

# PROCESO DE OBTENCIÓN DEL VERDIGRÍS. REVISIÓN Y REPRODUCCIÓN DE ANTIGUAS RECETAS. PRIMEROS RESULTADOS.

Santos Gómez, S\*.; San Andrés Moya, M\*.; Baldonado Rodríguez, J.L\*\*.; Rodríguez Muñoz, A.\*\*; De la Roja de la Roja, J.L\*\*\*.; García Baonza, V\*\*\*.

\* Facultad de Bellas Artes. Departamento de Pintura –Restauración. Universidad Complutense. Madrid.

\*\* Centro de Microscopía Electrónica. Universidad Complutense. Madrid.

\*\*\* Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Química – Física. Universidad Complutense.

## Resumen

El verdigrís es un pigmento con una larga historia como material artístico. Las recetas relativas a su elaboración dan lugar a la formación de diferentes sales de cobre, mayoritariamente acetatos de cobre (II) hidratados, que de manera general son considerados los componentes fundamentales de este pigmento. Sin embargo, la gran variedad de ingredientes que pueden participar en la formulación de estas recetas pueden afectar a su composición tanto al grado de hidratación y basicidad del acetato formado, como en lo relativo a la presencia de otro tipo de sales. En este trabajo se recogen las recetas más frecuentemente empleadas antiguamente en su elaboración y los primeros resultados obtenidos tras la aplicación práctica de algunas de ellas.

## 1.- Fuentes documentales y métodos de elaboración del verdigrís

Se trata de un pigmento de origen sintético cuyo color es verde o azul-verdoso, dependiendo de su composición. La terminología con la que ha sido denominado ha ido variando a lo largo de la Historia, según la época y lugar de empleo. Algunos de los términos latinos más utilizados han sido «viridis cupri», «viridis eris», «viride rami», «aerugo», «viride salsum», «viride Grecum», «viride Hispanicum» o simplemente «viride». Dentro de la terminología castellana se le conoce preferentemente como «cardenillo» o «verdete» siendo también denominado «verdet» en algunas zonas del territorio español, como Valencia, tal como indica Covarrubias en su *Tesoro de la lengua castellana o española* (s. XVII) [1]. En la actualidad, los vocablos utilizados son «verderame», término italiano, «vert de gris», francés, «Grünspan», alemán y «verdigris», inglés.

En los textos antiguos se menciona profusamente su uso como material artístico. Al tratarse de un pigmento de origen artificial, estas referencias pueden ir acompañadas de las correspondientes recetas de obtención, y en este sentido existe una amplia variedad de las mismas, las cuales hacen referencia a la participación de diversos ingredientes y a diferentes métodos de elaboración. Esta gran variedad de recetarios daba lugar a una amplia diversidad de sustancias de color verde que además de ser empleadas como pigmento podían ser utilizadas para otros usos, tales como elaborar esmeraldas artificiales, tinción de diversos objetos y paños y elaboración de tinta para escribir.

En general, la mayor parte de las recetas revisadas se basan en el empleo de cobre y vinagre. En algunos casos además se menciona el uso de sal; por esta razón, químicamente este pigmento será un acetato de cobre, un cloruro de cobre o bien una mezcla de ambos. Según datos bibliográficos de estudios relativamente recientes [2], se establecen dos variedades del pigmento: *verdigrís básico*, que contendría los siguientes acetatos:  $(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{Cu}(\text{OH})_2)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{Cu}(\text{OH})_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y el *verdigrís neutro*,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . A estas especies químicas habría que añadir diversas variedades de cloruros o hidroxiclорuros de cobre (II) hidratados, conocidas como *viride salsum*.

Las diferencias de composición entre las distintas variedades derivarán de los diversos métodos empleados en su elaboración; por esta razón, se han recopilado, estudiado e interpretado las recetas existentes en los tratados, en las que se describen los diferentes ingredientes y métodos empleados para elaborar el pigmento.

En cuanto a los materiales empleados en la elaboración del verdigrís, como ya se ha indicado, resulta fundamental la presencia de cobre o aleaciones de este metal, por lo que este componente es mencionado en todas las recetas; a modo de ejemplo pueden citarse los Manuscritos de *Pietro de Sant' Audemar* (rec. 150-153, 155-157, 159-160) [3], *Giovanni Alcherio* (rec. 8, 28, 40, 43-44,46,81) [4], *Heraclio* (rec. XI, XXXVIII [273], XXXIX [287], XL [261]) [5] y el *Manuscrito de Padua* (s. XVI-XVII) (rec. 130) [6]. Estos materiales podían emplearse en diversas formas tales como planchas, trozos, limaduras, escamas, polvo y recipientes elaborados con ellos, como los almireces.

Otro de los ingredientes fundamentales para la elaboración del pigmento y responsable de que se formen los acetatos de cobre es el vinagre; también puede emplearse vino, cerveza, mosto, o casca. En numerosas ocasiones también se indica que la orina puede utilizarse como alternativa al vinagre o adicionada a éste. A modo de ejemplo, puede citarse a Pedacio Dioscórides [7], *Mappae Clavicula* (s. XII) (rec. 96) [8], Alcherio (rec. 43) [4], Heraclio (rec. XXXVIII) [5], el *Manuscrito Boloñés* (rec. 392) [9], *el Tractatus de coloribus*, de la Bayerische Staatsbibliothek de Munich, manuscrito Ms. latin 444 (rec. 33) (s. XIV) [10] y el *Manuscrito de Rossi 945* de la R. Biblioteca Palatina de Parma [11]. Este último texto está escrito en portugués con caracteres hebreos, procede de Loulé, en Portugal, su autor es Judah Ibn Hayyim y se estima puede datar de un período posterior al siglo XIII (quizás 1476); su procedencia puede ser gallega.

El vinagre podía actuar sobre el cobre por inmersión, frotación o bien por su inclusión en el recipiente elaborado a partir de este metal; otro método muy empleado consistía en dejar actuar sus vapores sobre los trozos de cobre suspendidos encima.

En las recetas estudiadas se mencionan una amplia variedad de productos que podían ser adicionados a los anteriores, y que lógicamente producirían algún tipo de modificación en la composición y características del pigmento. A continuación se

recogen los más frecuentes, así como las fuentes bibliográficas en las que aparecen mencionados.

Uno de los ingredientes utilizados con gran frecuencia es la sal, que es mencionada por Dioscórides [7], Teófilo [12], Alcherio (rec. 28 y 44) [4], Heraclio (rec. XXXVIII [273]) [5], Pietro de Sant'Audemar (rec. 150) [3], el *Manuscrito Boloñés* (rec. 85) [9], etc. Este componente también es recogido en las recetas 34 y 35 del *Tractatus de coloribus* estudiado por Thompson, en la receta XLI del *Codex Matritensis* [11].

En algunas recetas la sal se menciona junto a la miel; así figura en el Tratado de Teófilo [12] y en la receta XXXXVIII [273] de Heraclio [5]. En algunos casos se menciona únicamente la miel (sin sal) junto con los componentes ya señalados; es decir, vinagre, orina y cobre o sus aleaciones. Estas recetas aparecen en el *Mappae Clavícula* (rec.96) [8], *Manuscrito de Heraclio* (rec. XI) [5], *Manuscrito Boloñés* (rec. 95) [9] y *Manuscrito de Padua* (rec.130) [6].

Otros ingredientes mencionados son, por ejemplo nitro, también denominado en ocasiones salpetre o salitre (nitrato de potasio,  $\text{KNO}_3$ ), que es un potente agente de oxidación de origen natural; el tártaro, sustancia elaborada tradicionalmente a partir de los residuos del vino, el alumbre, la sal amoníaco (cloruro amónico,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), también denominada «sal armoníaco» y «almojatre», el vitriolo romano y jabón.

## **2.- Reproducción de los métodos de elaboración del pigmento de acuerdo a las indicaciones de antiguos tratadistas.**

Dentro de la amplia gama de recetas que aportan los tratadistas, la selección de las mismas se ha fundamentado en dos razones. Por una parte, se han reproducido algunas de las más repetidas en los textos. Por otra, en esta selección ha tenido en cuenta la accesibilidad y posible identificación de los ingredientes aludidos en unos textos que, en ocasiones, son difíciles de interpretar. En este trabajo se presentan los primeros resultados obtenidos tras la aplicación de dos de las recetas seleccionadas, y que serán identificadas como Receta 1 y Receta 2.

### *Receta 1:*

Es una de las más sencillas y aparece recogida en numerosos tratados: *Manuscrito de Lucca*, *Mappae Clavícula*, recetario de Pietro de Saint Audemar, *Manuscrito Boloñés* y el de *Padua*.

Consiste en dejar actuar sobre una plancha de cobre los vapores del vinagre. La mayoría de las recetas indican que se coloque el recipiente cerrado en un lugar cálido, para lo cual se recomienda el uso de estiércol de caballo. Estas condiciones ambientales aceleran la reacción, ya que los vapores del vinagre se desprenden con

mayor facilidad. En el caso de la presente investigación estas condiciones se han reproducido introduciendo el recipiente en estufa.

*Procedimiento operativo:* Se deposita cierta cantidad de vinagre (75ml) en un vaso de cristal, que a su vez se introduce en un segundo recipiente, en el cual se encuentra la plancha de cobre. Todo el sistema se cierra herméticamente y se mantiene en estufa a la temperatura de 40°C durante 15 días. Al cabo de este tiempo se observa la formación de una costra verde-azulada de estructura compacta.

#### *Receta 2:*

La aportan textos como el *Mappae Clavicula* o el *Manuscrito de Heraclio*. El sistema es similar, si bien en este caso la plancha de cobre se introduce en el interior del recipiente que contiene el vinagre.

*Procedimiento operativo:* La plancha de cobre se introduce en el vaso que contiene el vinagre (75ml), pero sólo hasta la mitad de su altura. El conjunto se mantiene en el recipiente de vidrio herméticamente cerrado en estufa y a la temperatura de 40°C, durante 1 mes. Transcurrido este tiempo, los productos de corrosión formados en la parte de la plancha introducida en el vinagre se han disuelto, mientras que en la parte no sumergida se encuentran sobre la superficie de la plancha.

### **3.- Resultados experimentales.**

Los pigmentos sintetizados han sido caracterizados por MEB-DEX, Difracción de rayos X, y Microscopia Raman.

El estudio por MEB-DEX se ha llevado a cabo 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 difractómetro marca Philips modelo X'PERT con una tensión de 45kV y una intensidad de 40mA. Utiliza dos rendijas una con divergencia de 1° para la óptica primaria y rendija anti-scatter 1° (rendija recepción 0,05 mm) para la óptica secundaria. Para eliminar la contribución de la línea  $K\beta$  utiliza un monocromador curvado de Cu.

El sistema de microscopía Raman consta de los siguientes elementos: un láser de argón ionizado, un microscopio de 100 aumentos, un monocromador ISA HR460 y un

detector CCD de 1024x256 píxeles. La máxima resolución espectral alcanzable con este equipo es de alrededor de  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

La Figura 1 corresponde al pigmento obtenido aplicando la *receta 1*. Las partículas no presentan una morfología definida y su tamaño es irregular. En general son de pequeñas dimensiones, pudiendo alcanzar las  $100 \mu\text{m}$ , pero resultan más abundantes las de tamaño inferior a  $1 \mu\text{m}$ .

En la aplicación de la *receta 2* se han obtenido diferentes resultados, dependiendo de la zona de formación del pigmento sobre la plancha de cobre. Concretamente en la parte de la plancha introducida en el interior del recipiente (referencia C2A), a medida que se forma el pigmento, éste se disuelve, ya que los acetatos de cobre son solubles en ácido acético. Por tanto en este caso el pigmento se ha recogido posteriormente después de proceder a la evaporación del disolvente en un cristizador. Este proceso ha dado lugar a la obtención de cristales de gran tamaño y perfectamente formados, tal y como se aprecia en la Figura 2a.

Sobre la parte de la plancha que está en contacto directo con los vapores de ácido acético o de vinagre, se ha producido un efecto de disolución y recristalización del pigmento. Por esta razón, al igual que en el caso anterior se han formado cristales de tamaño importante que aparecen formando maclas (Fig. 2b).

En cuanto al pigmento obtenido en la parte de la plancha más alejada, las características de las partículas son bastante similares a las del pigmento obtenido siguiendo la *receta 1* (Fig. 2c).

Los resultados obtenidos en los análisis efectuados por difracción de rayos X se recogen en la siguiente tabla:

Receta	Variación	Especies cristalinas identificadas
1	C1	Acetato de cobre (II) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ , Acetato de cobre monohidratado $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ y Acetato de cobre hidratado $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot x\text{H}_2\text{O}$
2	C2A	Acetato de cobre (II) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ , Acetato de cobre monohidratado $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ y Acetato de cobre hidratado $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot x\text{H}_2\text{O}$
	C2B	Acetato de cobre monohidratado $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ y Acetato de cobre hidratado $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot x\text{H}_2\text{O}$
	C2C	Acetato de cobre monohidratado $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ y Acetato de cobre hidratado $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Los resultados correspondientes a los análisis de los pigmentos por microscopía Raman se muestran en la Figura 3. Estos espectros han sido comparados con los espectros obtenidos por Clark [13] en relación al análisis de diferentes tipos de Verdigrís: Verdigrís 1: Acetato de básico de cobre (II) hidratado -  $2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  -; Verdigrís 2: Acetato básico de cobre (II) -  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$  -; Verdigrís raw: Acetato de cobre (II):  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$  (Fig. 4).

Se puede comprobar que los espectros correspondientes a las variedades de verdigrís obtenidas según las recetas 1 y 2 son muy similares, lo que está de acuerdo con los resultados del análisis por difracción de rayos X en los que han sido identificadas las mismas especies cristalinas para estos pigmentos.

Hay que destacar que los espectros obtenidos no coinciden exactamente con los aportados por Clark para las variedades de verdigrís 1 y 2; esto es debido que éstos corresponden a distintos tipos de la variedad básica, por lo que la frecuencia a la que aparecen algunas de las bandas no son las mismas. A este respecto hay que destacar la mayor coincidencia de nuestros resultados con los correspondientes a la variedad de verdigrís raw; este resultado es lógico puesto que este último es un acetato de cobre.

#### **4.- Conclusiones**

El verdigrís es un pigmento abundantemente utilizado en técnicas pictóricas tradicionales y sobre el que existen gran variedad de recetas relacionadas con su preparación. Estas recetas se recogen en todos los tratados de las diferentes épocas (desde la Edad Media hasta el s. XVIII) y escuelas pictóricas. La variedad de ingredientes a las que se hace referencia es muy amplia, siendo los más importante el cobre metálico y el vinagre; asimismo son abundantes las que mencionan el uso de sal común junto con los componentes anteriores. Dependiendo de los componentes de partida y de las condiciones en las que se realiza la reacción se obtienen diferentes variedades de verdigrís que se diferencian en su composición química, características morfológicas de sus partículas, tamaño de grano y grado de cristalización.

#### **Agradecimientos:**

Este trabajo forma parte de los Proyectos de Investigación de referencia: 06/0044/2000 financiado por la Comunidad de Madrid dentro del área de Humanidades y Ciencias sociales, y BHA2002-02085 Proyecto I+D financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología. También expresamos nuestro agradecimiento al Centro de Difracción de Rayos X del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad Complutense.

#### **Bibliografía**

- [1] COVARRUBIAS, S. de: *Tesoro de la lengua castellana o española*, Ed. de Felipe C. R. Maldonado, rev. por Manuel Camarero, Editorial Castalia, Madrid (1995).
- [2] KÜHN, H: "Verdigris and copper resinate", en A. Roy Ed., *Artists' pigments. A handbook of their history and characteristics*, (ed. Ashok Roy), New York, Oxford University Press, 1993, pp. 131-158.
- [3] SANT' AUDEMAR, P. de: "Liber Magistri Petri de Sancto Audemaro de coloribus faciendis" (s. XIII-XIV) en M.P. Merrifield, *Original treatises on the arts of Painting*, vol. II, Dover Publications, New York (1967).
- [4] ALCHERIO, G.: "Experimenta de Coloribus (Manuscrito de Archerio)" (1398-1411), (recopilado por J. Le Begue, "Manuscrito de Jehan Le Begue", 1431), en *Ibidem* vol. II.
- [5] HERACLIO: "De coloribus et artibus romanorum (Manuscrito de Heraclio)" (s. X-XII), en *Ibidem* vol. I.
- [6] ANONIMO: "Ricette per far ogni sorte di colori (Manuscrito de Padua)" (s. XVI-XVII) en *Ibidem* vol. II.
- [7] DIOSCÓRIDES, P: *Acerca de la materia medicinal y de los venenos mortíferos*, (tít. orig. *De materia medica*, s. I.d.C) trad. y notas de A. de Laguna (1566), Ediciones de Arte y Bibliofilia, Madrid (1983), pp. 374-375.
- [8] HAWTHORNE, J. G. Y STANLEY S. C.: "Mappae Clavicula. A little key to the world of medieval techniques", *Transactions of the American Philosophical Society*, new series, volume 64, part 4, (1974), pp.26-76.
- [9] ANÓNIMO: "Secreti per colori (Manuscrito Boloñés)" (1ª mitad del s. XV, Bolonia) en M.P. Merrifield, *Original treatises on...., op. cit.*, vol. II.
- [10] THOMPSON, D. V.: "More medieval color-making: Tractatus de coloribus from Munich, Staatsbibliothek, Ms. Latin 444", *Isis*, **XXIV**, (1935-1936), pp. 382-396.
- [11] BLONDHEIM, D. S.: "An old Portuguese work on manuscript illumination", *The Jewish Quarterly Review*, New Series, volume XIX, (1928-1929), pp. 97-135.
- [12] THEOPHILUS: *On divers arts* (tít. original *Schedula diversarium artium*, s. XI-XII, trad. al inglés y n. de J. G. Hawthorne y C. S. Smith), New York, Dover Publications, New York (1979), p. 41.
- [13] BELL, I. M.; CLARK, R. J. H.; GIBBS P. J.: Raman Spectroscopic library of pigments. *Spectrochimica Acta A*, v. 53, 1997, pp. 2159-2179