

# RECETAS DE PREPARACIÓN DEL VERDIGRÍS. RESULTADOS PRELIMINARES DE LA OBTENCIÓN DE LA VARIEDAD CONOCIDA COMO *VIRIDE SALSUM*

Sonia Santos Gómez\*, Margarita San Andrés Moya\*, Juan Luis Baldonado Rodríguez\*\* y Alfonso Rodríguez Muñoz\*\*

El verdigrís, denominado tradicionalmente cardenillo dentro de la terminología artística en castellano, ha sido un pigmento profusamente utilizado en el ámbito artístico. Recetas para su elaboración aparecen en textos de prácticamente todas las épocas, aunque en algunos casos la finalidad de su empleo no se sitúa dentro de este campo. El cobre y el vinagre generalmente se incluyen como ingredientes fundamentales; sin embargo también resulta muy frecuente la inclusión de otros ingredientes. En este trabajo se aportan algunas de las recetas más frecuentemente aludidas en antiguos tratados y los resultados derivados de la puesta en práctica de una de las recetas relacionadas con la obtención de la variedad de verdigrís conocida como *viride salsum*.

**Palabras clave:** pigmentos de cobre, verdigrís, *viride salsum*.

## RECIPES FOR THE PREPARATION OF VERDIGRIS. PRELIMINARY RESULTS OBTAINED FROM THE VARIETY KNOWN AS *VIRIDE SALSUM*

*Verdigris or aerugo (traditionally known as "cardenillo" in Spanish) has been extensively used by artists. Recipes for its preparation appear in texts from many different periods, although in some instances these are not for use in the artistic field. Copper and vinegar are usually cited as essential ingredients, but other substances are often used as well. This article includes several of the recipes most commonly referred to in old treatises, as well as the results obtained from the use of one of the recipes for the variety of verdigris known as viride salsum.*

**Key words:** copper pigments, verdigris, *viride salsum*.

### Introducción

El verdigrís, también conocido como cardenillo en la terminología tradicional castellana, es uno de los pigmentos con una trayectoria más larga dentro del ámbito artístico, aunque desde la Antigüedad ha compartido esta utilidad con diversos fines, entre los que se encuentra la tinción de ciertos materiales y algunos usos de carácter terapéutico<sup>1</sup>.

Existe una verdadera multiplicidad de recetas relativas a su elaboración, que aparecen en textos de todas las épocas e incluyen la participación de muy diversos ingredientes. Estas recetas pueden dar

lugar a la formación de acetatos de cobre, que son considerados como los componentes fundamentales de este material artístico. Sin embargo, debido a la gran cantidad de sustancias que aparecen en los textos, todas ellas relacionadas con su elaboración, junto a estos acetatos pueden aparecer otros compuestos, sobre los que recientemente se ha comenzado a investigar.

En este artículo se presentan algunos de los resultados obtenidos en la investigación llevada a cabo sobre este pigmento. El trabajo comprende tres etapas:

1. Estudio e interpretación de fuentes documentales, entre las que se encuentran tratados y manuscritos

Recibido: 29/05/2003  
Aceptado: 03/06/2003

\* Dpto. Pintura-Restauración.  
Facultad de Bellas Artes. Universidad  
Complutense de Madrid.

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

en general que se refieren a la elaboración y empleo de este material en todas las épocas.

2. Reproducción, a escala de laboratorio, de una de las recetas en las que se describen sus procesos de obtención.
3. Caracterización analítica de los pigmentos sintetizados.

### Estudio de fuentes documentales

El verdigrís ha recibido diversas denominaciones a lo largo de la Historia, dependiendo de la época y lugar de empleo. Algunos de los términos latinos más utilizados son «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 «verdete» en algunas zonas del estado español, como Valencia, tal como indica Covarrubias en su *Tesoro de la lengua castellana o española* (s. XVII)<sup>2</sup>.

Otros vocablos utilizados comúnmente en la actualidad son «verde-

rame», término italiano, «vert de gris», francés, «Grünspan», alemán y «verdigris», inglés.

Existen referencias a su uso que datan de todas las épocas, independientemente del uso que se le haya dispensado; sin embargo, su empleo comienza a declinar a partir del siglo XVIII, momento en el que se empieza a constatar la frecuente alteración del pigmento, responsable de la modificación de su color original que adquiere una tonalidad pardo oscura. Por esta razón, aunque continua empleándose, algunos autores no lo recogen en las listas de pigmentos recomendados para los colores verdes<sup>3</sup>.

La mayoría de los autores que lo mencionan destacan su origen artificial, si bien algunos como Pedacio Dioscórides en su *De materia medica* (s. I d. C.) señalan que existía una variedad natural. Este autor alude al cardenillo vermicular<sup>4</sup> denominado «scolecio» así como al que nacía en las minas de Chipre. No obstante, es posible que algunas de estas sustancias no puedan identificarse con el verdigrís. Andrés de Laguna, autor del siglo XVI y comentarista de la obra de Dioscórides indica que en

su tiempo únicamente se empleaba la variedad artificial<sup>5</sup>.

Con referencia a ésta última, su composición química y características cromáticas pueden variar dependiendo de los ingredientes y el método de elaboración llevado a cabo. En general, las recetas se basan en el empleo de cobre y vinagre. Junto a estas materias primordiales, los tratadistas pueden referirse a una multiplicidad de ingredientes que, en algunos casos, daban lugar a sustancias verdes que quizás no puedan designarse con el término verdigrís. Así, algunos tratadistas emplean simplemente el vocablo verde o agua verde para denominar un material elaborado con los ingredientes fundamentales del pigmento, a los que podían añadirse algunos otros<sup>6</sup>. Esta sustancia verde podía ser empleada para elaborar esmeraldas artificiales<sup>7</sup>, teñir diversos objetos<sup>8</sup>, teñir específicamente paños<sup>9</sup>, pieles<sup>10</sup>, huesos<sup>11</sup> y como tinta para escribir<sup>12</sup>. Pero, además, deben tenerse en cuenta los aditivos que, una vez elaborado el pigmento, se empleaban para modificar sus cualidades cromáticas. En algunos de estos casos, por tanto, su com-

- 1 Pedacio Dioscórides señala que era muy útil como colirio y remedio para encías y callos. DIOSCÓRIDES, Pedacio: *Acerca de la materia medicinal y de los venenos mortíferos*, (tít. orig. *De materia medica*, del s. IV, trad. del griego al castellano y com. por Andrés de Laguna, Salamanca, 1566, ed. actual con pres. de Agustín Albarracín), Madrid, Ediciones de Arte y Bibliofilia, 1983, p. 375. Plinio indica que se empleaba para combatir diversas enfermedades de los ojos, ulceraciones de la boca, fistulas y heridas producidas por la lepra. BAILEY, K. C.: *The elder Pliny's chapters on chemical subjects*, partes I, II, London, Edward Arnold & Co, 1929, part I, XXXIV, 110, 114, 115, 116, pp. 40-43. Esta aplicación terapéutica perdura a través de los siglos; así en España, y dentro del medicinal, algunos autores dan fe de la misma. En 1616 J. Sorapan de Rieros en su *Medicina Española contenida en proverbios vulgares* indica que podía mezclarse con huevo, azúcar y alumbre para elaborar una pomada para «clarificar la vista». SORAPAN DE RIEROS, J.: *Medicina Española contenida en Proverbios vulgares de muestra Lengua*, Granada, Martín Fernández Zambrano, 1.<sup>a</sup> edición, 1616. <http://www.oftalmo.com/ergo/ergo1999/09.htm>. 25-VII-02.
- 2 COVARRUBIAS, Sebastián de: *Tesoro de la lengua castellana o española*, (ed. de Felipe C. R. Maldonado, rev. por Manuel Camarero), Madrid, Editorial Castalia, 2.<sup>a</sup> ed. 1995, p. 272. Gual Camarena, aporta como sinónimos de cardenillo los vocablos «verdeth», «uerdet» o «verdete». GUAL CAMARENA, M.: *Vocabulario del comercio medieval*, Barcelona, El Albir, 1976, p. 448.
- 3 PALOMINO DE CASTRO Y VELASCO, Antonio: *El museo pictórico y escala óptica*, 3 tomos, Madrid, Aguilar, 1988, t. II, pp. 160-161.
- 4 Este mismo autor indica que el cardenillo vermicular podía ser natural o artificial. DIOSCÓRIDES, Pedacio, *op. cit.*, p. 374. Álvaro Alonso Barba se referirá muy posteriormente (s. XVII) al cardenillo vermicular como una variedad artificial. ALONSO BARBA, Álvaro: *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*, Madrid, en la Imprenta del Reyno, 1640, Biblioteca Nacional, R. 7731, p. 35. También se refieren al cardenillo vermicular de origen artificial Genaro Cantelli y Francisco Vicente Orellana. V. CANTELLI, Genaro: *Tratado de barnices 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 impresion* (1.<sup>a</sup> impresión de Valencia, Joseph Estevan Dolz, 1935), en Pamplona, à costa de los Herederos de Martínez, 1755, p. 189 y VICENTE ORELLANA, Francisco: *Tratado de barnices, y charoles, enmendado, y añadido en esta segunda impresion de muchas curiosidades, y aumentado al fin con otro de miniatura para aprender facilmente à pintar sin Maestro; y secreto para hacer los mejores colores, el oro bruñido, y en concha*, Valencia, en la imprenta de Joseph Garcia, 1755, p. 87.
- 5 DIOSCÓRIDES, Pedacio, *op. cit.*, pp. 374-375.
- 6 V., por ejemplo, los textos de Alcherio (*Experimenta de coloribus*, 1398-1411) en MERRIFIELD, M. P.: *Original treatises on the arts of painting*, 2 vols., New York, Dover Publications, 1967, vol. I, rec. 8, p. 48, rec. 28, p. 58, recetas 40-41, pp. 64-65, rec. 43-44, pp. 66-67.

posición podría ser diferente o más compleja de la que generalmente se asigna al pigmento en los estudios llevados a cabo sobre el mismo.

Llama la atención que este material sea considerado español por parte de ciertos tratadistas<sup>15</sup>. Este hecho podría deberse, por una parte, a que algunos textos hacen referencia a la existencia de ciertos yacimientos naturales en la Península durante la Edad Media<sup>14</sup>. Por otra parte, la elaboración

de este pigmento, debió tener cierta importancia en España, al menos durante algunos períodos de nuestra historia, ya que se tiene noticia incluso de la época en que solía fabricarse. Según el Calendario de Córdoba redactado hacia el año 961, ésta correspondía al mes de Octubre<sup>15</sup>.

Algunos tratadistas, sin embargo, se refieren al pigmento como griego<sup>16</sup>, debido quizás a que ya Teofrasto de Ereso (s. IV a. J. C.) apor-

ta una receta para elaborarlo<sup>17</sup>, a las múltiples recetas referidas por Dioscórides<sup>18</sup> o a que Vitrubio (s. I a. J. C.) menciona su elaboración por parte de los rodios<sup>19</sup>. Algunos textos aluden al empleo de cobre de Chipre en la elaboración del pigmento<sup>20</sup>.

Ciertos textos consideran que las condiciones ambientales son un factor de cierta trascendencia para la elaboración del pigmento; en este sentido, suelen requerir un lugar cál-

- <sup>7</sup> V. el Manuscrito Boloñés o *Il libro dei colori* (s. XV) en *ibidem*, vol. II, rec. 259, pp. 518-519. Asimismo, pueden consultarse algunas recetas del *Papiro de Estocolmo*, escrito hacia el s. III d. de C. V. CALEY, E. R.: "The Stockholm papyrus", *Journal of chemical education*, August 1927, vol. 4, nº 8, 979-1002, rec. 20 y 21 en la p. 984, rec. 42 y 43 en la p. 986, rec. 71-74 y 76-79, 83 en las pp. 989-990, etc.
- <sup>8</sup> Otro de los múltiples ejemplos del empleo de este material para este fin se encuentra en el manuscrito de Alcherio *Experimenta de coloribus*, en una receta ya citada que tiene como finalidad teñir de color verde diversos materiales, como huesos, madera, hilo, mangos de cuchillo, y lienzos de lino. Cfr. MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. I, rec. 40, pp. 64-65. V. también CALEY, E. R., *op. cit.*, rec. 139, p. 997.
- <sup>9</sup> V. el *Manuscrito Boloñés*, en MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. II, rec. 335, pp. 558-559.
- <sup>10</sup> V. la receta 46 de *Experimenta de coloribus*, en *ibidem*, vol. I, pp. 66-67.
- <sup>11</sup> V., p. ej., las rec. 73 y 74 del Manuscrito de Padua o *Ricette per far ogni sorte di colori* (s. XVI-XVII) en *ibidem*, vol. II, pp. 680-681.
- <sup>12</sup> V., a modo de ejemplo, los textos de Alcherio (*Experimenta de coloribus*), Petri de Sancto Audemaro *De coloribus faciendis* (s. XIII-XIV), Eraclio *De coloribus et artibus romanorum* (s. X-XIII) y el Manuscrito Boloñés en *Ibidem*, vol. 1, rec. 28, pp. 58-59, vol. 1, rec. 153 y 157, pp. 122-123 y 126-127, vol. 1, receta XI, pp. 194-195 y vol. 2, rec. B 109, pp. 430-431.
- <sup>13</sup> THEOPHILUS: *On divers arts* (tit. original *Schedula diversarium artium*, s. XI-XII, trad. al inglés y n. de J. G. Hawthorne y C. S. Smith), New York, Dover Publications, 1979, p. 41. En el tratado de San Audemar se hace referencia al "viridi hispanico". Petri de Sancto Audemaro en MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. I, receta 161, pp. 128-129. En el *Tractatus de coloribus*, de la Bayerische Staatsbibliothek de Munich, manuscrito Ms. latin 444, del siglo XIV aparece la rec. nº 30, que se refiere al "viride hispanicum". D. V. Thompson indica que esta receta aparece también en el tratado de Teófilo. THOMPSON, D. V.: "More medieval color-making: Tractatus de coloribus from Munich, Staatsbibliothek, Ms. Latin 444", *Isis*, XXIV, 1935-1936, 382-396, rec. 30, p. 392. También en BATIN, Carel: *Secreet-Boeck, waer in vele diverse Secrete ende heerlicke Consten in veelderleye verscheyden materien uit seker Latinjnsche Fransoysche Hoochduytsche ende Nederlantsche Authoren tesamen en de by een gebrachtzijn: Waer van den meestendeel der voorschreven Authoren namen daer by geciteert worden*, Dordrecht, 1609. El título alude a la recopilación, por parte del autor, de recetas de autores latinos, franceses, alemanes y holandeses. Citado en MARTIN DE WILD, A.: *The scientific examination of pictures*, London, G. Bell & Sons, Ltd., 1929, pp. 4 y 77. El *Secreet-Boeck* aporta dos recetas en la p. 218: Como elaborar Verde Español ("Hoe datmen Spaensgroen maken sal") y verde griego o español ("Griecsgroen, ofte Spaensgroen").
- <sup>14</sup> PAREJO DELGADO, M. J. y TARIFA FERNÁNDEZ, A.: "La minería en el reino de Jaén a fines de la Edad Media", *Actas de las I Jornadas sobre Minería y Tecnología en la Edad Media*, León, 26-29 de Septiembre de 1995, pp. 286-297. No puede concluirse al respecto debido a que podría tratarse también de algún material de cobre de composición similar.
- <sup>15</sup> VALLVÉ BERMEJO, J.: "La minería en Al-Andalus", *Actas de las I Jornadas sobre Minería y Tecnología en la Edad Media*, León, 26-29 de Septiembre de 1995, pp. 56-64. Debe indicarse que en este trabajo sobre la minería se considera el vocablo cardenillo como sinónimo de "verdagay", del que el autor indica se trata de carbonato de cobre.
- <sup>16</sup> En el *Papiro de Estocolmo*, escrito hacia el s. III, aparece una receta relativa al empleo de verdigrís macedonio en la preparación de una piedra verde. V. CALEY, E. R.: "The Stockholm Papyrus. An English translation with brief notes", *Journal of chemical education*, Vol. 4, (1927), pp. 979-1002, rec. 20, p. 984. En el *Mappae Clavicula* (s. XII) aparece una receta relativa a la elaboración de verde bizantino. V. HAWTHORNE, J. G. y STANLEY SMITH, 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, rec. v, p. 27. Petri de Sancto Audemaro se refiere a la elaboración de verde de cobre, también denominado verde griego. V. MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. I, rec. 155, pp. 124-125. También el *Tractatus de coloribus* menciona la elaboración del verde griego. V. THOMPSON, D. V., *op. cit.*, rec. nº 28, p. 390, rec. 33, p. 393.
- <sup>17</sup> THEOPHRASTUS: *De lapidibus*, (ed., int., trad. al inglés y com. de D. E. Eichholz), Oxford, At The Clarendon Press, 1965, VIII 57, p. 79.
- <sup>18</sup> DIOSCÓRIDES, Pedacio, *op. cit.*, pp. 374-375.
- <sup>19</sup> V. VITRUBIO POLIÓN, Marco: *Los diez libros de arquitectura*, (trad. y com. de José Ortiz y Sanz, prolog. de Delfín Rodríguez Ruiz), Madrid, Akal, 1987, p. 192.
- <sup>20</sup> Desde el III milenio a. J. C. Chipre fue famosa por sus riquezas mineras, entre las que se encontraba el cobre. El Codex Matritensis A16 (ahora 19) de la BN de Madrid, quizás un texto catalán de alrededor de 1130, refiere el empleo de cobre de Chipre en la elaboración del pigmento. V. BURHAM, J. M.: "Recipes from Codex Matritensis", *University of Cincinnati Studies*, Ohio, serie II, vol. VIII, 5-47, rec. nº LXVIII, p. 24. En el *Papiro de Estocolmo* se hace una referencia a la elaboración de verdigrís en base al empleo de cobre de Chipre. CALEY, E. R., *op. cit.*, rec. 74, p. 989.

do y, en ocasiones, húmedo para este fin. En algunos tratados se cita la época de la vendimia<sup>21</sup>. Esta última indicación puede estar relacionada no sólo con los factores climatológicos, sino con el aprovechamiento de la casca de la uva en el proceso de elaboración del pigmento. Efectivamente, esta sustancia es recomendada en algunas recetas para mantener caliente el recipiente en que se han introducido los ingredientes para su elaboración<sup>22</sup>. Asimismo, algunos textos señalan su empleo en sustitución de vino o vinagre, ingrediente fundamental en la elaboración del verdigrís, y al que la mayoría de los tratadistas hacen referencia, como se verá más adelante. La prescripción del mes de Octubre para la elaboración de este pigmento, según el calendario de Córdoba mencionado, puede estar relacionado con esta época de vendimia.

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<sup>23</sup>. Estos materiales podían emplearse en diversas formas, tales como planchas<sup>24</sup>, limaduras, polvo o escamas<sup>25</sup>, y recipientes elaborados con ellos, como los almireces<sup>26</sup>.

Otro de los ingredientes fundamentales a la hora de elaborar el pigmento y permitir que se formen los acetatos de cobre es vinagre, pero puede emplearse también vino<sup>27</sup>, cerveza<sup>28</sup>, mosto<sup>29</sup> y casca<sup>30</sup>. En numerosas ocasiones también se indica que la orina puede utilizarse como alternativa al vinagre o adicionada a éste<sup>31</sup>. La leche agria era utilizada en Rusia y Serbia en sustitución del vinagre<sup>32</sup> o empleada en adición al verdigrís para teñir huesos de verde<sup>33</sup>.

Por otra parte, el vinagre podía actuar sobre el cobre por inmersión<sup>34</sup>, humectación<sup>35</sup> o bien por su inclusión en un recipiente elaborado con este metal<sup>36</sup>. Otro método muy empleado consistía en dejar actuar los vapores del vinagre sobre los trozos de cobre suspendidos encima<sup>37</sup>.

Además de los ingredientes mencionados, en numerosas recetas se alude a una amplia variedad de productos que podían ser adicionados a los anteriores y producir consecuentemente ciertas modificaciones en la composición y características del pigmento.

Así, otro de los ingredientes utilizados con gran frecuencia es sal<sup>38</sup> en ocasiones junto a miel<sup>39</sup>; también se menciona miel, pero sin sal<sup>40</sup> y junto con los componentes ya señalados, es decir, vinagre u orina y cobre o sus aleaciones. La variedad

<sup>21</sup> V. el *Manuscrito Boloñés* en MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. II, rec. 84, pp. 418-419.

<sup>22</sup> V. el texto de Petri de Sancto Audemaro en *Ibidem*, vol. I, rec. 151, pp. 116-121.

<sup>23</sup> A modo de ejemplo, pueden citarse Pietro de Sant' Audemar, en *ibidem*, vol. I, rec. 150-153, 155-157, 159-160, pp. 116-129, Giovanni Alcherio en *ibidem*, vol. I, rec. 8, 28, 40, 43-44, 46, 81, pp. 48-49, 58-59, 64-67, 80-81, Eraclio en *ibidem*, vol. I, rec. XI, XXXVIII [273], XXXIX [287], XL [261], pp. 194-195, 236-239 y el Manuscrito de Padua en *ibidem*, vol. II, rec. 130, pp. 706-707.

<sup>24</sup> Son realmente muy comunes las recetas relativas al empleo de planchas o láminas de cobre en la elaboración del verdigrís. A modo de ejemplo, valga la referencia de Felipe Nunes en NUNES, Felipe: *Arte poetica, e da Pintura, e symetria, com principios da perspectiua*, Lisboa, Pedro Crasbeeck, 1615, p. 66.

<sup>25</sup> También son muy habituales las recetas en las que se refiere el empleo de limaduras y escamas de cobre. SAN ISIDORO DE SEVILLA: *Etimologías*, (texto latino, vers. esp. y n. de José Oroz Reta y Manuela Marcos Casquero), tomos I, II, Madrid, Biblioteca de Autores Cristianos, 1993, tomo II, p. 307. V., asimismo, Plinio en BAILEY, K. C., *op. cit.*, parte II, p. 41. Álvaro Alonso Barba indica que la escama del cobre eran las partículas que se desprendían al martillarlas. ALONSO BARBA, A., *op. cit.*, p. 35.

<sup>26</sup> ALONSO BARBA, Álvaro, *op. cit.*, p. 35. CANTELLI, Genaro, *op. cit.*, p. 189. VICENTE ORELLANA, Francisco, *op. cit.*, p. 87.

<sup>27</sup> V. Pietro de Sant' Audemar en MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, rec. 150, vol. I, pp. 116-121. El autor indica que puede emplearse vino, cerveza u orina.

<sup>28</sup> *Ibidem*.

<sup>29</sup> PALOMINO DE CASTRO Y VELASCO, Antonio, *op. cit.*, t. II, cap. XVI, V, p. 528.

<sup>30</sup> COVARRUBIAS OROZCO, Sebastián de, *op. cit.*, p. 272. Este autor indica que se empleaba vinagre fuerte o la casca.

<sup>31</sup> Efectivamente, son muy numerosas las recetas que se refieren al empleo de orina. A modo de ejemplo, pueden citarse a Pedacio Dioscórides, el *Mappae Clavicula* (s. XII), Alcherio, Eraclio, el *Manuscrito Boloñés*, el *Tractatus de coloribus* de la Bayerische Staatsbibliothek de Munich, manuscrito Ms. latin 444 (s. XIV) y el *Manuscrito de Rossi 945* de la R. Biblioteca Palatina de Parma. 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. V., respectivamente, DIOSCÓRIDES, P., *op. cit.*, pp. 374-375, HAWTHORNE, J. G. y STANLEY SMITH, C., (1974), *op. cit.*, 26-76, rec. 96, p. 41, MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, rec. 43, pp. 66-67, rec. XXXVIII. [273], pp. 236-237, rec. 392, pp. 598-599, THOMPSON, D. V., *op. cit.*, rec. 33, p. 393 y BLONDHEIM, D. S.: "An old Portuguese work on manuscript illumination", *The Jewish Quarterly Review*, New Series, volume XIX, 1928-1929, 97-135, cap. XII, p. 124.

<sup>32</sup> BANIK, G.: "Green copper pigments and their alteration in manuscripts on woks of graphic art", en *Pigments & colorants de l' Antiquité et du Moyen Age*, Paris, Éditions du Centre National de la Recherche Scientifique, 1990, pp. 89-102.

<sup>33</sup> V. el *Manuscrito de Padua* en MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. II, rec. 75, pp. 680-681.

<sup>34</sup> A modo de ejemplo, v. el *Mappae Clavicula* en HAWTHORNE, J. G. y STANLEY SMITH, C., (1974), *op. cit.*, rec. v, p. 27, y los textos de Eraclio en MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. I, rec. XXXIX [287], pp. 238-239.

<sup>35</sup> V. el *Tractatus de coloribus* en THOMPSON, D. V., *op. cit.*, n° 28, pp. 390-391 y el manuscrito de Loulé en BLONDHEIM, D. S., *op. cit.*, cap., XI, p. 124.

<sup>36</sup> ALONSO BARBA, Álvaro, *op. cit.*, p. 35, CANTELLI, Genaro, *op. cit.*, p. 189, VICENTE ORELLANA, Francisco, *op. cit.*, p. 87, DIOSCÓRIDES, Pedacio, *op. cit.*, pp. 374-375.

<sup>37</sup> V. a modo de ejemplo, DIOSCÓRIDES, Pedacio, *op. cit.*, p. 374, los textos de Pietro de Sant' Audemar y el Manuscrito Boloñés en MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. I, rec. 152, pp. 120-123, rec. 155, pp. 124-125, vol. II, rec. 84, pp. 418-419, NUNES, Felipe, *op. cit.*, p. 66.



de verdigrís obtenida a partir de sal es denominada por Teófilo como *viride salsum*<sup>41</sup>.

La sustancia conocida como nitro, y también denominada salpetre o salitre (nitrato de potasio -KNO<sub>3</sub>) es un potente agente de oxidación natural que aparece, asimismo, en algunas recetas para la elaboración del pigmento. Ciertos autores señalan que puede emplearse en sustitución de la sal<sup>42</sup>. Otros, sin embargo, lo adicionan a ésta y otros ingredientes<sup>43</sup>. Algunos lo consideran indispensable en la elaboración del «verdadero cardenillo»<sup>44</sup>. El Manuscrito de Padua señala que el espíritu de nitro (HNO<sub>3</sub>) puede actuar sobre el cobre y, precipitado con tártaro, produce un pigmento verde poco corrosivo<sup>45</sup>.

El tártaro<sup>46</sup>, sustancia elaborada tradicionalmente a partir de los resi-

duos o heces del vino, se ha empleado en recetas que tenían diversos fines como, por ejemplo, simplemente, elaborar el verdigrís<sup>47</sup> o un verde con características especiales, para pintar con acuarelas<sup>48</sup>, brillante<sup>49</sup>, no corrosivo<sup>50</sup>, o corrosivo<sup>51</sup>.

Otro de los ingredientes muy utilizado ha sido el alumbre. Se recomienda su empleo en recetas para elaborar el pigmento o modificar sus cualidades, cuando prácticamente ha concluido su elaboración. El producto resultante puede ser empleado con diversos fines como el de escribir o teñir ciertas materias<sup>52</sup>. Asimismo, suele recomendarse también la adición de alumbre para preparar el cardenillo que algunos autores denominan «vermicular»<sup>53</sup>.

La sal amoníaco (NH<sub>4</sub>Cl), también denominada en nuestros textos

«sal armoníaco» y «almojatre», aparece, asimismo, con relativa frecuencia en las recetas. Se trata de un compuesto natural –aunque actualmente puede obtenerse artificialmente– muy utilizado también a lo largo de la historia con diversos fines, como son medicinales y artísticos (orfebrería)<sup>54</sup>. Este compuesto se utiliza para elaborar cardenillo<sup>55</sup>, tintas para escribir de este color<sup>56</sup>, teñir pieles<sup>57</sup> o diversos objetos<sup>58</sup>.

El vitriolo romano aparece como ingrediente en escasas recetas. Cuando éste no ha sido calcinado (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O), presenta color verde. Muy utilizado en la elaboración de tintas y tintes, constituye parte integrante en ciertas referencias para teñir de verde diversas materias, junto a los ingredientes que tradicionalmente se emplean en la elaboración del verdigrís (ori-

<sup>38</sup> DIOSCÓRIDES, Pedacio, *op. cit.*, p. 374, THEOPHILUS, *op. cit.*, cap. 35, p. 41, Alcherio en MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. I, rec. 28, pp. 58-59, rec. 44, pp. 66-67, Heraclio en *ibidem*, vol. I, rec. XXXVIII. [273], pp. 236-237, Pietro de Sant' Audemar, en *ibidem*, rec. 150, pp. 116-121, el Manuscrito Boloñés en *ibidem*, rec. 85, pp. 418-419, THOMPSON, D. V., *op. cit.*, recetas 34 y 35, p. 393, Codex Matritensis en BURNAM, J. M., *op. cit.*, receta n° XXXI, p. 19, NUNES, Felipe, *op. cit.*, p. 66, ALONSO BARBA, Álvaro, *op. cit.*, p. 35, Pierre Le Brun en el *Manuscrito de Bruselas o Recueil des essais des merveilles de la peinture (1635)*, en MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. II, p. 808, CANTELLI, Genaro, *op. cit.*, p. 189, VICENTE ORELLANA, Francisco, *op. cit.*, pp. 87, 116-117.

<sup>39</sup> THEOPHILUS, *op. cit.*, cap. 35, p. 41. Eraclio en MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. I, rec. XXXVIII. [273], pp. 236-237.

<sup>40</sup> HAWTHORNE, J. G. y STANLEY SMITH, C., *op. cit.*, rec. 96, p. 41. BLONDHEIM, D. S., *op. cit.*, cap. XII, p. 124. Eraclio en MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. I, rec. XI, pp. 194-195. Pietro de Sant' Audemar en *ibidem*, vol. I, rec. 157, pp. 126-127. *Manuscrito Boloñés* en *ibidem*, rec. 95, pp. 422-423. THOMPSON, D. V., *op. cit.*, Receta n° 28a, p. 391. El *Manuscrito de Padua* refiere su empleo para elaborarlo (v. *ibidem*, vol. II, rec. 130, pp. 706-707). Asimismo, prescribe su adición una vez elaborado, durante el proceso de molienda. V. *ibidem*, vol. II, rec. 82, pp. 682-683.

<sup>41</sup> THEOPHILUS, *op. cit.*, cap. 1, p. 15.

<sup>42</sup> DIOSCÓRIDES, Pedacio, *op. cit.*, pp. 374-375.

<sup>43</sup> V. los textos de Alcherio en MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. I, rec. 44, pp. 66-67.

<sup>44</sup> CANTELLI, Genaro, *op. cit.*, p. 211. VICENTE ORELLANA, Francisco, *op. cit.*, p. 90.

<sup>45</sup> V. Manuscrito de Padua en MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. II, rec. 83, pp. 682-685.

<sup>46</sup> Cremor tártaro: Potásico, bitartrato; tartrato ácido de potasio. (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>HK). Tartárico, ácido: HOOC(CHOH)<sub>2</sub>COOH (ácido dihidroxisuccínico). Obtención: A partir de anhídrido maleico y peróxido de hidrógeno. En métodos más antiguos era un derivado de los residuos del vino.

<sup>47</sup> NUNES, Felipe, *op. cit.*, p. 66. VICENTE ORELLANA, Francisco, *op. cit.*, p. 116. Pierre Le Brun en MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. II, rec. 19, pp. 808-809.

<sup>48</sup> V. Manuscrito de Padua en MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. II, rec. 41, pp. 668-669.

<sup>49</sup> V. *ibidem*, rec. 17, pp. 660-661.

<sup>50</sup> V. *ibidem*, rec. 83, pp. 682-684.

<sup>51</sup> V. Alcherio en MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. I, rec. 300, pp. 284-287.

<sup>52</sup> Alcherio en MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. I, recetas 40 y 44, pp. 64-67. Pietro de Sant' Audemar en *ibidem*, vol. I, rec. 160, pp. 126-129. V. el *Manuscrito Boloñés* en *ibidem*, vol. II, rec. 86, pp. 420-421, rec. 103, pp. 426-427. Esta última receta hace referencia, fundamentalmente, a la transformación del color del pigmento. V., del mismo manuscrito, rec. 392, p. 598. También el Manuscrito de Padua se refiere a la mezcla del verdigrís con alumbre para modificar sus propiedades. V. *ibidem*, rec. 16, pp. 658-661, rec. 17, pp. 660-661, recetas 31 y 32 pp. 662-665, rec. 69, pp. 678-679. THOMPSON, D. V., *op. cit.*, rec. n° 6, p. 385.

<sup>53</sup> DIOSCÓRIDES, Pedacio, *op. cit.*, pp. 374-375. ALONSO BARBA, Álvaro, *op. cit.*, p. 35. CANTELLI, Genaro, *op. cit.*, p. 189. VICENTE ORELLANA, Francisco, *op. cit.*, p. 87.

<sup>54</sup> ALONSO BARBA, Álvaro, *op. cit.*, p. 35.

<sup>55</sup> Alcherio en MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. I, rec. 43, pp. 66-67. THOMPSON, D. V., *op. cit.*, rec. 35, p. 393. Manuscrito de Padua en MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. II, rec. 16, pp. 658-659. NUNES, Felipe, *op. cit.*, p. 66.

<sup>56</sup> Alcherio en MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. I, rec. 28, pp. 58-59.

<sup>57</sup> Alcherio en MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. I, rec. 46, pp. 66-67.

<sup>58</sup> BLONDHEIM, D. S., *op. cit.*, cap. XX, p. 128. Alcherio en MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. I, rec. 41, pp. 64-65. THOMPSON, D. V., *op. cit.*, rec. n° 6, p. 385.

na o vinagre, alumbre, cobre o sus aleaciones)<sup>59</sup>.

El carbonato cálcico (CaCO<sub>3</sub>) en forma de mármol, cal o cáscaras de huevo constituye otro de los compuestos que pueden participar, junto a los ingredientes más empleados en la elaboración del verdigrís, con el fin de fabricar pigmentos azules. Ciertos autores señalan, sin embargo, el empleo de mármol, junto a la caparrosa y piedra pómez como adulterantes del verdigrís<sup>60</sup>. Otros incluyen cal de cáscaras de huevo o de mármol o yeso en la fabricación del pigmento<sup>61</sup>. J. C. Standage, autor ya de fines del s. XIX, señala el empleo de carbonato cálcico y sulfato de cobre para este fin<sup>62</sup>.

El jabón es otra sustancia a la que suele aludirse en la elaboración del pigmento<sup>63</sup>. Algunos tratados refieren su elaboración en base al empleo de aceite, sebo y lejía de cenizas<sup>64</sup> y otros mediante el uso de cal, cenizas, agua y sebo<sup>65</sup>.

Ciertos tratados refieren también la adición de levadura de trigo a otras sustancias (escamas de cobre, sal común, tártaro, sal amoníaco y vinagre) para elaborar el verdigrís<sup>66</sup>. El agua fuerte (HNO<sub>3</sub>) es otro de los compuestos que puede aparecer en las recetas<sup>67</sup>.

En cuanto a las sustancias añadidas para modificar ciertas propiedades del pigmento ya elaborado, una de las más empleadas fue vinagre, que produce su recristalización<sup>68</sup>. Esta recristalización supone, entre otras modificaciones, un cambio de color en el pigmento, que adquiere un matiz más verdoso. Entre otros autores, Cennino Cennini hace referencia a su molienda con vinagre, indicando que se obtiene un verde perfecto, con un aspecto maravilloso ("perfettissimo")<sup>69</sup>. Otros tratadistas que recomiendan la mezcla del pigmento con vinagre son Alcherio<sup>70</sup>, el Manuscrito de San Audemar<sup>71</sup>, el Manuscrito Boloñés<sup>72</sup>, el de Padua<sup>73</sup>, Francisco Pacheco<sup>74</sup> y el texto *Das*

*Farbbüchlein*, de (1600), Codex 431 del Monastero de Engelberg, en Suiza. Este último documento hace referencia a una última fase en la elaboración del verdigrís en la que el pigmento, disuelto en vinagre<sup>75</sup>, es destilado en un alambique<sup>76</sup>. No es poco corriente esta alusión al verdigrís destilado. Otro de los autores que lo citan es Turquet de Mayerne (s. XVII)<sup>77</sup>. Ciertos textos, entre los que se encuentra el Manuscrito de Padua<sup>78</sup> o los de Jean-François-Léonor Mérimée, se refieren a la mezcla de verdigrís con vinagre destilado<sup>79</sup>.

Otras sustancias aludidas en las recetas, que en algunos casos se adicionan al verdigrís ya elaborado son azafrán<sup>80</sup>, áloe<sup>81</sup>, terra merita o cúrcuma<sup>82</sup>, lejía<sup>83</sup> caparrosa<sup>84</sup>, sublimado corrosivo<sup>85</sup>, mercurio<sup>86</sup>, agallas<sup>87</sup>, zumo de limón<sup>88</sup>, perejil<sup>89</sup> y ruda<sup>90</sup>. Además del empleo de los ingredientes señalados en la elaboración del pigmento, se han adicionado algunos otros con el fin de purificar

- <sup>59</sup> V. Alcherio en MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. I, rec. 40, pp. 64-65, el *Manuscrito Boloñés* en *ibidem*, vol. II, rec. 86, pp. 420-421 y rec. B392, pp. 598-599.
- <sup>60</sup> DIOSCÓRIDES, Pedacio, *op. cit.*, p. 374.
- <sup>61</sup> THOMPSON, D. V., *op. cit.*, rec. 35, p. 393.
- <sup>62</sup> STANDAGE, H. C.: *The artists' manual of pigments showing their composition, conditions of permanency, non-permanency, and adulterations; effects in combination with each other and with vehicles; and the most reliable tests of purity*, London, Crosby Lockwood and Son, 1896, p. 21.
- <sup>63</sup> HAWTHORNE, J. G. y STANLEY SMITH, C., (1974), *op. cit.*, rec. vi, p. 27., Pietro de Sant' Audemar en MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. I, rec. 150, pp. 116-121, rec. 156, pp. 124-127, THOMPSON, D. V., *op. cit.*, rec. 31, p. 392.
- <sup>64</sup> COVARRUBIAS OROZCO, Sebastián de, *op. cit.*, p. 675.
- <sup>65</sup> V. el *Manuscrito boloñés* en MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. II, rec. 221, pp. 496-499.
- <sup>66</sup> V. Pierre Le Brun en MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. II, pp. 808-809.
- <sup>67</sup> VICENTE ORELLANA, Francisco, *op. cit.*, p. 116. MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. II, rec. 78, pp. 682-683.
- <sup>68</sup> Como se verá posteriormente, el vinagre modifica la composición química de los acetatos de cobre básicos.
- <sup>69</sup> CENNINI, Cennino: *El libro del arte*, (com. y an. por F. Brunello, trad. del italiano de Fernando Olmeda Latorre), Madrid, Akal, 1988, capítulos LVI y CLXXIII, pp. 100 y 217. CENNINI, Cennino: *Il libro dell'arte*, (ed. rev. y corr. por Renzo Simi), Lanciano, R. Carabba, 1913, capítulos LVI y CLXXIII, pp. 46 y 123-125.
- <sup>70</sup> Alcherio en MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. I, rec. 45, pp. 66-67, rec. 90, pp. 84-85, rec. 94, pp. 86-87, rec. 300, pp. 284-287.
- <sup>71</sup> Pietro de Sant' Audemar en MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. I, rec. 153, pp. 122-123.
- <sup>72</sup> *Manuscrito Boloñés* en MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. II, rec. 101, pp. 426-427, rec. 103, pp. 426-427, rec. 227, pp. 502-503, rec. 371, pp. 590-591.
- <sup>73</sup> *Manuscrito de Padua* en MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, rec. 17, pp. 660-661, rec. 32, pp. 664-665, rec. 41, pp. 668-669, rec. 69, pp. 678-679, rec. 73, pp. 680-681, rec. 82, pp. 682-683.
- <sup>74</sup> PACHECO, Francisco: *Arte de la pintura*, (ed., int. y n. de Bonaventura Bassegoda i Hugas), Madrid, Cátedra, 1990, p. 484.
- <sup>75</sup> La receta se refiere a la obtención del verdigrís mediante la inclusión de vinagre y cobre dentro de un recipiente también de cobre.
- <sup>76</sup> Esta receta está incluida en un interesante artículo que ha publicado el proyecto MOLART, dedicado a la investigación sobre la alteración del resinato de cobre. V. WOUNDHUYSEN-KELLER, R. y WOUNDHUYSEN, P.: "Thoughts on the use of the green glaze called 'copper resinate' and its colour-changes", *Looking through paintings*, The Netherlands, De Prom, 1998, 133-146, pp. 135-136.
- <sup>77</sup> TURQUET DE MAYERNE, Theodore: *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, pres. de la ed. actual por M. Faidutti y C. Versini), Lyon, Audin Imprimeurs, 1965-67, p. 19.
- <sup>78</sup> MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. 2, rec. 17, pp. 660-661.
- <sup>79</sup> MÉRIMÉE, Jean-François-Léonor: *De la peinture à l'huile ou des procédés matériels employés dans ce genre de peinture depuis Hubert et Jean Van-Eyck jusqu'à nos jours*, (ed. facs. de la de Paris, Mme. Huzard (Née Vallat la Chapelle), Libraire, 1830), París, Erec, 1981, p. 193.

o variar su tonalidad hacia el azul. Últimamente se están desarrollando algunos estudios relativos a la composición de estos azules<sup>91</sup>.

### Composición

Los estudios actuales aluden fundamentalmente a tres tipos de sales de cobre: acetatos, carbonatos y cloruros. De acuerdo a Kühn<sup>92</sup>, pueden diferenciarse esencialmente dos variedades del pigmento: verdigrís básico, que contendría los siguientes hidroxiacetatos:

$Cu_3(CH_3COO)_4(OH)_2 \cdot 5H_2O$ ,  
 $Cu_2(CH_3COO)_2(OH)_2 \cdot 5H_2O$ ,  
 $Cu_3(CH_3COO)_2(OH)_4$ ,  
 $Cu_4(CH_3COO)_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ , y verdigrís neutro,  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ . Las diferencias entre ambos tipos en cuanto a su composición derivarían

de los diversos métodos empleados en su elaboración o purificación. En el caso del verdigrís básico habría consistido en someter el cobre a la acción de los vapores del vinagre, vapor de agua o simplemente el aire. En la elaboración del verdigrís neutro, sin embargo, se disuelve el acetato de cobre básico en ácido acético. Según Lombardi, las partículas de acetato de cobre neutro presentan un color más verdoso y oscuro, mientras que el acetato de cobre básico presenta un color más claro<sup>93</sup>. Banik puso en práctica una receta de Teófilo que únicamente incluye como ingredientes cobre y vinagre ("viride hspanicum") y obtuvo acetatos, carbonatos y cloruros de cobre<sup>94</sup>.

De acuerdo a Kühn, la sal y la miel modifican la composición química del pigmento; la presencia de estos componentes da lugar a una

mezcla de cloruros y carbonatos de cobre o de acetatos y cloruros de cobre básicos<sup>95</sup>. Como se verá más adelante, las recetas que incluyen el empleo de sal pueden dar lugar a la abundante presencia de cloruros de cobre, aunque la existencia de este compuesto quizás también podría deberse al empleo de sal amoníaco. Este compuesto ha sido detectado en muestras correspondientes a obra real<sup>96</sup>. También el cloruro de cobre ha sido detectado en obra egipcia, si bien su origen se atribuye a una alteración<sup>97</sup> de los pigmentos denominados azul<sup>98</sup> y verde egipcio<sup>99</sup>.

Banik puso en práctica la receta del monje Teófilo que incluye el empleo de miel y sal (*viride salsum*) y obtuvo acetatos de cobre básicos y neutros, malaquita y otros compuestos que no fueron identificados. Más tarde, el equipo de investigación

- <sup>80</sup> CENNINI, C., *op. cit.*, (1988), cap. CLXXIII, p. 217. V. el texto de Petri de Sancto Audemaro en MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. 1, rec. 153, pp. 122-123, rec. 161, pp. 128-129. V. los textos de Alcherio en *ibidem*, rec. 45, pp. 66-67. V. el *Manuscrito Boloñés* en *ibidem*, rec. 103, pp. 426-427. V. el *Manuscrito de Padua* en *ibidem*, rec. 16, pp. 648-649, rec. 84, pp. 684-685. M. Barkeshli indica que el azafrán aporta estabilidad química al pigmento. BARKESHLI, M.: "The presence of saffron in Persina miniature paintings and its use as an inhibitor for the destructive effects of verdigris, *ICOM Committee for Conservation, 12th Triennial meetin*, Lyon, vol. II, James & James Ltd, London, vol. II, 1999, 489-494.
- <sup>81</sup> LEONARDO DA VINCI. *Tratado de pintura*, (tít. orig. Trattato della Pittura, comienzos del siglo XVI), Madrid, Akal, 1993, p. 429.
- <sup>82</sup> TURQUET DE MAYERNE, Theodore, *op. cit.*, p. 48.
- <sup>83</sup> V. el *Manuscrito Boloñés* en MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. II, rec. 101, pp. 426-427.
- <sup>84</sup> V. Alcherio en *ibidem*, rec. 99, pp. 88-89.
- <sup>85</sup> V. el *Manuscrito de Padua* en MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. II, rec. 16, pp. 658-661.
- <sup>86</sup> V. *ibidem*, rec. 74, pp. 680-681, rec. 81, pp. 682-683.
- <sup>87</sup> V. *ibidem*, rec. 16, pp. 658-661.
- <sup>88</sup> V. *ibidem*, rec. 32, pp. 664-665, NUNES, Felipe, *op. cit.*, pp. 66-67.
- <sup>89</sup> V. los textos de Alcherio en MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. I, rec. 45, pp. 66-67, rec. 90, pp. 84-85.
- <sup>90</sup> V. Alcherio en MERRIFIELD, M. P. *op. cit.*, vol. I, rec. 45, pp. 66-67, rec. 301, pp. 286-289. V. el *Manuscrito Boloñés* en MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. II, rec. 103, pp. 426-427. V. el *Manuscrito de Padua* en MERRIFIELD, M. P., *op. cit.*, vol. II, rec. 69, pp. 678-679, rec. 73, pp. 680-681, rec. 84, pp. 684-685. PACHECO, Francisco, *op. cit.*, p. 484.
- <sup>91</sup> LOMBARDI, y otros: "Experimental study on the production and use of artificial blue and green pigments (copper acetates and carbonates) from Antiquity to the sixteenth century", *Art et chimie. La couleur*, CNRS editions, París, 2000, 31-37
- <sup>92</sup> KÜHN, H.: "Verdigris and copper resinate", en *Artists' pigments. A handbook of their history and characteristics*, (ed. Ashok Roy), New York, Oxford University Press, 1993, 131-158, pp. 132-133.
- <sup>93</sup> LOMBARDI, y otros, *op. cit.*, p. 33.
- <sup>94</sup> BANIK, G.: "Discolouration of green copper pigments in manuscripts and works of graphic arts", *Restaurator* 10, 1989, 61-73.
- <sup>95</sup> KÜHN, H., *op. cit.*, pp. p. 131.
- <sup>96</sup> El equipo autor del presente estudio detectó este compuesto en obra real. Corresponde a la policromía de un sepulcro (s. XII) de la iglesia de San Vicente, en Ávila. BÁEZ AGLIO, M. I., SANTOS GÓMEZ, S. y SAN ANDRÉS MOYA, M.: "On verdigris -viride salsum- used in a medieval sculpture: The sepulchre of the holy martyrs Vicente, Sabina and Cristeta", *2d International Congress on Science and technology for the Safeguard of cultural heritage in the Mediterranean Basin*, 5-9 Julio 1999, París, vol. I, 617-620. Otros autores han detectado también este compuesto en obra real. BILLINGE, y otros: "A double-sided panel by Stephan Lochner", *National Gallery Technical Bulletin*, volume 18, 1997, 56-67, pp. 61-62. VAN DEN BERG, K. J. y otros: "On copper green glazes in paintings", *Art et chimie. La couleur*, CNRS editions, París, 2000, 18-21. Otros estudios también ponen de manifiesto la existencia de cloruros y sulfatos de cobre. MARTIN, E. y EVENO, M.: "Contribution to the study of old green copper pigments in easel paintings", *3rd International Conference on non-destructive testing, microanalytical methods and environmet evaluation for study and conservation of works of art*, Viterbo 4-8 October 1992, Preprints, 1992, Viterbo, 481-491.
- <sup>97</sup> COLINART, S., DELANGE, E. y PAGÈS, S.: "Couleurs et pigments de la peinture de l'Égypte Ancienne", *Tèchne*, n° 4, 1996, 29-45. V., especialmente, la p. 42. Las autoras del estudio indican que es imposible concluir sobre el origen del cloruro de cobre detectado en numerosos objetos correspondientes al Antiguo Imperio.
- <sup>98</sup> Ya Vitrubio en *De arquitectura libri decem* (s. I. a. C.) describe la elaboración de este pigmento, del que indica se preparó primeramente en Alejandría, en base a la cocción de una mezcla de arena con salitre y limaduras de cobre. VITRUBIO POLIÓN, Marco, *op. cit.*, pp. 191-192.

constituido por D. A. Scott, Y. Taniguchi y Emi Koseto estudió detalladamente los productos obtenidos con el empleo de esta receta y que fueron atacamita fundamentalmente, así como nantoquita<sup>100</sup>.

Este mismo equipo de investigación obtuvo citrato cúprico pentahidratado, empleando zumo de limón en la modificación de ciertas propiedades del pigmento, tal como recomiendan algunos antiguos textos<sup>11</sup>. También obtuvieron calconatronita  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  empleando como elementos de partida óxido de cobre, alumbre y natron<sup>102</sup>.

Un reciente estudio llevado a cabo sobre obra real, por otro equipo de investigación entre los que se encuentra Klaas Jan van den Berg ha detectado sulfatos y cloruros de cobre y los elementos calcio, plomo, potasio y aluminio en veladuras del pigmento<sup>103</sup>. Con respecto a la presencia de calcio, los autores del estudio señalan que puede derivar del empleo de una laca amarilla, donde el carbonato cálcico habría actuado como sustrato. Respecto a los otros elementos detectados, su presencia también podría deberse al uso de algunos de los múltiples ingredientes que pueden participar en las recetas y han sido citados en el apartado anterior. Así, la presencia de potasio podría deberse, por ejemplo, al empleo de tártaro o nitro. La de azufre puede explicarse en base al empleo de yeso o caparrosa en la elaboración o adulteración del pigmento. Otra explicación a la presencia de potasio, azufre y aluminio

puede derivar del empleo de alumbre. En cualquier caso, la comprobación de cada una de estas hipótesis requiere la puesta en práctica de múltiples recetas y el análisis de los compuestos obtenidos.

### 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 y por otra, 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.

Hasta el momento se han aplicado cuatro recetas, que se pueden dividir en dos grupos (Tabla 1). En el primer grupo se ha partido de vinagre y planchas de cobre; en una de las recetas la plancha de cobre se dispone sobre el recipiente que contiene el vinagre (receta 1), mientras que en la otra, la plancha se introduce en el interior (receta 2). Los resultados obtenidos ya han sido publicados en un trabajo anterior<sup>104</sup>.

El segundo grupo de recetas incluye aquellas en las que además de vinagre y cobre, se ha partido de otros ingredientes; en la nombrada como A los otros ingredientes son miel y sal y

en la nombrada como B el otro ingrediente es jabón. En este artículo se recogen los resultados correspondientes a la aplicación de la receta A.

A continuación se describe el procedimiento llevado a cabo en su aplicación:

**RECETA A.** Además de cobre y vinagre o bien ácido acético (AcH) se ha empleado miel y sal. Es aportada por tratadistas como Heraclio y Teófilo, que la describen de modo muy similar; este último nombra el producto obtenido como *viride salsum*. Curiosamente, ambos hacen referencia al empleo de un cajón de madera como contenedor de todas las sustancias de partida; este dato ha llevado a pensar que el recipiente no cerraba herméticamente, por lo que esta variable también ha sido considerada, empleando recipientes que cierran herméticamente o bien que permiten la entrada de aire.

**Procedimiento:** Se muele la sal a mano durante 30 minutos y se calienta en estufa (100°C). A continuación, se frota la plancha de cobre con miel, espolvoreándose la sal sobre esta superficie adherente. La plancha así preparada se introduce en un recipiente de vidrio que contiene un vaso con vinagre; este mismo proceso se ha llevado a cabo con ácido acético (AcH) en lugar de vinagre. En ambos casos el recipiente se mantiene en estufa a la temperatura de 40°C durante un mes. Además, el proceso se ha realizado teniendo en cuenta la variable de su posible aireación. Por esta razón se han efectuado en total cuatro ensayos, puesto que tanto para el vinagre como para el AcH se han empleado recipientes herméticamente cerrados o bien parcialmente aireados.

Los sucesivos ensayos realizados para la aplicación de esta receta han llevado a la conclusión de que es imprescindible la aireación temporal del recipiente puesto que, de lo contrario, la reacción no se produce de forma completa.

Receta	Componentes	Procedimiento
1	Vinagre, plancha de cobre	Acción vapores sobre plancha
1	Vinagre, plancha de cobre	Inmersión de plancha en vinagre
A	Vinagre / AcH; plancha de cobre, sal; miel	Acción vapores sobre plancha impregnada en miel y sal
B	Vinagre / AcH; plancha de cobre; jabón	Acción vapores sobre plancha impregnada con jabón

Tabla 1. Componentes y procedimiento de aplicación de cada receta.

<sup>99</sup> Este pigmento se obtendría de forma similar al azul egipcio. COLINART, S., DELANGE, E., PAGÈS, S., *op. cit.*, pp. 39-43.

<sup>100</sup> V. SCOTT, D. A. TANIGUCHI, Y. y KOSETO, E.: "The verisimilitude of verdigris: a review of the copper carboxylates", *Reviews in conservation*, nº 2, 2001, 73-91, p. 83.

<sup>101</sup> *Ibidem*, p. 88.

<sup>102</sup> *Ibidem*.

<sup>103</sup> VAN DEN BERG, K. J. y otros, *op. cit.*, pp. 18-21.

<sup>104</sup> SANTOS GÓMEZ, S. SAN ANDRÉS MOYA, M., BALDONEDO RODRÍGUEZ, J. L., RODRÍGUEZ MUÑOZ, A., DE LA ROJA, J. M., GARCÍA BAONZA, V.: "Procesos de obtención del verdigris. Revisión y reproducción de antiguas recetas. Primeros resultados", *I Congreso del GEIIC. Conservación del Patrimonio. Evolución y nuevas perspectivas*, Valencia, 2002, pp. 383-388.



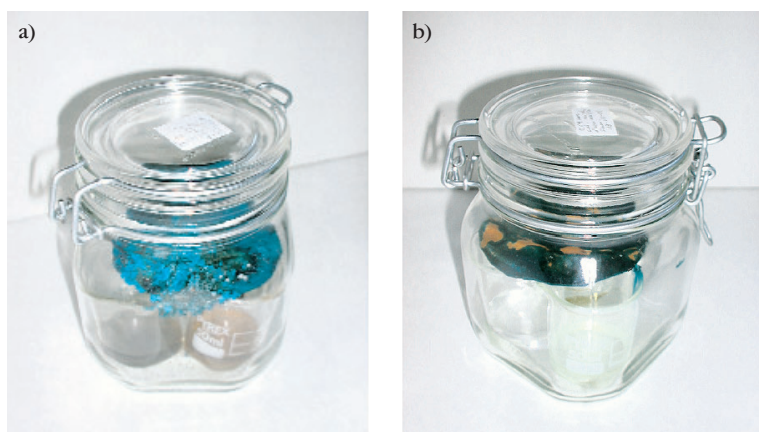


Fig. 1. Reactivos: planchas de cobre impregnadas con miel y sal en contacto con : a) vapores de vinagre; b) vapores de ácido acético. En ambos casos el recipiente no cierra herméticamente.

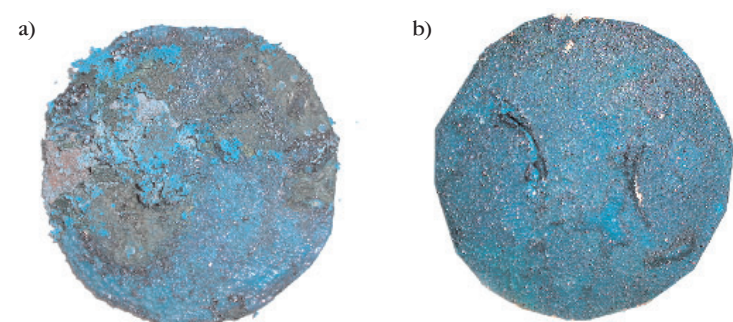


Fig. 2. Planchas de cobre impregnadas de miel y sal en contacto con: a) Vapores de vinagre. b) Vapores de ácido acético. En ambos casos el recipiente no ha estado cerrado herméticamente.

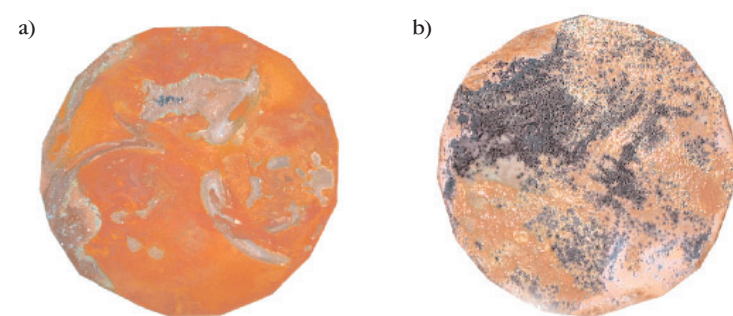


Fig. 3. Planchas de cobre impregnadas de miel y sal en contacto con: a) Vapores de vinagre. b) Vapores de ácido acético. En ambos casos el recipiente ha estado cerrado herméticamente.

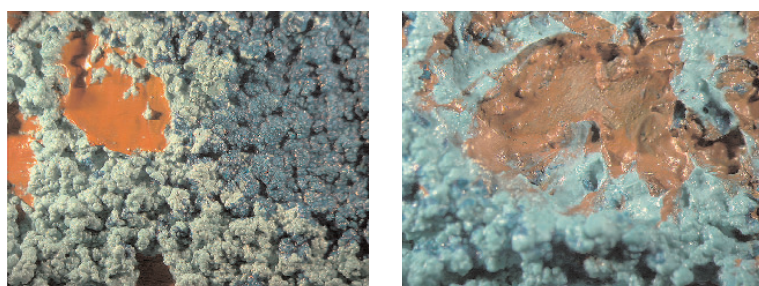


Fig. 4. Detalles de la plancha de cobre impregnada con miel y sal en recipiente aireado.

En la Figura 1 se muestra el procedimiento seguido en la obtención de los pigmentos; la Figura 1a corresponde a la plancha de cobre dispuesta sobre el recipiente que contiene el vinagre y la Figura 2a sobre el recipiente que contiene el AcH. En ambos casos el recipiente no está herméticamente cerrado y presenta una cierta aireación.

La Figura 2 recoge las imágenes de las planchas una vez desarrollado el proceso de corrosión del cobre. La Figura 2a corresponde a la plancha tratada con los vapores de vinagre y la 2b con los vapores de AcH.

En la Figura 3 se puede constatar que en las planchas mantenidas en recipientes herméticamente cerrados, el proceso no se ha desarrollado de forma completa. Cuando se emplea vinagre se forma un compuesto de color rojo y textura untuosa, cuya naturaleza ha sido determinada mediante los correspondientes análisis (cuprita,  $Cu_2O$ ); este compuesto evoluciona a la sal de cobre de color verde cuando la plancha es sometida a aireación. En la Figura 4 puede observarse el color rojo y la textura untuosa de la cuprita, así como la mezcla de compuestos verdosos y verde-azulados que constituyen el pigmento.

### Caracterización de los pigmentos sintetizados

Las técnicas analíticas utilizadas han sido microscopía electrónica de barrido y microanálisis por dispersión de energía de rayos X (MEB-DEX) y difracción de rayos X. Mediante MEB-DEX se ha llevado a cabo el análisis morfológico de las partículas de pigmento y el correspondiente microanálisis. A su vez, la difracción de rayos X ha permitido la identificación de las distintas fases cristalinas.

### Microscopía electrónica de barrido y microanálisis por dispersión de energía de rayos X (MEB-DEX).

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.

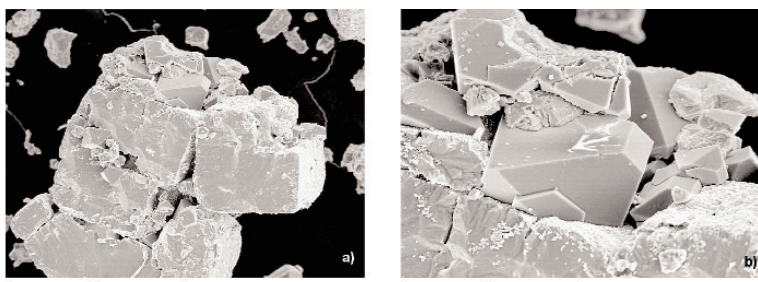


Fig. 5. Variedad de verdigrís obtenida según la receta A (muestra C8) (plancha de cobre impregnada en miel y sal común y sometida a la acción de vapores de ácido acético). Observación por MEB (electrones secundarios). a) Detalle de conjunto de cristales de cloruro sódico parcialmente transformados en verdigrís (barra 600 μm). b) Detalle de los cristales de verdigrís (barra: 200 μm).

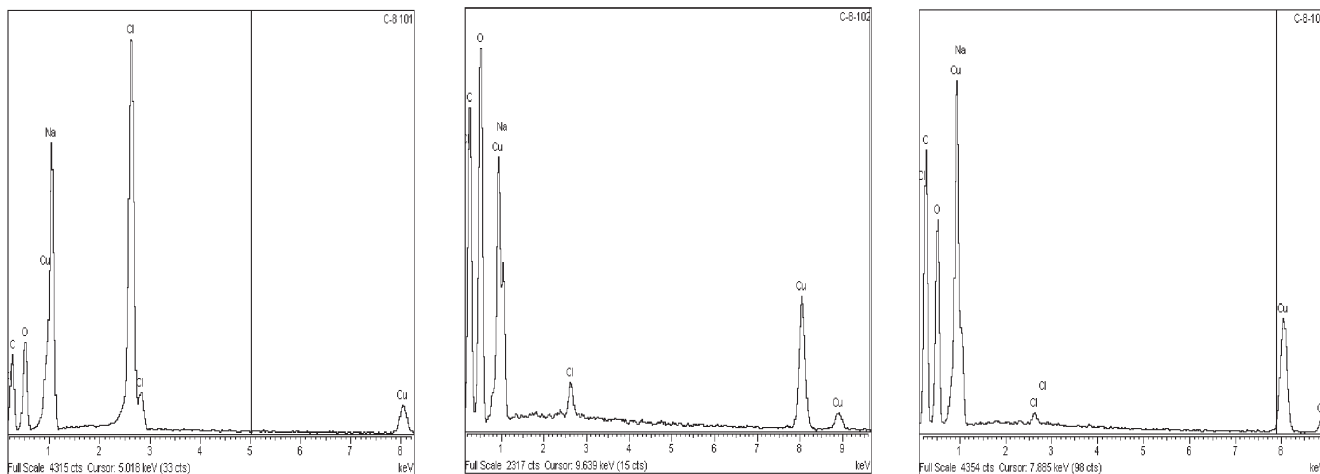


Fig. 6. Variedad de verdigrís obtenida según la receta A (muestra C8). Microanálisis realizados por DEX: (101) partícula de cloruro sódico parcialmente transformado en una sal de cobre; (102) partícula de verdigrís, mezcla de acetato y cloruro de cobre; (103) partícula de verdigrís constituida fundamentalmente por acetato de cobre.

**Receta A**

En unos casos esta receta ha sido aplicada utilizando AcH y en otros vinagre; en ambas situaciones el recipiente estaba parcialmente aireado. Los resultados obtenidos con AcH se referencian como C8, C8 costra; esta segunda corresponde a la capa formada sobre la parte superior de la plancha que no estaba en contacto directo con los vapores de AcH, y que se retiraba con mayor dificultad; otra reproducción de esta misma receta se ha designado como C10. Los resultados correspondientes al tratamiento con vinagre se referencian como C9f, C9b y C9c.

La Figura 5 corresponde a la muestra C8. Se observan cristales de cloruro sódico (NaCl) parcialmente transformados en verdigrís; se aprecian detalles de esta transformación, siendo evidente la distinta morfología de las partículas. Los cristales cúbicos corresponden al cloruro sódico; se aprecia que su superficie está parcialmente alterada. Los cristales de verdigrís (sal de cobre) tienen forma de pirámide truncada y se forman a partir de los de cloruro sódico. En ambos tipos de partículas se han rea-

lizado los correspondientes microanálisis por DEX (Figura 6).

La Figura 7 corresponde a la imagen del verdigrís designado como C8 costra. Las partículas son de pequeño tamaño y las formas cristalinas no están bien definidas. Los microanálisis por DEX (Fig. 8) indican que se trata de una mezcla de acetatos y cloruros de cobre y restos de cloruro sódico.

Como se ha indicado, esta misma receta ha sido puesta en práctica empleando vinagre en lugar de ácido acético. También en este caso el recipiente se ha mantenido aireado. La referencia general asignada es C9. Los resultados muestran ciertas diferencias dependiendo de la zona de corrosión de la plancha de cobre.

Se ha comprobado que este proceso de corrosión transcurre a través de una serie de etapas. La primera de ellas corresponde a la formación de una capa de color rojo que se forma directamente sobre la plancha de cobre. Este producto ha sido designado como C9f. Si la aireación es suficiente, el compuesto evoluciona hasta formar un producto de color verde claro (C9b) o verde azulado (C9c).

En la Figura 9 se recogen las imágenes correspondientes al producto de color rojo y en la Figura 10 se presentan los resultados del microanálisis por DEX. Las partículas son muy homogéneas en cuanto a la morfología y composición; todos los cristales están bien formados.

La referencia C9b corresponde a la parte extraída de la zona central de la plancha. Es de color verde claro. La Figura 11 muestra que está integrada por partículas de pequeño tamaño en las que no se observan formas cristalinas definidas. Los microanálisis por DEX indican que se trata de cloruro de cobre, aunque tal vez también contenga acetato de cobre (Fig. 12).

La referencia C9c corresponde a la parte extraída de los bordes de la plancha, que presenta un color verde azulado. La Figura 13 corresponde a su observación por MEB. Presenta partículas de pequeño tamaño, que a su vez están constituidas por otras de tamaño más reducido. Los microanálisis por DEX revelan que se trata mayoritariamente de cloruros de cobre (Fig. 14).



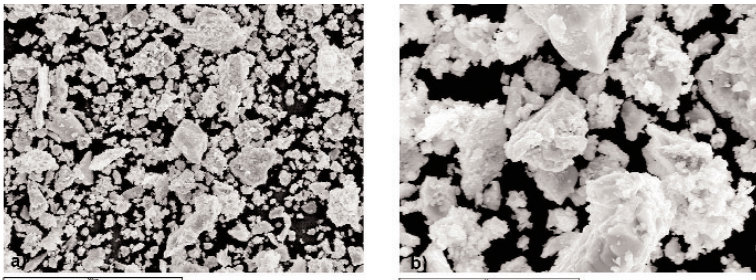


Fig. 7. Variedad de verdigrís obtenida según la receta A (plancha de cobre impregnada en miel y sal común y sometida a la acción de vapores de ácido acético) (muestra C8costra). Observación por MEB (electrones secundarios). a) Imagen general. Aglomerados de aspecto y tamaño heterogéneo que no superan las 100  $\mu\text{m}$  (barra 200  $\mu\text{m}$ ). b) Detalle de los aglomerados. No se aprecian partículas cristalinas definidas (barra 60  $\mu\text{m}$ ).

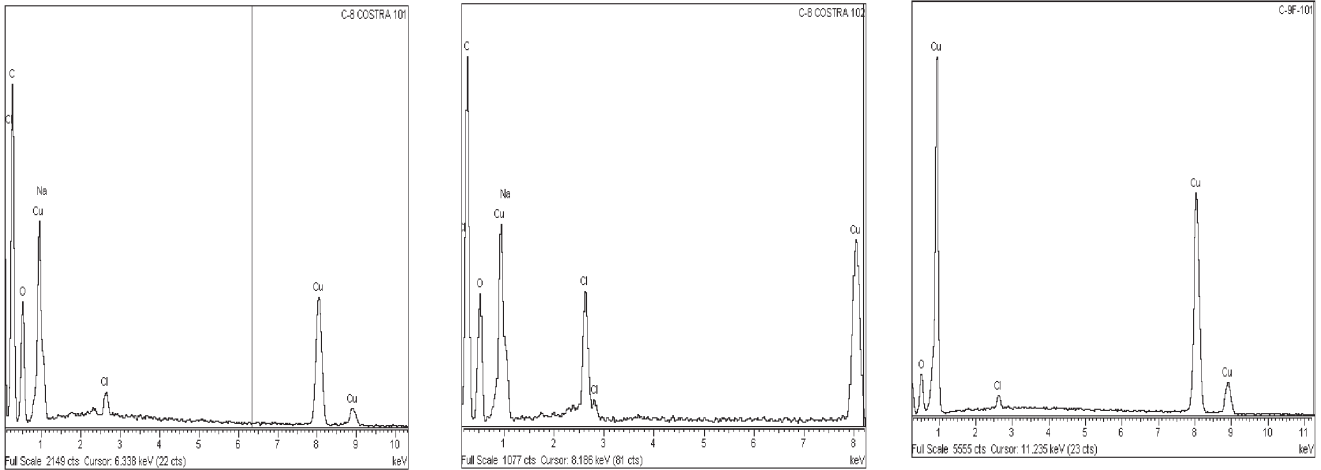


Fig. 8. Variedad de verdigrís obtenida según la receta A (muestra C8costra). Microanálisis por DEX: (101) Acetato de cobre y restos de cloruro sódico; (102) Cloruro y acetato de cobre y restos de cloruro sódico.

Fig. 10. Variedad de verdigrís obtenida según la receta A (muestra C9f). Capa de color rojo formada directamente sobre la plancha de cobre. Microanálisis realizados por DEX. Análisis de zona.

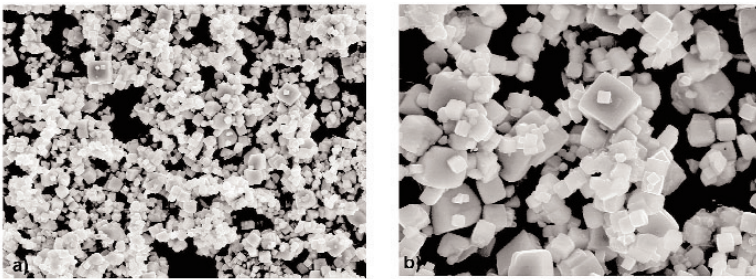


Fig. 9. Variedad de verdigrís obtenida según la receta A (plancha de cobre impregnada en miel y sal común y sometida a la acción de vapores de vinagre), (muestra C9f). Capa de color rojo formada directamente sobre la plancha de cobre. Observación por MEB (electrones secundarios). a) Imagen general del conjunto de partículas (barra 30  $\mu\text{m}$ ). b) Detalle del conjunto de partículas (barra 10  $\mu\text{m}$ ).

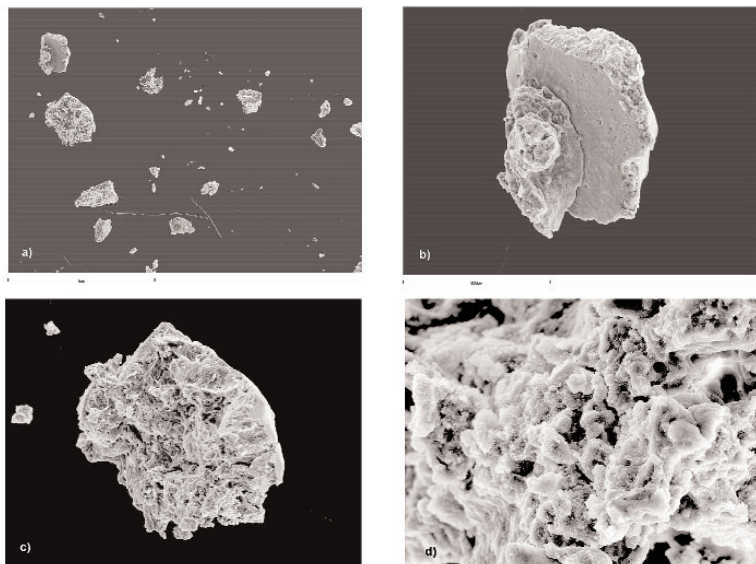


Fig. 11. Variedad de verdigrís obtenida según la receta 3 (plancha de cobre impregnada en miel y sal común y sometida a la acción de vapores de vinagre), ref. C9b. Capa de color verde formada sobre la plancha de cobre. Observación por MEB (electrones secundarios). a) Imagen general del conjunto de partículas (barra 1  $\mu\text{m}$ ). b) Barra 200  $\mu\text{m}$  y c) partículas individuales, barra 300  $\mu\text{m}$ . d) Detalle de la superficie de las partículas, barra 60  $\mu\text{m}$ .

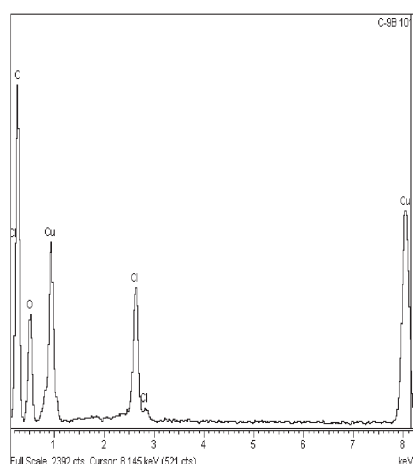


Fig. 12. Variedad de verdigrís obtenida según la receta A (muestra C9b). Capa de color verde formada en la parte central de la plancha. Microanálisis realizados por DEX. Análisis de zona. Cloruros y acetatos de cobre.

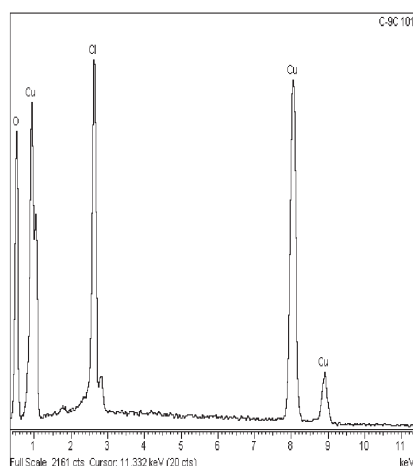


Fig. 14. Variedad de verdigrís obtenida según la receta A (muestra C9c). Capa de color verde-azulado formada en los bordes de la plancha. Microanálisis realizados por DEX. Análisis de zona. Cloruros de cobre.

### Resultados de los análisis por Difracción de Rayos X

El estudio por difracción de rayos X ha sido realizado en un difractoro marca Philips modelo X'PERT con una tensión de 45kV y una intensidad de 40 mA. 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.

Los resultados obtenidos en los análisis efectuados por Difracción de Rayos X se recogen en la tabla 2.

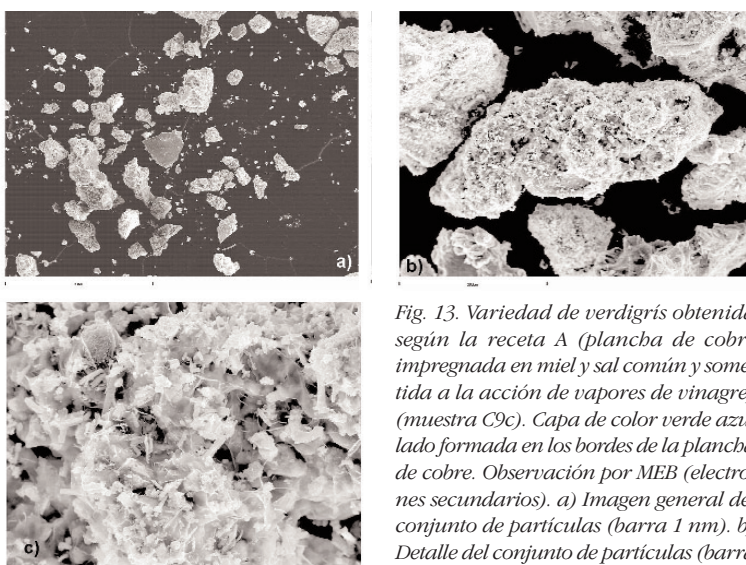


Fig. 13. Variedad de verdigrís obtenida según la receta A (plancha de cobre impregnada en miel y sal común y sometida a la acción de vapores de vinagre) (muestra C9c). Capa de color verde azulado formada en los bordes de la plancha de cobre. Observación por MEB (electrones secundarios). a) Imagen general del conjunto de partículas (barra 1 nm). b) Detalle del conjunto de partículas (barra 200 μm). c) Detalle de una de las partículas. Está formado por un aglomerado de partículas más pequeñas, algunas de las cuales están cristalizadas (barra 300 μm).

### Conclusiones

El empleo de sal (NaCl) como ingrediente en las recetas de obtención de verdigrís da lugar a la formación de un tipo especial de verdigrís, cuya composición presenta notables diferencias con respecto a la fórmula que tradicionalmente se ha atribuido a este pigmento.

En las dos modalidades de aplicación de esta receta (con ácido acético o con vinagre), se han formado diferentes tipos de cloruros de cobre. Cuando se utiliza ácido acético, estos cloruros de cobre van acompañados de acetatos de cobre, mientras que cuando se emplea vinagre no se ha detectado la formación de estos últimos compuestos.

Los cloruros de cobre identificados han sido: tolbachita ( $\text{CuCl}_2$ ) y nantoquita ( $\text{CuCl}$ ), cuando se emplea ácido acético; atacamita  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  y tolbachita ( $\text{CuCl}_2$ ) cuando se utiliza vinagre.

### 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 de Madrid.

Receta A	Muestra	Fases cristalinas identificadas
Con AcH	C8 y C8 costra	acetato de cobre (II) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , acetato de cobre monohidratado $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , cloruro de cobre (II) (tolbachita) ( $\text{CuCl}_2$ ) y halita (NaCl)
	C10	cloruro de cobre (I) (nantoquita) ( $\text{CuCl}$ ), halita (NaCl), acetato de cobre, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , acetato de cobre dihidratado $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y halita (NaCl)
Con vinagre	C9f	óxido de Cobre (I) (cuprita) $\text{Cu}_2\text{O}$
	C9b	trihidroxiclорuro de cobre (II) (atacamita) $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
	C9c	trihidroxiclорuro de cobre (II) (atacamita) $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ , cloruro de cobre (II) (tolbachita) ( $\text{CuCl}_2$ )

Tabla 2.