidad Complutense, C/ Greco,2, 28040 Madrid.

* Email: msam@art.ucm.es

Recibido / Received: 20 – Nov – 2007. Versión revisada / Revised version: 25 – Apr – 2008. Aceptado / Accepted: 26 – Apr – 2008

RESUMEN:

La literatura histórica, desde a.C hasta comienzos del siglo XIX, describe la elaboración del pigmento conocido actualmente como verdigrís. La receta de síntesis más común prescribe el empleo de cobre y vinagre. Este proceso artesanal no es laborioso, sin embargo, el tiempo necesario para la formación del pigmento es largo (15 días). A partir del siglo XIX comienza su manufactura industrial, en la que se varían los componentes de síntesis (vinagre neutralizado y sulfato de cobre) y se reduce el tiempo de elaboración. Estas diferencias pueden ser responsables de que el pigmento resultante no tenga exactamente la misma composición que el verdigrís artesanal. Por otra parte, también es posible la presencia de aditivos que abaraten la comercialización del pigmento. Las diferencias existentes entre la composición del verdigrís artesanal y el verdigrís comercializado en la actualidad, son responsables de su diferente comportamiento frente al envejecimiento ultravioleta.

Palabras Clave: Pigmentos, Verdigrís, Colorimetría, Envejecimiento UV.

ABSTRACT:

The historical literature, from B.C to the beginning of the XIX century, describes the handmade production of the pigment known as verdigris. The most usual recipe for making it uses copper and vinegar. This handmade process is not laborious, even though, the necessary time for making it is very long (15 days). In the XIX century started its industrial production, changing the components for its synthesis (neutralized vinegar and copper sulphate) and reducing the time for its production. These differences may cause a different composition in the resulting verdigris with respect to the handmade verdigris. On the other hand, it is also possible the presence of additives used to reduce the cost. These differences produce importance changes in its chromatic progress with the UV ageing.

Key words: Pigments, Verdigris, Colorimetry, UV Ageing.

REFERENCIAS Y ENLACES

- [1] N. Sancho, S. Santos, J. M. De la Roja, M. San Andrés, “Variación cromática del verdigrís en función de su método de obtención”, *Opt. Pura Apl.* **37**, 119-123 (2004).
- [2] J. M. De la Roja, M. San Andrés, N. Sancho, S. Santos, “Variations in the colorimetric characteristics of verdigris films depending on the process used to produce the pigment and the type of binding agent used in applying it”, *Color Res. Appl.* **32**, 414-423 (2007).
- [3] N. Sancho, S. Santos, J. De la Roja, M. San Andrés, “Colorimetric study of verdigris’ inks. First results”, *Proceedings AIC Colour 05*, 10th Congress of the International Colour Association (Granada, 8-13 mayo 2005), Book 2, 1433-1436 (2005).
- [4] S. Santos, M. San Andrés, J. L. Baldonado, A. Rodriguez, J. M. De la Roja, V. G. Baonza, “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 de noviembre) 383-388 (2002).
- [5] H. Kühn, "Verdigris and copper resinate", in Roy, A (Ed): *Artists' Pigments: A handbook of their History and Characteristics*, Vol. II, National Gallery of Art (Washington), Oxford University Press, Oxford, 131-158 (1993).
- [6] M. San Andrés, J. M. De la Roja, S. Santos, N. Sancho, "Characterization of purified verdigris obtained according to recipe 101 of Ms Bolognese", en *Art Technology: Sources and Methods*, S. Kroustallis, J. Townsend, E. Cenalmor, A. Stijman, M. San Andrés (Edts), Archetype Publications, London, pp. 174-177 (2008).
- [7] S. Santos, M. San Andrés, J.L. Baldonado, A. Rodríguez, "Recetas de preparación del verdigris. Resultados preliminares de la obtención de la variedad conocida como *viride salsum*", *Pátina* **12**, 41-52 (2003).
- [8] L. Brumlen, *Improvement in processes for manufacturing verdigris*, Patente USPO N° 18.133, New Jersey (1867).
- [9] J. G. Bearn, *The Chemistry of Paints, Pigments & Varnishes*, Ernest Benn Limited, London, 106 (1923).
- [10] A. H. Church, *The Chemistry of Paint and Painting*, Seel and Co. Limited, London, 202 (1901).
- [11] H. C. Standage, *The Artist Manual of Pigments*, Crosby Lockwood and Son, London, 21 (1896).
- [12] T. T. Schaeffer, *Effects of Light on Materials in Collections*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, (2002).
- [13] Dioscorides, P. s. I d.C.: *De materia médica*. Trad. y notas de A. de Laguna 1566, *Acerca de la materia medicinal y de los venenos mortíferos*, edición facsimil, ediciones de Arte y Bibliofilia, Madrid Cap. L, 530 (1983).
- [14] K. C. Bailey, The Elder Pliny's Chapters on Chemical Subjects (Part II), Ed. Edgard Arnold, London, 40 y 41 (1932).
- [15] C. S. Smith, J. G. Hawthorne, *Mappae Clavicula a little key to the world of medieval techniques* (s. XII). The American Philosophical Society, independence square, Philadelphia, **64** (4), 3-127 (1974).

1. Introducción

El verdigris es un pigmento de origen sintético. Ha sido muy empleado a lo largo de la historia tanto en pintura de caballete como en escultura; también se tiene constancia de su uso en la elaboración de tintas utilizadas en la iluminación de manuscritos. Su color se encuentra dentro de la gama de los verdes y azules; sus valores cromáticos varían en función del método de síntesis, la naturaleza de los ingredientes utilizados en su preparación y el aglutinante empleado para su aplicación. En trabajos anteriores se ha demostrado el interés de la tecnología óptica en la caracterización cromática de este pigmento [1-3].

Son muy numerosos los textos antiguos en los que se recogen recetas de preparación de este pigmento. A partir de su lectura se constata que son bastante variadas y, además, su proceso de elaboración ya era conocido antes de Cristo. Una de las recetas más mencionada en los textos, y por lo tanto, la más utilizada a lo largo de la historia, se basa en el empleo de planchas de cobre y vinagre. Sin embargo, en la literatura también se recogen otras en las que se prescribe el uso de aleaciones de cobre, cobre en forma de virutas o incluso recipientes fabricados con este metal. Asimismo, en lugar de vinagre se mencionan otros componentes tales

como: cerveza, heces de vino y orina; estas sustancias podían ser utilizadas en lugar del vinagre o bien ser añadidas a éste. También resultaba frecuente el empleo de sales como la sal común (NaCl) y la sal amónica (NH₄Cl) [4].

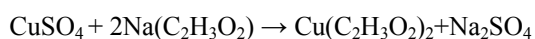
Los diferentes ingredientes empleados en su síntesis modifican la composición química del pigmento que puede estar formado por uno o más compuestos. Así cuando se parte de cobre o una de sus aleaciones y el agente corrosivo es el ácido acético contenido en el vinagre, sus componentes pueden ser: acetato de cobre (II) hidratado, Cu (CH₃COO)₂·H₂O; acetato de cobre (II), Cu (CH₃COO)₂ e hidroxiacetato de cobre (II) hidratado, Cu(CH₃COO)₂(OH)₂·H₂O [5,6]. Cuando entre los ingredientes utilizados se encuentra, además, algún tipo de sal como la sal común (NaCl) o la sal amónica (NH₄Cl), los compuestos que se obtienen son, entre otros, atacamita Cu₂Cl (OH)₃ y tolbachita (CuCl₂) [7].

Las diferentes formas de preparación, tradicionales o artesanales, de este pigmento se recogen en la literatura hasta finales del siglo XVIII, principios del XIX. Sin embargo, a partir de este último siglo se empiezan a desarrollar otros procedimientos que permiten agilizar su producción y, por tanto, obtenerlo de una forma más

industrializada. La literatura en la que se describen estos procesos se refiere a patentes y, otros, son textos científicos relacionados con la manufactura de pigmentos, pinturas y barnices.

Así, en el año 1857 la oficina de patentes americana (USPO) concede la patente a un proceso que permite mejorar la producción del verdigrís [8]. 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 [NaHCO₃], 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 [CuSO₄·5(H₂O)] 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 [9]. Concretamente se explica 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 misma época, se menciona el empleo del sulfato de cobre como adulterante del pigmento [10,11].

Las variantes introducidas en los procesos de fabricación industrial del verdigrís, podrían afectar a su composición y propiedades. A partir de esta hipótesis, el trabajo recogido en este artículo tiene como objetivo principal 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. Para ello, ambos pigmentos han sido sometidos a los efectos de la radiación ultravioleta.

Es sabido que la luz es una de las causas más importantes de alteración cromática de los pigmentos y colorantes; el deterioro fotoquímico está relacionado con el contenido energético de la radiación, es decir, con su longitud de onda [12]. Por esta razón la radiación ultravioleta permite realizar

ensayos de envejecimiento artificial acelerado en un corto periodo de tiempo; los resultados obtenidos permiten hacer una estimación aproximada de las variaciones cromáticas que de forma natural (con luz visible) tendrían lugar a largo plazo. Esta es la razón por la que se ha aplicado este tipo de envejecimiento en la realización de este trabajo.

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. Respecto al verdigrís de origen comercial, concretamente se trata del pigmento de la casa *Caremi* especializada en la comercialización de materiales pictóricos tradicionales.

Antes de proceder a su estudio colorimétrico, ambos tipos de verdigrís han sido caracterizados analíticamente mediante difracción de rayos X (DRX).

2. Metodología

2.a. Síntesis del verdigrís artesanal

Para la obtención de este pigmento se han seguido las instrucciones recogidas en una receta que aparece en numerosos textos, como por ejemplo el libro de Pedacio Dioscórides (s. I d.C) *De materia médica* [13], el de Plinio, de la misma época *Naturalis historia, libri triginta septem* [14], o el recetario medieval *Mappae Clavicula a little key to the world of medieval techniques* (s. XII). La receta contenida en este último texto describe la preparación del verde Bizantino, denominación bajo la que también era conocido este pigmento, y en concreto dice lo siguiente [15]: [*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.*]

En nuestro caso, la aplicación de esta receta ha dado lugar a la obtención del verdigrís artesanal que, a su vez, ha sido referenciado como verdigrís *vapores 1*. El proceso seguido en su elaboración se describe en el siguiente párrafo y de manera esquemática se muestra en la Fig. 1.

En un recipiente de vidrio que contiene un vaso de precipitado con 25cc de vinagre de vino tinto sin aditivos (pH= 3,02), se introduce una plancha de cobre. Este recipiente se cierra herméticamente y se mantiene en estufa a una temperatura de 40-45°C durante 15 días. En estas condiciones se favorece la

evaporación del ácido acético y del agua que forman parte de la composición del vinagre. Estos vapores actúan sobre el cobre provocando su corrosión. Transcurridos quince días se extrae la plancha de cobre sobre cuya superficie se ha formado una capa de corrosión de color verde. Esta capa se extrae mecánicamente y se mantiene en las condiciones ambientales del laboratorio durante 24 horas y después en desecador. El producto así obtenido es el verdigris artesanal (verdigris *Vapores 1*).

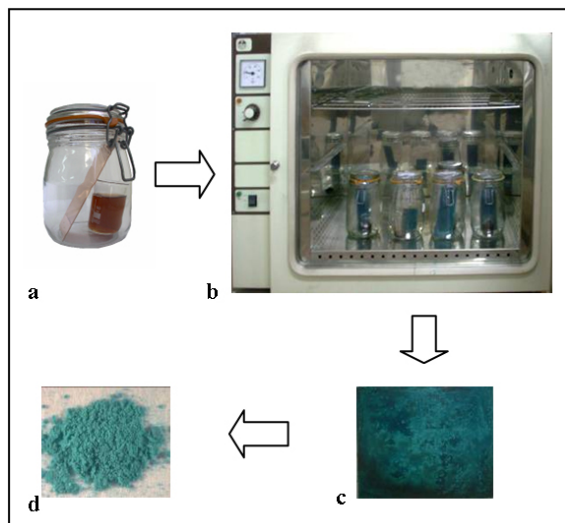


Fig. 1. Proceso de síntesis del verdigris artesanal: a) recipiente de vidrio con cobre y vinagre; b) estufa con varios recipientes; c) plancha de cobre con el pigmento formado en su superficie y d) pigmento obtenido.

2.b. Caracterización por DRX

Tanto el pigmento artesanal (verdigris *Vapores 1*) como el comercializado por la casa *Caremi*, referenciado como *V. Caremi*, han sido caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX). Los análisis se han realizado con un difractómetro marca *Philips* modelo X'PERT que trabaja con una tensión de aceleración de 45kV y una intensidad de 40mA. Utiliza dos rendijas: una de ellas presenta divergencia de 1° para la óptica primaria, y la otra es una rendija anti-scatter 1° (rendija recepción 0,05mm) para la óptica secundaria. Para eliminar la contribución de la línea K_{β} utiliza un monocromador curvado de Cu.

Como se puede comprobar en la Tabla I, ambos pigmentos están compuestos por acetato de cobre (II) hidratado $[Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O]$, pero, el comercializado por la casa *Caremi*, además, contiene sulfato de cobre (II) pentahidratado $[CuSO_4 \cdot 5H_2O]$.

TABLA I
Análisis por DRX. Compuestos identificados.

Pigmento	Patrones de identificación	Grado de coincidencia	Fases cristalinas identificadas
<i>Vapores 1</i>	JCPDS 00-027-0145	57	$Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$
<i>V. Caremi</i>	JCPDS 00-027-0145	72	$Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$
	JCPDS 00-011-0646	53	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$

2.c. Aglutinado de los pigmentos

Una vez caracterizados analíticamente, ambos pigmentos han sido aglutinados con goma arábiga (*Talens*). Asimismo, puesto que el verdigris comercial contiene sulfato de cobre (II) pentahidratado $[CuSO_4 \cdot 5H_2O]$, se ha considerado oportuno aglutinar también este compuesto, partiendo para ello del compuesto químico puro (*Panreac*). Esta misma operación ha sido efectuada con el verdigris 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 verdigris y su evolución con el envejecimiento.

Estas cuatro sustancias aglutinadas han sido aplicadas sobre un soporte de aglomerado, previamente preparado con yeso mate y cola animal. En todos los casos, la concentración del pigmento con respecto al aglutinante (goma arábiga) ha sido del 30%. La mezcla obtenida se aplica sobre la preparación de yeso con la ayuda de un aplicador cilíndrico, que permite obtener un espesor de película de 30µm.

2.d. Envejecimiento UV

Las cuatro películas pictóricas preparadas según se ha descrito en el apartado anterior, 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. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla II y en las Figs. 2-5.

La cámara de envejecimiento utilizada está diseñada según la norma UNE 53-104-86; consta de cuatro tubos fluorescentes Ultraviolet-B T1 40W/12RS marca *Philips*, que 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.

2.e. Caracterización cromática

La caracterización cromática de las cuatro muestras aglutinadas y envejecidas a diferentes intervalos de tiempo, se ha llevado a cabo mediante la medición de sus valores colorimétricos. Para ello ha sido utilizado un espectrocolorímetro *Dr. Lange* spectro-color, con el iluminante D65 y el observador estándar de 10°. La muestra es iluminada de manera difusa 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 (Tabla II).

Como etapa previa la capa de yeso sobre la que han sido aplicadas las películas pictóricas ha sido caracterizada coloriméricamente. Las medidas correspondientes a esta preparación, antes de introducir las muestras en la cámara de envejecimiento, han dado los siguientes resultados: $L^*=92,53\pm 0,17$ $a^*=-0,21\pm 0,04$ $b^*=9,96\pm 0,20$.

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.

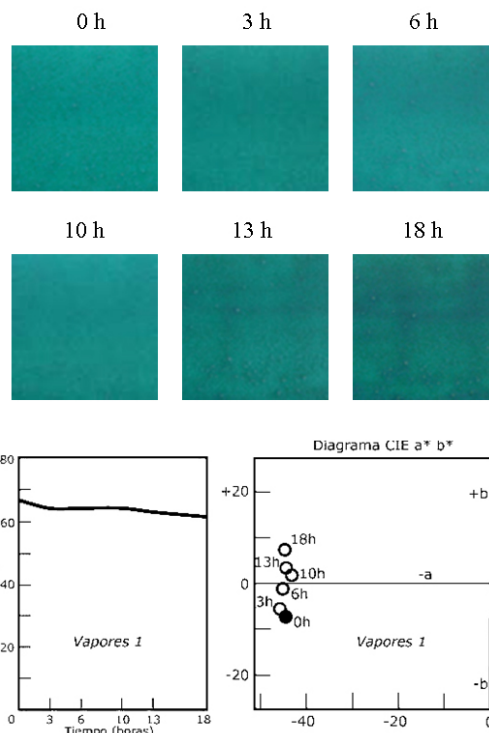


Fig. 2. Evolución cromática del *verdigris vapores 1*, producida durante los distintos intervalos de envejecimiento, en las gráficas inferiores se muestran las variaciones de las coordenadas $L^*a^*b^*$.

3. Resultados y discusión

El pigmento sintetizado en el laboratorio, es decir, el verdigris artesanal o verdigris *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 no ha experimentado variación, ya que la diferencia observada ($\Delta C^* = +0,15$) está dentro del rango de la desviación. Sin embargo, las medidas correspondientes al ángulo de tono permiten constatar una disminución ligeramente 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. 2 y Tabla II).

Teniendo en cuenta el conjunto de los resultados obtenidos se concluye que la variación de color experimentada por el verdigris 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

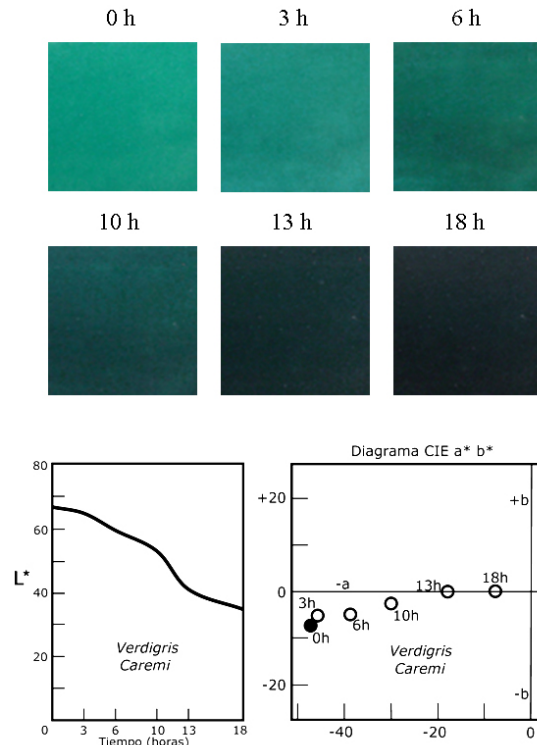


Fig. 3. Evolución cromática del *verdigris Caremi*, producida durante los distintos intervalos de envejecimiento, en las gráficas inferiores se muestran las variaciones de las coordenadas $L^*a^*b^*$.

TABLA II
Muestras envejecidas con luz UV (Valores Cromáticos)

UV	Muestra	L*	a*	b*	C*	h _{ab}
Ref.	Vapores I	67,09 ± 0,46	-44,53 ± 0,55	-7,18 ± 0,09	45,11 ± 0,55	189,16 ± 0,08
	V. Caremi	66,09 ± 0,25	-47,95 ± 0,26	-7,12 ± 0,08	48,48 ± 0,27	188,45 ± 0,06
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	85,80 ± 0,38	-12,75 ± 0,52	6,39 ± 0,07	14,27 ± 0,44	153,34 ± 1,09
	CuSO ₄ ·5H ₂ O + vapores I	51,81 ± 1,53	-34,36 ± 0,83	6,00 ± 0,23	34,88 ± 0,78	170,08 ± 0,60
3h.	Vapores I	64,30 ± 0,56	-45,20 ± 0,62	-5,32 ± 0,14	45,51 ± 0,64	186,71 ± 0,08
	V. Caremi	64,84 ± 0,36	-45,93 ± 0,44	-5,23 ± 0,23	46,23 ± 0,46	186,50 ± 0,25
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	63,06 ± 2,58	-9,34 ± 0,17	3,93 ± 0,77	10,16 ± 0,36	157,11 ± 3,99
	CuSO ₄ ·5H ₂ O + vapores I	46,63 ± 0,55	-28,21 ± 0,27	4,42 ± 0,04	28,55 ± 0,27	171,08 ± 0,04
6h.	Vapores I	64,36 ± 0,87	-45,01 ± 0,61	-1,23 ± 0,32	45,03 ± 0,64	181,57 ± 0,38
	V. Caremi	59,81 ± 0,44	-38,85 ± 0,45	-4,83 ± 0,12	39,15 ± 0,45	187,09 ± 0,29
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	50,30 ± 1,18	-5,61 ± 0,51	3,20 ± 0,11	6,46 ± 0,41	150,18 ± 2,90
	CuSO ₄ ·5H ₂ O + vapores I	41,33 ± 0,67	-20,77 ± 0,29	3,42 ± 0,12	21,05 ± 0,29	170,64 ± 0,36
10h.	Vapores I	64,31 ± 0,17	-43,00 ± 0,17	1,48 ± 0,10	43,03 ± 0,17	178,03 ± 0,14
	V. Caremi	53,33 ± 0,28	-30,86 ± 0,40	-2,67 ± 0,24	30,98 ± 0,39	184,95 ± 0,89
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	41,99 ± 0,52	-3,32 ± 0,27	2,56 ± 0,25	4,21 ± 0,19	142,34 ± 4,30
	CuSO ₄ ·5H ₂ O + vapores I	39,65 ± 0,39	-18,55 ± 0,27	3,20 ± 0,11	18,82 ± 0,26	170,18 ± 0,40
13h.	Vapores I	63,10 ± 0,86	-44,20 ± 0,53	3,90 ± 0,33	44,37 ± 0,53	174,96 ± 0,52
	V. Caremi	41,28 ± 0,66	-17,84 ± 0,48	-0,06 ± 0,44	17,84 ± 0,35	180,19 ± 3,20
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	37,85 ± 1,48	-1,25 ± 0,19	2,61 ± 0,38	2,89 ± 0,40	115,78 ± 2,80
	CuSO ₄ ·5H ₂ O + vapores I	36,07 ± 0,58	-12,13 ± 1,21	2,66 ± 0,09	12,42 ± 1,18	167,54 ± 1,24
18h.	Vapores I	61,69 ± 0,31	-44,69 ± 0,18	7,18 ± 0,11	45,26 ± 0,17	170,87 ± 0,19
	V. Caremi	34,72 ± 0,11	-7,63 ± 0,11	0,01 ± 0,16	7,63 ± 0,18	179,93 ± 0,71
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	34,79 ± 0,58	-0,24 ± 0,12	2,25 ± 0,13	2,26 ± 0,13	96,22 ± 3,00
	CuSO ₄ ·5H ₂ O + vapores I	34,12 ± 0,25	-7,91 ± 0,66	2,18 ± 0,04	8,21 ± 0,63	164,51 ± 1,46

Comparativamente, el verdigrís comercial de la casa *Caremi* 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 ($\Delta L^* = -31,37$). Otro tanto ocurre con el croma; finalizado el proceso de envejecimiento la pérdida del croma es muy elevada ($\Delta C^* = -40,85$) (Fig. 3 y Tabla II). El ángulo de tono también desciende, aunque su variación no es muy 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.

La película pictórica preparada a partir de CuSO₄·5H₂O, 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. 4 y Tabla II).

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 I*) y mezclado con CuSO₄·5H₂O también ha experimentado una importante variación de los parámetros L*a*b* ($\Delta L^* = -17,69$; $\Delta C^* = -26,67$; $\Delta h_{ab} = 5,57$) (Fig. 5 y Tabla II). En este caso, la variación de color ($\Delta E^* = 32,05$) es debida, principalmente, a una disminución de la claridad y el croma.

4. Conclusión

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.

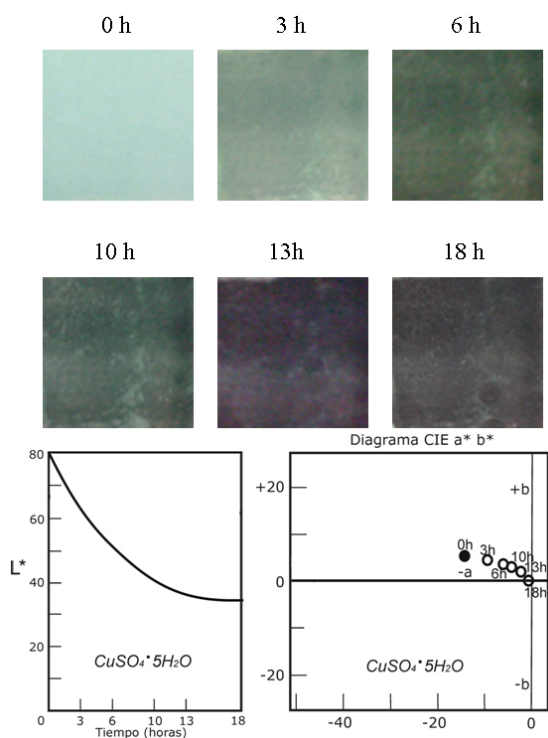


Fig. 4. Evolución cromática del CuSO₄.5H₂O, producida durante los distintos intervalos de envejecimiento, en las gráficas inferiores se muestran las variaciones de las coordenadas L*a*b*.

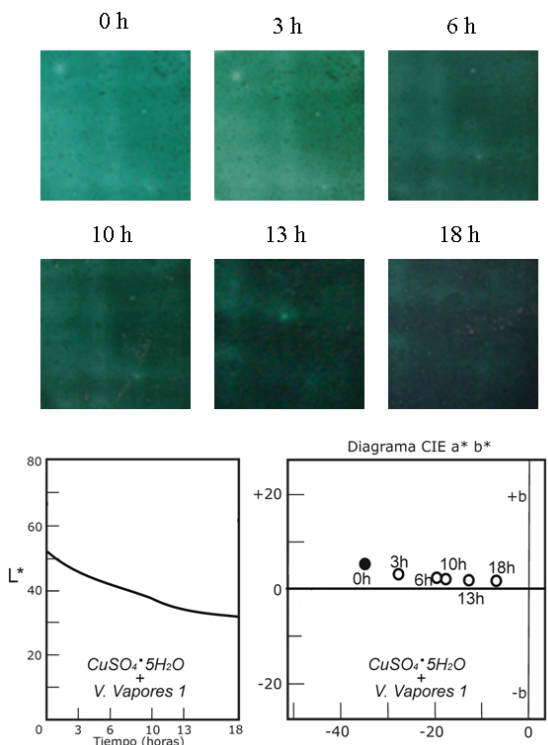


Fig. 5. Evolución cromática del CuSO₄.5H₂O más verdigris vapores 1, producida durante los distintos intervalos de envejecimiento, en las gráficas inferiores se muestran las variaciones de las coordenadas L*a*b*.

Inicialmente, ambos pigmentos (*verdigris vapores 1* y *verdigris de Caremi*) 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 verdigris 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 verdigris de *Caremi* 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 CuSO₄.5H₂O en el *verdigris de Caremi*. 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 verdigris artesanal, la mezcla de verdigris artesanal y CuSO₄.5H₂O, y los obtenidos con el *verdigris de Caremi*. 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.

Agradecimientos

Proyecto de investigación HUM2005-04618 financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia (MEC). Nuestro agradecimiento al Dr. Julián Velázquez, del CAI de DRX de la UCM y al Profesor Dr. José María González Cuasante por su apoyo instrumental.