

TINTAS DE VERDIGRÍS: SÍNTESIS, ENVEJECIMIENTO Y VALORACIÓN DE SUS EFECTOS SOBRE EL PAPEL

José Manuel de la Roja, Margarita San Andrés, Natalia Sancho Cubino
Departamento de Pintura-Restauración. Facultad de Bellas Artes. Universidad
Complutense. C/ Greco, 2, Madrid, 28040. e-mail: msam@art.ucm.es

INTRODUCCIÓN

El verdigrís o cardenillo, además de haber sido empleado a lo largo de la historia como pigmento en distintas técnicas pictóricas, también ha tenido una amplia utilización en la elaboración de tintas que, tradicionalmente, han sido empleadas en iluminación de manuscritos, miniaturas y coloración de mapas. A este respecto, en muchos tratados se encuentran recetas relacionadas con la preparación de tintas a partir de este pigmento. Así, en el texto de Alcherio (s.XIV) figura una receta (rec. 300) para elaborar una tinta de color verde a partir de heces de vino, vinagre y cardenillo (Merrifield, 1999:284-285). Asimismo, la receta 41 del Manuscrito de Padua (s.XVII) (Merrifield, 1999:668) describe el proceso de elaboración de una tinta verde a partir de verdigrís. En un texto del s.XIX se recogen una serie de recetas para colorear planos, entre las que figura una referida a la preparación de una tinta verde a partir de cardenillo (Hidalgo, 1978:225-230). En el libro de secretos de Alejo Piamontés (Piamontés, 1640:245) autor explica una receta para hacer letras verdes partiendo de cardenillo, ruda y azafrán. También hay recetas (rec. 28, Alcherio-s.XIV) en las que la tinta verde se obtiene directamente a partir de limaduras de latón, vinagre, sal común o sal amónica (Merrifield, 1967: 48). Igualmente, existen referencias a estas tintas en los tratados de calígrafos (Ahmad, 1959:198).

Son varias las razones del uso de las tintas preparadas a partir de verdigrís. Por una parte, su coloración verde-azulada las hace muy apropiadas para la representación de zonas de vegetación, áreas de cultivo y representaciones hidrográficas, tales como: cursos de los ríos, mares, lagos y límites de costa. Este tipo de representaciones son muy habituales en los documentos cartográficos (atlas, mapas, planos y portulanos). A todo esto hay que añadir, que el verdigrís es un pigmento de origen sintético, fácil de obtener y cuyo proceso de síntesis ha sido conocido desde la antigüedad clásica (Sancho, 2004). Además, se trata de un pigmento, a partir del cual se pueden obtener fácilmente tintas de color verde-azulado. Por todas estas razones, el verdigrís fue muy empleado para la coloración de

documento gráfico y, en este campo, su uso resultó más frecuente que el de otros pigmentos como la azurita y la malaquita.

Como se puede comprobar en los textos mencionados, las formas fundamentales de obtención de esta tinta son dos: a partir del pigmento verdigrís, previamente sintetizado (Piamontés, 1640:245-246), o bien a partir de la solución obtenida mediante el tratamiento de virutas de cobre con vinagre (Merrifield, 1999:122). En el primer caso, hay que indicar que, dependiendo del tipo de verdigrís utilizado (acetato de cobre (II) o cloruro de cobre (II), en ambos casos con diferentes grados de hidratación) y en función de la receta seguida en su elaboración (ingredientes y dosificación) se obtiene una sustancia con características colorimétricas diferentes que, a su vez, también difieren de las que corresponden a las tintas preparadas a partir de las virutas de cobre y vinagre (Sancho *et al.*, 2005).

Habitualmente, las áreas de color verde que aparecen en textos, manuscritos y mapas, presentan un grado de degradación importante, que se suele relacionar con el uso de tintas obtenidas a partir de este pigmento. Esta degradación se manifiesta tanto sobre soporte protéico (pergamino) como celulósico (papel) (Banik, 1990). Concretamente, en el caso del papel las zonas en las que ha sido aplicada esta tinta se encuentran fuertemente oxidadas, presentan un marcado amarilleamiento y se muestran muy quebradizas (Banik, 1990). Normalmente, las obras que presentan este tipo de alteraciones tienen que ser sometidas a los correspondientes tratamientos de restauración, con el fin de frenar su degradación (Carlson, 1997).

Las posibles causas responsables de esta alteración se atribuyen, por una parte, a que el verdigrís puede desprender vapores de ácido acético y, por otra, al carácter fotosensibilizador que, en general, presentan los cationes de los metales de transición. Con respecto a esta segunda hipótesis, se ha comprobado que los cationes férrico (Fe^{3+}) y cúprico (Cu^{2+}) catalizan los procesos químicos que provocan la ruptura de las cadenas de celulosa (Bicchieri y Pepa, 1996). Los estudios realizados en cuanto a los efectos del verdigrís sobre los soportes celulósicos, han permitido constatar que este pigmento acelera su degradación que tiene lugar por la acción de la luz y de la humedad (Banik y Ponahlo, 1982; Banik *et al.*, 1982).

El trabajo que se presenta tiene como objetivo estudiar la evolución cromática que experimentan diferentes tintas de verdigrís, preparadas en nuestro laboratorio a partir de recetas de tratados antiguos, al ser sometidas a dos tipos de envejecimiento acelerado: a) radiación ultravioleta (UV) y b) humedad y temperatura. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que tanto el color inicial como su evolución cromática con el envejecimiento varía dependiendo del tipo de tinta. Además, para todos los tipos de tintas

ensayados, los efectos de la radiación ultravioleta resultan mucho más acusados que los provocados por la acción combinada de la humedad y la temperatura. Asimismo, se han efectuado las correspondientes medidas de pH del papel teñido con estas tintas, tanto de las muestras de referencia como las envejecidas.

METODOLOGÍA

Dentro del proceso experimental desarrollado en este trabajo se han seguido las siguientes etapas:

Preparación de las tintas de verdigrís

En primer lugar se ha llevado a cabo la síntesis de los diferentes tipos de verdigrís a partir de los cuales se han preparado las tintas estudiadas. En total se han preparado cuatro tintas diferentes referenciadas como V1, V2, V3 y V4.

La tinta V1 se ha elaborado a partir del pigmento obtenido siguiendo una de las recetas (rec. 106) recogidas en el *Mappae Clavicula* (Smith *et al.*, 1974; San Andrés *et al.*, 2004); la composición química del pigmento corresponde a acetatos de cobre (II) hidratados (San Andrés *et al.*, 2004).

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 San Audemar (Merrifield, 1999:122; Sancho *et al.*, 2005); su composición química corresponde a acetatos de cobre (II) hidratados.

Para la elaboración de la tinta V3 se ha utilizado el pigmento obtenido según la receta extraída del texto de Heraclio (Merrifield, 1999:236; Santos *et al.*, 2003); la composición química del pigmento corresponde a cloruros e hidroxicloruros de cobre (II) (Santos *et al.*, 2003).

La tinta referenciada como V4 se ha preparado a partir del verdigrís sintetizado siguiendo una receta del Ms de Bruselas (Merrifield, 1999:806; Sancho *et al.*, 2004); la composición química del pigmento corresponde a hidroxicloruros de cobre (II) (San Andrés *et al.*, 2004).

Para la preparación 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 1. 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 1. Ingredientes y dosificaciones usados en la elaboración de las tintas.

	V1	V2	V3	V4
Pigmento/solución	1 gr	12.35 cc	1 gr	1 gr
Agua	11.35 cc		11.35 cc	11,35 cc
Goma Arábica	0.65 gr	0.65 gr	0.65 gr	0.65 gr

Aplicación de las tintas sobre el soporte celulósico

Una vez obtenida una solución perfectamente homogénea de la tinta, ésta se aplica sobre un soporte celulósico (papel *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.

Tratamientos de envejecimiento acelerado

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. La cámara de envejecimiento está diseñada según la norma UNE 53-104-86, consta de 4 tubos fluorescentes Ultraviolet-B TL 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. La radiación que incidente sobre la muestra es de 0,081 W/m², medido con un Multimeter UV/PT100 con una sonda de 340nm, a una distancia de 10 cm. La temperatura en el interior de la cámara es de 40°C y la humedad relativa de 25-30%.

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 264 horas. La humedad relativa constante se obtuvo mediante el 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.

Por último, una tercera muestra tomada como referencia, se guarda protegida de la acción de la luz y conservada a temperatura y humedad ambiente.

Medidas colorimétricas

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.

Para realizar las medidas se ha utilizado un colorímetro Dr. Lange con un iluminante D65 y un observador estándar de 10°. En cada caso han sido realizadas tres medidas y, de estos resultados, han sido determinados los valores medios y las correspondientes desviaciones estándar de los parámetros cromáticos de cada una de las tintas.

Determinación de pH

Se ha medido el valor de pH 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 2 g de muestra de papel en 100cc de agua, en nuestro caso este extracto ha sido preparado a partir de 1g, que era la cantidad de muestra disponible. Los demás aditivos especificados en la norma se han dosificado proporcionalmente a esta cantidad. Las medidas de pH se han realizado con un pHmetro micropH2001 de *Crison*.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

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 2 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 pueden señalar 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 acusado. Por el contrario, las muestras V1 y V2 experimentan un cambio progresivo y similar durante todo el periodo de envejecimiento (Figuras 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 muestra V3 (26,2), en tercer lugar la muestra V2 (18,7) y por último la muestra V4 (13,8). La tendencia general de las muestras en sus diferentes estadios de envejecimiento es a evolucionar hacia tonos más amarillentos (Figura 2a). En relación a la luminosidad, todas las muestras envejecidas experimentan un descenso de la misma, siendo más acusado en la muestra V2 (Figura 2b).

Tabla 2.- 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

Figura 1

Figura 2

Los valores cromáticos correspondientes a las tintas sometidas a envejecimiento con humedad y temperatura se recogen en la Tabla 3. 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.

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 V1 (12,8), en tercer lugar la muestra V3 (6,2) y por último la muestra V2 (1,0) (Figura 3). 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 (Figura 4a). Respecto a la luminosidad, ésta experimenta un ligero aumento con tendencia a permanecer constante (Figura 4b).

Tabla 3.- 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

Figura 3

Figura 4

Si se comparan los resultados obtenidos con los dos tipo 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 periodo 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.

Respecto a los valores obtenidos en las medidas de pH (Tabla 4), 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 otras 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 experimentan un descenso del pH, no sucediendo así en las muestras V3 y V4 en las que aumenta ligeramente. Por otra parte, con el envejecimiento con humedad y temperatura, las muestras V1, V2 y V3 el pH aumenta y en la V4 desciende.

Tabla 4.- Valores de pH.

pH	Ref.	UV 144h.	HR _T 264h.
V1	5.74±0.08	5.67±0.06	5.97±0.06
V2	4.94±0.15	4.60±0.12	6.47±0.08
V3	5.95±0.11	6.01±0.08	6.33±0.11
V4	5.48±0.11	5.85±0.12	5.17±0.10

CONCLUSIONES

El color inicial de las tintas de verdigrís ensayadas varía dependiendo del sistema seguido en su preparación. Sus características colorimétricas se ven afectadas como consecuencia de su envejecimiento artificial acelerado (UV; HR y T), y este efecto es más acusado en el envejecimiento con iluminación UV.

En general, la variación cromática experimentada por todas las muestras, y en las dos condiciones de envejecimiento, se produce hacia tonalidades más amarillentas y, además, la variación del croma es mayor en los primeros estadios de envejecimiento. Asimismo, la luminosidad tiende a descender en las muestras envejecidas con iluminación UV y a aumentar ligeramente en las muestras envejecidas con humedad y temperatura, este último efecto es debido a la decoloración de la tinta.

La constatación de la evolución con el envejecimiento acelerado hacia tonalidades más amarillentas, puede ser responsable de que tintas que originariamente fuesen de color azul, con su envejecimiento natural a largo plazo hayan podido adquirir una tonalidad más amarillenta

La tendencia que presentan todas las muestras, con el envejecimiento artificial, a cambiar hacia tonalidades más amarillentas, puede dar lugar a que se visualicen de color verde-amarillento tonalidades que originariamente fueran azuladas, o incluso de color marrón. Un ejemplo de esta variación cromática descrita se puede encontrar en muchas iluminaciones de mapas y planos en las áreas de hidrografía y vegetación (Figura 5).

Figura 5

En relación con las medidas de pH, se aprecia que las muestras que experimentan mayor cambio cromático presentan, a su vez, una disminución en el valor del pH.

Por último, respecto a la posibilidad de establecer una relación entre la composición química de las tintas utilizadas y su comportamiento durante su envejecimiento acelerado, los resultados obtenidos hasta el momento no son concluyentes. Así, las muestras V1 y V2, compuestas mayoritariamente por acetatos de cobre, presentan un comportamiento similar, independientemente del tipo de envejecimiento acelerado. Sin embargo, las muestras V3 y V4, en cuya composición están presentes cloruros de cobre, aunque presentan un comportamiento similar en el envejecimiento con iluminación UV, este difiere cuando el envejecimiento es con humedad y temperatura.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte del proyecto de investigación BHA2002-02085 Proyecto I+D financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología. Agradecer al Ministerio de Educación y Ciencia la concesión de la beca FPI a Natalia Sancho Cubino. También expresamos nuestro agradecimiento al Archivo Cartográfico y de Estudios Geográficos del Centro Geográfico del Ejército, por la documentación facilitada.

BIBLIOGRAFÍA

AHMAD, C., *Calligraphers and painters: a treatise by Cadi Ahmad, son of Mir-Moushi circa AH. 1015- AD. 1606*, Smithsonian Institution, Washington, 1959.

ASTM E104-02: *Standard practice for maintaining constant relative by means of aqueous solutions*.

BANIK, G., «Green copper pigments and their alteration in manuscripts or works of graphic art», *Pigments et colorants de l'antiquité et du moyen âge*, Editions du Centre National de la Recherche scientifique, 1990, p. 89-102.

BANIK, G.; PONAHL, J., «Some aspects of degradation phenomena of paper caused by green copper-containing pigments». *The Paper Conservator*, 7, Journal of the Institute of Paper Conservation, 1982, p. 3-7.

BANIK, G.; STACHELBERGER, H.; WÄCHTER, O.: «Investigation of the destructive action copper pigments on paper and consequences for conservation», *Science and Technology in the Service of Conservation*, Preprints of the Contributions to the Washington Congress, 3/9/1982, pp.: 75-78.

BICCHIERI, M.; PEPA, S.: «The degradation of cellulose with ferric and cupric ions in a low-acid medium», *Restaurator*, 17, 1996, pp.:165-183.

CARLSON, L., *An interim treatment for paper degraded by verdigris*, 1997, <http://aic.Stanford.edu/conspec/bpg/annual/v16/bp16-01.html>, 15/03/2004.

HIDALGO BRINQUIS, M.C.: «Hallazgo de un breve tratado del siglo XIX con recetas para barnizar papel y una descripción detallada de los materiales usados para el diseño y coloración de los planos», *II Congreso de Conservación de Bienes Culturales* Comité Español del ICOM, Teruel, 1978, pp.: 225-230.

MERRIFIELD, M. P., *Medieval and renaissance treatises on the arts of painting Original texts with english translation*, Dover, New York, 1999.

PIAMONTES, A. (seudónimo de Ruscelli Geronimo o Gerolamo)., *Secretos del reverendo Don Alexo Piamotés*, Alcalá, [Biblioteca digital Dioscórides, Universidad Complutense de Madrid], 1640.

SAN ANDRÉS, M.; SANCHO, N.; SANTOS, S.; DE LA ROJA, J. M., «Características colorimétricas del verdigris. Relación con su composición y el tipo de aglutinante utilizado», *XV Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales*, Murcia, 21-24 octubre, 2004 [en prensa].

SANCHO, N., *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, 2004.

SANCHO, N.; SANTOS, S.; DE LA ROJA, J. M.; SAN ANDRÉS, M., «Colorimetric study of verdigris' inks. First results», *The 10th Congreso of the International Colour Association AIC colour 05*, Granada, 8/5/2005, Parte 2, p. 1437-1440

SANTOS, S.; SAN ANDRÉS, M.; BALDONEDO, J. L.; RODRÍGUEZ, A., «Recetas de preparación del verdigris. Resultados preliminares de la obtención de la variedad conocida como viride salsum», *Pátina*, 2003, N°12, p. 41-52.

SMITH, C. S.; HAWTHORNE, J. G., «Mappae Clavicula, s XII A little key to the world of medieval techniques», *The American Philosophical society*, independence square, Philadelphia, July, 1974.

UNE 53-104-86: *Envejecimiento artificial acelerado de materiales plásticos*.

UNE 57-032-91: *Pastas, papel y cartón. Determinación del pH de extractos acuosos*.