

Variación cromática del verdigrís en función de su método de obtención

Chromatic variation of verdigris according its elaboration method

Sancho, N.; Santos, S.; De La Roja, J. M.; San Andrés, M.

Departamento de Pintura-Restauración. Facultad de Bellas Artes. Universidad Complutense.
(e-mail: msam@art.ucm.es) C/ Greco, 2, Madrid, 28040

RESUMEN:

Bajo la denominación de verdigrís o cardenillo se incluyen una serie de pigmentos de color verde azulado, que han sido utilizados tradicionalmente en pintura artística. Son de origen sintético y se obtenían básicamente a partir de cobre y vinagre, aunque su síntesis puede variar de unas recetas a otras. Por esta razón, se trata de un pigmento que no obedece a una composición química determinada. Estas variaciones de composición son responsables de que también puedan existir ciertas modificaciones en cuanto a su color. En este trabajo se estudian las diferencias colorimétricas que presentan distintos tipos de verdigrís, que han sido sintetizados siguiendo algunas de sus recetas tradicionales de obtención. Su color ha sido determinado mediante medidas colorimétricas efectuadas sobre películas preparadas aglutinando el pigmento con goma arábiga

Palabras clave: verdigrís, pigmentos, colorimetría.

ABSTRACT:

Under the denomination of verdigris we can include several pigments with green-blue color, which have been used traditionally. All of them have synthetic origin and were obtained from copper and vinegar, though their synthesis can vary from some recipes to other. By this reason, it is a pigment with no determined chemical composition. These variations of chemical composition are responsible of the existence of color variations. In this work we have studied colorimetric differences between different types of verdigris which have been synthesized employing some old recipes. Their colour has been determined by colorimetric measurements on films made with the pigment binded with arabic gum.

Key words: verdigris, pigments, colorimetry.

REFERENCIAS Y ENLACES.

- [1] Dioscórides, P. (1983): *Acerca de la materia medicinal y de los venenos mortíferos*. (s. I, trad. del griego al castellano y com. por Andrés de Laguna, Salamanca, 1566, ed. actual con pres. de Agustín Albarracín), Ediciones de Arte y Bibliofilia, Madrid.
- [2] Hawthorne, J. G. y Stanley Smith, C. (1974): “*Mappae Clavicula*. A little key to the world of medieval techniques”. *Transactions of the American Philosophical Society*, new series, volume 64, part 4, pp.:26-76,
- [3] Merrifield, M. P. (1967): *Original treatises on the arts of painting*. 2 vols., Dover Publications, New York.
- [4] Kühn, H. (1993): “Verdigris and Copper Resinate”, en Roy, A (Ed): *Artists’ Pigments: A handbook of their History and Characteristics*, Vol. II, National Gallery of Art (Washington), Oxford University Press, Oxford, pp.: 131-158.
- [5] Santos Gómez, S. San Andrés Moya, M., Baldonado Rodríguez, J.L., Rodríguez Muñoz, A., De la Roja De la Roja, J.M., García Baonza, V. (2002): “Proceso de obtención del verdigris. Revisión y reproducción de antiguas recetas. Primeros resultados”. *I Congreso del GEIIC, Conservación del Patrimonio. Evolución y nuevas perspectivas*, Valencia, pp.: 383-388.
- [6] Santos Gómez, S. San Andrés Moya, M., Baldonado Rodríguez, J.L., Rodríguez Muñoz, A. (2003): “Recetas de preparación del verdigris. Resultados preliminares de la obtención de la variedad conocida como *viride salsum*”. *Pátina*, **12**, pp.:41-52.
- [7] Sancho Cubino, N. (2004): *Revisión y reproducción de los antiguos métodos de obtención de los pigmentos de cobre*, Trabajo de investigación presentado para la obtención del Diploma de Estudios Avanzados (DEA), Departamento de Pintura (Pintura-Restauración), Universidad Complutense de Madrid.
-

1.- Introducción.

Bajo la denominación de verdigris o cardenillo se incluyen una serie de pigmentos de color verde o verde azulado, que fueron muy utilizados en el ámbito artístico, desde la Antigüedad y hasta finales del siglo XVIII. Todos ellos son de origen sintético y las recetas para su elaboración se recogen tanto en tratados de arte y antiguos textos de alquimia, como en los de historia natural y los relativos a los medicamentos [1-3].

Los ingredientes que participan en su obtención pueden variar de unas recetas a otras, aunque fundamentalmente los más recomendados son cobre y vinagre. A éstos pueden añadirse otros, entre los que se encuentra jabón. Asimismo, en lugar de vinagre los textos suelen también aludir al empleo de orina, en ocasiones combinada con vinagre y a la que pueden añadirse, además, otras sustancias como sal amónica (cloruro amónico – NH_4Cl –). En todos los casos, la síntesis del pigmento se fundamenta en el efecto corrosivo que ejercen algunos de estos componentes sobre el cobre, y que es responsable de la formación de sales de cobre (II) de color verde o verde azulado. Así, el vinagre contiene ácido acético (4-5%) que da lugar a la obtención de los correspondientes acetatos de cobre. De igual forma el cloruro amónico es responsable de la formación de cloruros de cobre.

Por todas estas razones, se trata de un pigmento que no obedece a una composición química determinada. Aunque, de manera general, se considera que es un hidroxiacetato de cobre (II)

hidratado $[\text{Cu}_x(\text{CH}_3\text{COO})_y(\text{OH})_z \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ [4], también puede tratarse de un acetato de cobre (II), que puede estar hidratado $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ [5], e incluso de un hidroxiclorigenato de cobre (II), $[\text{Cu}_x(\text{Cl})_y \cdot (\text{OH})_x]$ [6]. A su vez, estas variaciones de composición química son responsables de que puedan existir ciertas diferencias en cuanto a su color.

En este trabajo se estudian las características colorimétricas que presentan distintos tipos de verdigris, que han sido sintetizados, a escala de laboratorio, siguiendo algunas de sus recetas tradicionales de obtención.

2.- Metodología.

2.1.- Fase 1. Obtención del pigmento siguiendo las instrucciones recogidas en tres recetas relacionadas con las síntesis del verdigris. En la Tabla I se resumen los componentes de cada receta y el procedimiento seguido en su aplicación. Asimismo, el pigmento obtenido en cada caso, aparece referenciado con unas siglas que serán las utilizadas en la exposición de los resultados correspondientes a su caracterización analítica y a sus medidas colorimétricas.

Estos pigmentos han sido caracterizados analítica y morfológicamente mediante MEB-DEX y difracción de rayos X. El estudio por MEB-DEX se ha efectuado en un microscopio electrónico, marca JEOL, modelo JSM 6400, con una tensión de aceleración de 20 kV y que lleva incorporado un

espectrómetro de dispersión de energía, marca LINK, modelo eXL, con resolución de 138 eV a 5,39 KeV. El estudio por difracción de rayos X ha sido realizado en un difractor marca Philips modelo X'PERT con una tensión de 45kV y una intensidad de 40 mA.

El pigmento referenciado como M1 se ha obtenido de acuerdo a la puesta en práctica de una de las recetas que aparece en el tratado *De materia medica* de Pedacio Dioscórides (s. I d. C.) [1]. En ella se emplean como ingredientes cobre y vinagre. El procedimiento consiste en introducir una plancha de cobre en un recipiente de cristal, en el que a su vez hay un vaso de precipitado que contiene vinagre (pH=2,97). El recipiente se cierra herméticamente y se mantiene en estufa a 40°C durante 15 días. Transcurrido este tiempo, se extrae la plancha y se mantiene en las condiciones ambientales del laboratorio durante 24 horas. El resultado que se observa es una capa de corrosión homogénea y perfectamente adherida a la superficie, que presenta un color verde azulado. Se raspa la superficie, y el pigmento obtenido se muele en mortero de ágata y se guarda en un desecador. El compuesto formado es una sal orgánica de cobre, que no presenta una morfología definida, y las fases cristalinas identificadas corresponden a una mezcla de acetatos de cobre (II) con distintos grados de hidratación $[Cu(CH_3COO) \cdot nH_2O]$ y $[Cu(CH_3COO) \cdot H_2O]$ [5].

El pigmento referenciado como M2 se ha obtenido a partir de una de las recetas que aparecen en el manuscrito *Mappae Clavicula* (anónimo, s. XII), concretamente se trata de la receta VI. El procedimiento es el mismo que se ha seguido para la obtención del pigmento M1. Únicamente difiere en que previamente la plancha de cobre ha sido frotada con jabón. El jabón empleado ha sido obtenido artesanalmente, a partir de grasas animales y sosa. El pigmento resultante está constituido por partículas de morfología indefinida; al igual que en el caso anterior se trata de una sal orgánica de cobre y las especies cristalinas identificadas son acetatos de cobre (II) con distintos grados de hidratación [7].

El pigmento identificado como M3 se ha elaborado a partir de una de las recetas que aparecen en el texto *Recueil des essais des merveilles de la peinture*, también conocido como *Ms. de Bruselas* (Pierre Le Brun, s. XVII). Los ingredientes utilizados han sido cobre, orina (pH= 6,4) (30 ml) y cloruro amónico (NH_4Cl) (1,5 g). El procedimiento seguido consiste en disponer las planchas de cobre sobre una superficie y aplicar directamente sobre las mismas la mezcla de orina y cloruro amónico, previamente preparada. Se deja a temperatura ambiente y aireada; esta operación se repite hasta que se acaba la mezcla. El tiempo empleado en todo el proceso es de cinco días, transcurridos los cuales, se raspa y se recoge el producto formado sobre la plancha. Se realiza una primera molienda en mortero de ágata, se deja secar durante veinticuatro horas en las condiciones del laboratorio y se vuelve a moler. En MEB se observan cristales perfectamente definidos, en forma de pirámide truncada, y envueltos en materia orgánica. Mediante difracción de rayos X ha sido identificada atacamita, un trihidroxiclorigenato de cobre (II) $[Cu_2Cl(OH)_3]$, junto a otras especies cristalinas, posiblemente debidas a las sales presentes en la orina utilizada [7].

Para la obtención del pigmento M4 se ha seguido la misma receta de Pierre Le Brun y el procedimiento ha sido idéntico al que se acaba de describir. La única diferencia estriba en que la orina empleada ha sido distinta; en este caso presenta un pH ligeramente más ácido (pH= 5,01). Hay que señalar que hasta el momento no ha sido posible identificar por difracción de rayos X compuestos a base de cloruros de cobre, si bien el análisis por MEB-DEX de este pigmento ha permitido constatar la presencia de partículas constituidas por cloro (Cl) y cobre (Cu). Mediante esta técnica también han sido identificadas partículas cristalinas en forma de pirámide truncada, si bien son menos abundantes que en el caso de la muestra M3 y, además, resultan más difíciles de localizar debido a la gran abundancia de materia orgánica.

Tabla I. Procedimiento operativo para la obtención de los distintos tipos de verdigris

RECETA	TRATADO	COMPONENTES	PROCEDIMIENTO
Receta 1 M1	De Materia Medica (P. Dioscórides)	Cobre, vinagre (pH=2,97)	Acción vapores sobre plancha
Receta 2 M2	Mappae Clavicula (Anónimo)	Cobre, jabón, vinagre (pH=2,97)	Acción vapores sobre plancha impregnada con jabón
M3	Ms. de Bruselas (Pierre Le Brun)	Cobre, NH_4Cl , orina (pH orina=6,40)	Contacto directo de la mezcla (NH_4Cl y orina) sobre la plancha
Receta 3 M4		(pH orina= 5,01)	

2.2.- Fase 2. Estudio colorimétrico de los pigmentos obtenidos.

Las mediciones de color se han realizado utilizando un espectrocolorímetro *Dr. Lange spectro-color* con el iluminante D_{65} 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 X, Y, Z y CIELAB; además se han obtenido los correspondientes espectros de reflectancia.

Dadas las características del equipo utilizado, no ha sido posible realizar estas medidas sobre los pigmentos en polvo, por lo que éstas han tenido que ser llevadas a cabo sobre las correspondientes películas pictóricas. Para su preparación se ha procedido según se describe a continuación. Cada uno de los pigmentos obtenidos (0.3g) se ha aglutinado con goma arábiga (0.5ml), una gota de tensoactivo y 0,3ml de agua. La mezcla así preparada se aplica sobre una superficie blanca satinada con la ayuda de un aplicador cilíndrico manual y con la ranura correspondiente a un espesor de $120\mu\text{m}$.

En la Figura 1 se muestran las películas pictóricas correspondientes a cada uno de los pigmentos obtenidos.

3.- Resultados.

De acuerdo a los datos recogidos en la Tabla II, su correspondiente representación en el diagrama CIE a^*b^* y los espectros de reflectancia de los cuatro pigmentos sintetizados, se observa que todos están dentro de la gama del verde, aunque presentan diferencias apreciables según los reactivos utilizados en su obtención.

Los pigmentos M1 y M2, elaborados mediante el empleo de vinagre, presentan un tono (h_{ab}) verde ligeramente azulado; esta característica queda igualmente constatada en sus correspondientes espectros de reflectancia. Así, en el caso de M1 la λ de máximo porcentaje de reflectancia es de aproximadamente 500nm, mientras que para el M2 es de alrededor de 495 nm. A su vez, en ambos casos, su croma (C^*_{ab}) es más elevado que el de M3 y M4.

Sin embargo, los pigmentos M3 y M4 tienen un h_{ab} verde amarillento y su C^*_{ab} es muy inferior al de los anteriores. En ambos, la longitud de onda de máximo porcentaje de reflectancia no está definida, sino que presenta un rango de valores bastante amplio: 490-540 nm para M3 y 510-560 nm para M4. Hay que señalar que en este último caso, la curva de reflectancia está desplazada hacia las longitudes de onda correspondientes al amarillo y naranja, lo que repercute en que su tono sea verde amarillento.

Por último, en todos los casos la claridad (L^*) es del mismo orden.

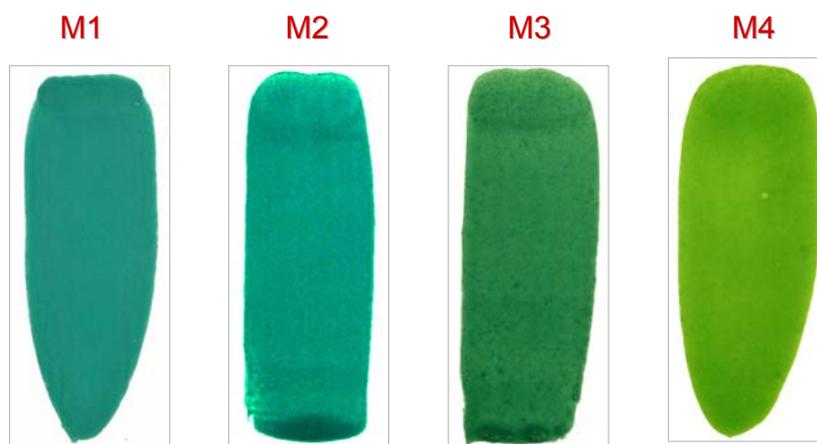
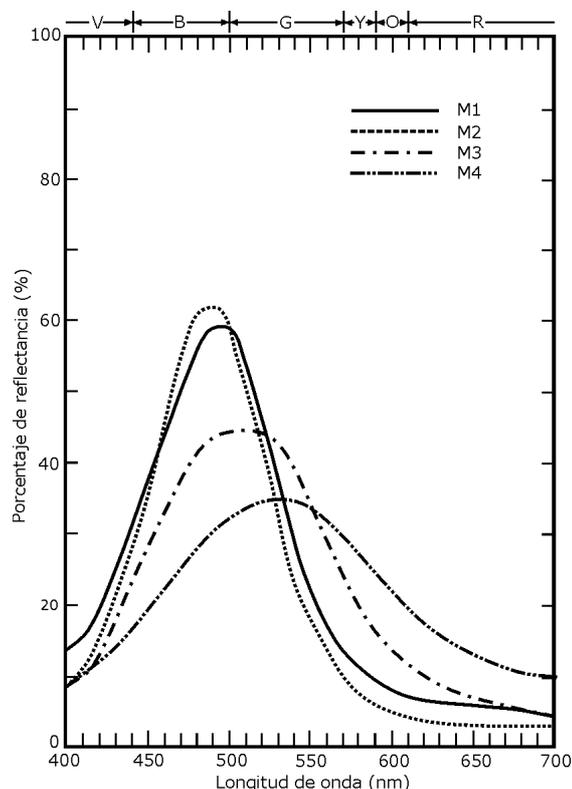
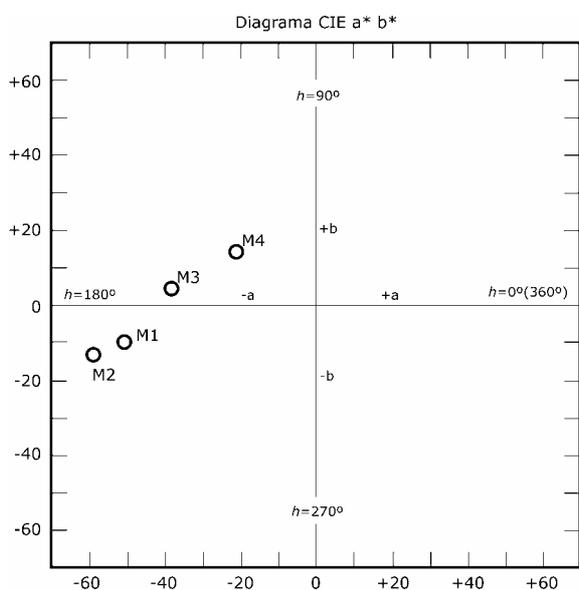


Figura 1. Películas pictóricas preparadas a partir de los pigmentos obtenidos de acuerdo a las recetas descritas y aglutinados con goma arábiga

Tabla II. Medidas colorimétricas (spectro-color *Dr. Lange*: iluminante D₆₅, observador 10°

Muestra	X	Y	Z	L*	a*	b*	C* _{ab}	h _{ab}
M1	15,67	27,79	37,28	59,70	-51,93	-10,04	52,89	190,94°
M2	12,94	25,43	36,48	57,49	-59,37	-12,83	60,74	192,19°
M3	19,79	30,16	29,32	61,79	-38,69	4,38	38,94	173,54°
M4	23,43	30,17	23,11	61,78	-21,60	14,32	25,92	146,45°



4.- Conclusiones.

Las medidas colorimétricas efectuadas sobre las películas pictóricas obtenidas a partir de los pigmentos sintetizados y aglutinados con goma arábiga, ponen de manifiesto ciertas diferencias en cuanto a sus respectivos valores de tono (h_{ab}) y croma (C^*_{ab}).

Los pigmentos preparados a partir de vinagre y cobre (M1 y M2), que responden a la composición de una mezcla de acetatos de cobre (II) hidratados, proporcionan películas que presentan un tono verde ligeramente azulado. Sus espectros de reflectancia muestran una longitud de onda de máxima reflectancia que se encuentra dentro del intervalo de valores correspondientes al azul. Ambos presentan un croma elevado.

Los pigmentos (M3 y M4) preparados con orina, sal amónica (NH_4Cl) y cobre, presentan una composición química menos definida; en el pigmento M3 ha podido ser identificada un trihidroxiclورو de cobre (II), atacamita. En ambos casos sus películas tienen un tono verde amarillento.

Sus espectros de reflectancia presentan un amplio intervalo de longitudes de onda, para el que el porcentaje de emisión es máximo; lo cual, a su

vez, repercute en que su croma sea muy inferior al que muestran los pigmentos M1 y M2. Además ambas curvas están desplazadas hacia las longitudes de onda correspondientes al amarillo; este efecto es más acusado en el pigmento M4. También, se ha podido constatar que las características de la orina (pH) afectan al color del pigmento obtenido.

Por último, las películas de los cuatro pigmentos aglutinados con goma arábiga presentan unos valores de claridad del mismo orden.

Agradecimientos

Este trabajo forma parte del proyecto de investigación (BHA2002-02085), financiado por el MCYT. También expresamos nuestro agradecimiento al Centro de Difracción de Rayos X del Departamento de Química Inorgánica y al Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid.