

RECOPILATORIO DE RECETAS SOBRE DIFERENTES TIPOS DE TINTAS DE INTERÉS ACADÉMICO

Autor: Martínez-Troya, D.¹

RESUMEN

En este artículo realizaré un compendio de las tintas más llamativas que se pueden elaborar en un laboratorio de Enseñanzas Medias, las recrearé y exploraré el marco cultural e histórico de aquellas en las ello que merezca la pena, sin perder de vista la química de los diferentes procesos.

Palabras clave: Tinta ferrogálica; Tintas de ocre; Tinta de hollín; Tinta de mirra; Tinta india; Tinta de calamar; *Coprinus comatus*; Tinta china; Tinta de cinabrio; Tinta del Dr. Lewis; Tinta de Palo de Campeche; Tintas de anilina; Tinta de bolígrafo; Tintas invisibles.

ABSTRACT

In this paper I write a summary of the more noteworthy inks that can be made in a Middle School laboratory. I reproduce them and describe their cultural and historic grounds, without disregarding the chemical processes implied in their elaboration.

Key words: Ferrogallic ink; Ochre ink; Soot ink; Myrrh ink; Indian ink; Squid ink; Coprinus comatus; Gold ink; Chinese ink; Cinnabar ink; Dr. Lewis ink; Campeche ink; Aniline inks; ballpoint pen ink; Invisible inks.

INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN

La elaboración de tintas siguiendo recetas más o menos tradicionales es una práctica de laboratorio de gran interés, no solo por el interesantísimo aspecto químico de la elaboración de éstas, sino también porque permite abordar otra serie de particularidades, culturales e históricas, que normalmente acompañan a determinados tipos de tintas. Desde que éramos pequeños, por ejemplo, la tinta invisible fabricada con jugo de cebolla o de limón ha atraído nuestro interés hasta hacer que nos interese por variedades más complejas y que implican otras reacciones químicas de gran belleza. Organizar y clasificar estas recetas merece la pena, sobre todo por la diversidad que encierran. Hay tintas directamente extraídas de la naturaleza, como la del *Coprinus* o la tinta propia del calamar, mientras que otras son tintas inorgánicas, que se utilizan sin apenas transformación, como es el caso de la tinta roja egipcia, o tintas inorgánicas que tienen detrás un laborioso procedimiento, como la maravillosa tinta ferrogálica, en tanto que otras tintas más modernas son netamente orgánicas y emplean pigmentos sintéticos específicamente obtenidos para esta función, como pueden ser las anilinas.

¹ Daniel Martínez Troya vaergael@gmail.com

Una de las ventajas que ofrecen estas prácticas consiste en poder adaptar la profundidad de la explicación al nivel del grupo en el que se están realizando, de modo que el grado de complejidad de la explicación puede graduarse, algo particularmente sensible en el caso de la práctica de la tinta ferrogálica, de gran dificultad química. Por otra parte, la diversidad de las mismas y los contextos sociohistóricos en los que se pusieron de moda, hacen que podamos aderezar la práctica de notas históricas, muchas veces pintorescas y de gran valor para motivar y acentuar la curiosidad del alumnado.

DESCRIPCIÓN DE LA ACTIVIDAD

A lo largo de este artículo voy a describir con detalle la elaboración de las tintas más atractivas y representativas que han existido a lo largo de la historia. A pesar de ser un artículo largo, no pretende ser comprehensivo, por lo que habrá muchos tipos de tinta que no cite o cuyas recetas no elabore, bien por limitar la extensión del mismo, bien porque no las considere apropiadas para las enseñanzas medias, o sencillamente porque hay muchas variantes de una receta patrón que usaré en representación de un grupo entero.

No creo indispensable establecer un orden estricto a la hora de analizar las tintas en este artículo, pero tampoco voy a recorrer las tintas de una forma desordenada. Comenzaré analizando la tinta ferrogálica, por su importancia histórica y por la preciosa pero complicada química que encierra su elaboración. Posteriormente pasaré a ver las tintas inorgánicas más sencillas, como la tinta de hollín y la tinta roja egipcia para pasar después a dos tipos de tintas naturales, como son la tinta del *Coprinus comatus* y del calamar, que pueden usarse directamente, pero que son tan particulares que no quiero pasarlas por alto. Le dedicaré también una parte del artículo a las tintas orgánicas de elaboración más o menos tradicional, como son las tintas de palo de Campeche, las tintas de copia con base en pigmentos de alta capacidad de tinción y las tintas de anilina. A modo de cierre incluiré un apartado sobre tintas simpáticas o invisibles y otros sobre tintas en polvo o de aplicación sobre vidrio.

No es mi intención hacer un recorrido de la historia de las tintas, para ello es interesante el artículo² de Charles C. Pines, que ayuda a situar cada una de ellas, sino realizar un muestrario no sistemático de las que me han parecido más importantes.

Un resumen esquemático del trabajo quedaría como sigue: a) Tinta ferrogálica; b) Tinta de hollín; c) Tinta roja egipcia; d) Tinta mágica de mirra; e) Tinta de la India; f) Tinta de calamar; g) Tinta de *Coprinus comatus*; h) Tinta dorada; i) Tinta china; j) Tinta china de cinabrio; k) Tinta del Dr. Lewis; l) Tinta de palo de Campeche; m) Tinta de Anilina Amarilla; n) Tinta de Anilina Negra; ñ) Tinta azul de bolígrafo; o) Tintas simpáticas.

² Pines, C.C. (1931). The Story of Ink. The American Journal of Police Science, 2, 4, pp. 290-301.

DESARROLLO DE LA ACTIVIDAD

A) TINTA DE AGALLAS

a) Un poco de historia

La tinta de agallas o ferrogálica se describe por primera vez en la *Historia Natural* de Plinio, como parte de un proceso para reconocer la autenticidad del cardenillo³, es decir, el acetato de cobre (II), del que pretende diferenciarlo así de otros compuestos, particularmente del que llama *copperas*⁴, un compuesto que parece ser el sulfato de hierro (II). El fragmento de Plinio dice lo siguiente⁵:

The adulteration, however, which is the most difficult to detect, is made with copperas (...). The fraud may also be detected by using a leaf of papyrus, which has been steeped in an infusion of nut-galls; for it becomes black immediately upon the genuine verdigris being applied.

El proceso no parece muy adecuado porque si se lee con atención establece que el color negro aparece inmediatamente, solo cuando el cardenillo (en el texto inglés como *verdigris*⁶) está completamente puro, mientras que se sobreentiende que si no lo está el proceso se demora o falla. El problema es precisamente que el color es negro únicamente cuando hay una presencia de Fe^{+2} , es decir de la caparrosa o *copperas*, mientras que si hubiese cardenillo exclusivamente, reaccionaría a su vez con los ácidos de las agallas, pero en este caso el color sería pardo rojizo⁷. Sin embargo, a pesar de estas discrepancias entre las aseveraciones de Plinio y la realidad (teniendo en cuenta que la pureza de los compuestos en aquella época dejaba mucho que desear), lo cierto es que ya se conocía que las sales de hierro reaccionaban con el polvo de las agallas, formando una tinta negra que se empleará sistemáticamente a lo largo de los siglos, por su capacidad de adherencia y por la saturación de su color. De hecho hay pruebas de que la tinta de agallas se usó en algún texto del conjunto de los Manuscritos del Mar Muerto⁸ datados entre el siglo 3 a.C y el 1 d.C.

Históricamente es la tinta vinculada a los monasterios, y por ende la tinta de la cultura, de los documentos en papel, más o menos precederos. Y será precisamente su

³ Sancho Cubino, N. (2015). Verdigrís, Pigmento Histórico de cobre. Estudio de su composición y color a partir de la reproducción de antiguas recetas. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. p. 72. <https://eprints.ucm.es/id/eprint/39199/1/T37798.pdf>

⁴ Martínez-Troya, D. (2022). Mercurio y Cinabrio en el Antiguo Egipto y su relación con la Alquimia. Extensión del TFM. Universidad de Alcalá de Henares. p. 88.

⁵ Plinio, en *Historia Natural* libro 34, capítulo 26. En el 77 d.C. La traducción la he tomado directamente de: Bostock, J. (1855) Pliny the Elder, *The Natural History*. Londres, Gran Bretaña: Taylor and Francis.

⁶ Ver la preciosa explicación en el texto de N. Sancho Cubino, op.cit. p. 72, donde lo hace descender del francés antiguo como *vert de Grice* o «verde de Grecia».

⁷ Oliver, M. (2015). From Lazarus To Theophilus: How Manuscript Digitization Led To The Historical, Chemical, and Technological Understanding of Iron Gall Ink and its Counterparts. Honors Theses. 700. p. 17. https://egrove.olemiss.edu/hon_thesis/700

⁸ Yoram Nir-El, Magen Broshi. (1996). The Black Ink of the Qumran Scrolls. *Dead Sea Discoveries*, 3 (2), 157-167.

acidez, uno de los principales problemas que habrá que afrontar⁹ a la hora de recuperar muchos de los documentos escritos en el Medioevo y en el Renacimiento, porque la hidrólisis ácida de la celulosa amenaza con desintegrar escritos de gran trascendencia para la Historia. Solo en el siglo XIX, con el desarrollo de anilinas sintéticas, la tinta de agallas comienza a perder mercado¹⁰ e importancia, hasta quedar hoy en día como un bonito ejemplo de la utilización de la química, cuando se aplica a productos naturales, apenas procesados.

b) La receta de la tinta de agallas

El protocolo de elaboración de la tinta de agallas que se encuentra en las diferentes recetas es muy parecido¹¹, considerando el largo tiempo durante el que se usó así como su difusión geográfica. A pesar de las pequeñas discrepancias y del transcurso de los siglos el procedimiento consistía en triturar agallas, habitualmente de roble, y macerarlas o hervirlas en agua, vino o en una mezcla de ambos, para extraer los taninos y las sustancias activas. Sobre dicha extracción se añadirá el sulfato de hierro (II), llamado según el texto caparrosa o vitriolo de hierro, aunque en algún caso se usa cáscara de granada, para acabar dispensando una disolución de goma arábiga que en bastantes ejemplos se sustituye por el látex de la rama¹² de una higuera, con la que se debe remover la mezcla. El proceso se encontraba establecido y su uso se había extendido por toda Europa, sobre todo cuando en el siglo XIII los árabes introducen en el continente la goma arábiga¹³, que será de gran importancia en la elaboración y estabilización de la tinta, como aglutinante y acelerando la formación de los complejos que dan el color negro a la tinta¹⁴.

A continuación copio un ejemplo de receta semejante a lo que voy a hacer. La transcripción es de Elena Asensio Muñoz¹⁵:

Tomarás una olla que quepa la cuarta parte del agua de un cántaro y echarás allí ocho onças de goma arábiga y removen cuatro días. Y después echa diez onças de galas bien molidas y dexenlas tres días. Y después echen seis onças de caparós molido y después déxenlo dos días y remeserlan dos vezes cada día con un palo de figuera. Y no la pongan al sol ni al fuego en ningún tienpo. Y después de colada

⁹ Marín, E., Sistach, M.C., Jiménez, J., Clemente, M., Garcia, G., García, J.F. (2015). Distribution of Acidity and Alkalinity on Degraded Manuscripts Containing Iron Gall Ink. *Restaurator*, 36(3), 229-247.

¹⁰ Oliver, M. (2015). Op.cit. p.10.

¹¹ Teixeira, N., Nabais, P., de Freitas, V. et al. (2021). In-depth phenolic characterization of iron gall inks by deconstructing representative Iberian recipes. *Scientific Reports*, 11, 8811.

¹² Sánchez, A. (2016). Recetas y secretos en la España del siglo de Oro: la fabricación de tinta negra (I). Entrada al Blog de la Biblioteca Nacional de España. Acceso el 04/03/2023. <https://www.bne.es/es/blog/blog-bne/recetas-y-secretos-en-la-espana-del-siglo-de-oro-la-fabricacion-de-tinta-negra>

¹³ Oliver, M. (2015). Op.cit. p. 9.

¹⁴ Ibídem, p. 19.

¹⁵ Se corresponde con el manuscrito BNE MSS/5300, fol. 21 vº y la tomo de la entrada de Arsenio Sánchez reseñada anteriormente.

echen otra tanta agua en lo que queda de la tinta y dexenla allí otros quatro o sinco días, y será buena tinta, si Dios quiere[xvii].

Siguiendo el esquema general que he destacado anteriormente, paso a describir los pasos de la elaboración que hemos llevado a cabo en el laboratorio con el alumnado¹⁶. El procedimiento es sencillo pero muy gratificante por los cambios y las sorpresas que se pueden producir a lo largo del desarrollo. Un artículo que recomiendo encarecidamente es el de G. Farusi por la apropiado que resulta para nuestros niveles.

1) Obtención del polvo de agalla:

Las agallas son una reacción de defensa de una planta o árbol ante un organismo externo, que suele ser un insecto y que utiliza al vegetal para «procurarse nutrición especializada y cobijo frente al medio ambiente y enemigos naturales¹⁷». En este sentido las agallas que utilizamos, procedentes de robles, son formas redondeadas en cuyo interior se encuentra la sustancia rica en taninos y galatos que nos interesa. Vemos el proceso mediante algunas fotografías:



En la página siguiente muestro la imagen del insecto inductor de la agalla. Cuando lo sacamos se movió un poco, pero tras unos segundos a la temperatura invernal del laboratorio, dejó de hacerlo. A todos nosotros nos llamó la atención aquel hallazgo y nos sorprendió poderosamente, pues a pesar de que era del todo algo esperable, tras haber leído un poco sobre el origen biológico de las agallas, de entre todas las que molturamos, solo en una encontramos al insecto, y que fuese tan ostensible y que permaneciera vivo en el interior de la esfera es sin duda tan curioso que estuvimos recordándolo durante varios días como una anécdota.

¹⁶ Farusi, G. (2007). Monastik ink: linking chemistry and history. *Science in School*, 18, 36-40.

¹⁷ Nieves-Aldrey, J.L. (1998). Insectos que inducen la formación de agallas en las plantas: una fascinante interacción ecológica y evolutiva. *Boletín SEA*, 23, 3-12.
<http://entomologia.rediris.es/aracnet/8/agallas/>



La pulpa de la agalla está formada por una mezcla de sustancias diversas entre las que se encuentran polifenoles vegetales¹⁸ que se engloban bajo el término de taninos y entre los que nos interesan particularmente los taninos hidrolizables, también llamados pirogálicos, que son ésteres de ácidos fenólicos, sobre todo del ácido gálico y del ácido elágico con un azúcar, normalmente la glucosa, o un polialcohol¹⁹. Cuando se lleva a cabo la moltura de las agallas se expone el tanino para que pueda hidrolizar después al añadirle el agua.



¹⁸ Isaza, J.H. (2007). Taninos o polifenoles vegetales. *Scientia et Technica*, 33, 13-18.

¹⁹ *Ibíd.*, p.14.

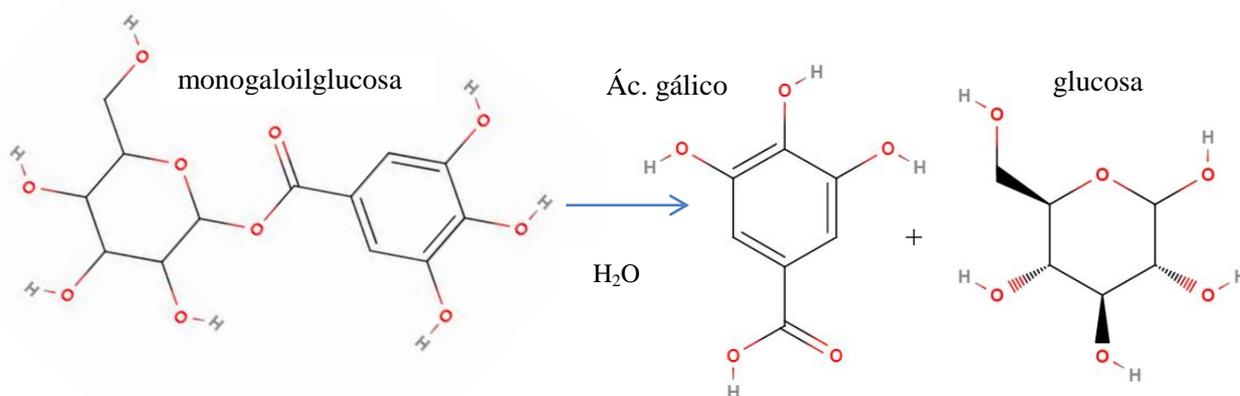
2) Hidrólisis del tanino en ácido gálico y glucosa:

El siguiente paso es conseguir que la masa de polifenoles vegetales que denominamos de forma genérica «taninos» y que está formada por ésteres del ácido gálico y del elágico, hidrolice y libre básicamente el ácido gálico, que será el responsable de interactuar con el Fe^{+3} procedente del Fe^{+2} de la caparrosa²⁰. La hidrólisis de estos polifenoles se lleva a cabo por medio de la enzima tanasa que se encuentra en la misma pulpa de la agalla. Esa es la razón por la que se deja macerar la mezcla del tanino con agua durante varios días, un tiempo que varía dependiendo de la receta utilizada. Nosotros añadimos una cantidad de agua destilada que en volumen con respecto a la pulpa machacada de agallas era de 10:1 (agua:tanino).

A lo largo del proceso se podía comprobar como el color del agua iba cambiando, tornándose de un tono marrón intenso e incluso se desprendía un olor cada vez más acentuado a madera en descomposición que recordaba al humus del mantillo de un bosque. Debido a que los compuestos que constituyen el tanino son variados, las reacciones de hidrólisis a su vez son diferentes aunque análogas, y la química que explica la formación de los compuestos de color oscuro a partir de los polifenoles requiere la representación de fórmulas complejas que no tienen gran utilidad aquí y que simplificaré adrede para adecuarlas al nivel del artículo sin perder rigor²¹.



La reacción de hidrólisis del tanino puede representarse de forma genérica por la hidrólisis de la monogaloilglucosa, que sería el éster del ácido gálico con la glucosa²²:



²⁰ Teixeira, N., Nabais, P., de Freitas, V. et al. (2021). Op.cit.

²¹ Para estudiar a fondo la química de estos compuestos, el artículo de N. Teixeira es magnífico.

²² *Ibidem*, figura 1. La reacción se puede ver en G. Farusi, op.cit. p. 39.

La reacción anterior²³ es una simplificación del proceso, porque parece ser que el compuesto más abundante de partida es la pentagalactoglucosa, es decir el éster en el que la glucosa tiene cada grupo alcohol implicado en un enlace éster con los ácidos gálicos²⁴.

El resultado tras tres días de fermentación, con la consiguiente hidrólisis del tanino en ácido gálico y glucosa es una masa espesa con olor dulzón a madera podrida, que no resulta del todo desagradable.



3) Filtración:

Pasados los tres días, que es el tiempo en el que la tanasa puede hidrolizar a los distintos ésteres polifenólicos de la masa, esta masa resultante se filtra a través de un embudo alemán, usando un papel de filtro. El líquido obtenido contiene el ácido gálico y la glucosa, entre otros constituyentes. Se puede añadir un poco más de agua destilada para lavar el residuo que queda en el embudo, porque dependiendo de la temperatura del laboratorio se ha podido evaporar una parte importante de agua, a la vez que otra parte queda absorbida en la moltura. Por ello, lavar con agua destilada y comprimir posteriormente la pasta, facilita la recuperación de una buena parte del ácido gálico (entre otros) que es el compuesto que nos interesa.

²³ Las fórmulas de los distintos compuestos químicos las he realizado a través del programa online: <https://molview.org/>

²⁴ Teixeira, N., Nabais, P., de Freitas, V. et al. (2021). Op.cit. fig. 1.

Durante el proceso de filtrado se aprecia perfectamente el intenso olor a madera descompuesta del material fermentado. En las versiones en las que se utiliza vino en lugar del agua, el olor debe ser singular y quizás poco agradable. Algunos de los estudiantes más sensibles a este particular olor retrocedían varios pasos e incluso insistieron en abrir las ventanas, pero no es desagradable, y recuerda vagamente al que se desprende durante la fermentación de la uva. La cantidad de disolución que recogieron los grupos, sin considerar la que se obtuvo lavando con agua destilada posteriormente fue menor de lo esperado.



4) Añadimos la caparrosa:

El sulfato de hierro (II) recibía antiguamente el nombre de caparrosa o de vitriolo de hierro²⁵. El nombre de caparrosa no se refiere inequívocamente al FeSO_4 sino que denotaba a mezclas de hierro y cobre, probablemente FeSO_4 y CuSO_4 que se denominaban a su vez vitriolos de hierro²⁶, y que a causa de su función se vendían como «piedra de atramento²⁷», donde *atramentum* era la palabra latina para «tinta». Sin embargo la reacción química básica para la formación de la tinta negra requiere principalmente el concurso del Fe^{+2} y por tanto será el FeSO_4 el compuesto que usaremos en esta fase. Este sulfato es una sal higroscópica de color verde claro que se recubre fácilmente con una capa de Fe^{+3} como consecuencia de la oxidación del Fe^{+2} en contacto con el oxígeno del aire²⁸.

La reacción de formación del pigmento negro es compleja y requiere de dos pasos²⁹. En el primero se produce la reacción entre el Fe^{+2} y el ácido gálico, formando un aducto de Lewis en el que dos de los oxígenos del ácido gálico se coordinan con el átomo de hierro formando un compuesto soluble pero que no tiene color. Este compuesto es neutro dado que las cargas del catión ferroso se compensan con las dos cargas negativas del galato.

En la segunda fase, el Fe^{+2} se oxida a Fe^{+3} gracias al oxígeno del aire que está disuelto en la disolución cuando el pH de la disolución está por encima de 4, algo

²⁵ Priesner, C., Figala, K. (2021). Alquimia. Barcelona, España: Herder, p. 476.

²⁶ Ibídem, p. 158.

²⁷ Ibídem, p. 254. La piedra de atramento era una mezcla de ambos sulfatos con pirita.

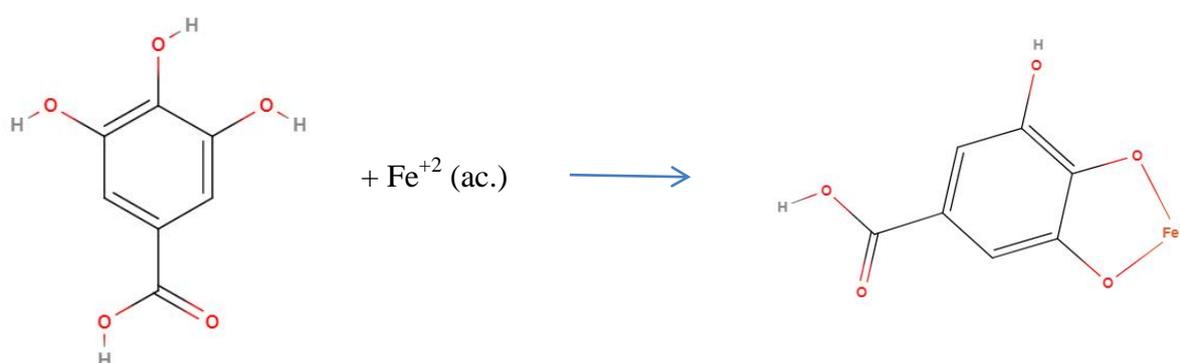
²⁸ Martínez-Troya, D., Martín-Pérez, J.J. (2016). Propuesta para la diferenciación experimental entre óxidos e hidróxidos usando compuestos de hierro. Revista Bórax, 1, 1, p. 24.

²⁹ G. Farusi, op.cit. p. 39.

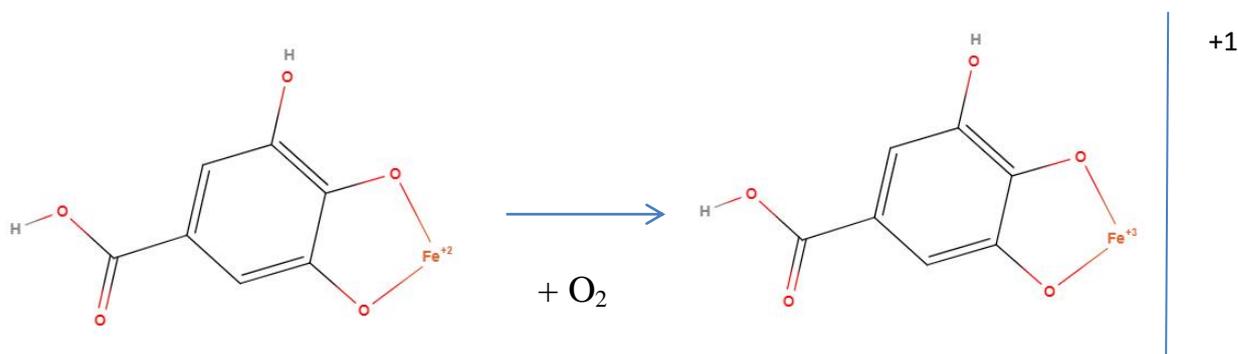
habitual en este tipo de disoluciones³⁰, y acaba formando un compuesto cargado y soluble, con grupos cromóforos, que es el responsable del color negro de la tinta. La elucidación de las estructuras reales que se corresponden con los compuestos es difícil y solo en los últimos años parecen haberse resuelto, lo que da una idea de la dificultad. Además, los cationes de hierro, en las estructuras correspondientes, mantienen parte de su esfera de coordinación, es decir de los ligandos con las moléculas del agua. La constante de formación del complejo de Fe^{+3} es mayor que la del de Fe^{+2} y eso favorece de forma adicional la oxidación del catión divalente³¹.

Las reacciones simplificadas de estas dos fases son las siguientes³².

i) Formación del galato de hierro (II):



ii) Oxidación del Fe^{+2} a Fe^{+3} y formación del galato de hierro (III):

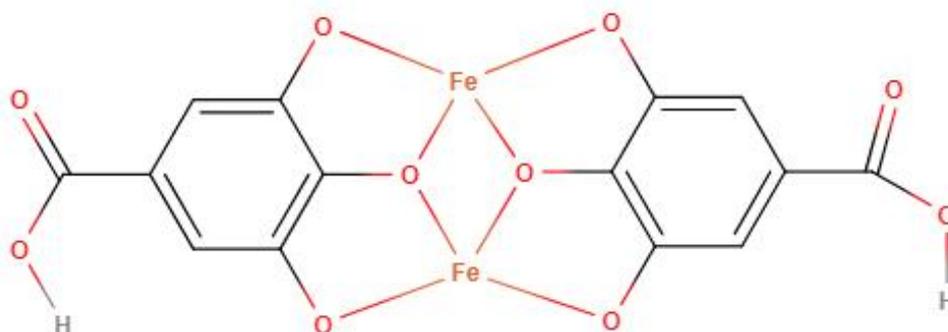


³⁰ Morgan, B., Lahav, O. (2007). The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O_2 in aqueous solution —basic principles and a simple heuristic description. *Chemosphere*, 68 (11), 2080-2084.

³¹ Teixeira, N., Nabais, P., de Freitas, V. et al. (2021). *Op.cit.*

³² Las reacciones siguientes las he tomado del texto de G. Farusi, *op.cit.* p. 39 . Cf. Perron, N. et als. (2010). Kinetics of ironoxidation upon polyphenol binding. *Dalton Transactions*, 41, 9982–9987. Cf. Wilson, H. (2007). Analysis of the current research into the chemistry of Iron Gall Ink and its implications for Paper Conservation. Master of Chemistry. The National Archives. St Anne's College.

El galato de hierro (III) que he representado en la reacción anterior parece ser verdaderamente una estructura más compleja. Una alternativa aceptable es la dada por Krekel³³, un compuesto neutro formado por dos galatos y el catión de Fe^{+3} , de ahí la denominación de bis-galato de hierro (III) que aparece en la bibliografía³⁴:



No obstante, no es la única alternativa y hay otras estructuras, propuestas por Wunderlich y Feller, que parecen incluso más acertadas, como discuten A. Ponce, K. Gaskell y L. Brostoff en su presentación acerca de la estructura química última responsable del color negro³⁵.

Para obtener el compuesto negro en nuestro caso, vamos a añadir 1,7 g de FeSO_4 heptahidrato, que tiene una capa de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ de color amarillo. Esa es la razón de que el color diste mucho del tono verde pálido con el que el FeSO_4 hidratado aparece en las imágenes, cuando está puro. De cualquier forma, si se desea emplear una disolución con Fe^{+2} basta acidificar por debajo de pH 4 y el color de la disolución deja de ser pardo amarillento, propio del Fe^{+3} para ser verde transparente, propio del Fe^{+2} y nítido por la desaparición de los hidróxidos gelatinosos que se forman a pH básico.



Nosotros añadimos directamente el sulfato de hierro (II) al líquido obtenido tras la filtración, donde se encuentra el ácido gálico. La reacción es progresiva y la sustancia oscura se va formando lentamente, a medida que se va oxidando el Fe^{+2} a Fe^{+3} con el

³³ Krekel, C. (1999). The chemistry of historical iron gall inks. *International Journal of Forensic Document Examiners* 5, 54–58.

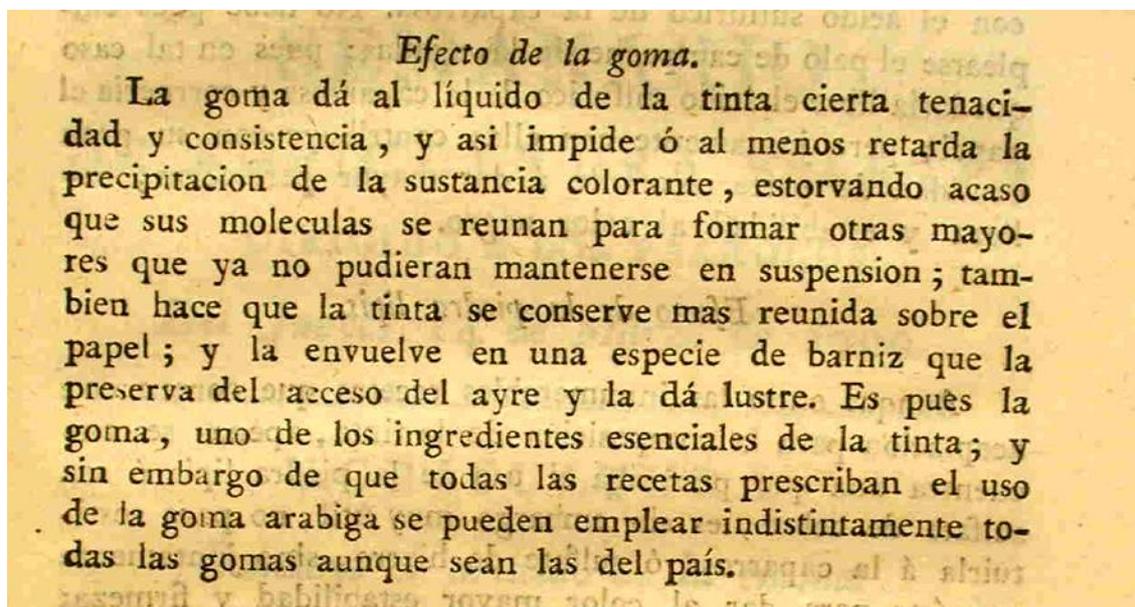
³⁴ Wilson, H. *op.cit.* p. 19.

³⁵ Ponce, A., Gaskell, K., Brostoff, L. (2012). New Insights into the Chemistry and Structure of Iron Gall Ink. *The Library of Congress Symposia*, 11 de octubre. Acceso el 05/03/2023. <https://www.loc.gov/preservation/outreach/symposia/IGIPonce.pdf>

oxígeno del aire. Esa es la razón por lo que dejamos macerar el líquido unos tres días tras agitar continuamente para lograr la dilución total del sulfato y la formación de los compuestos ferrogálicos.

5) La goma arábica:

La goma arábica es un exudado natural procedente de acacias y formado por polisacáridos, básicamente galactopiranosos y arabinosos³⁶, entre otros semejantes, que viene siendo utilizado en la industria alimentaria y farmacológica como estabilizante y emulsivo, aunque sus usos son mucho más extensos. Las funciones más evidentes de la goma se resumen perfectamente en el siguiente texto, en el que se hace un análisis global del proceso de formación de la tinta ferrogálica que recomiendo leer, aunque esté anticuado por la fecha de escritura³⁷. Además de ello, la goma arábica parece acelerar la formación de los compuestos cromóforos, al estabilizarlos, como ya señalé, siguiendo el magnífico artículo de N. Texeira.



Para darle mayor consistencia y estabilidad a la tinta obtenida le añadiremos en torno a 1g de goma arábica. A la hora de disolver la goma arábica en polvo, que es la que utilizamos, se recomienda hacerlo poco a poco, con agua destilada caliente, colocando la goma en polvo en un vidrio de reloj (por ejemplo) y echando agua gota a gota, agitando con una varilla de vidrio para evitar que se formen grumos. Si se hace de

³⁶ Pragnesh, N. D., Ankur, G. (2018). "Natural Polysaccharide-Based Hydrogels and Nanomaterials". En Chaudhery, M. H. (Ed.), Micro and Nano Technologies. Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications. Ámsterdam, Países Bajos: Elsevier, p. 36.

³⁷ Semanario de Agricultura y Artes dirigido a los párrocos. Del Jueves 7 de Marzo de 1799, nº 114, pp. 154 y ss. El fragmento cuya imagen he copiado se encuentra en la página 159. https://www.miteco.gob.es/ministerio/pags/Biblioteca/Revistas/pdf_SAP%2FSP_1799_05_114_145160.pdf

otra forma, tarda mucho en disolverse y los grumos acaban flotando en la superficie sin que pueda disolverse el polisacárido.



6) El resultado final:

Una vez que se le ha añadido la goma, agitamos hasta que se disuelve por completo el polisacárido y se deja macerar otros tres días. La tinta ferrogálica es muy sensible a la luz y se descompone, amarilleando o coloreándose de un tono parduzco³⁸, por lo que es apropiado conservarla en botes de vidrio oscuro.



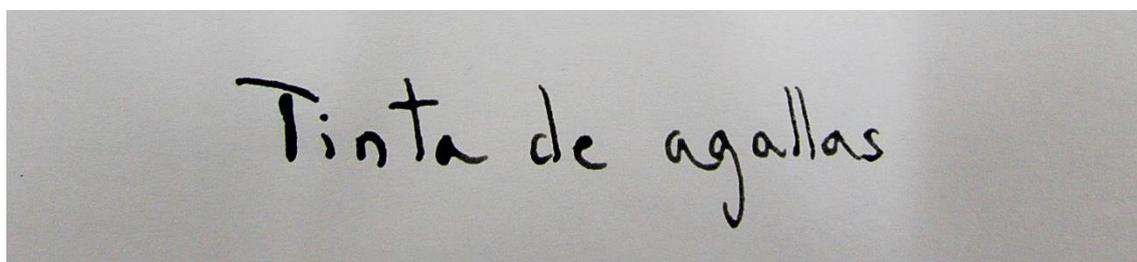
³⁸ Pérez Pérez, L. (2020). Efecto sobre la alterabilidad de las tintas metaloácidas en la conservación del papel. Trabajo Fin de Grado. Ingeniería Química. p. 29.
<https://biblus.us.es/bibing/proyectos/abreproy/93241/fichero/TFG-3241+P%C3%89REZ+P%C3%89REZ%2C+LIDIA.pdf>



Si la tinta se emplea directamente, recién acabada, tiene un color pardo indicativo de que no se han formado todavía los complejos de Fe^{+3} . En cambio, si una vez elaborada la tinta, esperamos unos cuantos de días y repetimos la escritura, comprobaremos que el color es mucho más oscuro. Vemos aquí dos ejemplos:



Tinta de agallas recién hecha



Tinta de agallas tras seis días de reposo

7) Otras fuentes de información:

La literatura sobre la tinta de agallas es muy abundante pero me he encontrado con algunos trabajos de una calidad e interés que conviene mencionar aunque sea brevemente por lo que aportan a la cuestión desde nuestro punto de vista pedagógico.

El artículo de Gianluca Farusi es de una calidad incuestionable y es un ejemplo de cómo deben elaborarse la preparación de las prácticas de laboratorio para un alumnado variado, adaptando las explicaciones y la profundidad de las mismas según el curso. Igualmente el artículo de Rafael Javier Díaz es muy completo y de gran interés para seguir con detalle la parte química de la elaboración de la tinta, aunque yo no lo haya citado expresamente porque he utilizado otros artículos estrechamente relacionados, su lectura es muy recomendable, por la reconstrucción que hace de recetas medievales³⁹. Quiero destacar el capítulo⁴⁰ de Stefanos Kroustallis que recoge y analiza un buen número de recetas españolas de tinta negra, que pueden servir para recrear cómo se hacía la tinta ferrogálica según la fuente y que he leído de cabo a rabo, sin que haya necesitado hacer referencia al mismo. Para terminar, remito a la lectura del artículo referenciado de Eva Marín, sobre la medida del daño que sufre el papel con estas tintas ácidas, a partir de la medida del pH, así como el precioso TFG de Lidia Pérez Pérez, cuya lectura he disfrutado enormemente. Con estos trabajos de calidad, se puede profundizar sobre este fascinante mundo de la elaboración de la tinta de agallas y recrear recetas antiguas para que nuestro alumnado valore no solamente la belleza de la Química sino la importancia de preservar nuestro pasado.

B) TINTAS EGIPCIAS Y GRECORROMANAS

La tinta usada por griegos y romanos a la hora de escribir se confeccionaba probablemente a partir de los procedimientos de la tradición egipcia, sin embargo no hay una descripción detallada en el Antiguo Egipto acerca del proceso⁴¹. Las dos tintas esenciales son la de color negro y la de color rojo, aunque la técnica utilizada para elaborarlas era la misma, y de forma general consiste en utilizar un pigmento como el hollín, carbón u ocre, para el rojo, y mezclarlo con un aglutinante que mayoritariamente era la goma arábiga, extraída⁴² de la *Acacia nilotica*, dando como resultado una tinta muy estable que normalmente se desecaba hasta formar una pastilla que facilitaba el transporte⁴³. Además de la tinta de hollín o polvo de carbón disperso en un material aglutinante, se fue extendiendo el uso de la tinta ferrogálica, de la que hay ejemplos en tinta sobre papiro desde el 700 d.C. lo que nos da una idea de su importancia posterior⁴⁴. Dejando aparte esta tinta de agallas, que ya hemos reproducido, vamos a centrarnos en

³⁹ Díaz Hidalgo, R.J., Córdoba, R., Nabais, P., Silva, V., Melo, M.J., Pina, F., Teixeira, N., Freitas, V. (2020). New insights into iron-gall inks through the use of historically accurate reconstructions. Tesis por compendio de publicaciones. Universidad de Córdoba. p. 152.

<https://helvia.uco.es/bitstream/handle/10396/20413/2020000002090.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
⁴⁰ Kroustallis, S. (2002). Escribir en el siglo XVI: Recetas de la tinta negra española. Torre de los Lujanes. Revista de la Real Sociedad Económica de los Amigos del País, 48, 99-112.

⁴¹ Christiansen, T. (2017). Manufacture of Black Ink in the Ancient Mediterranean. Bulletin of the American Society of Papyrologists, 54, pp.167-195, p. 168.

⁴² *Ibidem*, p. 170.

⁴³ Leach, B., Tate, J. (2000). "Papyrus". En P.T. Nicholson, I. Shaw (Ed.), *Ancient Egyptian Materials and Technology*. Cambridge, Reino Unido: Cambridge University Press, p. 238.

⁴⁴ *Ibidem*, p. 238.

la elaboración de dos tintas básicas siguiendo lo que se considera fue la «receta» egipcia, a pesar de no disponer de ningún protocolo desarrollado de la época.

a) Tinta negra:

Thomas Christiansen, en su interesante artículo⁴⁵, clasifica las tintas negras egipcias en tres grupos: Tintas de carbono, tintas mixtas y tinta ferrogálica. El tipo que me interesa aquí es el de la tinta básica de carbono, siendo la tinta mixta una mezcla de hollín o residuos de inquemado con sustancias inorgánicas como son las sales de hierro, cobre o plomo. Estos metales curiosamente aparecen con cierta asiduidad en tintas negras egipcias, en particular el plomo⁴⁶, debido a que sus sales se utilizaban para secar las tintas⁴⁷ y facilitar la formación de la pastilla seca, que se reutilizaba aplicando un poco de agua sobre ella, de la misma manera que se hace hoy día con las acuarelas. Es, por otra parte, la misma técnica que se usó en China con la famosa tinta china, cuya receta recrearé en este mismo artículo.

Debido a que el origen del pigmento negro podía ser variado: carbón, hollín, residuos orgánicos inquemados o macerados⁴⁸, la composición de la tinta negra egipcia es variada y contiene numerosas impurezas que dificultan establecer un protocolo estandarizado y común, algo que teniendo en cuenta la duración del Antiguo Egipto, tampoco tiene mucho sentido. La recreación que paso a hacer no busca ir más allá de una mera diversión de laboratorio, por lo que partiré del inquemado de la parafina de una vela, un compuesto más o menos puro que difícilmente hubiesen podido emplear los egipcios. Aunque es cierto que no hubiesen utilizado parafina pura, tendrían acceso a grasa de animales, a aceite o a maderas resinosas que producen al quemarse gran cantidad de hollín, por lo que es acercamiento a una hipotética receta es adecuado.

Para la confección de la tinta negra egipcia partiré de hollín recogido a partir del denominado «negro bujía», exponiendo un trozo de vidrio al humo de una vela. La combustión de la parafina no es completa y una parte del carbono asciende adhiriéndose a la superficie del vidrio. Para recoger este hollín se puede raspar la superficie con una espátula, o directamente aplicar el aglutinante cuando la cantidad de tinta que se desea hacer sea pequeña. Otra forma de recoger el hollín es mediante algún tipo de materia grasa, como es el aceite o la grasa animal, recorriendo la superficie de vidrio con una pequeña cantidad del material graso, hasta que el carbono queda embebido y disperso perfectamente en el unto.

El hollín recogido se mezcla con un aglomerante que suele ser goma arábiga disuelta en agua, cuidando las indicaciones dadas en la elaboración de la tinta ferrogálica. Para ello se añaden gotas de agua caliente a una pequeña cantidad de goma

⁴⁵ Christiansen, T. (2017).op.cit. p. 169.

⁴⁶ Christiansen, T., et al. (2020). Insights into the composition of ancient Egyptian red and black inks on papyri achieved by synchrotron-based microanalyses. PNAS, 117 (45).
<https://www.pnas.org/doi/10.1073/pnas.2004534117>

⁴⁷ En el texto de T. Christiansen (2020) se discute precisamente esta problemática.

⁴⁸ Christiansen, T. (2017).op.cit. p. 169.

arábiga en polvo, de manera que se va formando una pasta que cada vez se solubiliza mejor, sin formar grumos, hasta que finalmente se puede añadir la cantidad de agua deseada, en la que queda disuelta el polisacárido. En vez de agua hay recetas más modernas, en particular de la época medieval, que utilizaban vinagre en vez de agua para formar la suspensión del polvo de carbón⁴⁹. A continuación copio una receta de tinta negra dada por Dioscórides que Thomas Christiansen incluye en su artículo y que resulta muy ilustrativa al respecto de cómo se podía elaborar este tipo de tintas. El contraste con la complejidad de la tinta ferrogálica es digno de reseñar, porque durante un tiempo ambos procesos compitieron.

La tinta con la que escribimos se hace a partir de hollín recogido de las teas. Se mezclan 3 onzas de hollín con 1 libra de goma arábiga. Se prepara también a partir del humo negro de la resina y del antedicho hollín de la pintura. Es menester tomar del hollín una sola mina, libra y media de goma arábiga, onza y media de cola de toro, onza y media de caparrosa.⁵⁰.

La relación que se aconseja es de 3:1 en las proporciones hollín:goma arábiga, corrigiendo libra por onza, como se recomienda en las notas de la traducción que he empleado y que recomiendo por su claridad. Yo podría mantener esas proporciones, aunque es difícil obtener hollín suficiente a partir de la vela para pesar de una forma eficiente el carbón descompuesto. Se podría sustituir este hollín por carbón activo y aplicar directamente el procedimiento descrito en la receta de Dioscórides. A su vez he copiado la otra alternativa que ofrece porque se ve un ejemplo de tinta mixta, donde se añade caparrosa al hollín, lo que nos recuerda al famoso «atramento».

Para comenzar exponemos la superficie convexa de un matraz de fondo redondo a la llama de una vela de parafina. Cuando la distancia entre llama y vidrio es pequeña el vidrio se ennegrece, recubriéndose de una capa densa de carbono fruto de la descomposición térmica de la parafina en ausencia de la cantidad suficiente de oxígeno. Este polvo de carbón, llamado inquemado, será el pigmento apropiado para la tinta de «negro de bujía». El término bujía es un sinónimo de vela.



⁴⁹ *Ibíd.*, p. 170.

⁵⁰ *Ibíd.*, p. 174. El texto se corresponde con: Dioscórides *Materia Medica* 5, 162 y la traducción que yo he copiado procede de: López Eire, A., Cortés Gabaudan, F. (2006). Estudios y Traducción. Dioscórides, Sobre los remedios medicinales. Manuscrito de Salamanca. Salamanca, España: Ediciones Universidad de Salamanca.



La cantidad de carbono depositada tras unos veinte minutos de combustión de la vela fue de 0,18 gramos. Fue toda una sorpresa la gran cantidad de inquemado que se acumuló sobre la superficie de forma tan rápida. La masa resultaba tan ostensible que formaba pequeñas montañas sobre el vidrio, adquiriendo un color negro intenso o azulado, dependiendo del ángulo con el que reflejaba la luz procedente de la ventana, como puede apreciarse en las imágenes siguientes.



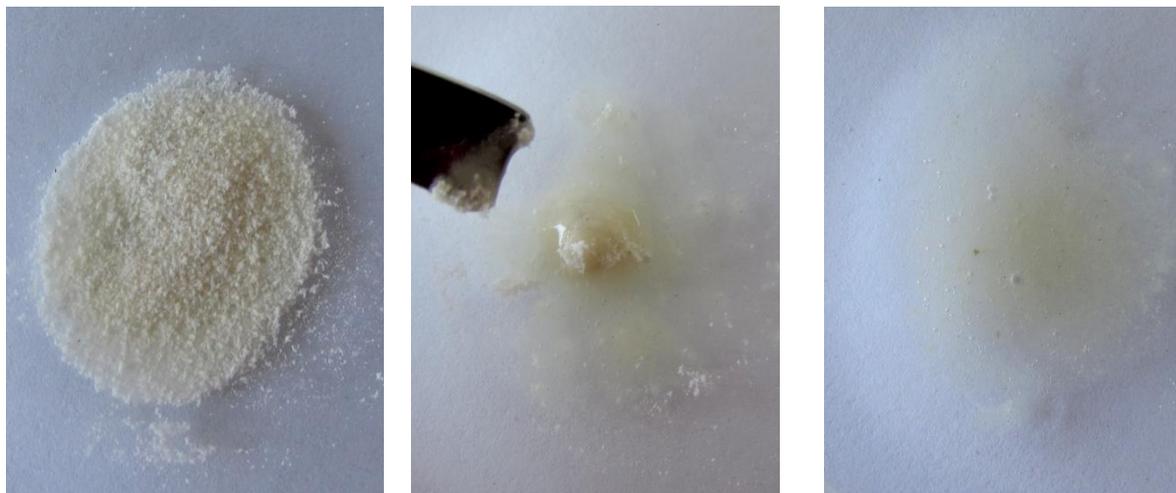


Tras raspar el hollín que se ha producido se aprecia perfectamente el color negro intenso que se convertirá en el pigmento de nuestra tinta. El hollín que se ha obtenido se podría purificar, pero en las recetas más tradicionales no he encontrado nada al respecto.

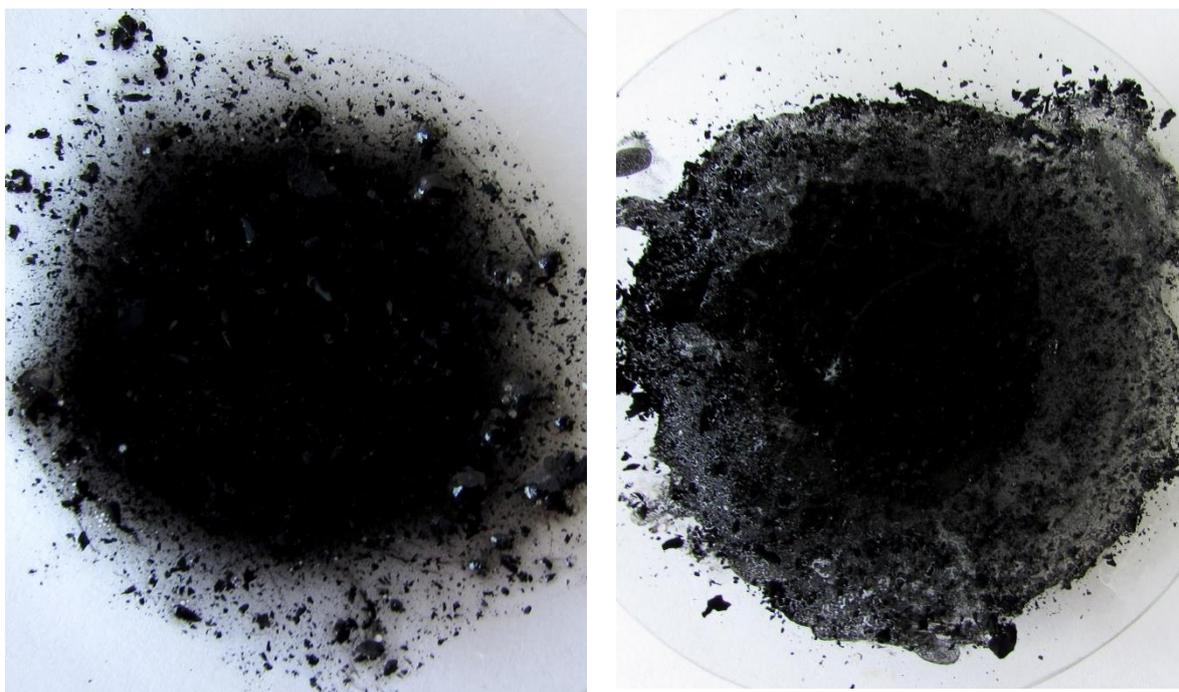


Como el hollín ha pesado 0,8 g y necesito la tercera parte del polisacárido, echaré unos 0,06 g de goma en un vidrio de reloj. La goma arábica se disuelve fácilmente en agua destilada caliente. Yo recomiendo añadir una gota y mezclar lentamente, echar una nueva gota cuando la anterior se haya mezclado bien, formando una pasta viscosa que admitirá entonces toda el agua que se desee sin formar grumos.

Aquí vemos el proceso de la disolución:



Sobre la goma arábica disuelta en agua caliente se puede dispersar bien el carbón obtenido moviendo durante unos minutos con una espátula. Lo he hecho dispensando el carbón poco a poco sobre la goma arábica y añadiendo lentamente un poco de agua hasta lograr la consistencia buscada. La tinta que se obtiene es de una gran calidad, se aplica perfectamente, y es de un color negro muy intenso y homogéneo.





b) Tinta roja:

La elaboración de la tinta roja egipcia sigue la misma estrategia que la de la tinta negra. Aquí el pigmento de partida es generalmente el mismo, el ocre rojo, una sustancia que se identifica con el polvo de hematite Fe_2O_3 principalmente⁵¹, aunque podía llevar arcilla y otros contaminantes o ingredientes que se utilizarían para conseguir el color adecuado. Variedades amarillentas de tinta podían contener polvo de goethita $\text{FeO}(\text{OH})$ o limonita $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, sustancias que a su vez acompañaban las tintas de color rojo⁵². Al pigmento base de óxido de hierro (III) se le podían añadir otros compuestos inorgánicos⁵³ para avivar el color, como son los casos del minio de plomo Pb_3O_4 , del rejalgar As_4S_4 , o del cinabrio HgS (aunque este último es un caso bastante poco usual, y jamás se ha hallado como parte de la composición de la tinta roja egipcia⁵⁴). Merece la pena copiar directamente las palabras de T. Christiansen al respecto⁵⁵:

Previous analyses of the palette of colors in illustrated papyri—the so-called “Books of the Dead”—reveal that the source of the red ink in these papyri were, with rare exceptions, red ocher (hematite, Fe_2O_3) (21–23). Alternatively, the red color was derived from heated yellow ocher [goethite, $\text{FeO}(\text{OH})$] rather than naturally occurring hematite

Para elaborar la tinta molturaré un trozo de roca compuesta por hematite y con recubrimientos de goethita de un color rojo. Estas combinaciones son habituales y se pueden encontrar por doquier en Egipto⁵⁶, aunque el material que yo voy a utilizar fue

⁵¹ Leach, B., Tate, J. op.cit. p.239.

⁵² Lee, L., Quirke, S. (2000). “Painting Materials”. En P.T. Nicholson, I. Shaw (Ed.), *Ancient Egyptian Materials and Technology*. Cambridge, Reino Unido: Cambridge University Press, pp. 113 y 115.

⁵³ Orna, M.V. (2022). *March of the Pigments*. Croydon, Reino Unido: Royal Society of Chemistry, p. 115.

⁵⁴ Martínez-Troya, D. (2022). Mercurio y Cinabrio en el Egipto Antiguo y su relación con la Alquimia. TFM de Máster de Egiptología. Universidad Alcalá de Henares, p. 48.

⁵⁵ Christiansen, T. (2020). Op.cit. p. 27826.

⁵⁶ Aston, B., Harrell, J., Shaw, I. (2000). “Stone”. En P.T. Nicholson, I. Shaw (Ed.), *Ancient Egyptian Materials and Technology*. Cambridge, Reino Unido: Cambridge University Press, p 38.

recogido en una de las minas abandonadas del complejo de Minas de Riotinto. Tras la molienda le agregaré goma arábiga disuelta en agua caliente, de manera que podemos controlar su fluidez según la cantidad de agua que añadamos. Al igual que ocurría con la tinta negra, la tinta roja recién elaborada se desecaba hasta formar una pastilla sobre la que se echaba un poco de agua para utilizarla en la escritura, algo análogo a lo que se hace hoy con la acuarela, como ya he dicho. El color de la tinta depende mucho de la variedad de ocre que hayamos empleado, pero suele tener siempre una tonalidad rojo ladrillo que vira más al marrón que al rojo vivo, de ahí probablemente la adición de otras sustancias de color rojo más intenso pero menos accesibles.



Esta es la piedra de hematite cuyo recubrimiento de color rojo voy a limar para obtener el pigmento de partida. Es probable que sea una mezcla de Fe_2O_3 y de $\text{FeO}(\text{OH})$ más o menos hidratado. El polvo se extrae bien y presenta un tono pardo rojizo que no es adecuado para elaborar la tinta. Por ello y para acentuar el color rojo del polvo de hematite, procederé a tostar al aire el molturado, de forma que se oxide o deshidrate por completo quedando como Fe_2O_3 , eliminando las posibles combinaciones que son tan habituales en este tipo de rocas, con recubrimientos terrosos de goethita y limonita de colores más amarillentos.

El contraste del color tras un proceso rápido de tostado (no mantuve la exposición a la llama del mechero de alcohol ni cinco minutos) es evidente a la vista y aumenta al moler el polvo de nuevo. Hay una dependencia entre el tamaño de las partículas y el color que siempre hay que considerar a la hora de elaborar pigmentos, debido principalmente a la forma en la que dispersan la luz⁵⁷, pero es una cuestión que ahora no puedo tratar. Sin embargo el proceso de cambio de color en este caso es diferente.

En este caso, no obstante, lo que sucede es que hay un ennegrecimiento del polvo de hematite rojo-anaranjado de partida, para después al aumentar la temperatura, volver a enrojarse con mayor intensidad que al principio. Puede compararse el color del pigmento de la cucharilla al principio, con el del calentamiento y con el del resultado final. Al principio del calentamiento tenemos una mezcla de hematite rojo ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) con goethita $\text{FeO}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$ de un tono pardo anaranjado, pero al calentarse por encima de 450°C se produce un cambio de fase desde la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (roja) a la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

⁵⁷ Panda, H. (2008). *Textile Dyes & Pigments*. Delhi, India: Niir Project Consultancy Services, pp. 35 y ss.

(negra), que se corresponde con el mineral maghemita. Es algo similar a lo que ocurre con el cinabrio al calentarse. A partir de los 850°C el equilibrio se invierte y la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (negra) se transforma en la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (roja) nuevamente⁵⁸. Estas temperaturas que he apuntado y que he sacado del artículo de Francis J. Lęcznar pueden oscilar mucho dependiendo del tipo de muestra y del grado de hidratación de los compuestos. En las imágenes siguientes puede verse el proceso.

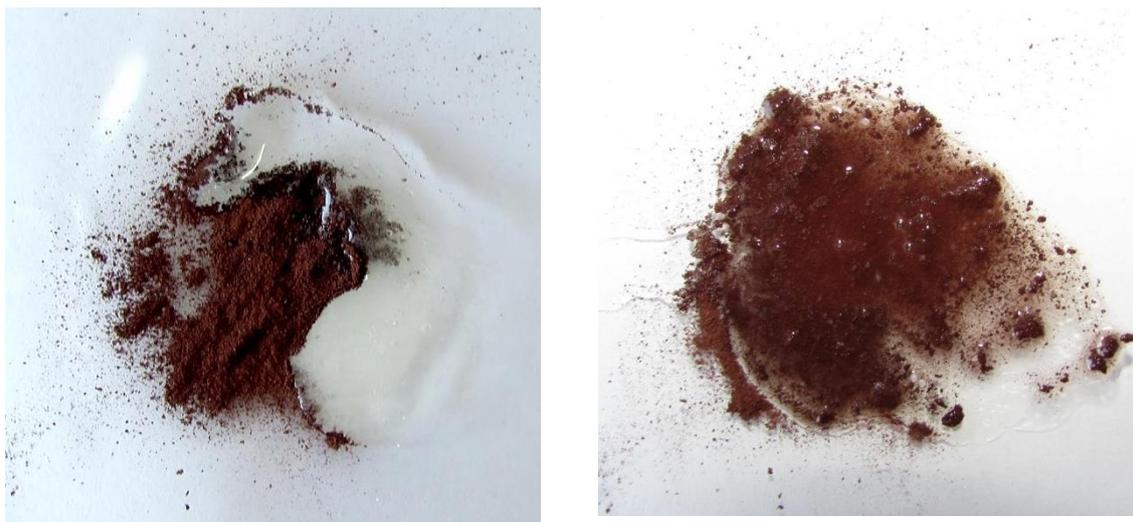


Comparemos el color del Fe_2O_3 antes del calentamiento (a la izquierda) con el del Fe_2O_3 después del calentamiento (a la derecha). La diferencia es sustancial y probablemente fue una técnica sistemática en el Egipto Antiguo, aunque habría que investigar esto con mayor profundidad. Al calentar a alta temperatura y deshidratarse la sustancia, puede volverse a molturar de forma más eficiente y eso se nota en el polvo que queda adherido al vidrio de reloj.

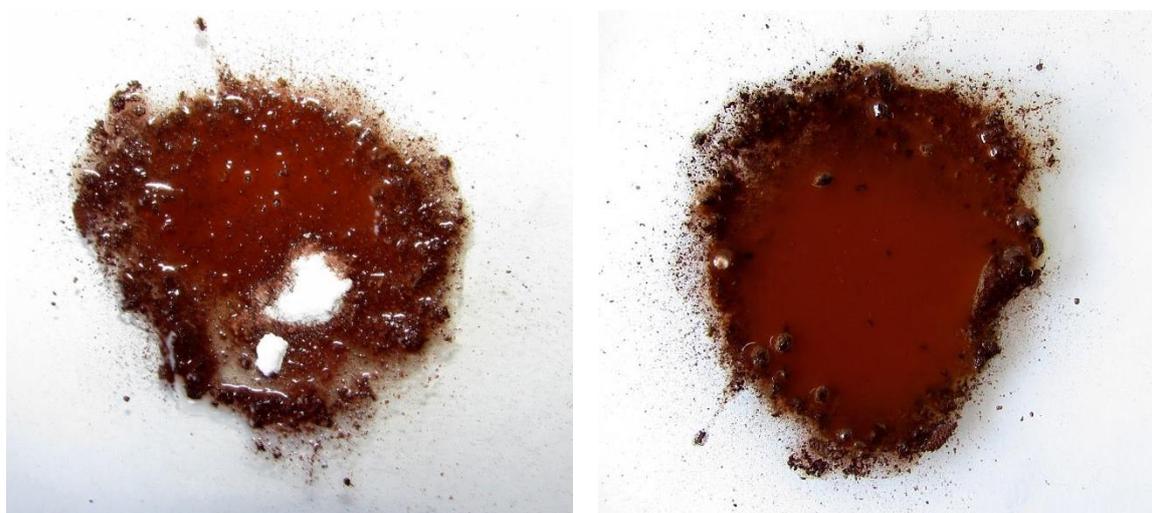


⁵⁸ Lęcznar, F.J. (1977). Properties of Maghemite and Hematite. Florida Scientist, 40 (1), pp. 42-45, p. 45.

La cantidad pesada de Fe_2O_3 fue de 0,18g, curiosamente la misma que en el caso anterior con el inquemado de la parafina, y de la misma manera voy a pesar 0,06g de goma arábica para que sirva de aglutinante. Las precauciones a la hora de realizar la dilución del polisacárido son las mismas de siempre. Al mezclar vigorosamente la goma con el pigmento, ligan bien y no se forman grumos, aunque el color es rojo ladrillo, algo más oscuro de lo deseable. En las fotografías que siguen se puede seguir ese proceso de mezcla con la goma arábica. La imagen de abajo a la derecha está hecha con flash, de ahí la abundancia de blancos en el fondo, pero el color es el que yo apreciaba a simple vista en el laboratorio.

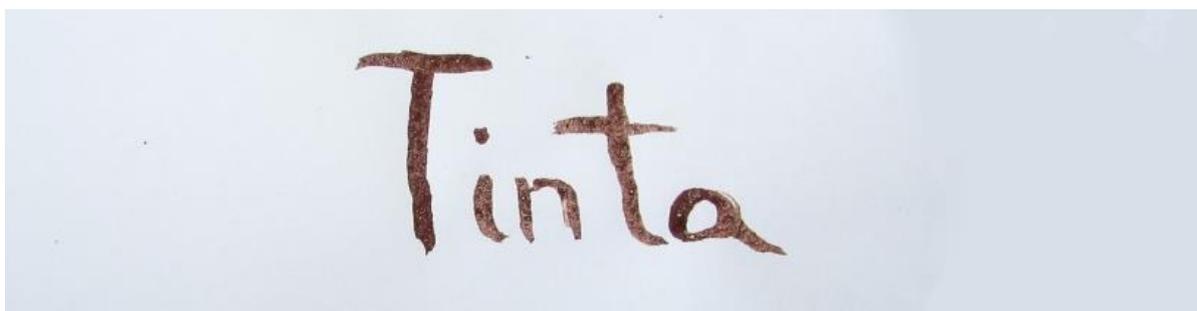
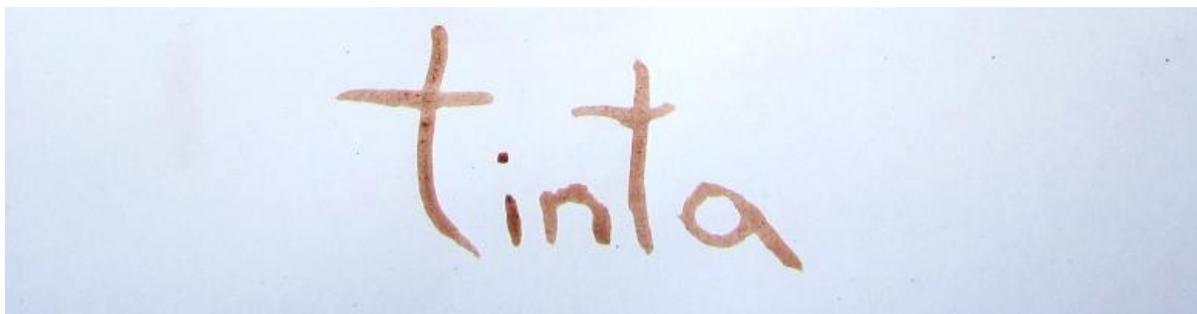


Para intensificar el color rojo añadiré un poco de CaCO_3 cuyo color blanco realzará el color rojo de las partículas de Fe_2O_3 . Es una técnica que se aplicaba en el Antiguo Egipto con esta misma intención, ya fuese el carbonato como el yeso, CaSO_4 , que podían servir incluso para facilitar el secado⁵⁹. Las dos fotos de abajo están hechas con flash, y el color es el observable directamente a la luz del laboratorio.



⁵⁹ Christiansen, T. (2020). Op.cit. p. 27833.

El resultado es una tinta rojiza que se aplica y se adhiere sin dificultad. Aquí pongo dos fotografías con la tinta aplicada con diferente grado de dilución:



c) Tinta negra griega procedente de los «papiros mágicos»:

Es difícil dar un repaso de las diferentes recetas de tintas de la Antigüedad, sin detenernos al menos en una de tantas elaboraciones de «tintas mágicas» utilizadas en los famosos Papiros Mágicos Griegos. La «tinta de mirra» es probablemente la más recurrida de ellas y aunque hoy día sea imposible recrearla, salvo que cometamos un atentado contra la naturaleza, merece la pena al menos acercarnos lo más posible a ella y recrear un simulacro de la misma. En el PGM I.232-47 se describe la composición de la tinta de una forma imprecisa pero lo suficiente como para poder seguir la receta⁶⁰.

This is also the composition of the ink: myrrh troglitis, 4 drams; 3 karian figs, 7 pits of Nikolaus dates, 7 dried pinecones, 7 piths of the single-stemmed wormwood, 7 wings of the Hermaic ibis, spring water. When you have burned the ingredients, prepare them and write.

Como vemos la naturaleza de la tinta es muy diferente a las dos anteriores. Esta misma receta aparece en el artículo de T. Christiansen como un interesante ejemplo de otras tintas. En ella se emplean ingredientes que son inesperados y que no guardan relación con el objetivo de una mera tinta, pero que son fuente de inquemados, por lo que a pesar de lo pintoresco de los mismos, no dejan de ser la fuente del hollín que después se va a emplear. Es obvio que ignoraré las “7 alas de ibis de Hermes”,

⁶⁰ Betz, H.D. (Ed.). (1986). The Greek Magical Papyri in Translation including the demotic spells. Chicago. EEUU: The University of Chicago Press, p. 9.

principalmente porque me horroriza la idea, pero además porque no aportan nada nuevo a la receta desde el punto de vista químico. El ibis al que se refiere es el «ibis de Hermes», que representa al dios Toth egipcio, y que se refiere al actual *Threskiornis aethiopicus*, anteriormente conocido como *ibis religiosa* o *ibis aethiopica*⁶¹. Probablemente su inclusión aquí se deba al uso de la tinta en un hechizo para conseguir una gran memoria, dado que el dios Toth se vinculaba al conocimiento, pero esto es algo que aquí no resulta fundamental.

El resto de ingredientes son igualmente combustibles, como la mirra troglodítica⁶², que Dioscórides califica de mirra de calidad superior de color translúcido y verdoso, y que puede ser sustituida sin problemas por cualquier variedad equiparable de mirra. El nombre de troglodítica *Τρωγλοδύται* parece referirse a una región de la costa del mar Rojo⁶³, aunque debido lo genérico del término, ha sido usado reiteradamente por autores griegos para referirse a lugares diferentes. Los higos de Caria son higos procedentes de la región anatolia de Caria, en la actual Turquía, y se pueden sustituir por los que podemos encontrar sin dificultad en España. Otro ingrediente son los siete huesos de dátiles de tipo Nicolás, cuya procedencia es Siria y que reciben ese nombre por Nicolás Damasceno, quien según nos cuenta Ateneo de Náucratis, los enviaba al emperador Augusto con asiduidad⁶⁴. Podemos utilizar los huesos de cualquier otro tipo de dátiles, que son fáciles de adquirir en el mercado. Las piñas de conífera requeridas las tomaré directamente de pinos de la localidad y reduciré una parte de las mismas a serrín para facilitar la combustión del conjunto gracias a la resina que contienen. Por último tenemos el ajenjo, la *Artemisia absinthium*, una planta que se encuentra en muchas partes de Andalucía y que he visto decenas de veces paseando por el campo. Como de lo que se trata es de quemarla para obtener hollín y cenizas, junto con el resto, no voy a buscar particularmente tallos frescos para extraerles la médula, sino que emplearé la planta entera seca y molturada.

Las cantidades no son nada precisas en la receta, y sin tener en cuenta el grado de pureza de las sustancias, hablar de un número de piñas, de higos secos, de huesos de dátiles, e incluso de meollos de tallos de ajenjo, apenas informa de las proporciones reales. Como no necesito mucha tinta tomaré una veinteava parte de las indicaciones, por lo que en vez de 4 dracmas de mirra, tomaré 0,2 dracmas. Una discusión interesante sobre el valor en gramos del dracma la encontramos en el artículo de L. R. LiDonnici⁶⁵ que emplea un valor de 5,3 gramos para 1 dracma, como media entre 4,3 y 6,3 gramos, dos valores de referencia dados por los investigadores, aunque en la bibliografía podemos encontrar otros valores más o menos parecidos⁶⁶. De esta manera utilizaré 1

⁶¹ Riefstahl, E. (1949). A Sacred Ibis. Brooklyn Museum Bulletin, 11 (1), pp. 5-9.

⁶² Ballesteros Castañeda, B. (2019). La Botánica de los PGM. Tesis Doctoral. Universidad Pompeu Fabra. Barcelona. p. 88.

⁶³ Christiansen, T. (2017).op.cit. p. 176.

⁶⁴ Athenaeus, *The Learned Banqueters*, libro XIV, 652. Ver la edición: Douglas Olson, S. (2011). Athenaeus. *The Learned Banqueters*. Books 13.594b-14. Harvard, EEUU: Harvard University Press.

⁶⁵ LiDonnici, L.R. (2001). Single-Stemmed Wormwood, Pinecones and Myrrh: Expense and Availability of Recipe Ingredients in the Greek Magical Papyri. Kernos, 14, 61-91, p. 75

⁶⁶ Adrados, F.R. (Ed.). (2002). Diccionario Griego-Español. Volumen VI. Madrid, España: CSIC, p. 1165.

gramo de mirra como base, medio higo seco, un hueso de dátil, 0,5 gramos de ajeno triturado y la mitad de una piña de pino.

Para quemar los materiales con mayor facilidad pasaré aquellos que son duros por una lima gruesa y tras mezclarlos los quemaré, colocando una pequeña cúpula de papel de aluminio que sirva de cierta barrera a la entrada excesiva de oxígeno. De esta manera aumentará la cantidad de hollín, formado por la descomposición de la materia orgánica. Tras machacar el resultado y pasarlo a través de un tamiz, mezclaré el polvo negro con agua. La receta no especifica nada que indique directamente la presencia de un aglomerante, pero el texto original dice⁶⁷ ταῦτα καύσας ποίει καὶ γράφε, es decir «quemalo todo, haz (la tinta) y escribe⁶⁸». Se comprende que el «haz la tinta» implica la adición de goma arábiga para completar la preparación estándar de este tipo de tintas.

La mirra es un extracto gomoso secretado por la corteza de arbustos de la especie *Commiphora*, cuyo hábitat se extiende por diferentes zonas tropicales y subtropicales, y que es habitual en el noreste africano, en el sur de Arabia y la India⁶⁹. Al margen de su uso como fragancia, se ha utilizado históricamente como medicamento contra una gran cantidad de problemas de salud, ya afuera para sanar heridas, dolores, inflamación de las articulaciones, contra infecciones por parásitos, antimicrobiano o para tratar enfermedades gastrointestinales, entre otras⁷⁰.

Aquí tenemos las imágenes de la mirra que usaré antes de molerla y después de hacerlo. Se moltura fácilmente y en el proceso desprende su agradable olor tan característico.



⁶⁷ Chronopoulou, E. (2017). Edition of the greek Magical Papyri (PGM) I and VI+II, text and commentary. Tesis Doctoral Universidad Pompeu Fabra, p. 56.

⁶⁸ Una traducción del pasaje lo encontramos en el Diccionario Griego-Español en línea del CSIC para la entrada καίω. <http://dge.cchs.csic.es/>

⁶⁹ Gaber El-Saber Batiha, et al. (2023). *Commiphora myrrh*: a phytochemical and pharmacological update. *Naunyn Schmiedeberg's Archives of Pharmacology*, 396, 3, pp: 405-420, p. 405.

⁷⁰ *Ibidem*, p. 406.

Sin detenerme demasiado en sus constituyentes químicos, la mirra está formada por un 3-4% de impurezas, por entre el 7 y el 17% de aceites volátiles, por entre el 25 y el 40% de resinas solubles en alcohol y por un 57-61% de goma soluble en agua⁷¹. Para un desglose pormenorizado de los compuestos químicos recomiendo leer el artículo referenciado, donde se especifican los responsables del aroma, los furanosesquiterpenoides, o los componentes de la parte más volátil, entre los que están el eugenol y el cinamaldehído, así como galactosa, arabinosa, xilosa y un ácido glucurónico, como los componentes mayoritarios de la goma hidrosoluble.

Para extraer el hueso del dátil utilizaré un dátil de la marca Medjoul y tras dejarlo secar, lo reduciré a limaduras por completo. La composición del hueso de los dátiles difiere mucho según la variedad de la palmera datilera, pero un estudio⁷² nos dice que el porcentaje de agua oscila entre el 3,1 y el 12,5%, el de proteínas entre el 2,3 y el 6,9%, el de aceites entre el 5 y el 12,5% y el de carbohidratos entre el 70,9 y el 86,9%. Son valores que han hecho plantearse su uso para alimentar al ganado en países como Argelia. Al pasar la lima por el hueso se aprecia su carácter orgánico, ya que no es demasiado duro y se ralla sin demasiada dificultad.



Para la parte correspondiente al higo, he picado medio higo seco de la marca Alesto. Los compuestos químicos⁷³ presentes en el higo son básicamente los mismos que en cualquier fruta, con un 80% de agua, un 16% de hidratos de carbono, un 2,5% de fibra y un 1,2% de proteínas, unos porcentajes que se reajustan en el higo seco, cuando la proporción de agua baja del 80% al 15%. La composición orgánica garantiza que arderá sin dificultad. Al cortar en pequeños trozos el higo seco con unas tijeras se advierte perfectamente su olor a pesar de estar seco.

⁷¹ Ibid.

⁷² Zakir Hossain, et al. (2014). Chemical Compositions of date-Pits and Its Potential for Developing Value-Added Product-a Review. Polish Journal of Food and Nutrition Sciences, 64, 4, pp: 215-226.

⁷³ Fundación Española de la Nutrición. (2009). Mercado saludable de los Alimentos FEN. Publicación online, p. 268. <https://www.fen.org.es/publicacion/mercado-saludable-de-los-alimentos-fen>



Para obtener el ajenjo, como ya indiqué anteriormente voy a recurrir a la planta tal y como viene en un cilindro de moxa⁷⁴, elaborado con *Artemisia absinthium*, que se encuentra picada en su interior. Para mayores indicaciones al respecto, recomiendo echar un vistazo a la sección de tinta roja de cinabrio.

El ajenjo, cuyo nombre científico es *Artemisia absinthium*, se ha usado tradicionalmente como planta medicinal y el análisis químico de la planta se ha realizado ante todo sobre los aceites esenciales de la misma, que forman entre el 1,9 y el 2,3% del peso seco de la planta, y aunque no voy a desglosar aquí el resultado, destacan los terpenos derivados del sabinano, que es un monoterpeno⁷⁵. El olor de la hierba seca es muy agradable e intenso, pero al arder genera un humo denso que es mejor evitar, por lo que la combustión de todos estos materiales la llevaré a cabo en vitrina.



Por último, he tomado una piña seca del pinar de pinos carrascos o *Pinus halepensis*, que tenemos al lado del instituto, y la he rallado al igual que hice con el hueso de dátil. La composición química de la piña es interesante, dado que contiene compuestos y aceites esenciales que favorecen la combustión del conjunto. Un estudio⁷⁶ muy completo de los compuestos químicos que se pueden encontrar en diferentes tipos de pino, entre ellos el pino carrasco, nos muestra que en las piñas se hallan monoterpenos cíclicos como el limoneno, y bicíclicos como el pineno, al igual que ácidos grasos, polifenoles, flavonoides, carotenoides y otros semejantes.

⁷⁴ Cilindro que se enciende y se usa en la moxibustión, una técnica supuestamente curativa de la medicina china, que obviamente no se reconoce por la medicina moderna.

⁷⁵ Judzentiene, A., et al. (2012). Toxic Activity and Chemical Composition of Lithianian Wormwood (*Artemisia absinthium* L.) Essential Oils. Records of Natural Products, 6, pp: 180-183, p. 181.

⁷⁶ Ayari, M., Romdhane, M. (2020). Chemical constituents of the pine extracts and their activities: A review. Arabian Journal of Medicinal & Aromatic Plants, 6, 3, pp: 37-56.



Una vez que se tiene todo molido o machacado, para favorecer la combustión, se mezcla y se deja arder durante un rato. El problema que he observado es que hay materias que arden rápidamente, como la madera de la piña, mientras que hay otras a las que les cuesta arrancar, como es el caso del higo. Sin embargo, tras unos cuantos minutos ya hay un fuego continuo sostenido por la llama de la piña de pino.





Una vez que tengo las cenizas producto del fuego, cargadas de inquemados, las molturaré en el mortero y volveré a quemarlo, tras lo que pasará la molienda a través de un tamiz que he elaborado agujereando con una aguja un trozo de papel de aluminio, para limitar el tamaño de partícula. Aquí vemos el resultado de la segunda combustión y el proceso de tamizado.



Uno de los problemas más importantes de esta tinta es la heterogeneidad de los materiales de partida, por lo que la acción del fuego difiere de unas materias a otras, lo que se traduce en colores distintos y diferentes tamaños de partícula. Además de ello, como la receta no dice nada al respecto, no he lavado el inquemado para retirar las sales

solubles que quedan y blanquean levemente el resultado, ya que hay cenizas más blancas que yo hubiese retirado por lixiviación.

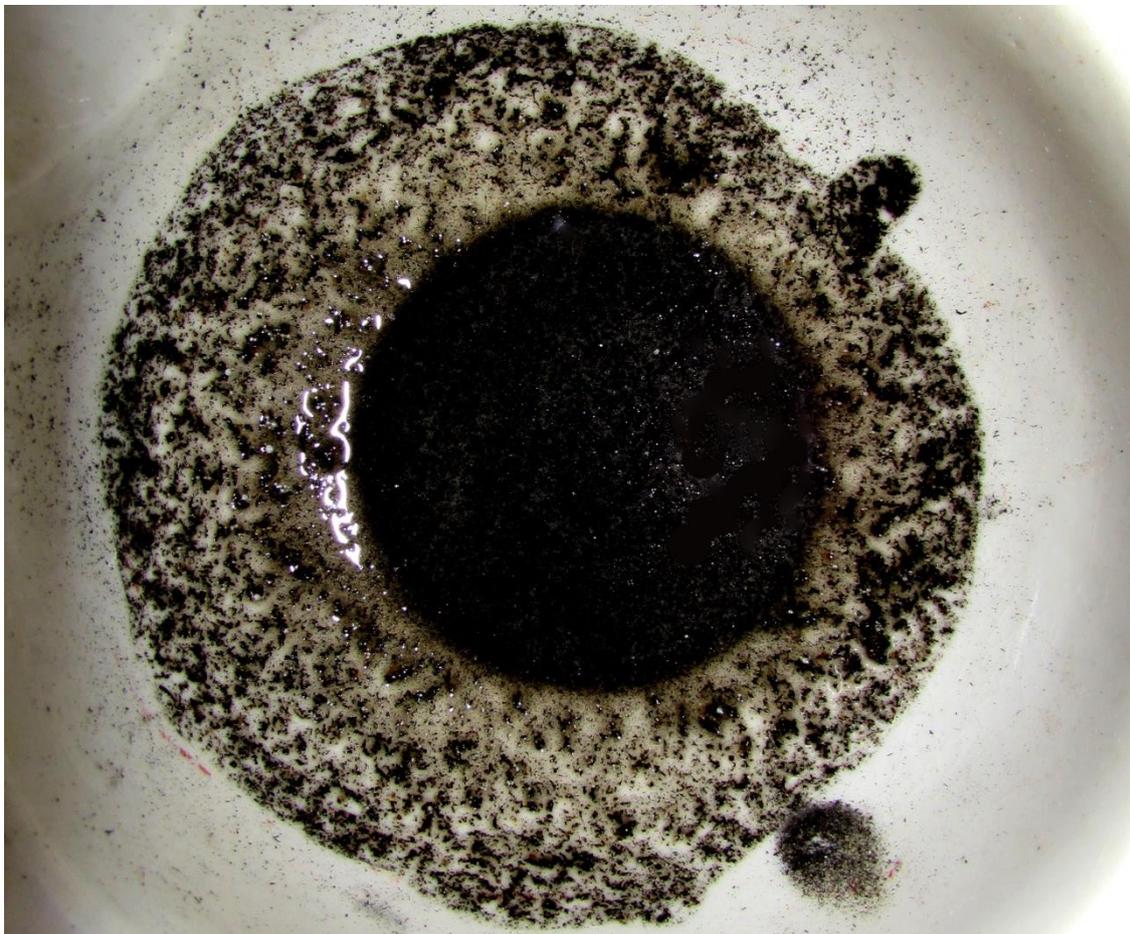
Mi tamiz no es precisamente fino y aunque al principio me pareció que los agujeritos servirían para mi propósito, lo cierto es que el grano, tras la molienda, sigue siendo demasiado grueso, lo que se nota en la tinta, que tiene una ínfima calidad. No hay que olvidar que el propósito de esta tinta no es precisamente escribir, sino servir de vehículo «mágico» para un hechizo. Podría haber vuelto a quemar el residuo una tercera vez, pero temía perder carbón por lo que me he conformado con este color y este tamaño de grano.



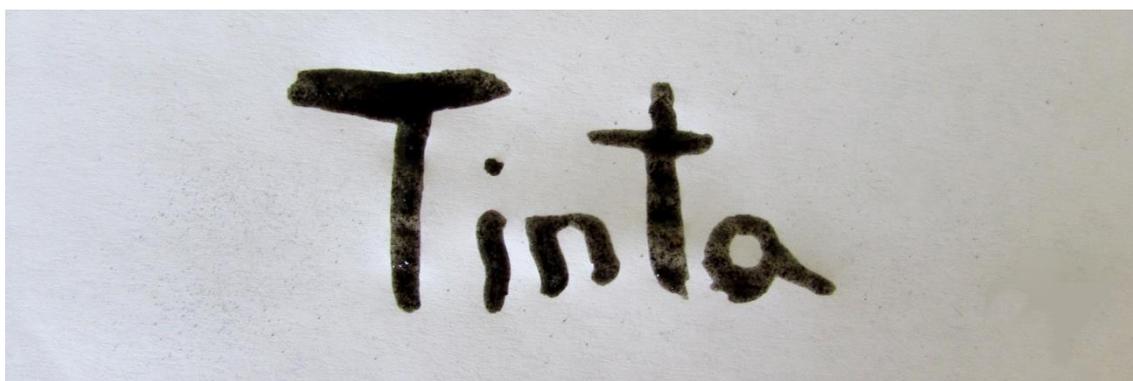
Es obvio que volver a quemar hubiese permitido desmenuzar los gránulos todavía más pero no necesariamente iba a ennegrecer el pigmento. Aquí vemos el resultado del tamizado de parte del inquemado y que será el pigmento negro de la tinta. Para elaborar la tinta he tomado en torno a un gramo de goma arábica y lo he disuelto en la menor cantidad de agua posible. Después he añadido un poco más hasta que alcanzó un grado de fluidez adecuado. La mezcla con el pigmento me ha costado mucho más que en el resto de los casos. Tal vez por el tamaño de grano, al principio el pigmento negro de carbón ha flotado sobre la goma disuelta sin ligar bien y he tenido que poner la mezcla en el mortero y molturar el conjunto para que al final la textura de la tinta fuese la adecuada para escribir sobre un papel. Aun así, la tinta es inadecuada para la escritura y su calidad deja mucho que desear.



En la imagen de la página anterior a la izquierda, vemos que la goma arábica disuelta no liga bien con la carbonilla de la mezcla, mientras que en la fotografía de la izquierda tenemos cómo se va formando la tinta a base de molturar la carbonilla con la disolución en agua de la goma arábica.



Aquí vemos el resultado de la tinta. Se aprecia la granulación de la tinta, aunque tras la moltura ha ganado mucho en fluidez y facilidad de aplicación por medio de un pincel:



C) TINTA INDIA

Hay muchas recetas disponibles para la llamada «tinta india», por lo que yo me ceñiré aquí a una de ellas, particularmente la que usa goma laca como aglutinante. Por lo general se usa bórax⁷⁷ en el agua empleada para disolver la goma laca, pero yo he preferido utilizar una receta que disuelve la goma laca en agua destilada con un poco de sosa cáustica. No hay grandes diferencias con respecto a las otras tintas basadas en el carbono que ya he reproducido en este artículo, y reconozco que la única razón para la inclusión de la tinta india es que me apetecía trabajar con goma laca.

La goma laca es una resina de origen animal producida por las hembras de *Coccus laca*, un tipo de insecto, que parasitan árboles sobre cuya corteza van dejando la resina, que se puede recolectar⁷⁸. La resina purificada convenientemente es soluble en diferentes medios, pero no en agua pura, por lo que la tinta que se elabora con la goma laca es impermeable. La adición de bórax al agua en la gran mayoría de recetas, se justifica porque facilita la solubilización de la goma laca, al generar disoluciones ligeramente básicas⁷⁹. Hay variantes de la receta que usan alcohol, piridina o ácidos con ese mismo objetivo, pero yo emplearé sosa caustica. Las características tan particulares de la goma laca, respecto a otras resinas naturales empleadas en la industria alimentaria, artística o de pintura, se deben a la compleja naturaleza de la sustancia cruda en la que encontramos un 94% de resina (ésteres polimerizados), un 5% de cera y un 1% de colorantes⁸⁰. Los componentes principales de la goma laca son los ésteres del ácido aleurítico, pero la composición real es compleja, con derivados de polihidroxiácidos, que pueden formar una gran diversidad de ésteres intra- (lactonas) o intermoleculares⁸¹ que son en parte responsables de las propiedades de la laca.

La receta que voy a seguir⁸² presenta unas proporciones en peso de 10 partes de polvo de carbón, 20 partes de goma laca en escamas, 8 partes de sosa y 100 partes de agua. Como no quiero hacer grandes cantidades, me he limitado a tomar 0,1 gramos de polvo de carbón activo, 0,2 gramos de goma laca y 0,08 gramos de NaOH. Para disolver la goma laca he calentado agua destilada y se la he añadido a las escamas de la goma, comprobando que realmente no se produce la dilución de la resina. Sin embargo, tras poner la sosa en bolitas, se aprecia como el agua se va coloreando de un tono rosado, apenas perceptible. Tras agitar y disolver el NaOH por completo, lo mejor es dejar que la goma laca se vaya disolviendo lentamente, agitando de vez en cuando la mezcla.

⁷⁷ VVAA. (2016). *Modern Technology of Printing & Writing Inks*. Delhi, India: Asia Pacific Business Press p.321

⁷⁸ Matteini, M., Moles, A. (2001). *La química en la restauración : los materiales del arte pictórico*. España: Nerea. p. 212.

⁷⁹ Mano, E.B., Mendes, L.C. (2013). *A natureza e os polímeros: meio ambiente, geopolímeros, fitopolímeros e zoopolímeros*. Brazil: Editora Blucher. p. 274.

⁸⁰ Ibid.

⁸¹ Sharma, S.K., Shukla, S.K., Vaid, D.N. (2014). Shellac—Structure, Characteristics & Modification. *Defence Science Journal*, 33 (3), pp: 261-271.

⁸² La receta la he tomado de una tienda online de pigmentos muy interesante:

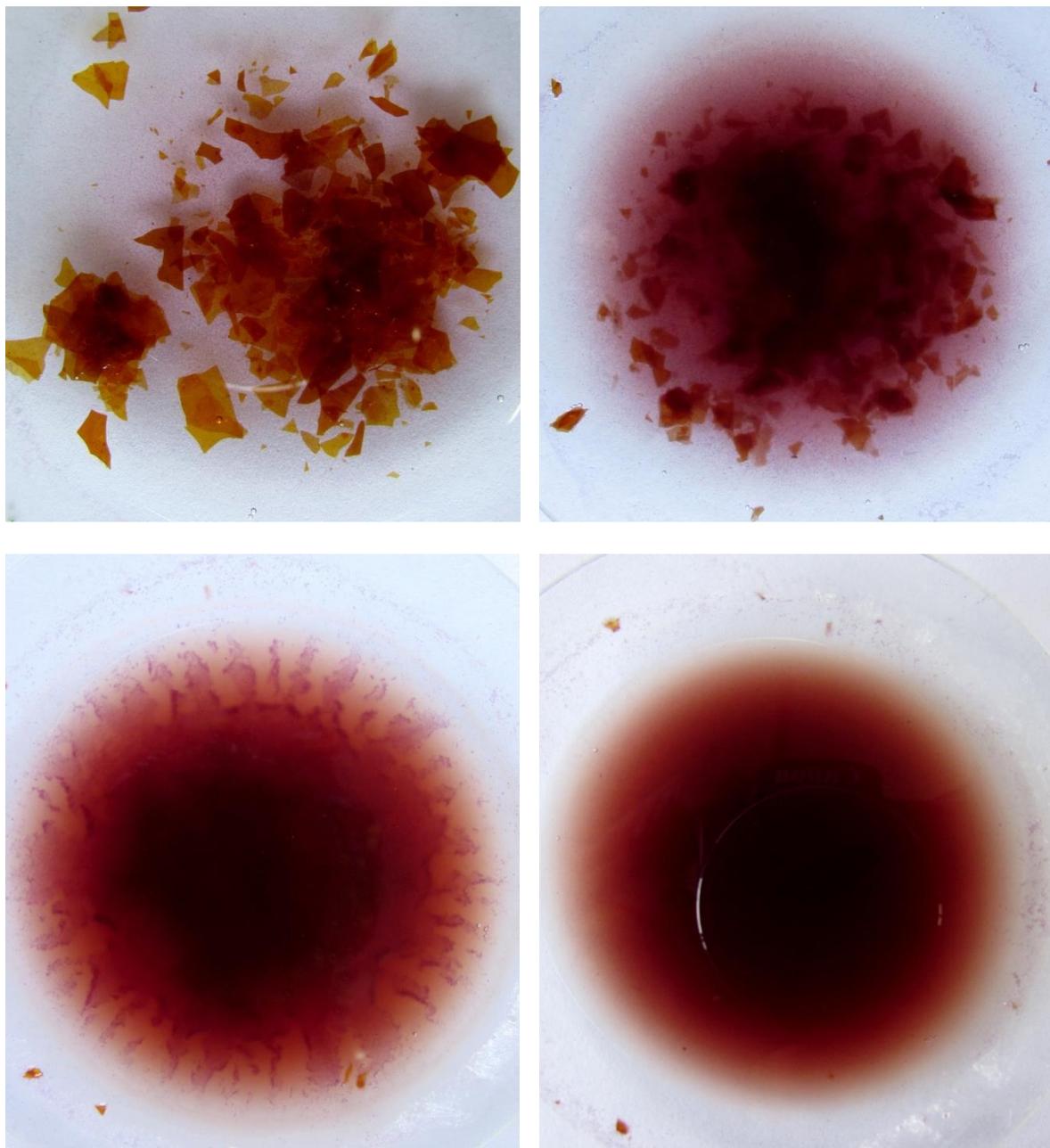
<https://www.castlefineartpigments.co.uk/recipe-for-indian-ink>

Visitada el 15/04/2023.

En las siguientes imágenes vemos la goma laca en escamas. Su color varía tanto con el grosor como de unas escamas a otras, pero en cualquier caso es dorado y brillante. Las escamas crujen y se quiebran si hacemos presión con los dedos, pero son bastante resistentes y formarán una capa protectora sobre las partículas de carbono de la tinta, que impermeabilizarán la escritura. En la tercera de las fotografías se pueden ver algunas de las bolitas de sosa, de color blanco, sobre las escamas.



A medida que la goma laca se disuelve en el agua alcalinizada, la disolución se vuelve rosada hasta alcanzar un color intenso.

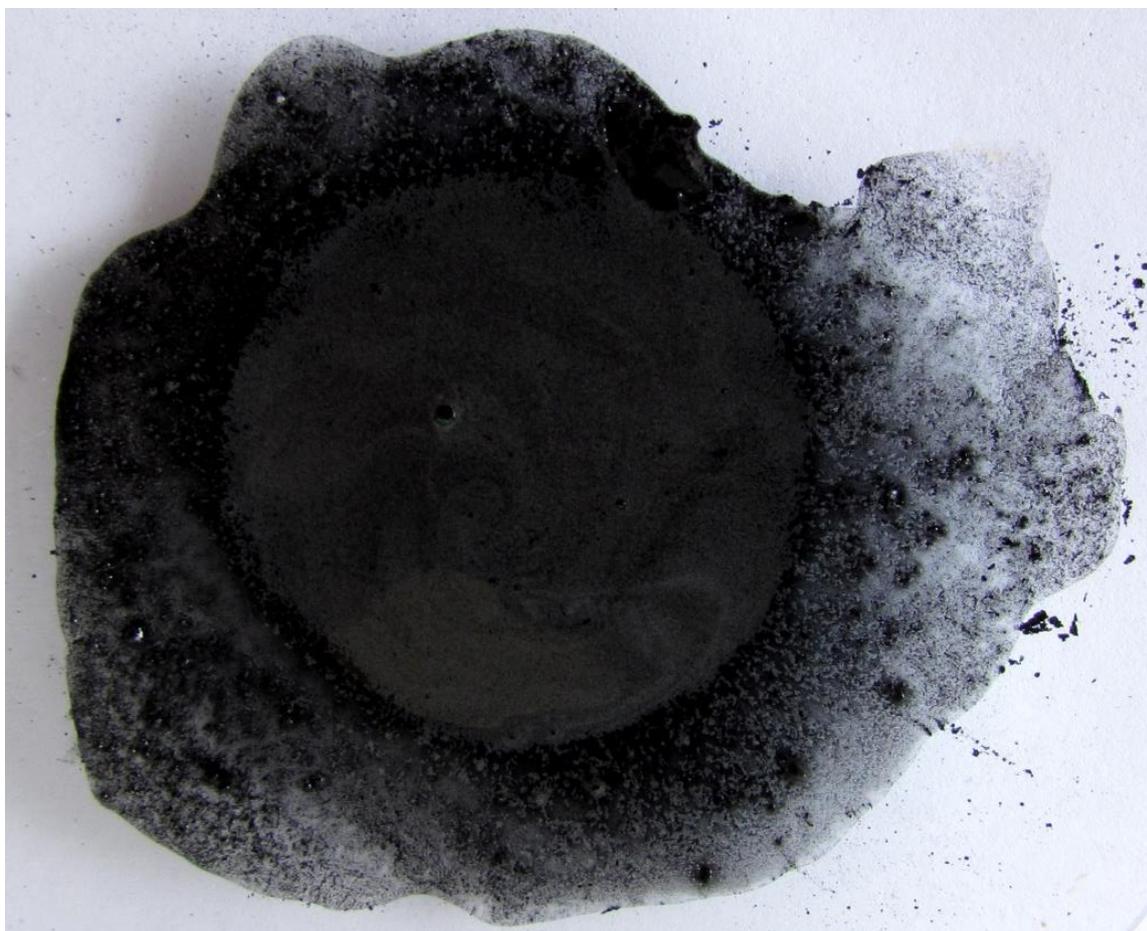


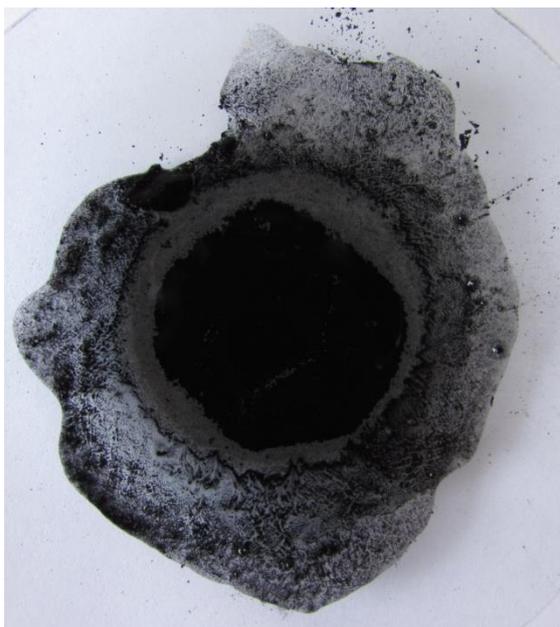
El proceso de dilución es lento, por lo que conviene mezclar la goma laca con la base y el agua un par de horas antes de que la vayamos a necesitar, agitando de cuando en cuando para agilizar el proceso. Si se muele la goma laca antes su disolución se acelera, como es de esperar. Si no se solubiliza por completo, lo mejor es añadir un poco más de NaOH y agitar hasta que finalmente se disuelva toda la goma laca. Hay que tener en cuenta que la cantidad de agua que se use estará en relación con la fluidez de la tinta que vamos a hacer, por lo que tampoco podemos emplear una gran cantidad de agua en la disolución, porque la tinta nos quedaría demasiado aguada y entonces los trazos perderían nitidez.

En este caso he decidido utilizar carbón activo, en vez de hollín o de restos de inquemados procedentes de otros procesos de descomposición térmica. Es más rápido y directo, y el resultado no difiere apenas del color obtenido en las otras tintas. La mezcla del polvo de carbón activo, al ser tan fino su grano, forma grumos al mezclarse con la disolución de goma laca. Por ello es conveniente (yo no lo tuve en cuenta) hacerlo poco a poco, de una forma parecida a como se diluye con agua la goma arábiga, sólo que aquí se dispersa.



Cuando pasamos un buen rato sacudiendo la mezcla con la espátula de forma energética, la suspensión va adquiriendo paulatinamente las características de la tinta y el color negro se intensifica y se vuelve más brillante, hasta que finalmente podemos aplicar la tinta con un pincel sin dificultad alguna. Las imágenes siguientes nos dan una idea del proceso y de los grumos que se forman. El polvo de carbón se queda flotando sobre el agua y hay que mover activamente para lograr la textura deseada.





Esta imagen a la derecha muestra una prueba trazada con exceso de agua. Se ve el granulado de la tinta y las diferencias a la hora de cubrir el papel entre unos puntos y otros en el trazo alto de la «t » de la palabra «tinta». Más abajo podemos ver en cambio el resultado tras emplear menor cantidad de agua a la hora de hacer la tinta. El resultado, es muy parecido a los anteriores, aunque aquí he aumentado el contraste de la imagen para que se parezca más a la imagen real, porque el blanco del papel tiene un tono azulado que no describe la realidad. Probablemente sea por hacer las fotografías a la luz del día, pero sin apagar los fluorescentes del laboratorio.



Tinta

D) TINTA DE CALAMAR

La tinta de calamar, así como la tinta del pulpo, y particularmente la tinta de la sepia, se han usado históricamente como tinta de escritura y de dibujo gracias a sus propiedades de color y textura⁸³. A lo largo de toda esta parte de mi artículo voy a utilizar como referencia continua el maravilloso trabajo de C. D. Derby, en el que explica con todo lujo de detalles las características de este tipo de tinta, su naturaleza química y los usos generales. Por ello, remito a su artículo para abundar al respecto, y ciertamente merece la pena leerlo y disfrutarlo repetidas veces.

Hay ejemplos de uso de este tipo de tintas desde el periodo grecorromano hasta el siglo XIX, lo que nos da una idea de su importancia⁸⁴ en determinados contextos. Los cefalópodos utilizan la tinta como defensa contra los depredadores⁸⁵, a modo de cortina de humo, aunque también se ha sugerido su uso como repelente químico. Otros usos humanos de la tinta de los cefalópodos derivan de sus variadas propiedades medicinales, entre las que se encuentran su carácter antimicrobiano y sus acciones anti-hipertensiva, antiinflamatoria o hematopoyética⁸⁶. Además de ello es un ingrediente culinario de relativa importancia en las culturas del Mediterráneo, como es el caso del «arroz negro».

La tinta está compuesta principalmente por sustancias procedentes del saco de tinta de los cefalópodos y del sifón, cuya mezcla es expulsada conjuntamente al mar. La composición⁸⁷ de la tinta contenida en el saco tiene un 15% de melanina y entre el 5-8% de proteínas, siendo el resto agua. En el artículo de C. D. Derby se analiza con detalle la producción de melanina a partir de tirosina y de dopamina en estos animales, toda una cadena de reacciones químicas de gran interés⁸⁸, pero que no incluyo por no ser relevantes para el objetivo de este trabajo.

Para utilizar la tinta de calamar basta con extraerla directamente del animal y diluirla en caso necesario con agua hasta que alcance la textura requerida para escribir con comodidad. La extracción del saco de tinta tras abrir al cefalópodo es una actividad que podemos compartir con el departamento de Biología y Geología, dado que se puede ver el interior del cuerpo y muchas de sus partes. Es algo que se puede aprovechar para impartir conocimientos en la otra materia, porque a nosotros únicamente nos interesa la tinta, y quizás es preferible que se extraiga la bolsa como práctica en el otro laboratorio y la empleemos nosotros en el laboratorio de Química. Antes de comprar el calamar o la pota, diferenciar entre ambos no es fácil para los que no acostumbramos a prepararlos, hay que comprobar si tiene la bolsa de tinta más o menos llena, y eso se aprecia a través de la carne del animal, como una especie de veta oscura que recorre el cuerpo.

⁸³ Derby, C. D. (2014). Cephalopod Ink: Production, Chemistry, Functions and Applications. *Marine Drugs*, 12 (5), pp. 2700-2730, p. 2718.

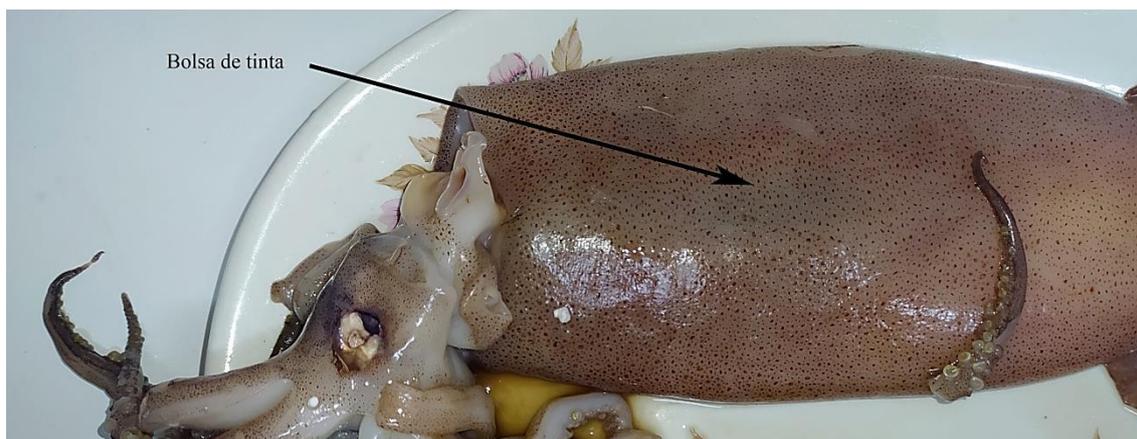
⁸⁴ Loc.cit.

⁸⁵ Derby, C.D. op.cit. p. 2713.

⁸⁶ Ibídem, p. 2717.

⁸⁷ Ibídem, p. 2707.

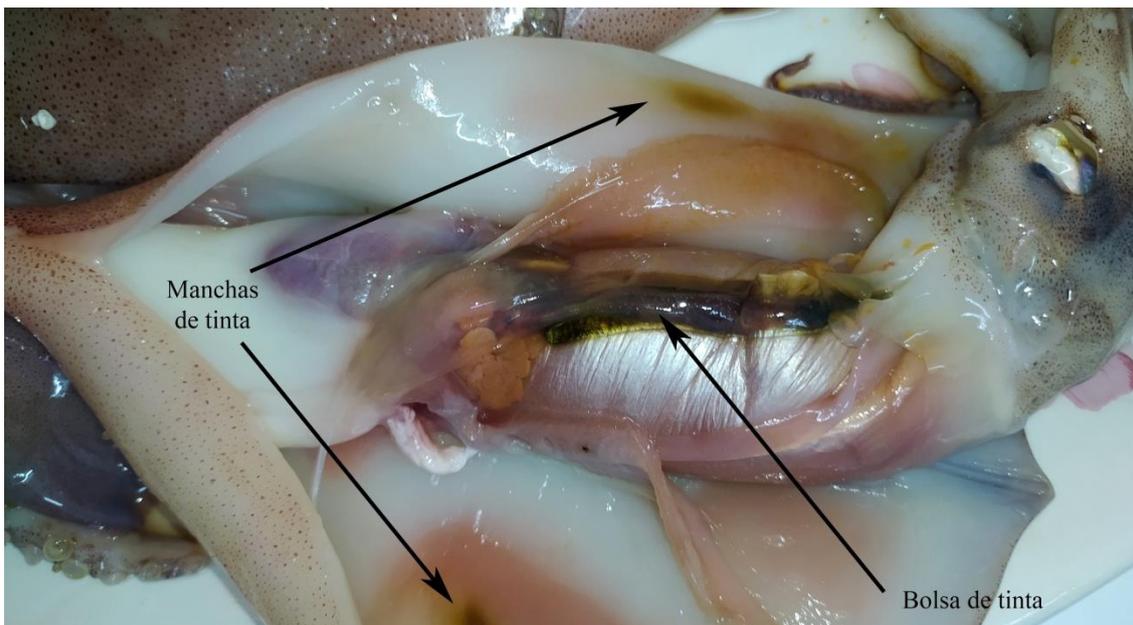
⁸⁸ Ibídem, p. 2708.



Para obtener la tinta voy a emplear dos calamares, aunque sé que la cantidad de tinta que voy a obtener es pequeña, va a ser más que suficiente para el pequeño ensayo que realizaré en el laboratorio. Es interesante comparar el color de esta tinta con el de la tinta de calamar que se vende ya preparada como ingrediente para el arroz negro.



Si se nos rompe alguna bolsa de tinta de los especímenes acabará todo ennegrecido, por lo que hay que tener cuidado para no desgarrarlas, aunque como veremos están bien pegadas al cuerpo y hay que usar unas tijeras para desprender uno de los extremos, para después tirar y volver a cortar el otro. En las siguientes imágenes se ve muy bien la disposición de la alargada bolsa que contiene la tinta de melanina. Se ve como parte de la carne del calamar se ha ennegrecido al estar en contacto directo con la bolsa. La bolsa de tinta de uno de los calamares no parece tener mucha tinta, como se aprecia en la última imagen de la página siguiente, sin embargo la tinta está muy concentrada y se comprende que algunos artistas la diluyesen para lograr diferentes tonalidades.





Tras la extracción de las bolsas, las congelamos y adquirimos un poco de tinta de la que viene preparada unos cubitos de tinta negra de calamar, preparada para ser usada como ingrediente culinario. Veremos que las diferencias entre la tinta recién obtenida y la comprada son enormes. La tinta de estos calamares es negra, pero cuando se diluye con apenas unas cuantas gotas de agua, su color se torna pardo oscuro, muy lejos de la tonalidad negra de la que compramos.



Cuesta mucho desgarrar las bolsas para que salga la tinta, además de que hay una sustancia gelatinosa, el «mucus» del sifón, con el que se mezcla la tinta al salir al agua⁸⁹, que dificulta la dispersión de los pigmentos de la tinta en el agua. Una de las cuestiones más interesantes, como he dicho, es que la tinta tiene un color muy negro e intenso cuando está concentrada, pero se vuelve ocre al diluirse con un poco de agua.



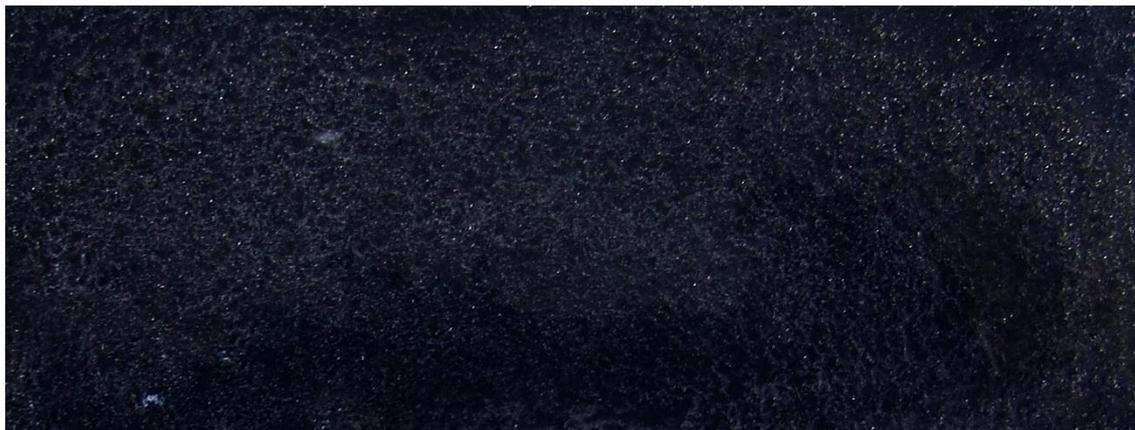
⁸⁹ Derby, C.D. op.cit. p. 2704.



A pesar de su aspecto, la tinta se aplica bien sobre el papel, y deja un bonito color gris café que recuerda a los tonos sepias tan característicos de algunos cefalópodos. Aquí en la imagen inferior se puede ver el color, que si bien no está muy saturado, sí es bastante bonito a la luz directa del sol.



La tinta no forma grumos y se extiende uniformemente, muy al contrario que la tinta adquirida, cuyo color es negro intenso, pero que al entrar en contacto con el agua forma grumos que dificultan mucho la escritura, dejando grumos minúsculos en el interior del trazo, dado que dichos grumos sólo disminuyen de tamaño a medida que se sacude la mezcla para homogeneizarlos. El color de esta tinta, rebajada con agua, es gris ceniza, y no se parece en nada, ni en textura ni en color, a la que he usado directamente sacada de los calamares. En la siguiente imagen se adivinan los grupos en la tinta, a la que sólo he añadido una pequeña cantidad de agua.



En el interior del trazo de esta segunda tinta, elaborada mínimamente añadiendo unos diez mililitros de agua destilada sobre la pastilla negra de condimento, vemos grumos ostensibles que no sólo dificultan el proceso de escritura sino que provocan que el resultado sea estéticamente rechazable. Quizás con el concurso de un colador con un paso de luz fino se pudieran eliminar los de mayor tamaño, que rompen la uniformidad del trazo, o mejor aún, tratar de desestabilizar el coloide de forma química, con un leve cambio de pH. Sería algo a tener en cuenta para otra vez. Aquí vemos un ejemplo del problema que comento. Al igual que otras veces, el tono azul del papel se corresponde con la iluminación del sol, porque fue en un folio blanco normal donde tracé la palabra. He corregido el color del fondo para que se asemeje al real, mientras que el tono negro intenso de la tinta no ha sufrido variación alguna y presenta esa tonalidad gris desvaída en las zonas aguadas y negro intenso donde los grumos hacen presencia.



A pesar de que la experiencia es muy atractiva desde el punto de vista de la biología, como práctica de laboratorio de química no resulta tan decisiva porque en general la tinta que he obtenido deja bastante que desear, sobre todo si se la compara con la que he elaborado a partir de los otros métodos. De cualquier forma siempre es una alternativa a tener en cuenta si en el departamento de Biología y Geología se deciden a diseccionar un cefalópodo.

E) TINTA DE COPRINUS COMATUS⁹⁰

He elegido esta tinta como curiosidad debido a la leyenda que circuló durante un tiempo en los medios de comunicación⁹¹ acerca de su uso como clave de reconocimiento de la mensajería nazi. Según cuentan estas leyendas, mezclaban el producto de la descomposición del *Coprinus comatus*, de un color negro intenso, con una tinta usual, de manera que al consultar los escritos con el microscopio se apreciaban las esporas, lo que era indicativo de que el escrito era auténtico. El artículo de Mario García Samblás habla precisamente de ese procedimiento mientras que Pedro Gargantilla dedica una breve sección al caso en un apartado de su libro⁹² de divulgación. El problema es que yo no he encontrado ningún estudio oficial y reconocido que acredite esta información, por lo que en principio consideraré el hecho como si se tratase de un rumor, sin querer en absoluto quitar valor a lo que explican estos autores en las respectivas secciones de periódicos o libros divulgativos. De cualquier forma, a mí este rumor me fascina, y la idea de mezclar la tinta del *Coprinus* con tinta normal para insertar un identificador de veracidad, que pasaría por completo inadvertido entre otros cientos de copias alternativas, es indudablemente genial, a pesar de que hubiese sido concebida por gente tan deleznable como fueron los nazis. Me sorprende no haber encontrado nada para poner una referencia sólida al respecto, pero también es cierto que no me he dedicado a ello con el empeño con el que suelo tratar de resolver las cuestiones de Química.

De cualquier forma, voy a hacer precisamente eso, coger un *Coprinus* y esperar a que se degrade, para mezclar el producto de descomposición con tinta china y mirar la mezcla a través del microscopio para identificar así las esporas. El *Coprinus comatus* es un hongo de color blanco con un pie alargado y un sombrero de tipo redondeado que baja hasta quedar un par de dedos por encima de la tierra cuando es joven, pero que se abre en forma de sombrilla al crecer⁹³.

⁹⁰ Agradezco el conocimiento que tengo de esta tinta a mi ex compañero José Manuel García Rojo, que fue quien comentó la idea en el instituto al ver esta seta en el patio del centro, y yo aproveché para elaborar la tinta en el laboratorio.

⁹¹ A modo de ejemplos puedo citar el artículo de Elena Larriba *La tinta de seta con la que firmaba Hitler* para La Voz de Galicia, del 5 de noviembre de 2015 (consultado el 15/04/2023).

https://www.lavozdeg Galicia.es/noticia/pontevedra/2015/11/05/tinta-seta-firmaba-hitler/0003_201511P5C12991.htm

O el de Pedro Gargantilla para ABC, *La seta que ayudó a los nazis a combatir el espionaje aliado*, del 13 de noviembre de 2020 (consultado el 15/04/2023).

https://www.abc.es/ciencia/abci-seta-ayudo-nazis-combatir-espionaje-aliado-202011131732_noticia.html?ref=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F

O el de Mario García Samblás para La Vanguardia, *¿Para qué utilizaban los nazis la seta barbuda?*, del 27 de octubre de 2021 (consultado el 15/04/2023).

<https://www.lavanguardia.com/participacion/cartas/20211027/7816887/que-utilizaban-nazis-seta-barbuda.html>

⁹² Gargantilla Madera, P. (2022). Todo lo que hay que saber sobre ciencia 173 curiosidades científicas. España: Editorial Pinolia.

⁹³ Nowakowski, P., Naliwajko, S., Markiewicz-Żukowska, R., Borawska, M.H., Socha, K. (2020). The two faces of *Coprinus comatus*—Functional properties and potential hazards. *Phytotherapy research*, 34 (11), pp: 2932-2944.



En la imagen superior vemos un grupo de *Coprinus* que aparecieron en uno de los arriates del patio de nuestro centro. Vemos que entonces estaban aún en una etapa inicial, con el sombrero recogido, justo cuando en oriente se consideran comestibles⁹⁴, un estatus que todavía no tienen en España. Al madurar sufre autólisis y las esporas de color negro comienzan a impregnar el material, cambiando su coloración hasta que gotas de «tinta» negra gotean hasta el suelo. El proceso de autólisis en el *Coprinus comatus* no es conocido completamente, pero las propias enzimas del hongo digieren sus propias células y las paredes de las células se degradan, dejando escapar las esporas de las láminas del sombrero. Parece ser que la enzima β -(1,3)-glucanasa da la señal para la autólisis, pero la quitinasa también podría estar implicada en el proceso que se inicia al madurar o al arrancar el hongo del suelo⁹⁵.



⁹⁴ *Ibíd.*, p. 2932.

⁹⁵ Guo, HB., Zhang, ZF., Wang, JQ. et al. (2022). Transcriptome analysis of genes associated with autolysis of *Coprinus comatus*. *Scientific Reports*, 12, 2476.

Tras arrancar el hongo vamos a ver cómo se descompone por completo en apenas un par de horas, es un proceso sorprendente por lo rápido que se produce, hasta el punto que limita enormemente la posibilidad de consumirlo, dado que impide su almacenamiento y distribución⁹⁶. El color del *Coprinus* de la imagen muestra ya una pérdida de blancura y la aparición de un tono beige o rosado, dependiendo del tipo de luz que incida, que evidencia que el proceso de autólisis ha comenzado. En esa autólisis el sombrero se va a degradar por completo y sólo el pie quedará más o menos entero, como veremos.

La composición química del hongo es compleja con muchas sustancias activas biológicamente, como flavonas y flavonoides, derivados fenólicos y otros compuestos, que han hecho que el hongo se postule como una fuente interesante para obtener medicamentos. Un estudio a fondo de la composición química del hongo puede verse en el magnífico artículo de P. Nowakowski. Se calcula que el porcentaje de carbohidratos está entre 50 y 76% del total, mientras que un 34% sería de fibra, con entre un 12 y un 30% de proteínas y entre el 1,1 y 5,4% de grasas⁹⁷.

Veamos el proceso de autólisis completo en una serie de fotografías que considero lo suficientemente interesantes como para ponerlas a gran tamaño. El proceso de descomposición duró en total unas cuatro horas:



⁹⁶ Ibid.

⁹⁷ Nowakowski, P. et al. Op.cit. (ver tablas en el artículo referenciado).





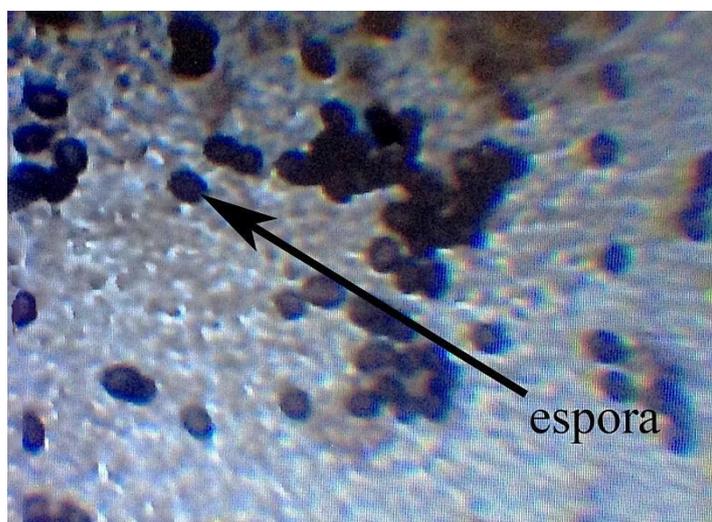




Después de haber visto el proceso completo de autólisis, he añadido una imagen del sombrero a mitad de la degradación porque es particularmente bonita y se aprecian las láminas del borde del sombrero impregnadas por las esporas que van saliendo poco a poco del interior del himenio. Al día siguiente, recogí parte del líquido negro que se aprecia en las imágenes, y que a la luz intensa del flash de la cámara presenta un tono marrón oscuro con visos rojizos, y lo mezclé con tinta china. El trazo sobre el papel es idéntico al habitual, de ahí que no incluya la foto. A pesar de que yo no le he dado gran importancia, lo cierto es que la tinta del *Coprinus comatus* se usó para escribir e incluso hay artistas que todavía la emplean para expresarse⁹⁸.

Las esporas libres, producto de la autodigestión del hongo, tienen forma elipsoidal y son de color negro, con un tamaño que oscila entre los 9-13 μm de largo y los 7-9,5 μm ⁹⁹ de ancho por lo que se aprecian muy bien al microscopio. Para observarlas al microscopio se puede tanto mirar una vez se encuentre mezclado con la tinta, en cuyo caso hay que buscar más para encontrar una espora, o directamente en el líquido de digestión, que contiene una alta concentración de las esporas.

Aquí incluyo una de las imágenes que se obtuvieron tras utilizar uno de los microscopios del laboratorio de Biología. La imagen es cortesía de Javier Caballos Tejada, que me la ha facilitado para poder ilustrar cómo se aprecian las esporas al microscopio. A pesar de que la calidad de la imagen no sea una maravilla, se aprecian perfectamente las formas negras y elípticas de las esporas del *Coprinus comatus* procedente de una de las tintas realizadas. De entre todas las que se ven, he señalado a una de ellas con la flecha negra, de forma que no pueda haber dudas.



Fotografía tomada por Javier Caballos Tejada, departamento de Biología y Geología del IES. Zaframagón

⁹⁸ En esta entrada de *The Kemble Gallery* se puede comprobar cómo esta tinta es adecuada para realizar bocetos y dibujos:

<https://www.kemblegallery.com/drawing-with-shaggy-ink-caps>

⁹⁹ Nowakowski, P. et al. Op.cit. p. 2932.

F) TINTA DE ORO

A la hora de elaborar la tinta de oro voy a seguir una receta que emplea pan de oro, miel y un poco de agua con goma arábica. He leído varias recetas de este tipo en diferentes manuales, pero hay todo un surtido de recetas de todo tipo en el libro editado por Gardner D. Hiscox, y es toda una delicia hojearlo, a pesar de que emplea una terminología química de otro tiempo.

De las dos recetas de oro que aparecen a la derecha, voy a recrear con mayor o menor fortuna la primera¹⁰⁰ que usa oro en láminas. La elaboración es muy sencilla y la forma en la que se reparte el oro puro por la miel me ha sorprendido mucho por la rapidez con la que lo hace. El resultado de mi ensayo no es óptimo porque no he utilizado todo el oro que debiera, dado que parte del oro lo he usado para hacer una amalgama con el mercurio, mientras que el resto pretendo utilizarlo para obtener el óxido y el hidróxido de Au⁺³. A pesar de ello la tinta es llamativa, aunque se aprecian los puntos de oro separados unos de otros.

He colocado la miel de abejas en un vidrio de reloj. A pesar de que en la receta indica que hay que usar un poco de miel, yo sin duda he puesto demasiada. Hubiese repetido el proceso si hubiera tenido más oro a disposición, pero a pesar de ello se aprecia bien cómo es el procedimiento de fabricación.



GOLD INK.

I.—The best gold ink is made by rubbing up gold leaf as thoroughly as possible with a little honey. The honey is then washed away with water, and the finely powdered gold leaf left is mixed to the consistency of a writing ink with weak gum water. Everything depends upon the fineness of the gold powder, i. e., upon the diligence with which it has been worked with the honey. Precipitated gold is finer than can be got by any rubbing, but its color is wrong, being dark brown. The above gold ink should be used with a quill pen.

II.—An imitation gold or bronze ink is composed by grinding 1,000 parts of powdered bronze of handsome color with a varnish prepared by boiling together 500 parts of nut oil, 200 parts of garlic, 500 parts of cocoanut oil, 100 parts of Naples yellow, and as much of sienna.

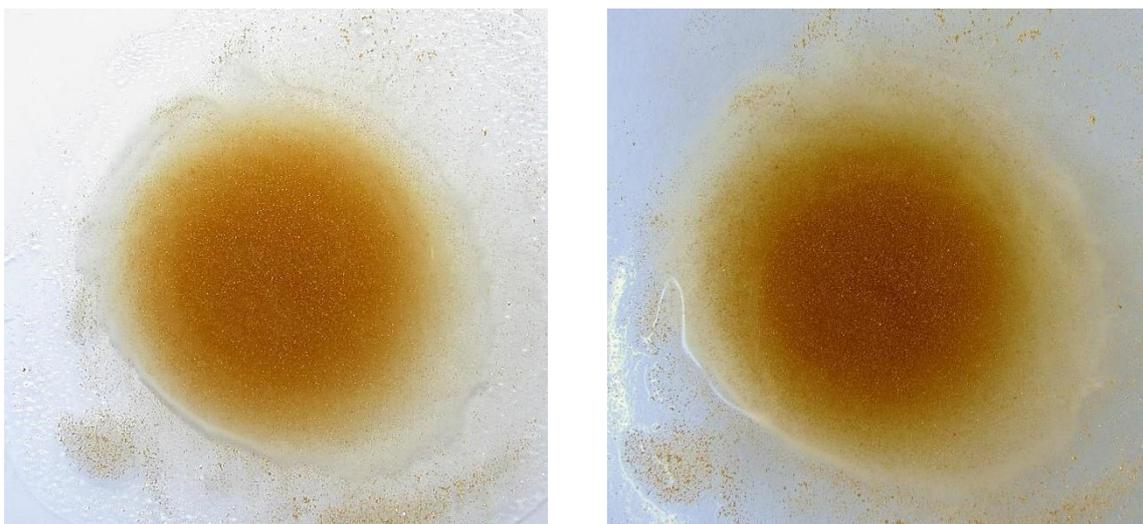
¹⁰⁰ Hiscox, G.D. (Ed.) (1909). *Henley's Twentieth Century Book of Recipes, Formulas and Processes*. Nueva York, EEUU: The Norman W. Henley Publishing Company. p. 405.

El oro utilizado, en forma de trozos irregulares de pan de oro, es de 23,75 K y su dispersión en la miel, a la que se adhiere rápidamente, es maravilloso. Al molturar la miel con una maja de vidrio, sin apenas hacer fuerza, el metal se reparte por completo en el medio viscoso, que llena de miles de puntitos de oro. Parece obvio que la estrategia de usar miel para elaborar la tinta es facilitar la «atomización» del pan de oro y no tanto aprovecharse del color dorado de la miel, algo tampoco empece. Como después se elimina la miel con un poco de agua destilada, una vez que el oro se encuentra en estado purulento, la idea de que el dorado de la tinta se deba a la miel deja de tener sentido. Vemos unas cuantas imágenes del proceso de dispersión del oro:

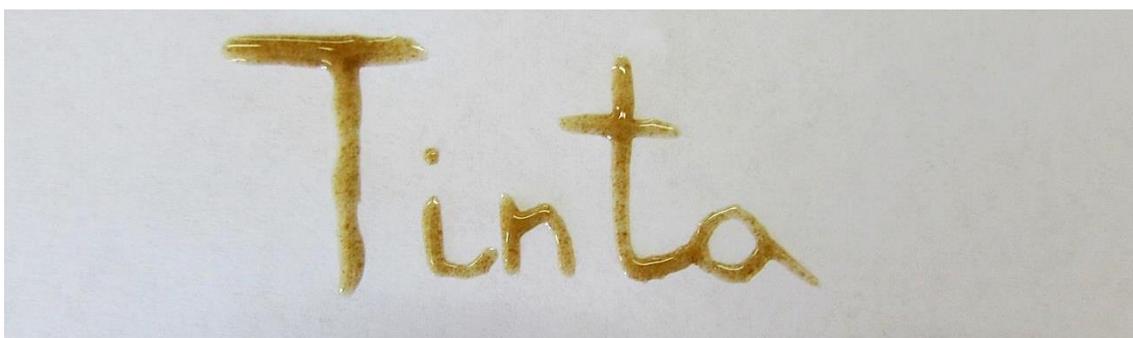


Al igual que otras veces, el color de fondo es un folio que he cambiado de posición varias veces en el laboratorio para tratar de lograr una mejor iluminación y el tono azulado se debe a fotografías que he hecho más cerca de la ventana. Los colores de las dos últimas están levemente corregidos para que los colores sean lo más parecidos a aquellos que yo percibía directamente en el laboratorio.

Decidí añadir algo de agua y retirar parte de la miel a medida que se disolvía, pero como temía quedarme sin oro (arrastrado por miel que no se hubiese disuelto por completo), añadí inmediatamente una punta de espátula de goma arábiga disuelta en agua destilada siguiendo el procedimiento descrito otras veces. Hay que lavar repetidas veces y asegurarse de que quede sólo polvo de oro, algo que yo no hice y es un error grave en esta tinta. De cualquier forma, tras agitar durante un rato la tinta de oro quedó lista para usar. La imagen de la izquierda se corresponde con la tinta a la luz de los fluorescentes del laboratorio, la de la derecha está hecha en la ventana, a la luz del día.



Para que la textura y el color de la tinta sea el adecuado hay que mover repetidas veces cada vez que se va a usar el pincel. La palabra «tinta» se ve bien, pero hay toda una constelación de puntitos de luz en el interior del trazo que evidencia la falta de oro. No hay continuidad en el dorado de la escritura y el tono dorado que se aprecia se corresponde con miel que haya quedado mezclada con el oro, consecuencia de no querer arriesgar una pérdida de oro durante el lavado. Quizás hubiese sido más afortunado retirar el agua donde se iba disolviendo la miel introduciendo la punta de un papel absorbente, pero a toro pasado se encuentran muchas soluciones y es una pena que no pueda repetir la experiencia con más oro, menos miel y una mejor eliminación de la miel usada para pulverizar las láminas de oro. No obstante, la letra dorada se advierte bien, y sin embargo, en algunos ensayos de escritura, el folio parece empapado de una sustancia grasa que debe proceder de los restos de la miel, estropeando el papel.



Varios días más tarde puse la escritura con tinta de oro bajo el grifo y parte de los restos de miel se disolvieron y desaparecieron con el agua, dejando el polvo de oro adherido al papel por medio de goma arábica. Sin embargo, es posible que la limpieza de los restos de miel haya provocado una pérdida de goma, porque algunas de las partículas de oro se han movido del trazo inicial, como se ve al final del trazo vertical de la letra T. Es absolutamente necesario eliminar toda la miel antes de añadir la goma arábica y usar la tinta.



G) TINTA CHINA NEGRA

La tinta china negra es una de las variedades de tinta para escribir más conocidas en todo el mundo, por su calidad y eficiencia. Muchos de quienes nos hemos formado estudiando dibujo técnico en las aulas de colegios e institutos recordamos todavía, con cierta mezcla de amor y odio, la combinación de tiralíneas y tinta china, la gota que estropeaba el trazado, la falta de conexión entre las líneas y el peculiar olor de aquella preciosa tinta negra que realizaba el dibujo a lápiz de forma grandiosa, o lo estropeaba de repente. A partir de entonces, para mí, cualquier tinta negra no otra cosa sino un sucedáneo de la tinta china, la reina de las tintas. Se trata, no obstante, de la misma receta de la tinta negra egipcia o india, pero más elaborada, dado que consiste en polvo de carbón (ya sea hollín de lámpara, bujía o rescoldo) que queda en suspensión utilizando un polímero como apelmazante, sustituyendo a la goma arábica por quitosano y por gelatina de origen animal. Sin embargo, la idea es exactamente la misma, permitiendo incluso la obtención de una pastilla seca a partir de la cual se puede obtener la tinta líquida cada vez que se requiera. Eso sí, el resultado es de mayor calidad.

Para elaborar la tinta china negra voy a seguir los pasos indicados en el artículo¹⁰¹ de Zhen Liu y Kun Liu, que reproducen precisamente una receta antigua de tinta china, variando las proporciones iniciales de quitosano y gelatina. Las proporciones en masa que voy a emplear se corresponden con la muestra C del artículo, con un 10% de la masa total correspondiente a la disolución de quitosano en ácido acético al 2%, un 20% de gelatina disuelta en agua, un 50% de polvo de carbón, un 20%

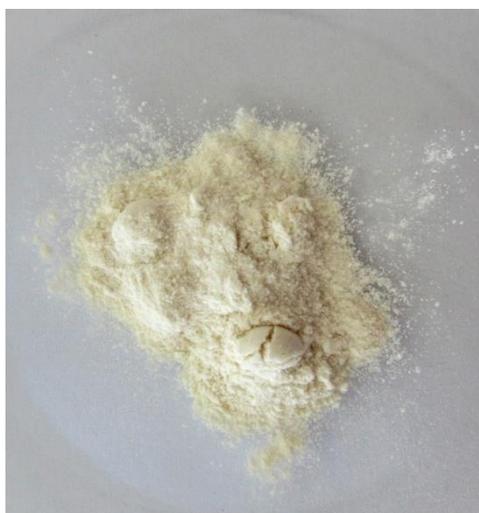
¹⁰¹ Zhen Liu & Kun Liu. (2022). Reproducing ancient Chinese ink depending on gelatin/chitosan and modern experimental methodology. *Heritage Science*, 10, 110.

de agua destilada y un 10% de la mezcla de ácido tánico, borneol y glicerina. Para hacer 10g de tinta china requeriré: 1g de quitosano, 1g de gelatina, 5g de polvo de carbón activo, 0,33 g de borneol, 0,33 g de ácido tánico y 0,33g de glicerol, todo ello reducido hasta que quede un volumen de agua de apenas 2 o 3 mL.

a) Preparación de la disolución de quitosano y de la disolución de gelatina:

El quitosano¹⁰², también denominado *chitosan* en inglés, es un copolímero que se obtiene por la desacetilación alcalina de la quitina, a partir del exoesqueleto de crustáceos, como es el caso de las gambas o los langostinos. Estructuralmente está formado por la unión de β -(1-4)-2-acetamida-D-glucosa y β -(1-4)-2-amino-D-glucosa y es el único polisacárido natural alcalino que tiene presencia en la naturaleza (el segundo más abundante tras la celulosa).

Se expende como polvo blanco o beige usado en tiendas de dietética, aunque lo mejor es adquirirlo puro. Presenta la particularidad de ser insoluble en agua a pH neutro o básico, por lo que se suele disolver en medios ligeramente ácidos, como a emplear aquí, recurriendo al ácido acético. Su única función es la de facilitar la disolución del quitosano, dado que los grupos amino del quitosano se protonan a pH ácido lo que facilita la solvatación del polisacárido por el agua. Es un proceso que se suele hacer en agua caliente y tarda unos cuantos minutos en completarse.



Tradicionalmente la concentración de ácido acético que se emplea para disolver el quitosano suele ser de 0,1M o 1% en volumen¹⁰³, y en este caso la concentración que voy a usar, siguiendo las instrucciones del artículo de Zhen Liu será del 2%.

En lo que respecta a la disolución de gelatina, voy a utilizar cola de huesos en grano¹⁰⁴, rica en proteínas animales y que se disuelve sin problemas en agua caliente. Estos polímeros de la gelatina tienen una fórmula genérica en la que se repiten unidades $H-[HN-CH(R)-CO]_n-OH$, es decir, aminoácidos unidos por enlace peptídico. Entre estas proteínas abunda el colágeno, la reticulina, que no es más que colágeno con una organización en fibrillas y la elastina, que se acumula en los tejidos amarillentos¹⁰⁵.

¹⁰² Espinosa-Cavazos, K.G., Sáez-Galindo, A., Castañeda-Facio, A.O. (2020). Películas de quitosano propiedades y aplicaciones. *Afinidad*, 77, 591, p: 203-208.

¹⁰³ Rinaudo, M., Pavlov, G., Desbrières, J. (1999). Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan. *Polymer*, 40, pp: 7029-7032.

¹⁰⁴ Bogue, R. H. (1922). *The Chemistry and Technology of Gelatin and Glue*. United Kingdom: McGraw-Hill, p. 87.

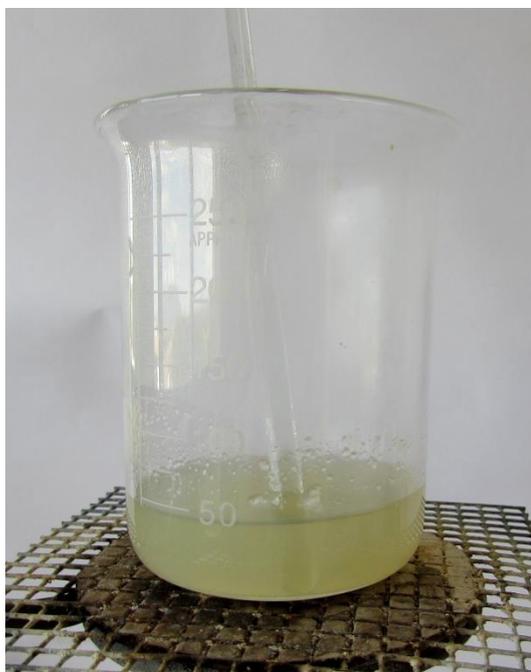
¹⁰⁵ Kanagy, J.R. (1947). *Chemistry of Collagen*. Washington, EEUU: Government Printing Office, p. 9.

Utilizaré para esta experiencia una cola de huesos usada para la restauración de muebles antiguos, que se puede molturar sin dificultades y se disuelve bien en agua caliente.

La cola de huesos está formada por las fracciones solubles que se obtienen al hervir los huesos, extrayendo el colágeno que forma parte del cartílago. Se considera que la mejor cola se hace a través de los granos de un tono más oscuro¹⁰⁶. En este caso, la función de la gelatina está muy relacionada con las propiedades adhesivas de la cola y, además de formar parte junto con el quitosano, del entramado que fija las partículas de carbono, hace de mordiente entre el papel y la tinta. El olor que desprenden estos granos no es agradable, aunque apenas se nota.



Mi idea es hacer en torno a 10g de tinta china. Las cantidades base que voy a emplear de estas dos sustancias serán de 1g para el quitosano y de 1g para la gelatina. El colágeno de la gelatina optimiza la viscosidad de la tinta y mejora las propiedades mecánicas de la tinta durante el proceso de escritura¹⁰⁷. Vemos el proceso a través de imágenes donde a la izquierda tenemos la disolución de quitosano y a la derecha la de gelatina:



Disolución de quitosano



Disolución de gelatina (cola de huesos)

¹⁰⁶ Pascual, E., Patiño, M. (2022). Artes & Oficios. Restauración de pintura: La técnica y el arte de la restauración de pintura sobre tela explicados con rigor y claridad. España: Parramón Paidotribo.

¹⁰⁷ Zhen Liu & Kun Liu. Op.cit. p. 2.

b) Mezclamos las dos disoluciones anteriores:

A continuación se mezclan ambas disoluciones, manteniendo una temperatura constante de 60°C y agitando de manera continua durante media hora. De esta manera el quitosano y las proteínas de la gelatina forman un retículo que servirá para anclar y estabilizar la suspensión de tinta y facilitar su aplicación por medio de un pincel, como es lo habitual en la cultura oriental. Al secarse la tinta, el trazo sobre el papel es definido, y según los análisis de Zhen Liu y Kun Liu, las cadenas de polímeros de quitosano y de colágeno se alinean y cruzan formando un retículo que sirve para fijar las partículas de carbono.



c) Añadimos el pigmento:

En este caso he decidido añadir carbón activo en vez de hollín elaborado por otros medios. El polvo de carbón se echa poco a poco a la mezcla anterior, cuidando que la temperatura permanezca estable en torno a los 60°C y agitando de forma continuada. El polvo de carbón se dispersa con facilidad en el medio polimérico de gelatina y quitosano, aunque mientras más se agite la tinta, mayor calidad adquirirá la mezcla final y eso es algo en lo que las recetas tradicionales chinas hacen hincapié.



Sin embargo, en vez de pasar tres horas agitando y mezclando la tinta en ciernes, he abreviado el proceso a una sola hora, sobre todo porque no tengo la necesidad de lograr una tinta ideal. La idea más que nada es acomodar esta elaboración a las prácticas de laboratorio de las enseñanzas medias, para que el alumnado comprenda la química que hay detrás de una aparentemente simple tinta china, y se maraville, como hago yo, ante la tradición china. Enfocar un experimento en el alumnado de enseñanzas medias conlleva una obvia limitación de tiempo.



d) El borneol, el ácido tánico y el glicerol

El borneol es un alcohol cuya estructura es la de un monoterpeno bicíclico¹⁰⁸, derivando formalmente de la del canfeno, y que se extrae de plantas como el sambong o *Blumea balsamifera*, o *Cinnamomum camphora*, el alcanforero, donde funciona como repelente de insectos. Aquí voy a emplear esencia de tomillo marroquí, que contiene un alto porcentaje de borneol. Es un líquido ligeramente amarillento y con un intenso olor a tomillo, que se usa como medicina.



El tomillo marroquí o *Thymus saturoides* contiene un 20% de borneol, un 20% de carvacrol, un 10% de timol, así como otros compuestos como el canfeno, cimeno, terpineol, entre otros. Hubiese podido reducir¹⁰⁹ alcanfor con borohidruro de sodio que rinde borneol, o incluso con sodio metálico, una reacción muy simple, pero teniendo a mano esencia de tomillo, que contiene un alto porcentaje del alcohol disuelto, he preferido utilizar el aceite esencial en vez de llevar a cabo la síntesis.

En la tinta china, el borneol se añade como perfume¹¹⁰, de manera que la tinta adquiere un aroma particularmente agradable que hace grata la labor de la escritura. En este sentido no parece haber detrás de su elección como «ingrediente» de la tinta otro interés que su aroma, aunque su acción antimicrobiana¹¹¹ pueda ser útil como conservante.

El recurso al ácido tánico en una tinta sin hierro puede parecer sorprendente, sin embargo la función aquí del ácido tánico es distinta. Este compuesto se utiliza en muchos campos como un antifloculante, favoreciendo la fluidez de la tinta al reducir su viscosidad e impedir que se formen grumos¹¹². He machacado el contenido de una agalla y he pesado unos 0,33g del polvo, cuya composición es básicamente ácido tánico.



¹⁰⁸ Rajput, A., Kasar, A., Thorat, S., Kulkarni, M. (2022). Borneol: A Plant-Sourced Terpene with a Variety of Promising Pharmacological Effects, 13, 1.

¹⁰⁹ Loring Jackson, C. (1885). On the Reduction of Camphor to Borneol. Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences, 20. pp. 163-166.

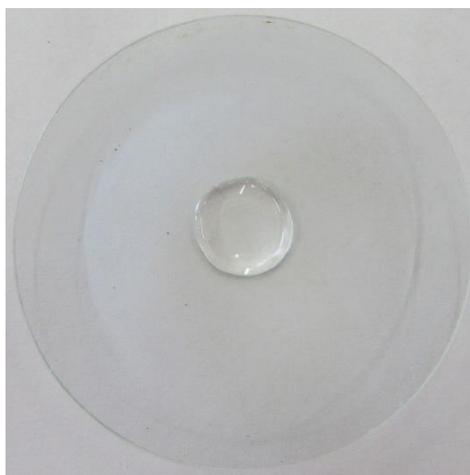
¹¹⁰ Shuya Wei et al. (2012). Identification of the materials used in an Eastern Jin Chinese ink stick. Journal of Cultural Heritage, 13, 4, pp. 448-452.

¹¹¹ Rajput, A. Op.cit.

¹¹² Se puede ver la función del tanino chino en: <https://www.chembk.com/en/chem/Chinese%20tannin> Cf. Fokuo, M.K. et al. (2021). Tannin-Based Deflocculants in High Temperature High Pressure Wells: A Comprehensive Review. Advances in Chemical Engineering and Science, 11, 4.

Como ya he tratado la naturaleza química del ácido tánico en el apartado de la tinta ferrogálica, no la incluiré ahora. Yo voy a utilizar aquí directamente el polvo de la agalla, formado mayoritariamente por taninos.

El empleo de glicerol probablemente se explique conociendo sus propiedades como espesante, lubricante y humectante que son particularmente útiles en una tinta, y que al mismo tiempo justifican su utilización como aditivo alimentario¹¹³. El glicerol es un compuesto químico muy conocido, es un alcohol denso, incoloro, transparente y con muchas utilidades en los laboratorios de química, tanto inorgánica como orgánica. He pesado 0,33 g del compuesto para añadirlo a la tinta.



En mezclas poliméricas su concurso facilita la flexibilidad de las películas poliméricas¹¹⁴ y para una tinta basada en la distribución y acomodo de las hebras del quitosano y de la gelatina, que forman un retículo más o menos entrelazado, la flexibilidad adicional que otorgaría el glicerol, facilitaría el despliegue de la tinta sobre el papel y la escritura.

Tras media hora de calentamiento y agitación de la mezcla de quitosano y gelatina, y sobre una hora y media de calentamiento y agitación de la mezcla con el carbón, añadí el borneol, el ácido tánico y la glicerina. De las tres, la única que tardó en integrarse a la mezcla fue el ácido tánico, que requirió una agitación vigorosa. Para mantener en todo momento una temperatura de 60°C utilicé dos rejillas de asbesto, comprobando que la temperatura se mantuviese dentro de un rango aceptable.



¹¹³ García, J.I., García-Marín, H., Pires, E. (2010). Glycerol based solvents: synthesis, properties and applications. *Green Chemistry*, 12, pp. 426-434.

¹¹⁴ Almoiqli, M., et al. (2018). Influence of Biopolymer Carrageenan and Glycerine on the Properties of Extrusion Printed Inks of Carbon Nanotubes. *Polymers*, 10, 10, 1148.

e) Fase final de la elaboración de la tinta:

Siguiendo los pasos indicados en el interesante artículo de Zhen Liu y Kun Liu, solo queda agitar la mezcla durante unas seis horas a la temperatura de 25°C. He mantenido no obstante el foco térmico hasta que el volumen de la tinta se hubo reducido hasta unos tres o cuatro milímetros, por lo que la mezcla se fue espesando a medida que pasó el tiempo hasta adquirir las características mecánicas apropiadas. Hay que recordar que estas tintas chinas suelen acabar formando pastas duras que son funcionales humedeciéndolas de nuevo con pequeñas cantidades de agua, por lo que no es de extrañar la escasa cantidad de agua final de las mismas.



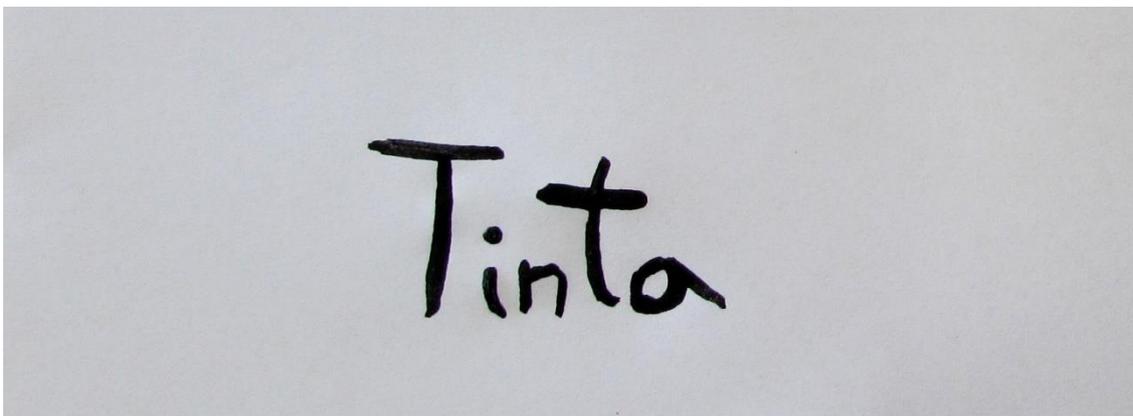
He mantenido la agitación durante unas cuatro horas sólo, sin necesidad de calentar artificialmente la mezcla, debido a que la temperatura del laboratorio era de unos 28°C. El resultado final del proceso de elaboración de esta tinta lo vemos aquí, en una porción de la misma que he puesto sobre un vidrio de reloj. Al lado se aprecia cómo quedó al día siguiente, formando la pasta negra típica de las barras de tinta orientales, que se venden con formas diversas, y donde la propia barra de tinta fina se puede considerar toda una obra de artesanía.



La técnica para usar la barra de tinta consiste en frotar la barra contra una «piedra de tinta», que no es otra cosa que una piedra dura que puede ser de diferentes materiales y que hace de tintero al tener una superficie cóncava. Cuando se añade un poco de agua en el hueco de la piedra de tinta, se frota la barra de tinta china sobre la piedra y el agua se va ennegreciendo hasta permitir obtener toda una gama de diferentes

tonos de negro, según la tinta sea más o menos densa¹¹⁵. De esta manera se puede usar tanto para escribir como para realizar hermosos dibujos aprovechando la gama de grises.

En mi ensayo, la tinta fluía perfectamente, aunque el pincel estaba ya bastante deteriorado, después de haber servido para trazar tintas con diferentes tipos de pH y pigmentos. El resultado lo podemos ver aquí:



H) TINTA DE CINABRIO

Pretender reproducir la receta de elaboración de la tinta de cinabrio que se elabora en China, y cuyas particularidades se guardan todavía con gran celo, puede ser una aberración en toda regla, pero como este artículo pertenece a un ámbito académico medio, nos podemos permitir el lujo de afrontar este tipo de cuestiones sin que nadie se lleve las manos a la cabeza. Esta tinta o pasta de tinta roja se utiliza tanto para realizar motivos artísticos como para estampar los típicos sellos rojos que aparecen en los documentos históricos chinos.

La tinta de cinabrio se elabora con polvo de cinabrio, ya sea natural o sintético (llamado entonces bermellón), con aceite de ricino y con hebras de ajeno, que se usan para dar consistencia interior a la tinta¹¹⁶. El polvo de cinabrio liga bien con la mayor parte de sustancias que se usan como medio a la hora de elaborar tintas o pinturas de forma general¹¹⁷, lo que unido a su excepcional color rojo, justifica que se utilice como pigmento desde las épocas más remotas¹¹⁸. La toxicidad del sulfuro de mercurio (II) es baja, si se compara con la de otros compuestos de mercurio, pero la tendencia en Europa es la de eliminar del mercado productos con este metal.

¹¹⁵ Chen Yan. (2015). Traditional and contemporary techniques using ink and water soluble media. Wellwood, Gran Bretaña: Search Press Limited, p. 14.

¹¹⁶ Para este apartado me he basado en esta interesante entrada:
Weiyun, T. (2018). Artists' stamps shine brightly for years. Shanghai Heritage. Shine.
<https://www.shine.cn/feature/art-culture/1803312481/> (Visitado el 22/04/2023).

¹¹⁷ Martínez-Troya, D. (2021). Química Básica del mercurio. Vaeliada Revista Bórax. p. 456.

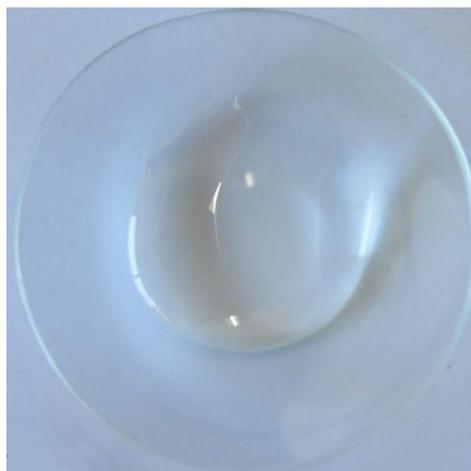
¹¹⁸ Martínez-Troya, D. (2022). Op. cit. p.39.

Según la receta tradicional que describe Tan Weiyun en su artículo, los artesanos molturan cinabrio de la mejor calidad para asegurarse de partir de la mejor materia prima. Yo emplearé un bermellón que procede de China, y que tiene un bonito color rojo anaranjado, adecuado para elaborar tinta roja sin mirar estándares de calidad. Se nota su alta densidad por el peso de la bolsita, sobre todo si se compara con el peso de otras materias a igualdad de volumen. El color del polvo de cinabrio o del bermellón es simplemente insuperable.



El aceite de ricino se obtiene a partir de las semillas del *Ricinus communis*, el árbol del ricino. Está formado por una mezcla¹¹⁹ con un 90% de ácido ricinoleico, un 4% de ácido linoleico, un 3% de ácido oleico, un 1% de ácido esteárico y el 1% restante de otros ácidos grasos derivados del linoleico.

La textura del aceite de ricino es densa y el color es ligeramente amarillo, pero se aprecia solo cuando está en el recipiente que lo contiene. En este sentido no va a afectar al color de la tinta elaborada. Su función, en la elaboración de la tinta roja, es la de servir de apelmazante para el polvo de cinabrio, con el que liga muy bien y no forma grumos, ni siquiera desde el mismo instante en el que se entremezclan. Además, la tinta es bastante estable en el tiempo y no formar radicales peróxidos que afectarían a la estabilidad de la tinta¹²⁰.



A pesar de la estabilidad de la tinta de bermellón, hay que recordar que se oscurece al verse expuesta a la luz del sol, particularmente a la radiación amarilla. Es un fenómeno conocido ya desde los tiempos de los artesanos romanos, cuando se aconsejaba evitar el uso de esta pintura para lugares expuestos a la luz diurna¹²¹. De cualquier forma, aquí estoy considerando el pigmento por su uso como tinta, aunque es difícil distinguir a veces a qué denominamos tinta y a qué pintura, acaso siendo la vinculación con la escritura el descriptor que nos sirva para diferenciar ambos términos.

¹¹⁹ Patel, V.R., Dumancas, G.G., Viswanath, L.C.K., Maples, R., Subong, B.J.J. (2016). Castor Oil: Properties, Uses, and Optimization of Processing Parameters in Commercial Production. *Lipid Insights*, 9, pp: 1-12.

¹²⁰ *Ibidem*, p. 3.

¹²¹ Neiman, M.K., Balonis, M., Kakoulli, I., Cinnabar alteration in archaeological Wall paintings: an experimental and theoretical approach, *Applied Physics A*, 121, 3, 2015, pp. 915–938.

Veamos algunas imágenes de cómo ligan entre sí el bermellón y el aceite de ricino, antes de introducir el tercer «ingrediente», que me ha provocado no pocos quebraderos de cabeza. Para la mezcla he utilizado 1,1g de HgS y unos 0,5g de aceite de ricino, que lo he ido agregando poco a poco. Es posible que la cantidad de aceite de ricino que he añadido sea excesiva y que hubiera debido de utilizar sólo unos 0,25g, porque sé que con paciencia y moviendo una y otra vez la mezcla, el polvo de bermellón se empapa en una cantidad mínima de aceite de ricino y adquiere las propiedades adecuadas como tinta. En mi caso, tras la prueba de tinta, el trazo evidenciaba un cerco graso que manchaba el papel a causa del exceso de aceite:



Sobre la mezcla de HgS y aceite de ricino voy a añadir ahora unas hebras de ajenjo. Esta técnica ancestral, que según la entrada de T. Weiyun es la clave para obtener una pasta con la cohesión y la textura correcta, supone el punto crítico de la elaboración de la receta. La auténtica receta sigue un procedimiento meticuloso que se mantiene en secreto, así que yo me limitaré a añadir las fibras lentamente trazando circunferencias con la espátula para facilitar la dispersión de la planta. En realidad

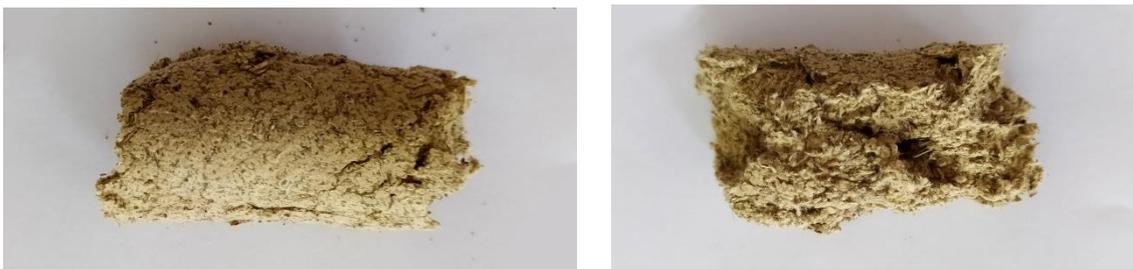
habría que añadir tallos de la planta *Artemisia absinthium*, el ajenjo, con la que se elaboran los cilindros o rodillos de moxa, que se usan en la moxibustión¹²². Según la artesana Li Yunping, en la entrevista de T. Weiyun, se recogía el ajenjo de modo que «five kilograms of mugwort can produce just 50 grams of moxa sticks» y eran estos *moxa sticks* los que se añadían tras mezclar el polvo de cinabrio y el aceite de ricino, según una técnica secreta.

En este caso yo emplearé uno de estos cilindros de moxa, elaborado con ajenjo, y trataré burdamente de emular a los artesanos para obtener una masa más o menos moldeable a partir de la cual poder escribir en un papel. Sé que no son los tallos de la hierba seca tal y como se requieren, pero pueden ser arrollados hasta darles la forma de hilo con una asombrosa facilidad y se pueden unir varios trozos pequeños entre sin grandes dificultades (aunque yo me he pasado un par de horas haciendo hilos que fuesen lo más finos posible). Aquí están los rollos de moxa que he comprado. Su fragancia es tan intensa que el departamento huele como si hubiéramos colocado un ambientador intenso.



En el interior del tubo el ajenjo se encuentra formando una especie de esponja, en la que la planta está tan entrelazada que verdaderamente parece picada, aunque su consistencia no es muy diferente. Da la sensación de estar apelmazada de alguna manera, porque el aspecto es el de la lana antigua, virgen, apenas desgrasada.

¹²² Es una técnica perteneciente a la medicina china y que consiste en dar calor con unos cilindros de plantas machacadas que arden de la misma forma que lo hace el incienso.



Colocando un pequeño trozo del material sobre la palma de la mano se amasa con el dorso de la palma de la otra mano hasta que la masa de ajonjolí comienza a estirarse, formando un hilo delgado que puede acabar rompiéndose. No importa demasiado, porque basta con acercar los extremos nuevamente y presionar la unión con los dedos para que vuelvan a quedar unidos. De esta manera hice unas cuantas hebras de ajonjolí de las cuales utilicé únicamente dos de ellas.



En principio, como indica la artesana, la inclusión de las hebras de ajonjolí se debe hacer de manera que no se entremezclen, enredándose en la masa, lo que dará consistencia al material sin endurecerlo. Según nos cuenta, es precisamente esta parte la que resulta crucial para obtener una pasta de tinta de calidad dado que «*oil, cinnabar and moxa sticks are like a family of dad, mom and kid. The moxa plays the role of the kid, who links the parents*». La cita, que tomo directamente de la entrevista de T. Weiyun, es tan bonita como complicada de ejecutar incluso cuando no estoy usando los tallos enteros del ajonjolí. Supongo que en mi tinta la familia estará mal avenida. La elaboración y la mezcla manual se llevarán a cabo durante horas, pero yo voy a restringir el tiempo a unas cuatro horas, de manera que la calidad de mi pasta se reducirá en consecuencia.

Aquí pongo una imagen de mi intento. Para la pequeña cantidad de bermellón que he tomado, el hilo es demasiado grueso, pero no lo he podido hacer más fino a pesar de todos mis esfuerzos. He usado los dos hilos de la imagen anterior para la masa de HgS total.



La integración de las hebras de ajonjo es complicada porque hay que ir dispensando el hilo con una mano y mezclando la masa de tinta con la otra usando la espátula. A veces el hilo se parte demasiado rápido y creo que esto no debería sucederles a los artesanos que idearon la receta. Curiosamente a pesar de estar añadiendo hierba seca a la mezcla, no parece alterarse demasiado y aunque se engruesa y se hace más pastosa y pesada, ni el color ni la suavidad con la que cede a la espátula han cambiado demasiado.

La plasticidad de la tinta es maravillosa y esto se debe a las propiedades del polvo de cinabrio, que hacen de esta sustancia un pigmento excepcional. Aquí vemos como queda tras varias horas moviendo la espátula en circunferencias. Las líneas radiales que se ven no son más que el resultado de llevar la masa al centro del vidrio de reloj. La pasta de tinta roja tiene cuerpo y se mantiene así sin perder la forma. Al igual que ocurría con la tinta negra, la tinta roja también se conserva y usa en barra seca.



Aquí tenemos un ejemplo de cómo queda la tinta aplicada por medio del pincel en un papel. El trazo es irregular no por la mala calidad de la tinta sino porque los pelos del único pincel que estoy utilizando para todas estas pruebas se están abriendo y dificultan el trazado.

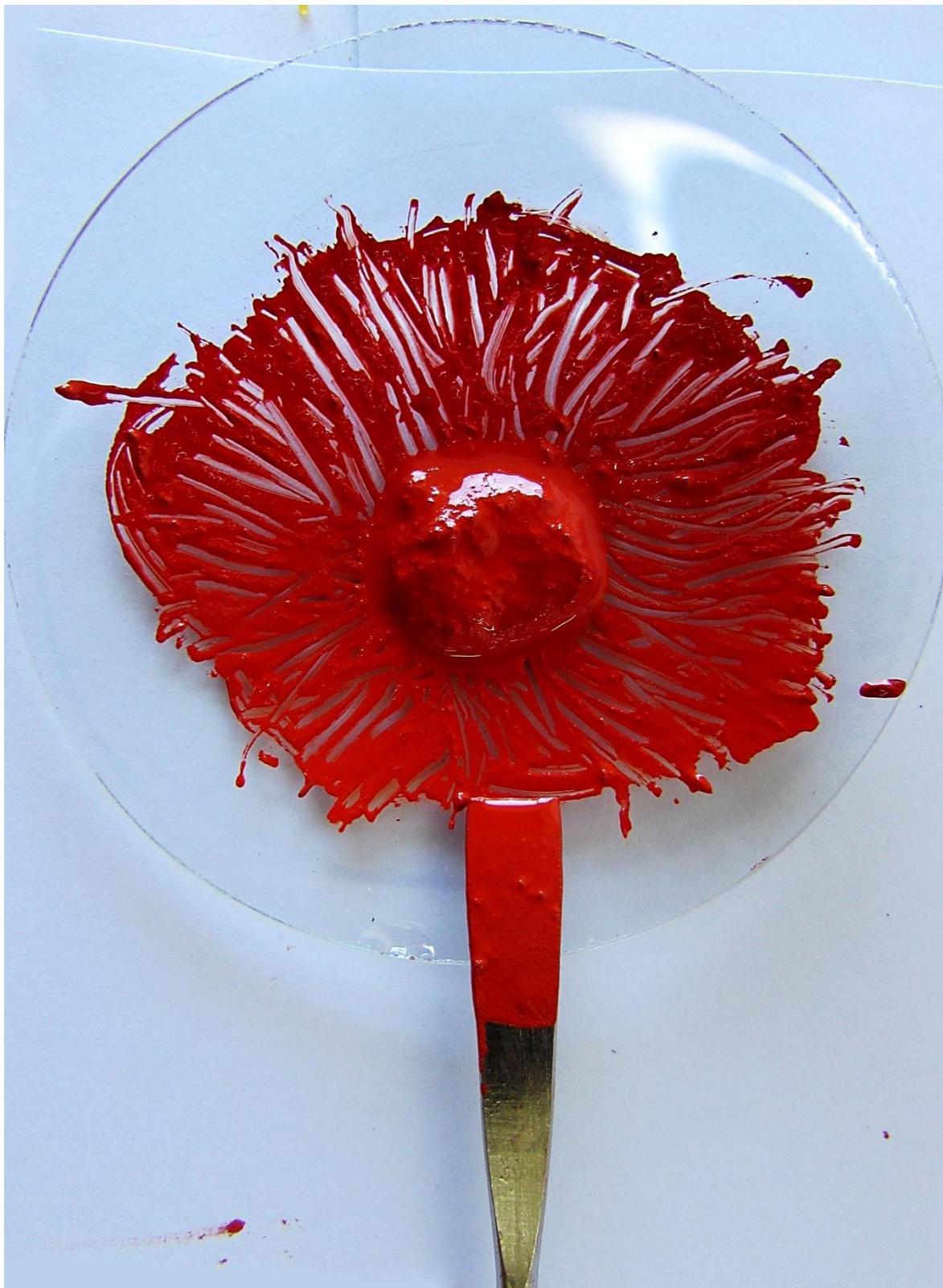


A pesar de que aparentemente la tinta funciona bien, lo cierto es que tiene más aceite de ricino del que precisa, como ya comenté anteriormente. El cerco del aceite es obvio cuando se miran de cerca las letras, por lo que yo recomiendo usar menos del que yo he empleado para elaborar la tinta.



No obstante, sigo siendo un incondicional del bermellón, aunque su color se apague ligeramente al secarse la tinta, perdiendo parte de su brillo. Es algo que depende

de la calidad del material y que no he apreciado cuando yo molto cinabrio, eligiendo la piedra. En este sentido, se comprende la preocupación del artesano del artículo por escoger la piedra natural y molturarla con sus manos para asegurarse de la máxima calidad del producto. Aun así el color es fascinante.



I) TINTA NEGRA DEL DR. LEWIS

No tenía intención de volver a hacer otra tinta ferrogálica, pero como sí quería elaborar tinta roja usando el palo de Campeche, me he encontrado por doquier recetas de tinta negra que combinaban el extracto del Palo de Campeche con agallas y sulfato de hierro. Quizás la más famosa es la llamada «Tinta del Dr. Lewis» que se elabora según la siguiente receta¹²³:

Los ingredientes que voy a usar son los que recomienda en la simplificación inferior, donde se asegura incluso que mejoran los resultados. Para ello tomaré 1/16 de las cantidades que se indican, porque sólo necesito elaborar una prueba de tinta. Así tomaré unos 125cm³ de agua destilada, ya que una azumbre¹²⁴ son unos 2L, unos 5,4g de agallas, pues 1 onza¹²⁵ son 28,75g y apenas 0,78mg de Palo de Campeche, aceptando¹²⁶ el valor de 1 grano como 48mg. Completaré la receta cogiendo 1,8g de goma arábiga y 1,8g de FeSO₄, es decir, la caparrosa de la receta anterior.

En azumbre y media de vino blanco, ó de buen vinagre se cuecen por espacio de media hora tres onzas de agallas, una de palo de la India, y otra de sulfato de hierro. Añádase onza y media de goma arábiga, se deja que se disuelva perfectamente, en seguida se la pasa por un tamiz, y está hecha la tinta.

Esta misma composición se ha reducido luego, y se han obtenido los mejores resultados con las drogas siguientes.

Agua pura.....	una azumbre.
Agallas.....	tres onzas.
Palo de campeche.....	24 granos.
Goma arábiga.....	una onza.
Sulfato de hierro.....	una onza.

La operación se hace conforme queda indicada.

La única novedad que introduce esta famosa receta es la añadidura del Palo de Campeche, aunque en pequeñas cantidades. El *Haematoxylum campechianum* o Palo de Campeche es un árbol cuya madera posee la característica de colorearse de rojo parduzco como consecuencia de la oxidación de la hematoxilina que se encuentra en el interior de la madera. La hematoxilina se puede oxidar al aire, aunque es un proceso que tarda un par de meses, mientras que se puede acelerar por medio de métodos químicos, utilizando sales de aluminio o cobre, que servían como mordiente (típica función del alumbre, como veremos). La hematoxilina es incolora, pero al oxidarse se transforma en hemateína, de color rojo. El color adoptado por el pigmento varía dependiendo de su historia química y de los metales presentes en todo el proceso, como veremos. En este sentido, cuando se emplea una sal de hierro como mordiente, a la hora de aplicar el tinte a la tela, entonces verdea y acaba oscureciéndose hasta alcanzar un tono marrón casi

¹²³ Anónimo. (1839). Manual de varios métodos para hacer toda clase de tintas, así negras y de colores como doradas y plateadas. Madrid, España: Imprenta de Yenes. p. 5.

¹²⁴ Tomo el valor dado por la RAE.

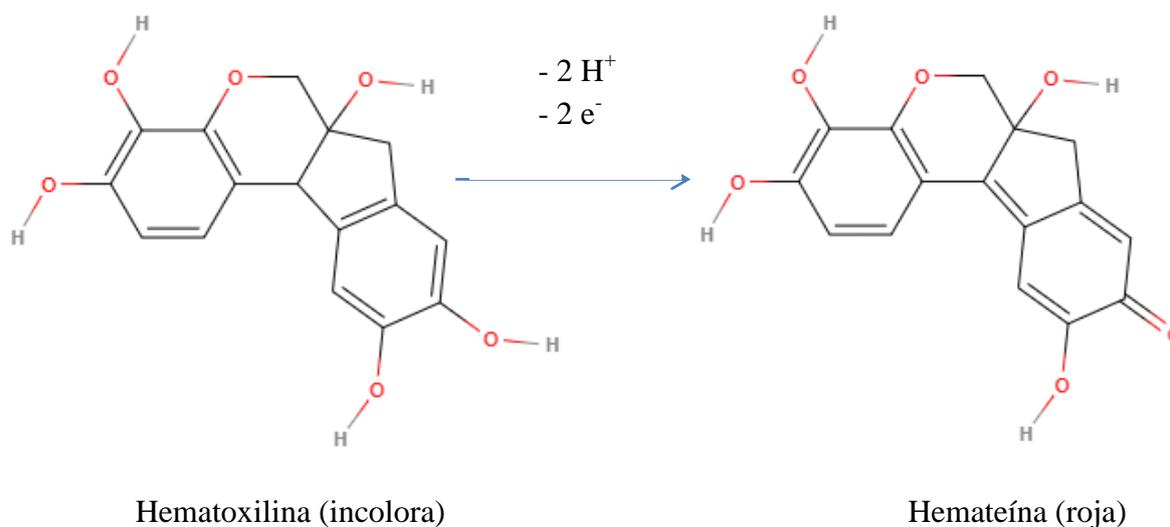
¹²⁵ Igualmente tomo el valor dado por la RAE.

¹²⁶ Según la RAE, aunque aquí podría haber mayores discrepancias que, debido a la pequeña cantidad requerida, apenas si se iban a apreciar en el resultado, por lo que tampoco las voy a considerar.

negro o completamente negro¹²⁷. Es un pigmento histórico, hasta el punto de que, como tinte negro, se utilizó de forma sistemática para teñir de ese color los elegantes trajes de la monarquía española de Los Austrias, la imagen de toda una época¹²⁸. Además de ello, la hematoxilina, junto con la eosina, se convirtió en el pigmento capaz de permitir observar tejidos celulares a través del microscopio¹²⁹, ya que la hematoxilina puede pigmentar la cromatina en un tono púrpura, así como orgánulos celulares con un alto contenido en ARN, como el retículo endoplasmático rugoso.

El mayor interés aquí, no obstante, es como pigmento que aporta color negro a la tinta. La química de la hematoxilina no es del todo conocida, y la interacción entre el mordiente y el compuesto orgánico, debe ser explorada a fondo. Sin embargo, se conoce que la unión entre la hemateína, el aluminio del mordiente, y los fósforos¹³⁰ del ARN o del ADN, dota al conjunto de un color violeta a causa de la formación de bandas de transferencia¹³¹, mientras que cuando el metal del mordiente es el hierro, el color es negro intenso. Esta es la razón por la que la reacción entre el extracto del Palo de Campeche se vuelve negro con la caparrosa, el FeSO_4 .

La semirreacción de oxidación, ya sea por exposición al aire o utilizando un oxidante *ad hoc* es la siguiente¹³²:



¹²⁷ Canevari, C., et al. (2016). Chemical characterization of wood samples colored with iron inks: insights into the ancient techniques of wood coloring. *Wood Science and Technology*. 50, 5, pp: 1057-1070. p. 1059.

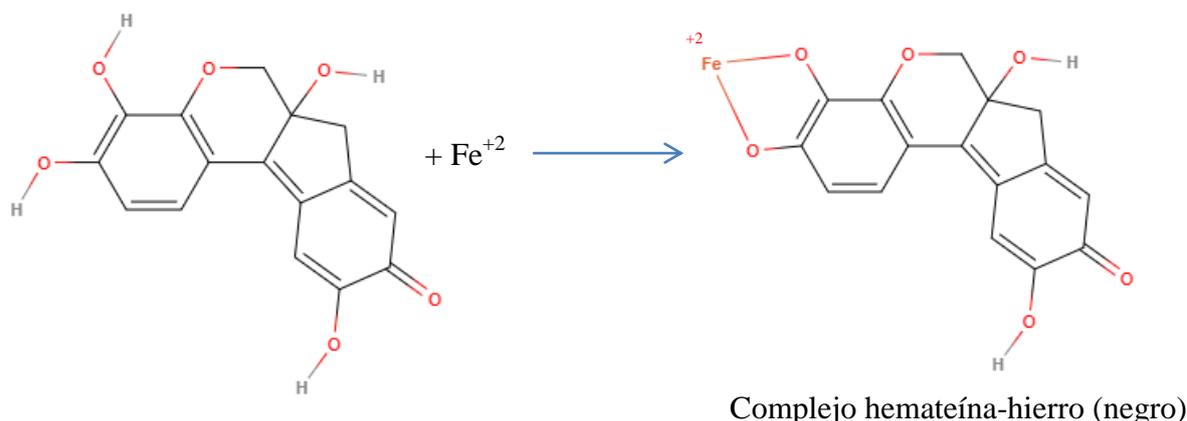
¹²⁸ Albaladejo Martínez, M. (2013). Vestido y Contrarreforma en la corte de Felipe II: Las virtudes del traje femenino español a través de la literatura de Trento. *Revista de Estudios Filológicos*, 24.

¹²⁹ Ortiz-Hidalgo, C., Pina-Oviedo, S. (2019). Hematoxylin: Mesoamerica's Gift to Histopathology. Palo de Campeche (Logwood Tree), Pirates' Most Desired Treasure, and Irreplaceable Tissue Stain. *International Journal of Surgical Pathology*, 27, 1, pp. 4-14. p. 9.

¹³⁰ Kiernan, J.A. (2018). Does progressive nuclear staining with hemalum (alum hematoxylin) involve DNA, and what is the nature of the dye-chromatin complex?. *Biotechnic & histochemistry*, 93, 2, pp. 133-148.

¹³¹ Gracia Marcén, L. (2015). Síntesis de nuevos colorantes orgánicos para su aplicación en celdas solares de Tercera Generación. TFG de la Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza.

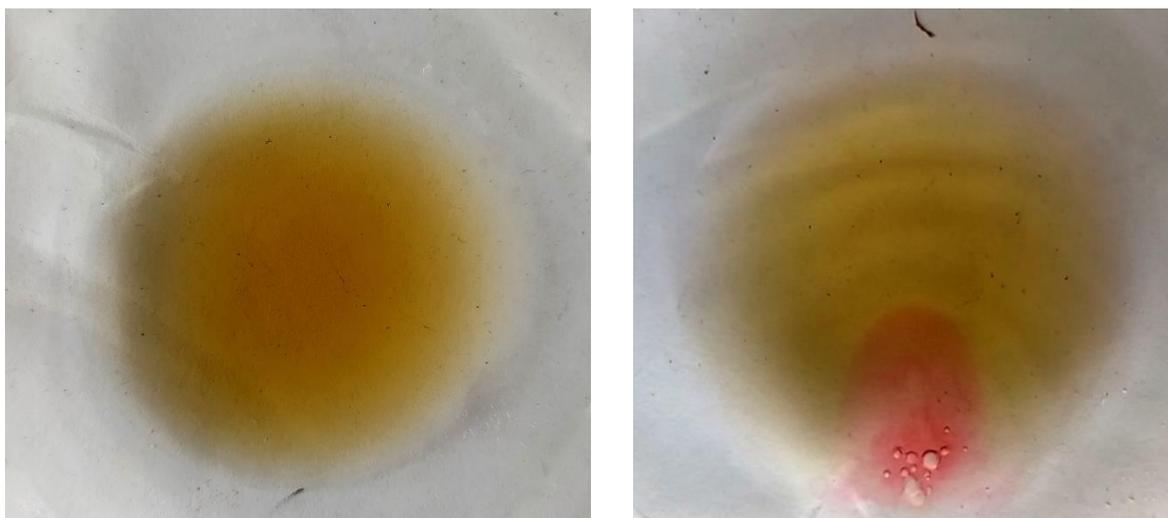
¹³² Ortiz-Hidalgo, C., Pina-Oviedo, S. Op.cit. p. 11.



Esta segunda reacción¹³³ es una reacción de formación de complejo, con enlaces dativos de los grupos hidroxilos al Fe^{+2} . Basta cambiar el hierro por el aluminio para que el color del complejo hemateína-aluminio varíe a púrpura o violeta, una interesante alternativa para la tinta que pondremos en práctica en la siguiente elaboración. Las reacciones que acabo de escribir se producen paralelamente a las reacciones propias de la tinta ferrogálica, de manera que el color negro del complejo hemateína-Fe se añade al color negro del complejo ferrogálico.

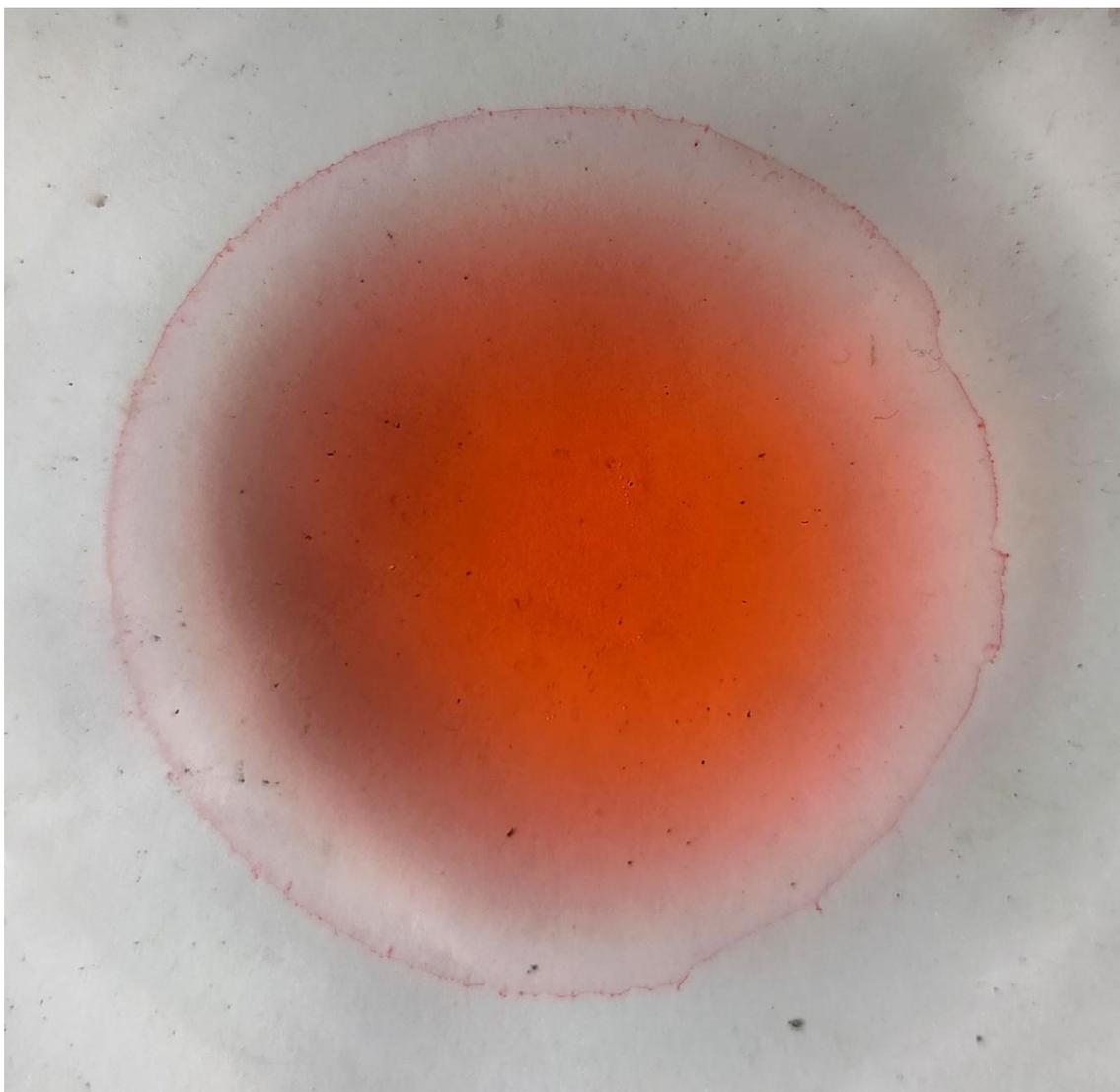
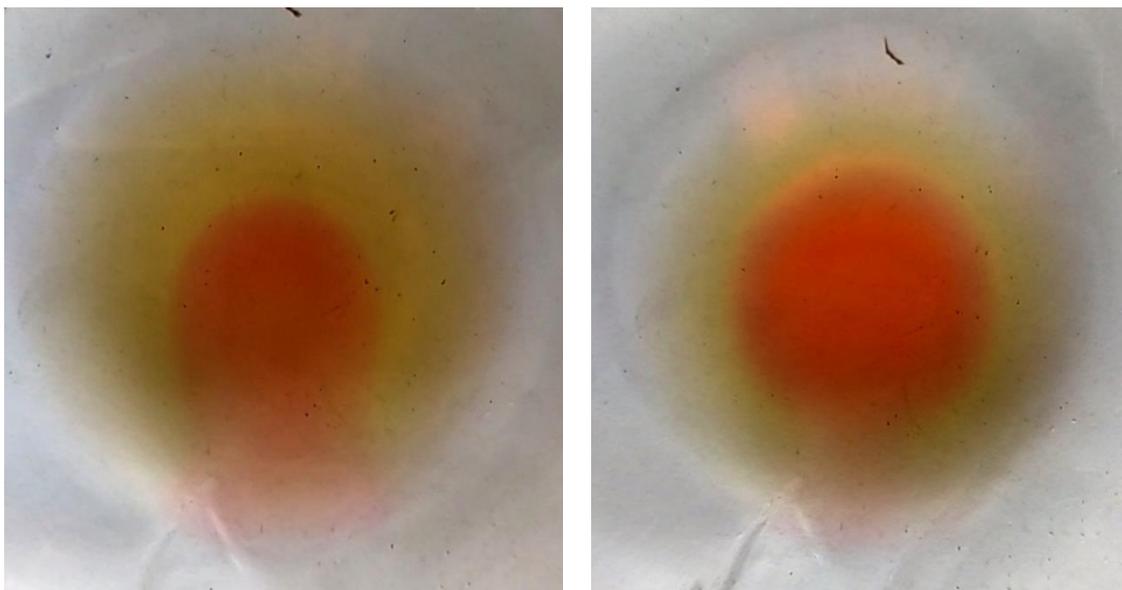
Preliminares y un poco de diversión con los colores del Palo de Campeche

El color de la hemateína varía con el pH del medio¹³⁴, de manera que es roja a $\text{pH} < 1$, amarilla entre $1 < \text{pH} < 5$ y violeta a $\text{pH} > 6$, pero también según el mordiente que se utilice. Veamos la serie de colores que se produce cuando a hemateína que se encuentra a un pH en torno a 6, en agua destilada que se ha quedado un día expuesta al aire y habrá absorbido CO_2 y se le añaden unas gotas de ácido sulfúrico puro:

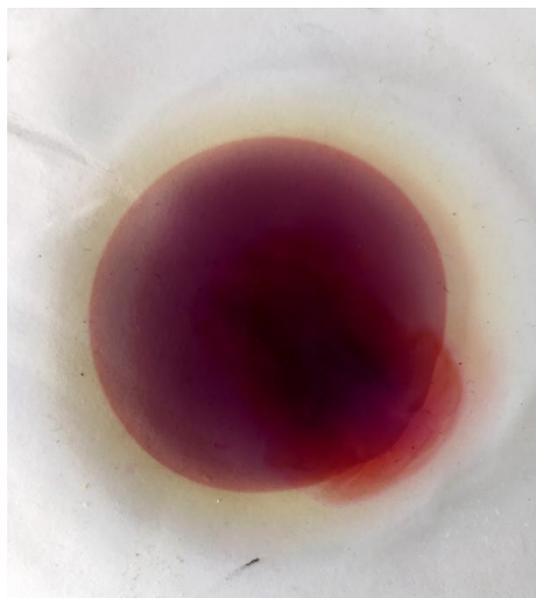
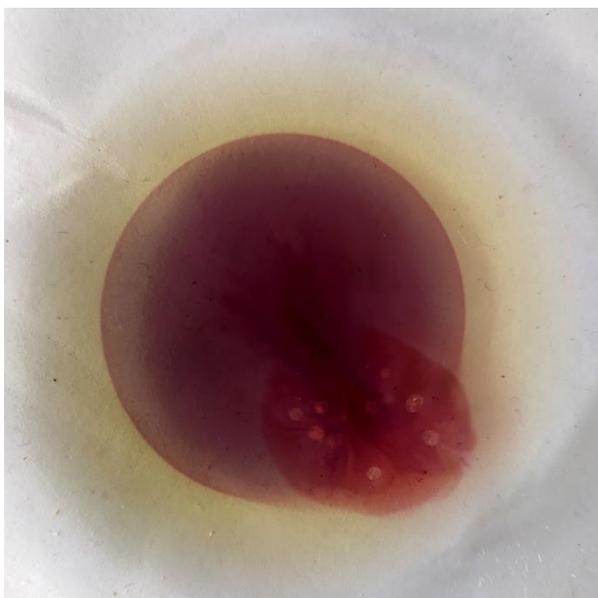
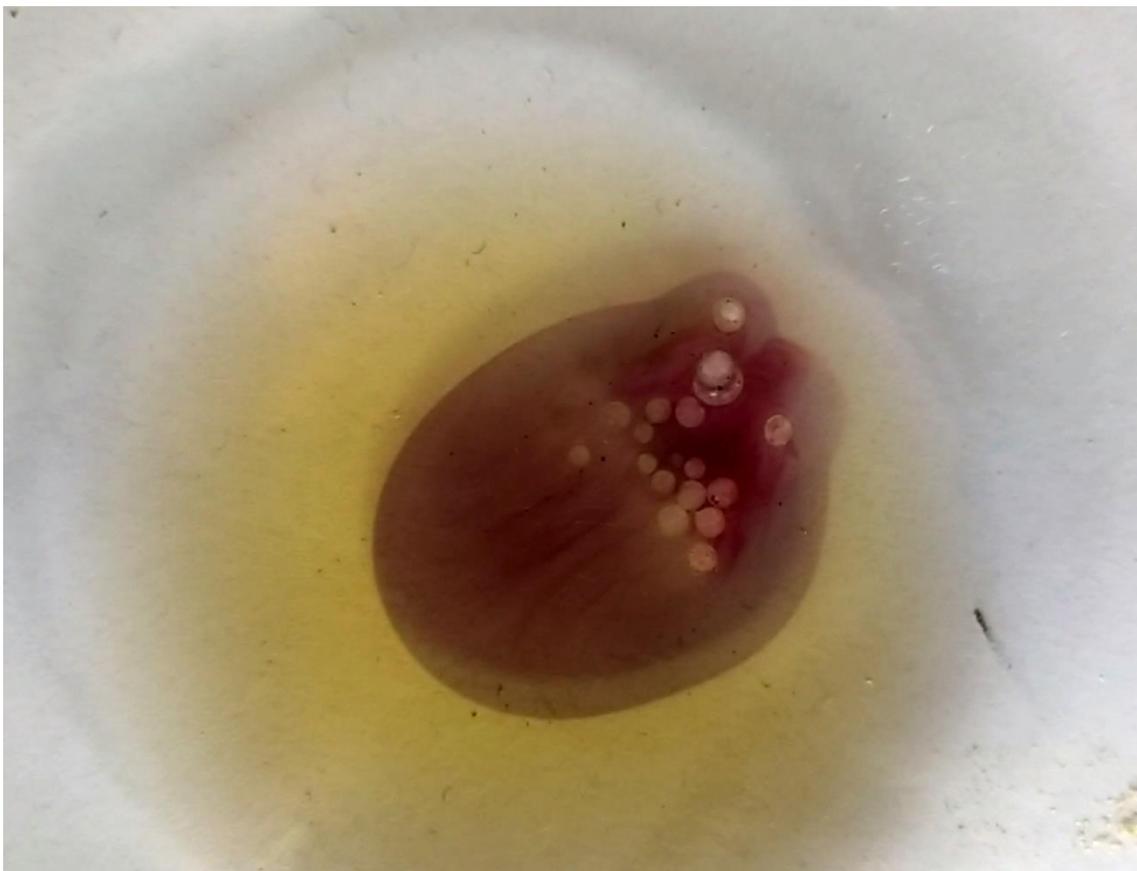


¹³³ Canevari, C., et al. (2016). Op.cit.p. 1062.

¹³⁴ Tomo la información de esta página de la universidad de Vigo, visitada el 23/04/2023: <https://mmegias.webs.uvigo.es/6-tecnicas/protocolos/a-hematxilina.php>



E igualmente cuando añado unas bolitas de NaOH en el centro de la disolución. Se aprecia como precipita la hemateína a pH muy básico:



En la siguiente fotografía se ve que la hemateína de color azul violeta ha precipitado y que el lugar que ocupaban las bolitas de NaOH, que se han disuelto, ha quedado libre, dejando en su lugar lo que parece una pupila en medio de un iris.



A medida que pasan las horas el color violeta de la disolución alcalina se convierte en un tono parduzco y el precipitado azul-violeta se redissuelve. El pH de la disolución sigue siendo mayor que 10 y a un pH tan alto la hemateína no es estable¹³⁵ (no podemos olvidar que es un polialcohol, susceptible de deshidratarse), por lo que probablemente se descompone a ese pH y pierde su color violeta tan característico, volviendo a una solución amarillenta¹³⁶.

Según el mordiente sea aluminio o hierro se aprecian también grandes diferencias en el color, como podemos apreciar en las siguientes imágenes. He añadido alumbre de potasio en el primer ejemplo y sulfato de hierro (II) en el segundo, de modo que los átomos metálicos de anclaje serán el aluminio y el hierro respectivamente. Se aprecia que el color en el caso del aluminio es un tono púrpura muy vivo, mientras que en el caso del hierro el color es prácticamente negro. Es interesante considerar que en las recetas de tinta de Palo de Campeche, se llama «tinta roja» a esta tinta de color púrpura, sin embargo a mi entender, el resultado parece más azul que rojo. Aquí podemos ver el

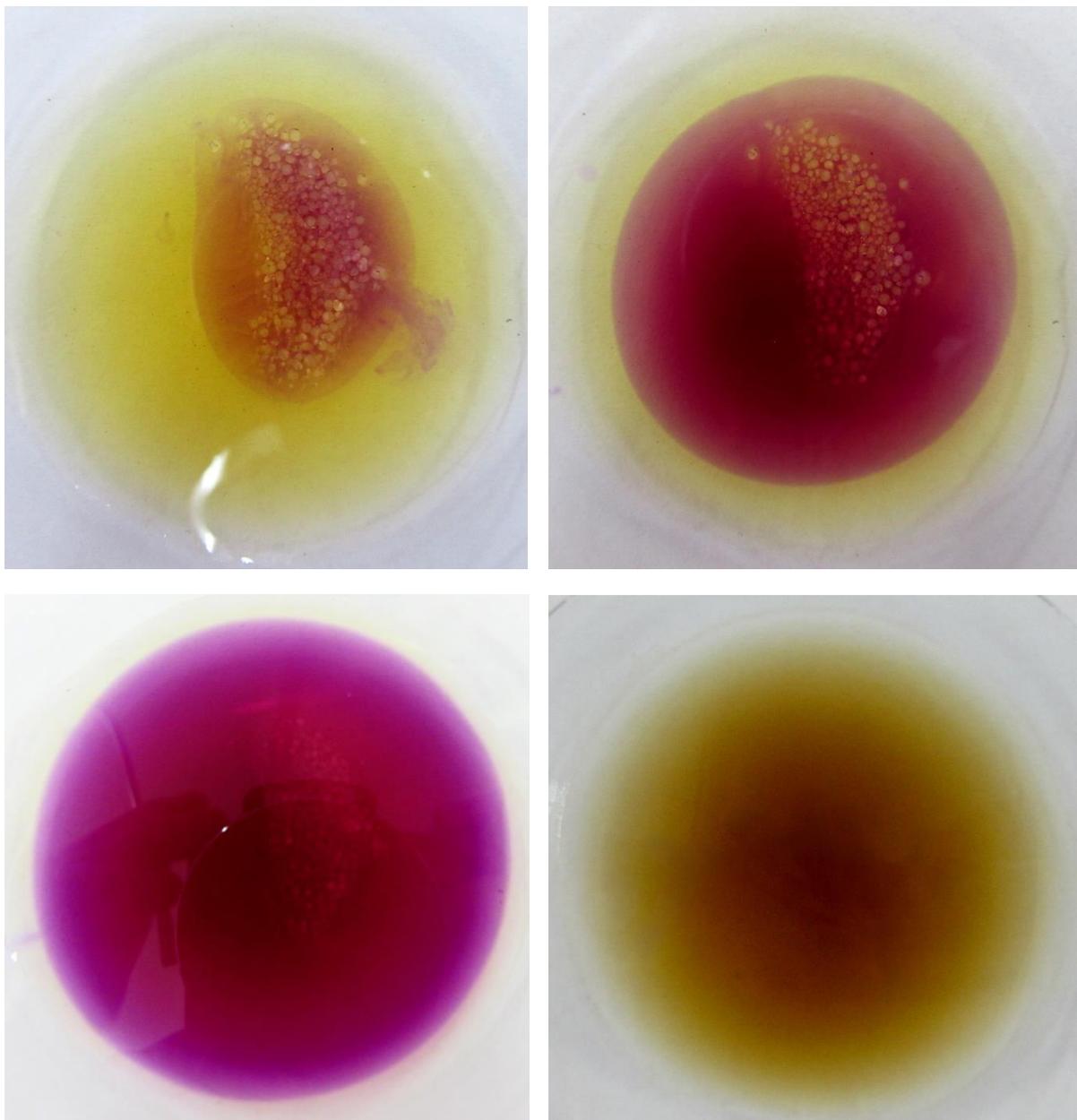
¹³⁵ Ficha de seguridad de la hematoxilina en Dc Fine Chemicals:

[https://www.dcfinechemicals.com/catalogo/Hojas%20de%20seguridad%20\(EN\)/106720-SDS-EN.pdf](https://www.dcfinechemicals.com/catalogo/Hojas%20de%20seguridad%20(EN)/106720-SDS-EN.pdf)

¹³⁶ Llewellyn, B. D. (2013). Hematoxylin Formulae. Stains File, p. 7. (Consultada el 05/05/2023)

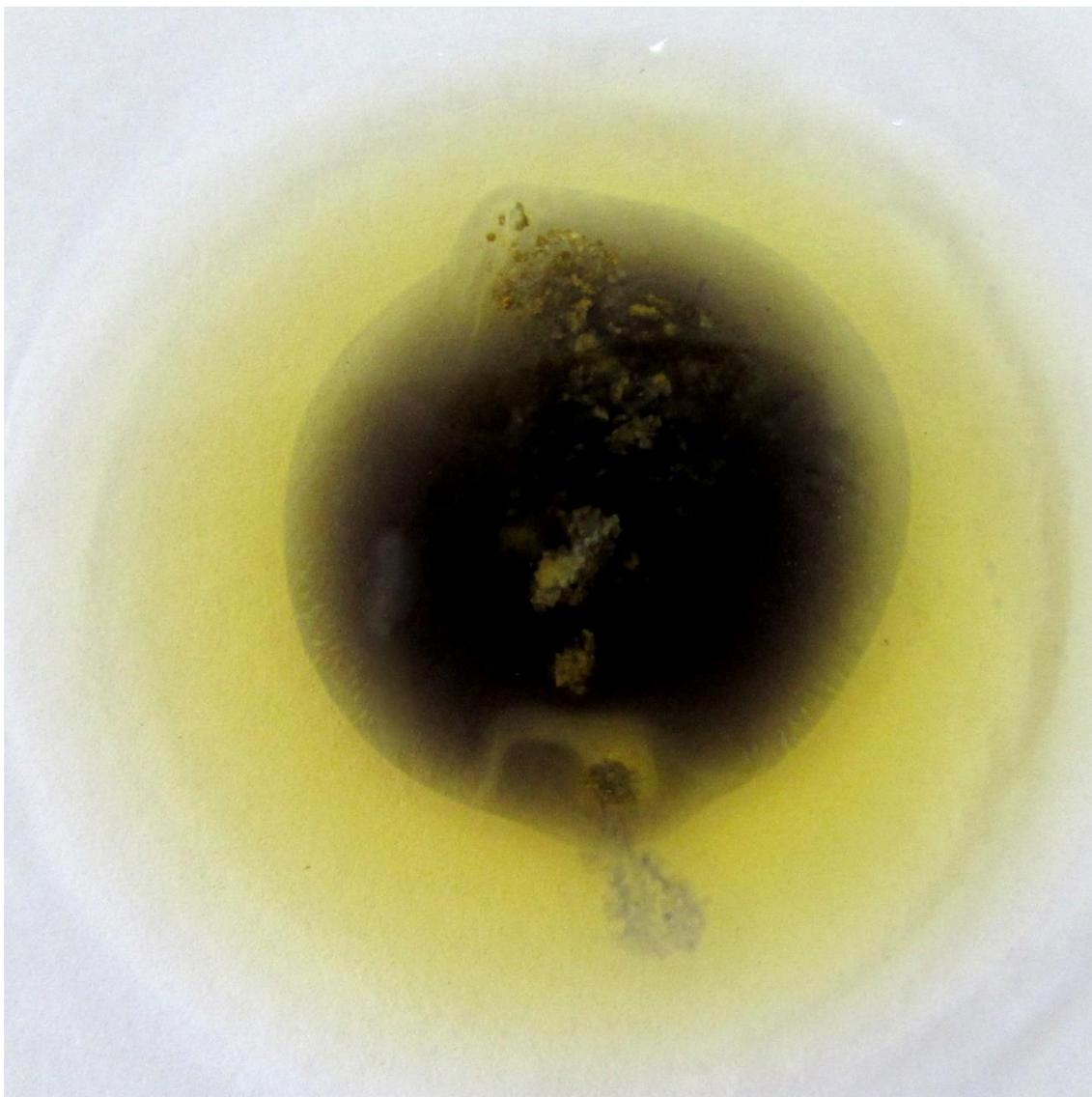
resultado de la adición de un poco de alumbre al extracto amarillo (en agua destilada) que he utilizado como base para los ensayos.

La evolución del color en el tiempo de una mañana me parece fascinante.



De la misma forma, hay una gran evolución del color negro del complejo de la hemateína con el hierro que hace que se intensifique a medida que se oxida con el oxígeno del aire, pasando de Fe^{+2} a Fe^{+3} . Sin embargo, con el transcurso de las horas, el pigmento cambia de nuevo el tono y cuando he hecho una tinta con un poco de goma arábica, su color amarillea. Como he hecho esta tinta con un gran exceso de Fe^{+2} es

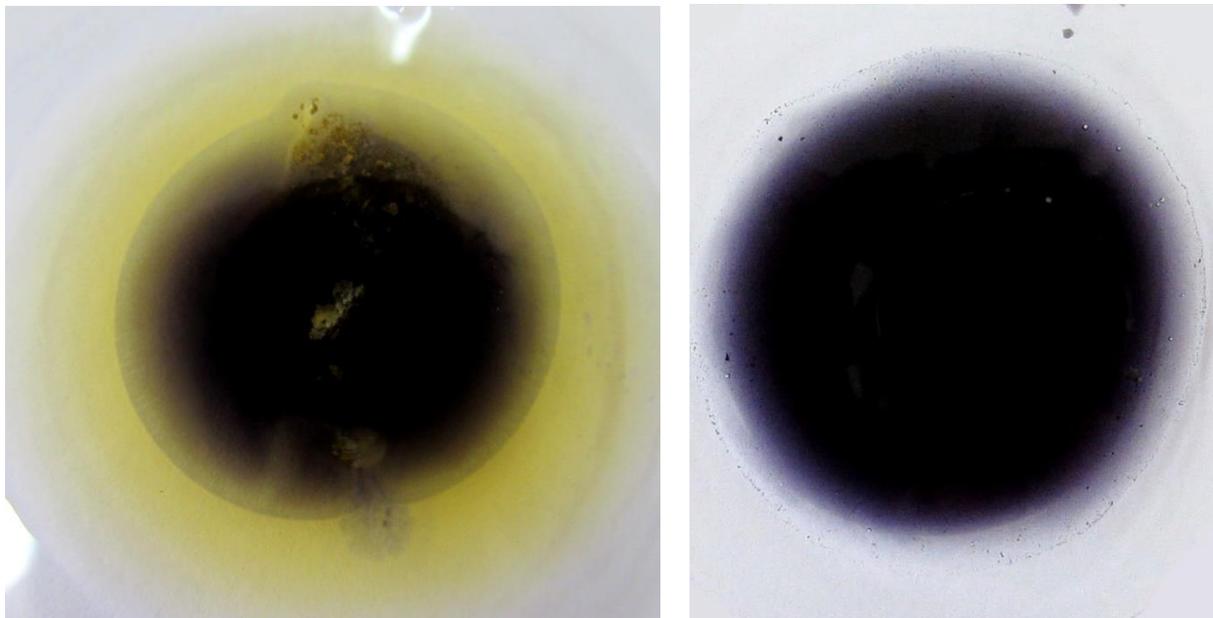
posible recurrir como explicación a la reacción de Fenton¹³⁷, que es la misma que se utiliza para justificar la descomposición de la tinta ferrogálica, sin embargo habría que estudiar el proceso en profundidad y consultar bibliografía especializada. Vemos que aquí el color es negro intenso, aunque azulea un poco en los bordes, y se aprecian todavía cristales verdes y amarillentos correspondientes al FeSO_4 añadido (los amarillos se corresponden con recubrimientos de Fe^{+3}).



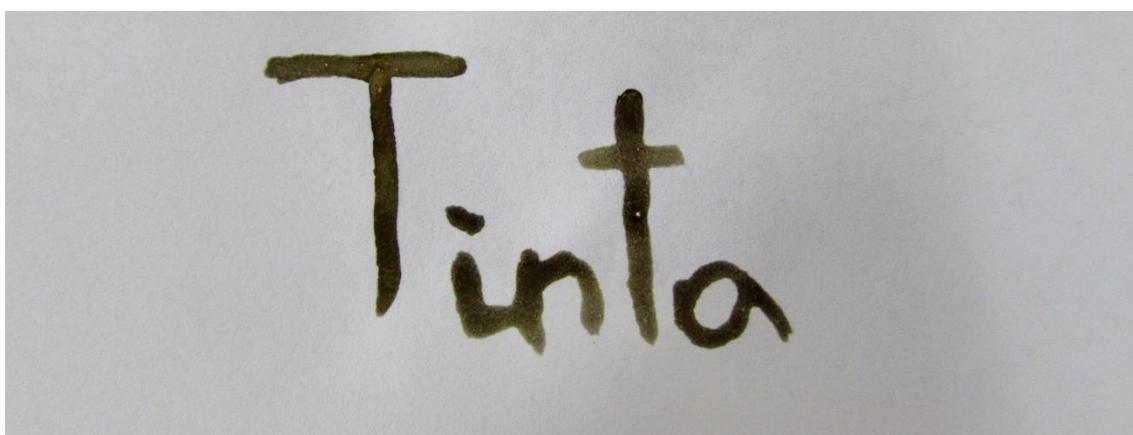
Al agitar para optimizar el proceso de reacción, la mezcla se ennegrece y he aprovechado para elaborar una tinta de color negro en base únicamente al Palo de Campeche y al FeSO_4 . No he puesto cuidado en las proporciones, pero es obvio que el sulfato está muy en exceso. He añadido una cantidad de 0,01 g de goma arábica y he agitado la mezcla, que tiene una gran fluidez y se fija bien al papel. La tinta elaborada

¹³⁷ Banik, G. (1998). Ink corrosion-Chemistry. The Iron Gall Ink Website, Ministerie van Onderwijs, Cultuur en Wetenschap. (consultado el 03/05/2023).

permite la escritura con comodidad, pero como ya he indicado, el color no es estable y probablemente usar cantidades estequiométricas de FeSO_4 permitiría controlar en buena medida la degradación del color, limitando la reacción de Fenton¹³⁸. En las siguientes imágenes podemos ver el color de esta tinta y el resultado.



La tinta se aplica bien, cubre el papel sin problemas de un solo trazo y tiene un peculiar color negro que difiere de las tintas anteriores, pero que amarillea tal y como se ve en la imagen. El efecto me parece bastante bonito, a pesar de todo. En este sentido su estabilidad no es la deseable. No obstante, sabiendo que es un pigmento que se ha empleado a lo largo de siglos para teñir de negro la ropa, y de otros colores, se comprende que el color en las condiciones apropiadas sí es perfectamente estable, y ajustando la cantidad de hierro a la del extracto del Palo de Campeche (algo que no es el objeto de esta práctica), se alcance a estabilidad requerida.



¹³⁸ Ibid.

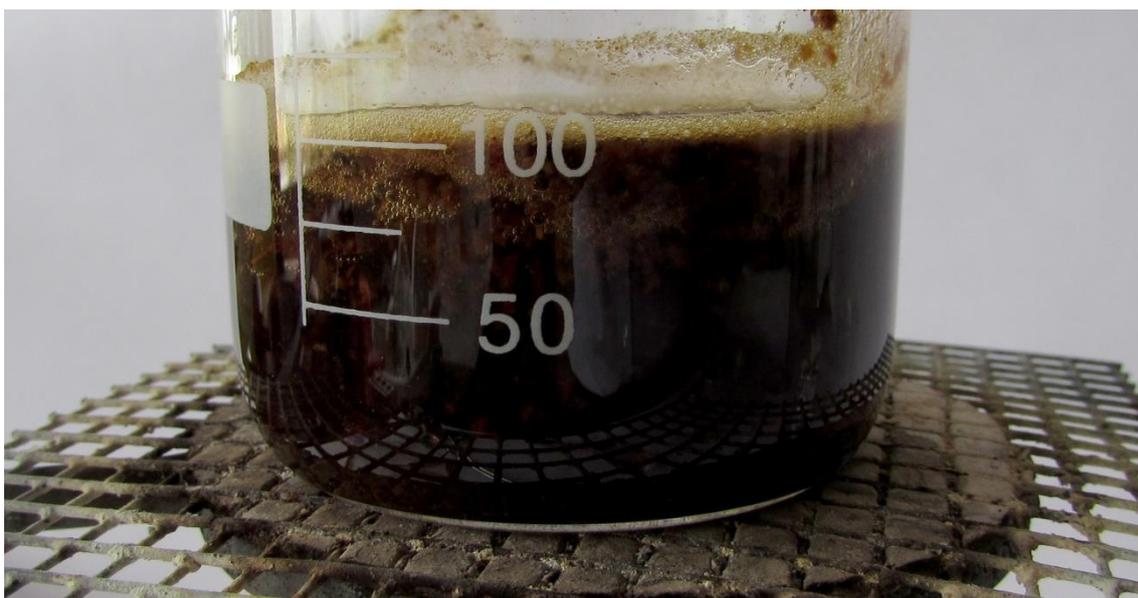
Elaboración de la tinta del Dr. Lewis

Tras este largo preámbulo, que surge como consecuencia de la sorpresa que me han causado los maravillosos colores del Palo de Campeche, paso a describir cómo se elabora la tinta de agallas del Dr. Lewis.

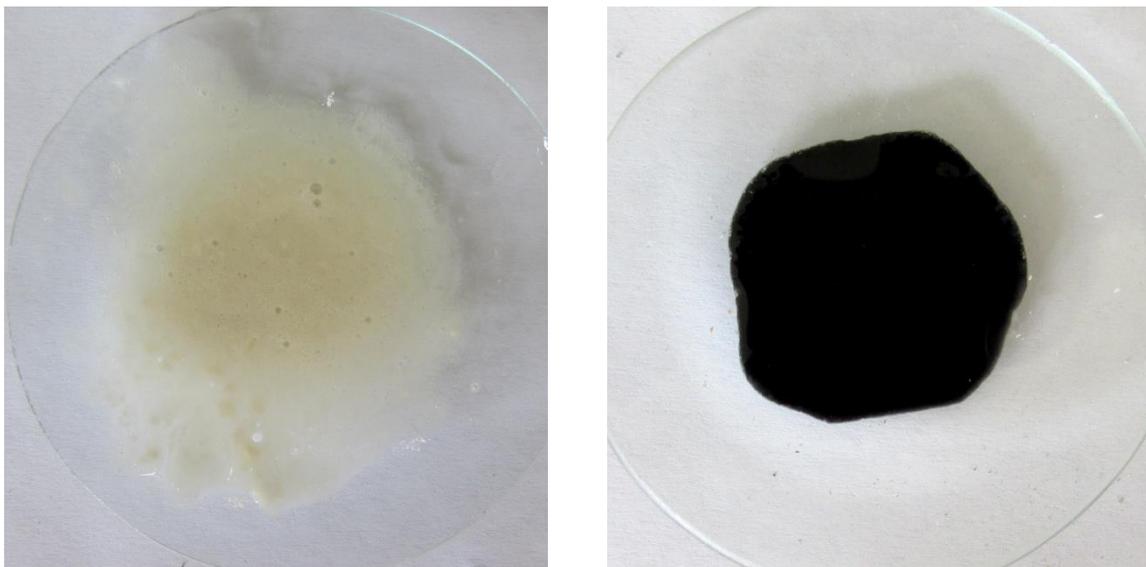
He tomado una agalla de roble y la he machacado, obteniendo una cantidad bastante cercana a la que me propuse como material de partida, con 5,3g tras la moltura, por lo que no he corregido las cantidades correspondientes al resto. El polvo molido de agallas se hierve en una cantidad de agua aproximada de 125cm³ de agua destilada.



El color de la disolución se torna pardo oscuro a causa de los taninos que quedan en disolución. Se hubiera podido filtrar la mezcla como se hizo con la receta de la tinta ferrogálica, pero en esta receta concretamente no indican nada al respecto. Tras unos 5 minutos hirviendo le he echado 1,8 gramos de FeSO_4 y se aprecia el cambio de color de pardo a azul oscuro de forma casi instantánea. A medida que pasa el tiempo el color azul va dando paso al negro intenso.



Y en esa mezcla ya de color negro añadido unas pocas hebras, en torno a 0,1g de Palo de Campeche, cuyo concurso no se nota en absoluto en lo que a un cambio de color de la tinta se refiere. Tras agitar y dejar que la mezcla bulla durante una media hora, se deja enfriar y se filtra usando un embudo alemán. La tinta obtenida es de gran calidad, como no puede ser de otra manera, considerando que es una tinta ferrogálica. El color es intensamente negro desde el principio y no hay que esperar unos cuantos días a que se oscurezca por oxidación del Fe^{+2} . Para completar el proceso de elaboración de la tinta he preferido filtrar antes de añadir la goma arábica, aunque la indicación de la receta establezca lo contrario. He utilizado en torno a 1,8g de goma arábica que he disuelto en la cantidad mínima de agua caliente, añadiéndola poco a poco a la tinta y agitando con una varilla de vidrio. La mezcla de pigmentos liga rápidamente con la goma y el resultado es de un color negro brillante muy atractivo.



A la izquierda la goma utilizada y a la derecha un pequeño volumen de la tinta preparada. El resultado de la tinta se puede ver abajo:



J) TINTA «ROJA» DE PALO DE CAMPECHE

Para elaborar una tinta roja tradicional empleando el Palo de Campeche, recurriré a una de las recetas del *Manual de varios métodos para hacer toda clase de tintas, así negras y de colores como doradas y plateadas*¹³⁹, donde se tiene la siguiente receta:

Tómese cuatro onzas de palo campeche en polvo, y cuézase en una cacerola de cobre con media azumbre de agua, y media onza de piedra alumbre. Cuando se haya disminuido la mitad, se filtra y se añade un adarme de goma arábica quebrantada. Escríbase con esta tinta y si no estuviese suficientemente roja, es fácil darla más color añadiéndole alguna cantidad de sulfato de alumbre en polvo.

¹³⁹ Véase la página 14 del manual referenciado.

En este caso el pigmento rojo se logra gracias a la hemateína, como ya he indicado en el apartado anterior, aunque en este caso el mordiente es de aluminio. La extracción se hace hirviendo los trozos de madera de Palo de Campeche, de modo que la hematoxilina pase por completo a hemateína, si es que no ha pasado por completo, al estar expuesta al aire. El alumbre potásico es un sulfato doble de aluminio y potasio hidratado $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ donde el átomo de aluminio sirve de puente entre el pigmento orgánico y las estructuras celulares correspondientes, cuando se usa la hemateína como agente de tinción en los estudios tisulares. El alumbre no actúa como oxidante, por lo que o bien la hematoxilina ya se encuentra completamente oxidada a hemateína o tendremos que esperar a que lo hagan el oxígeno del aire o un oxidante, como el KIO_4 , añadido expresamente para ello. El color del complejo «hemalum» es púrpura a pH superior a 6 y rojo a pH inferior¹⁴⁰, algo semejante a lo que ocurre con la hemateína.

La elaboración de la tinta

Voy a reducir la receta dada unas cien veces, por lo que utilizaré 1,15g de Palo de Campeche y alrededor de 0,15g de alumbre, que voy a disolver calentando un volumen de agua de en torno a 100 mL pero que reduciré calentando con el meche de alcohol hasta que quede un volumen de 10 mL.

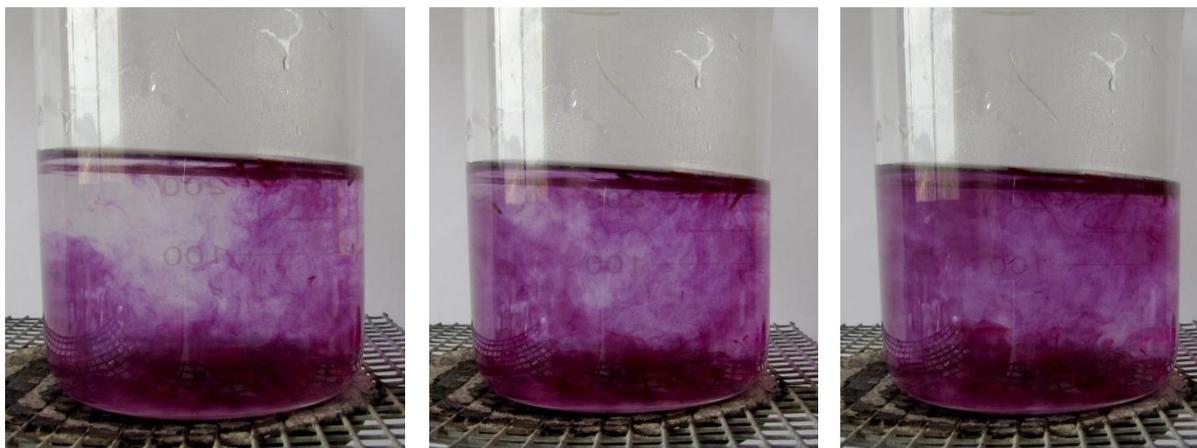
El color de la madera de Palo de Campeche es rojizo y desprende un polvo que mancha las manos por lo que es recomendable utilizar guantes. Es increíble cómo depende el color del pH del agua utilizada. En general el agua del grifo es ligeramente alcalina en la mayor parte del mundo por lo que el color de la hemateína extraída es púrpura o violeta, mientras que si se utiliza para la extracción agua destilada, el color es rojo, aunque lentamente amarillea hasta adquirir un tinte que recuerda al de la miel. Cuando la reacción se produce en presencia de alumbre el resultado es violeta.



En las siguientes imágenes se puede comparar la extracción de la hematoxilina (hemateína) con agua del grifo (pH alcalino) y con agua destilada (pH = 7). Conviene comparar los dos casos por la gran diferencia apreciada. En ambos, el proceso se lleva a cabo sin alumbre.

¹⁴⁰ Kiernan, J. A. (2018). Does progressive nuclear staining with hemalum (alum hematoxylin) involve DNA, and what is the nature of the dye-chromatin complex?. *Biotechnic & histochemistry*, 93, 2, pp: 133-148.

En agua del grifo y sin alumbre (pH ligeramente alcalino):



En agua destilada y sin alumbre (pH neutro):



En siguiente caso voy a disolver previamente el alumbre en unos 100 mL de agua y echaré las astillas de Palo de Campeche en la disolución. El $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ hidroliza el agua por el Al^{+3} y acidifica la disolución a un pH que está entre 3 y 4 según el papel indicador que he usado. El color del «hemalum» es púrpura intenso cuando el pH es inferior a 6, como se verá en las siguientes imágenes, mientras que se vuelve azul cuando el pH está por encima de ese valor¹⁴¹ y por lo que he podido comprobar, se descompone con el tiempo a valores de pH superiores a 10, redisolviéndose y tornándose de color pardo más o menos amarillento¹⁴². Tanto la hemateína como el complejo formado por la hemateína y el aluminio son menos solubles que la hematoxilina y precipitan a medida que el pH se alcaliniza, llegando a formar

¹⁴¹ Tomo la información de esta página de la universidad de Vigo, visitada el 23/04/2023: <https://mmegias.webs.uvigo.es/6-tecnicas/protocolos/a-hematoxilina.php>

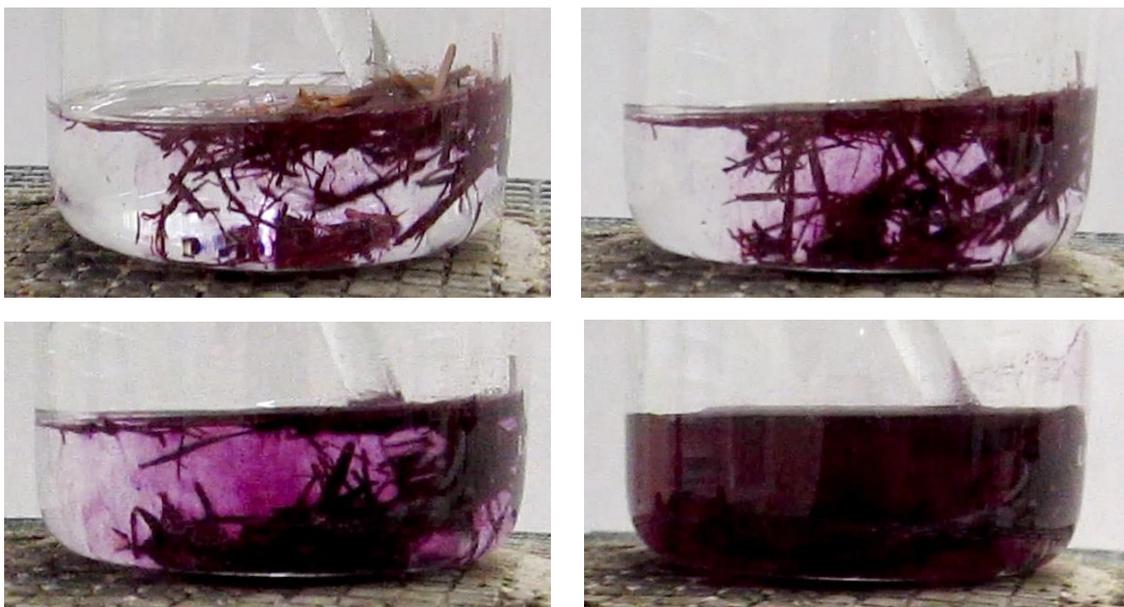
¹⁴² La hemateína es mucho más inestable y esta es una razón por la que no se suele vender directamente, ya que incluso en polvo se degrada. Cf. Llewellyn, B. D. (2013). Hematoxylin Formulae. Publicación online para Stains File, p. 7.

precipitados o una capa sobrenadante con visos metálicos¹⁴³. Esta descomposición se aprecia no sólo en el «hemalum» sino en las disoluciones de la hemateína.

El alumbre se disuelve con dificultad, por eso es recomendable que el agua esté caliente. Tras agitar repetidamente durante varios minutos, se disolvió por completo el alumbre. Antes de añadir el palo de Campeche he comprobado que el pH de la disolución, medido a través de un papel indicador, estaba en torno a 4. Es interesante hacer un seguimiento del pH, aunque sea somero, para no perdernos el juego de colores.

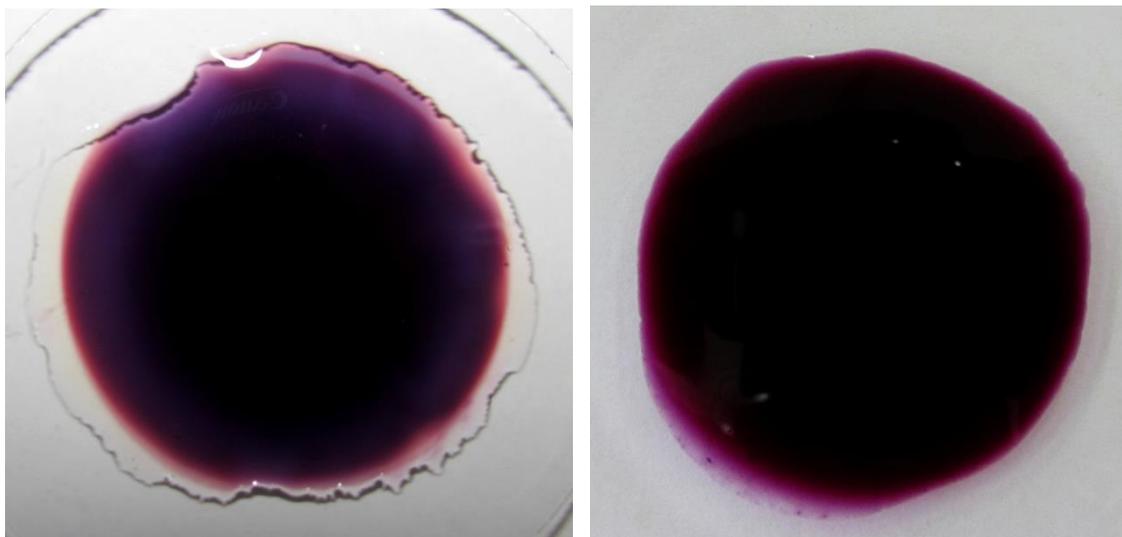


Nada más caer los primeros trocitos de la madera, el color púrpura del hemalum, que es muy intenso, comenzó a extenderse a partir de las astillas hasta colorearlo todo.



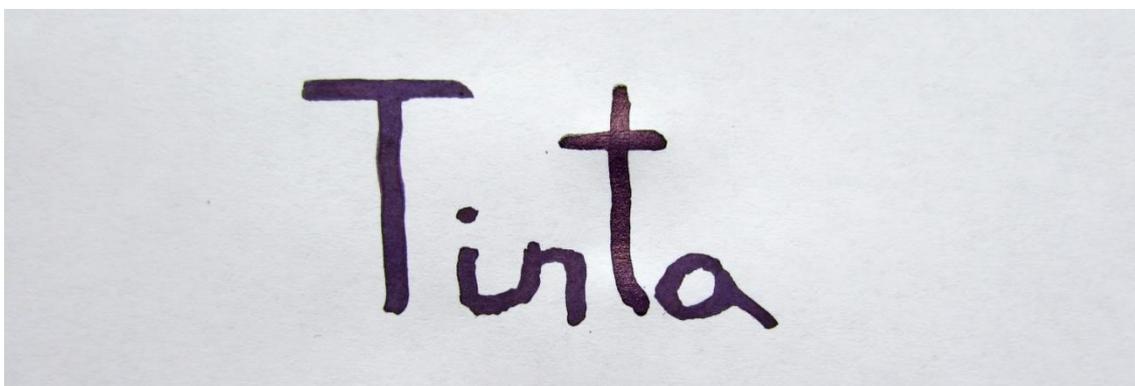
He dejado al fuego la mezcla durante una hora y media hasta que el volumen de la tinta fue de unos 10 mL, que es el que se corresponde por proporciones con el volumen indicado en la receta. Tras filtrar y mezclar con la goma arábica, de la que apenas voy a utilizar una punta de espátula, queda una tinta que es fluida y fácilmente aplicable, de un color púrpura muy bonito que no obstante se oscurece un poco al secarse, perdiendo su llamativo tono púrpura.

¹⁴³ Myers, R. (2023). The Basic Chemistry of Hematoxylin. Recuperado el 05/05/2023. <https://www.leicabiosystems.com/en-es/knowledge-pathway/the-basic-chemistry-of-hematoxylin/>



A la izquierda se aprecia mejor gracias al uso del flash el color real de la tinta, que tiene un tono azulado que no se aprecia en la imagen de la derecha, pero que sí se ve muy bien en la fotografía de la escritura de la tinta. En esa misma imagen de la izquierda se ve el cerco de agua que rodea a la tinta y que desaparece en la imagen de la derecha, tras agitar con la varilla de vidrio numerosas veces.

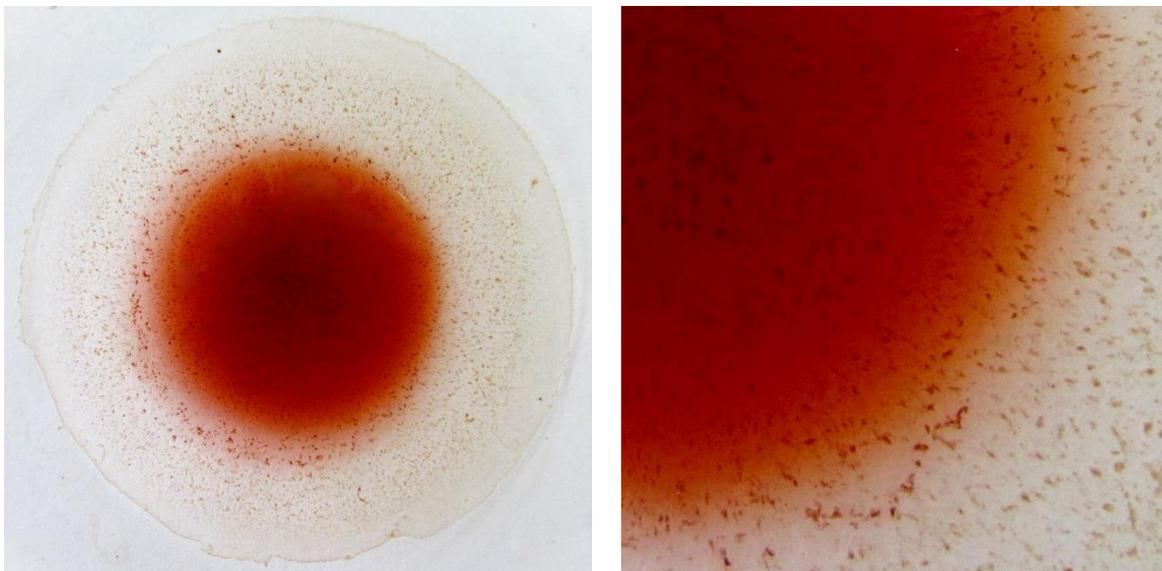
El resultado de la tinta sobre el papel se puede ver aquí:



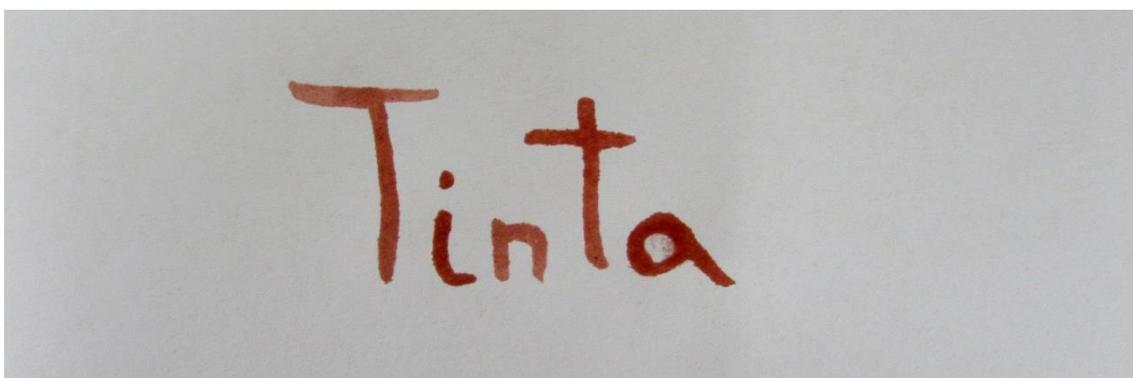
Una nueva opción para una verdadera tinta roja

Como vemos la tinta anterior es azul o púrpura, pero está lejos del concepto de tinta roja que podemos tener nosotros. Para hacer una tinta roja voy a acidificar con unas gotas de ácido sulfúrico la disolución neutra de partida, de manera que se va a colorear de rojo intenso, que es el color de la hemateína a pH bajo. Tomaré en torno a 0,5 g de Palo de Campeche y lo pondré a hervir en unos 50 mL de agua destilada con unas gotas de ácido sulfúrico hasta que el color sea rojo intenso. Una vez se reduzca hasta alcanzar un volumen de unos 5 mL verteré parte del contenido en un vidrio de reloj y lo mezclaré con una punta de espátula de goma arábiga disuelta en la mínima

cantidad de agua caliente posible. El resultado es una tinta densa, fácil de emplear y con un bonito color rojo aunque presenta el problema de la acidez. Es posible que con el pH tan ácido hayan podido precipitar algunos componentes orgánicos, no la he filtrado, por ello presenta puntos irregulares, pero no afectan a la hora de escribir.



Esta tinta es estable y su color no ha cambiado durante días, ni en la que he guardado como tinta líquida ni en el trazo seco que ha dejado sobre el papel, que conserva el mismo tono de rojo que tenía ya al principio.



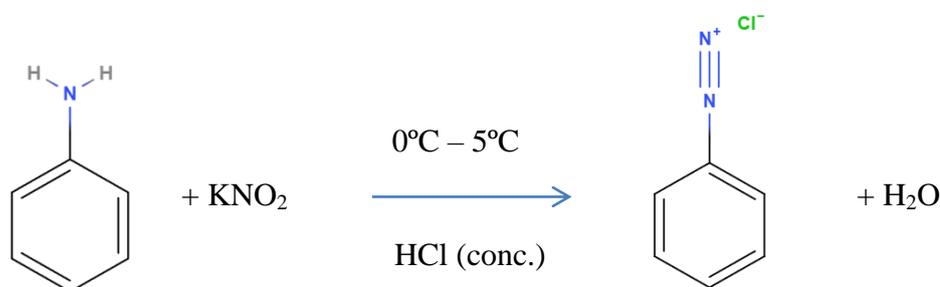
K) TINTA DE ANILINA AMARILLA

Las tintas de anilina se impusieron a las tintas tradicionales, que se basaban en compuestos químicos inorgánicos, a causa de la viveza del color, por la variedad de las tonalidades y por la facilidad con la que se obtenían. Esta es la razón por la que he incluido un pequeño apartado dedicado a las tintas sintéticas, que desde el descubrimiento de la mauveína por William H. Perkin comenzaron a extenderse, dominando el mercado del color. La importancia de las anilinas en el color fue tal, que

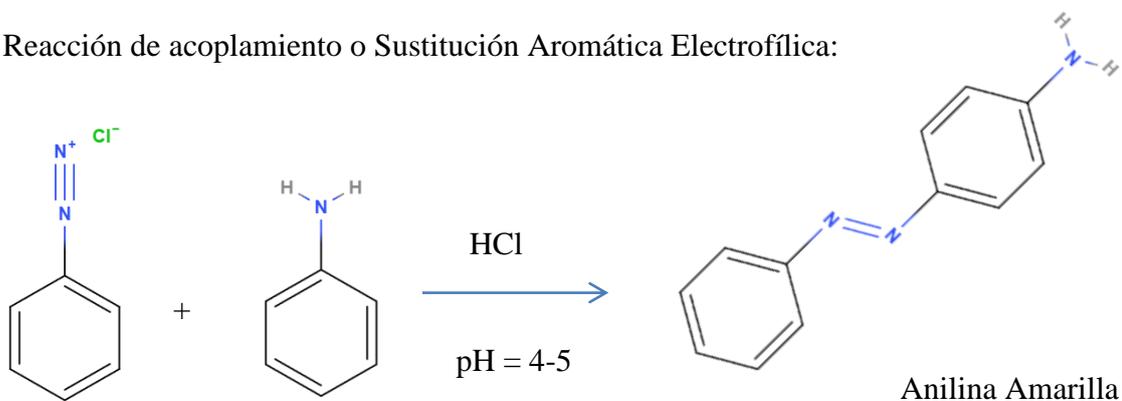
el término «tinte de anilina» se ha empleado tradicionalmente como sinónimo del de tinte sintético¹⁴⁴, utilizándose incluso en los cartuchos de impresión. En este caso voy a sintetizar en concreto la anilina amarilla y a partir de ella elaboraré una tinta amarilla usando alcohol etílico como disolvente, agua y goma arábica.

La anilina amarilla es un azo compuesto que forma parte de una gran familia de colorantes, indicadores y tintes que se sintetizan por medio de la nitrosación de la anilina, formando como primero una sal de diazonio, a partir de la que se obtienen todo tipo de sustancias aprovechando la facilidad con la que la sal de diazonio permite ataques nucleofílicos. La síntesis más habitual es una reacción de acoplamiento azoico entre la sal de diazonio y una anilina, donde hay una sustitución aromática electrofílica con un ataque de la anilina sobre el nitrógeno de la sal de diazonio¹⁴⁵. Se puede considerar que la reacción se lleva a cabo en dos pasos:

1) Formación de la sal de diazonio:



2) Reacción de acoplamiento o Sustitución Aromática Electrofílica:



La anilina amarilla fue el primero de los tintes de tipo azo que se descubrieron, y es una sustancia sólida que precipita con un aspecto mantecoso y que presenta un color amarillo intenso, con visos pardos, siendo perfectamente soluble en alcohol aunque no tanto en agua. Es una sustancia polémica que pasó de ser utilizada de manera general a

¹⁴⁴ Johnston, W.T. (2008). The discovery of aniline and the origin of the term “aniline dye”. *Biotechnic & histochemistry*, 83, 2, pp: 83-87.

¹⁴⁵ Guisán Ceinos, S. (2019). Síntesis y propiedades de nuevos azocompuestos como interruptores moleculares quirales y nuevos inhibidores de la fluorescencia. Tesis doctoral Universidad Autónoma de Madrid, p. 21.

limitarse mucho su uso al haber indicios de ser potencialmente cancerígena¹⁴⁶. Como voy a obtenerla de forma puntual usando las medidas de protección habituales, no hay nada que temer al respecto.

La elaboración de la anilina amarilla me ha dado más problemas de los que esperaba debido a que hay que conseguir un control del pH de forma que en la reacción de acoplamiento se produzca entre 4 y 5. Además de ello, la anilina de la que he partido tiene muchos años por lo que hubiera debido purificarla. Quizás eso haya sido parte del problema a la hora de obtener un pigmento de calidad. Entre las diferentes recetas que he seguido, ninguna establece con claridad un protocolo de cantidades que asegure la estabilidad del pH, que suele quedar por debajo de 4, provocando que la anilina amarilla que se produce se redisuelva en breve, tornándose de un color rojo. Por lo general, he añadido una sustancia básica para corregir el pH y llevarlo a un intervalo de entre 4 y 5. Otra cuestión delicada es la que atañe a la temperatura, porque en unas recetas se incide en que la reacción se debe llevar a cabo entre 0°C y 5°C en todo momento, no solo en la fase de formación de la sal de diazonio sino también en la de acoplamiento, mientras que en otras recetas señalan que en esta segunda fase, la temperatura de la mezcla debe de estar entre 40 y 50°C. En la mayor parte de las pruebas que he llevado a cabo he resuelto mantener la temperatura baja, entre 0°C y 5°C, porque las reacciones de acoplamiento, al igual que la de diazotización, son sensibles a la temperatura¹⁴⁷ debido a que la sal de diazonio puede descomponerse antes de reaccionar¹⁴⁸. Sin embargo, hice un ensayo calentando durante la fase de acoplamiento entre 40° y 50°C al baño María y no he encontrado diferencias con las reacciones llevadas a cabo a baja temperatura. El calentamiento que se sugiere, parece facilitar no tanto la reacción de acoplamiento como el aumento del tamaño de partículas, para facilitar posteriormente la filtración, una vez que se ha formado el azo pigmento¹⁴⁹. Esto tiene mucho sentido, porque he tenido problemas a la hora de filtrar el resultado de algunos de los ensayos, y he acabado por dejar la anilina amarilla en suspensión en un vidrio de reloj (voy a usar pequeñas cantidades), porque a fin de cuentas, la tinta que voy a elaborar es una tinta comunicativa o de copiar, que lleva agua, y la anilina se acaba disolviendo en alcohol etílico. No obstante, lo hice así porque al no calentar el precipitado en las aguas madres, el escaso tamaño de partícula dificultaba la filtración.

La receta que voy a llevar a cabo la he diseñado a partir de dos propuestas diferentes para preparar anilina amarilla que aparecen en el manual de referencia¹⁵⁰. Para llevar a cabo la reacción anterior voy a partir de unos 7 mL de anilina, que se disolverán en una mezcla de 45 mL de agua destilada y 10 mL de HCl al 35%. Una vez

¹⁴⁶ <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4-Aminoazobenzene#section=Experimental-Properties>

¹⁴⁷ Panda, H. (2016). *Textile Dyes & Pigments*. 2ª edición. Delhi, India: Niir Project Consultancy Services pp.224 y ss.

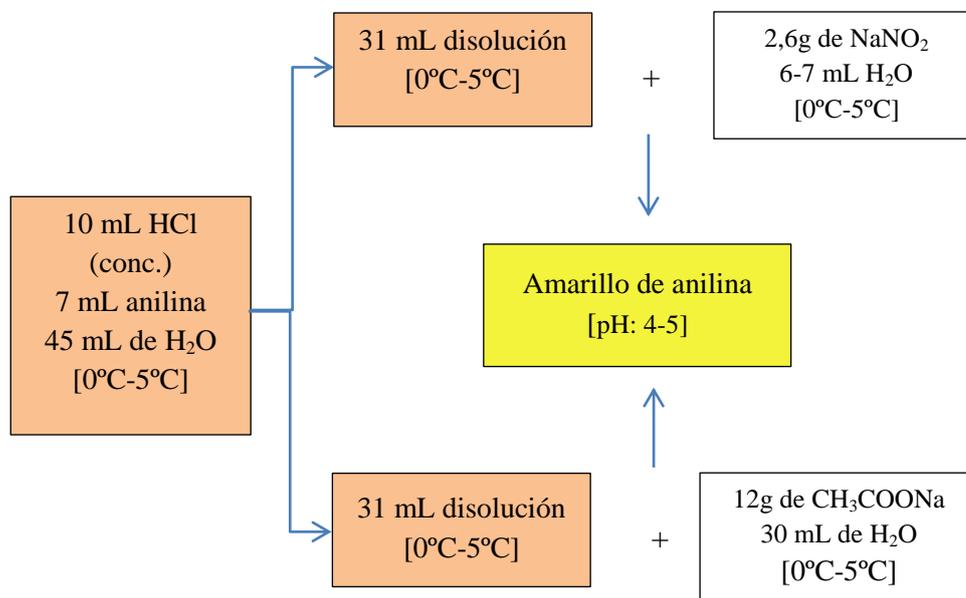
¹⁴⁸ V.V.A.A. (2004). *Food Colours, Flavours and Additives Technology Handbook*. India: NIIR Project Consultancy Services. p. 25.

¹⁴⁹ Panda, H. (2016). *Op.cit.* p.228

¹⁵⁰ VVAA. *Laboratory Manuals. Chemistry. XII Class. Unit 10*. pp. 111 y ss. <https://ncert.nic.in/science-laboratory-manual.php>

disuelta y enfriada en un baño de agua con hielo a una temperatura de entre 0° y 5°C, se divide en dos porciones de igual volumen, y se dejan enfriar en el baño frío hasta alcanzar la temperatura pertinente. Paralelamente he hecho enfriar una disolución de unos 2,6 g de KNO_2 disueltos en unos 6 mL de agua destilada. He obtenido el KNO_2 haciendo reaccionar KNO_3 con carbón activo. Esta disolución la voy a añadir poco a poco y agitando fuertemente sobre una de las dos fracciones de la disolución de partida, donde se llevará a cabo la reacción de formación de la sal de diazonio. Tras agitar repetidas veces, manteniendo siempre la temperatura dentro de la horquilla establecida, se deja el recipiente de reacción en el baño frío mientras se prepara una disolución de unos 30 mL de agua destilada con unos 12 g de acetato de sodio disuelto, y que servirá para elevar el pH y que quede en el rango de 4 a 5¹⁵¹. La disolución de acetato se enfría y se mezcla con la segunda de las fracciones de la anilina de partida. El control del pH es importante dado que a un pH alcalino o levemente alcalino la sal de diazonio se convierte en el diazohidróxido¹⁵², impidiendo la formación del compuesto coloreado al eliminar la carga positiva que favorece el ataque nucleofílico del carbono en *para* de la anilina en la Sustitución Aromática Electrofílica. La reacción es inmediata y cuantitativa, formándose el amarillo de anilina, aunque si el pH no es estable, desaparece. La propuesta de añadir acetato de sodio para elevar el pH la he tomado del vídeo que he referenciado, pero en la primera experiencia fui añadiendo sosa poco a poco hasta que el pH quedó entre 4 y 5 y el resultado es el mismo.

Este es un esquema general del proceso:



¹⁵¹ Una preparación muy interesante se puede seguir en este vídeo:

https://www.youtube.com/watch?v=98ax7Ke2Q_0

¹⁵² Guisán Ceinos, S. Op.cit. p. 20.

a) Obtención del KNO_2 a partir de KNO_3 :

Como no disponemos de nitrito de sodio o de potasio en el laboratorio, he decidido obtenerlo a partir del nitrato de potasio por reducción con carbono. El carbono se oxida a CO_2 gaseoso y desaparece, por lo que el resultado de la reacción, llevada a cabo en condiciones estequiométricas, es KNO_2 .



Si el carbono está en exceso, el nitrito puede reaccionar con el carbono y generar carbonato, de ahí la importancia de que la reacción se lleve a cabo en proporciones estequiométricas¹⁵³:



Otra opción hubiese sido la de descomponer térmicamente el nitrato¹⁵⁴, pero la reacción anterior es más atractiva. Para llevarla a cabo caliento hasta fusión unos 3 g de KNO_3 en un crisol y le añado entonces una cantidad de 0,18 g de carbón activo. La reacción es llamativa y deflagra emitiendo humo y chispas, por lo que conviene llevarla a cabo en la campana. Una vez obtenido el nitrito de potasio, se disuelve en agua y se filtra, quedándonos unos cristales blancos. Vemos el proceso en fotografías:



¹⁵³ Müller, A. (2016). Sulfur. Its Significance for Chemistry, for the Geo-, Bio-, and Cosmosphere and Technology. Países Bajos: Elsevier Science, p. 63.

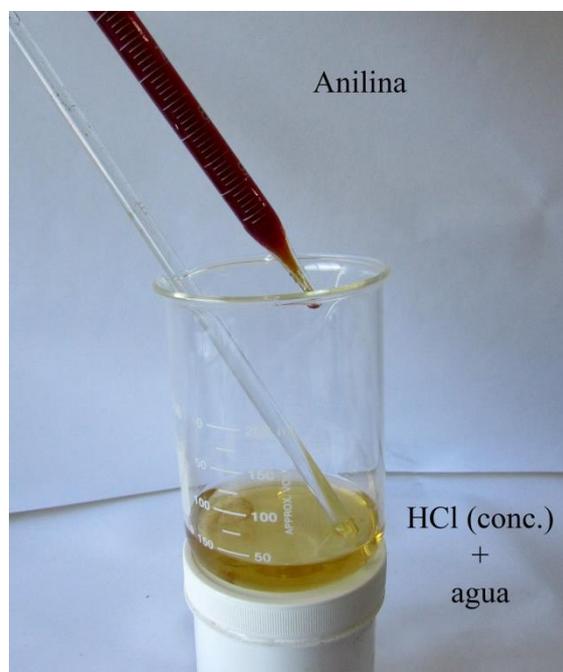
¹⁵⁴ Patnaik, P. (2003). Handbook of Inorganic Chemicals, McGraw-Hill, edición PDF. p. 764.

El nitrito de potasio que queda, una vez filtrado y cristalizado, lo vemos aquí:



a) Primera prueba realizada sin añadir el acetato y corrigiendo con sosa el pH:

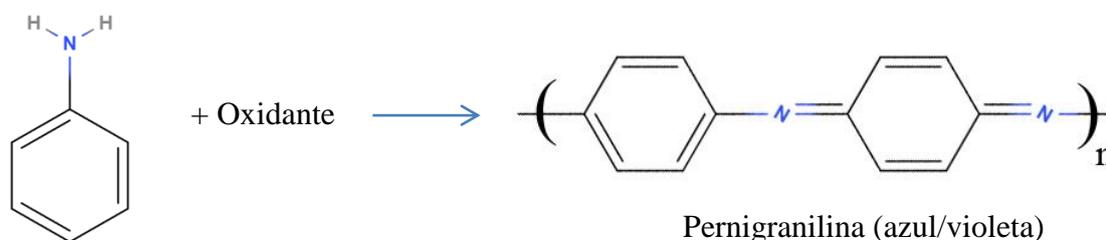
En el primero de los ensayos hice la disolución ácida de la anilina en un vaso de precipitados y lo dejé enfriar en un recipiente con una mezcla a partes iguales de hielo y agua. La temperatura en todo momento se mantuvo entre los 0°C y los 5°C. En la imagen se aprecia que el color de la anilina es marrón oscuro, indicativo de que se ha oxidado al aire a lo largo de los muchos años que tiene la botella (más de 40 años seguro) lo que ha provocado que polimerice y se vuelva resinosa¹⁵⁵. A pesar de ello no creo que haya sido un problema para que la reacción de formación de la anilina amarilla se lleve a cabo.



La anilina sufre con el tiempo, por medio del oxígeno del aire y de la luz, una oxidación que hace que se polimerice progresivamente. Los polímeros de anilina presentan diferentes colores dependiendo del tipo concreto de monómeros que lo

¹⁵⁵ <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Aniline>

constituyen, de modo que el color es oscuro cuando los monómeros están unidos a través del nitrógeno del grupo amino, sin que dicho nitrógeno retenga ningún hidrógeno. De hecho, en el copolímero formado por una combinación de formas con el nitrógeno con y sin hidrogenar, el color es verde¹⁵⁶. La reacción de oxidación y polimerización de la anilina (una entre varias posibles), usando un oxidante genérico, es la siguiente¹⁵⁷:



Esta anilina oscura se encuentra en cierta proporción en la anilina que he utilizado de partida y es la responsable del color pardo oscuro del líquido que debería ser incoloro y transparente. Un problema en el que no reparé entonces fue que al añadir el nitrito de potasio, que es un reductor, la anilina negra se descompondría y ello justificaría la emisión de gas que se produce cuando mezclaba la anilina con la disolución del nitrito a baja temperatura. El tapón de corcho que utilizaba para impedir que se escapasen los gases de la anilina salió disparado una vez y la profusión de gas era evidente en todo momento. Es muy probable que ese gas fuese N_2 y que buena parte del nitrito se estuviese utilizando en la reducción del polímero en vez de en la etapa de diazotización¹⁵⁸. Esa reacción inadvertida junto con la ya de por sí disminuida cantidad de anilina de partida explican que a pesar de mis esfuerzos la masa de anilina amarilla fuese mínima en todas las experiencias llevadas a cabo.

Asumiendo por tanto la dificultad de haber partido de un reactivo demasiado contaminado, voy a seguir con el protocolo de la reacción. Tras hacer las operaciones pertinentes sólo queda añadir la segunda fracción de la disolución de la anilina con HCl. El resultado al añadir esta fracción sobre la anterior, con el gotero, permite ver cómo se forma el colorante amarillo. Sin embargo, el color amarillo desaparece nada más se agita. Al comprobar el pH resulta ser más bajo del necesario por lo que fui echando bolitas de NaOH hasta conseguir recobrar el color amarillo y que se formase el precipitado, agitando con fuerza.

¹⁵⁶ Niziol, J., Sniechowski, M., Podraza-Guba, A., Pielichowski, J. (2011). Alternative oxidizers in polyaniline synthesis. *Polymer Bulletin*, 66, 761-770.

¹⁵⁷ Para ver otras oxidaciones por aire catalizadas por metales que dirigen a otras variantes de polimerización ver: Niyazi, B., Karagoz, B. (2006). Polymerization of Aniline by Copper-Catalyzed Air Oxidation. *J Polym Chem.*, 44: 6025-31.

¹⁵⁸ Guo, K. et al. (2013). Effects of Surface Charge and Hydrophobicity on Anodic Biofilm Formation, Community Composition, and Current Generation in Bioelectrochemical Systems. *Environmental Science & Technology*, 47, 13, 7563-7570.



El resultado se puede ver en la imagen de la derecha, en el vaso de precipitados. Aunque da la sensación de que el experimento ha salido bien, cuando filtro el precipitado con un embudo alemán, el color cambia de inmediato y sobre el papel de filtro no queda nada más que un depósito de color marrón oscuro en una cantidad no recuperable. Las aguas madres han cambiado a su vez de color y se han vuelto rojas, con algo que parece un precipitado del mismo color que el que ha quedado en el papel de filtro. Tras medir el pH con un papel indicador compruebo que sigue siendo ácida.



He devuelto al vaso de precipitado las aguas madres y esto es una imagen del resultado. El compuesto se ha debido de protonar y se ha solubilizado en parte, cambiando su estructura electrónica de modo que ahora, el color que refleja, está en la franja de los rojos, algo muy típico de los tintes diazo, que cambian su color con el pH, lo que da pie a su uso como indicadores ácido-base, como es el caso del naranja de metilo o el Rojo Congo, entre otros.

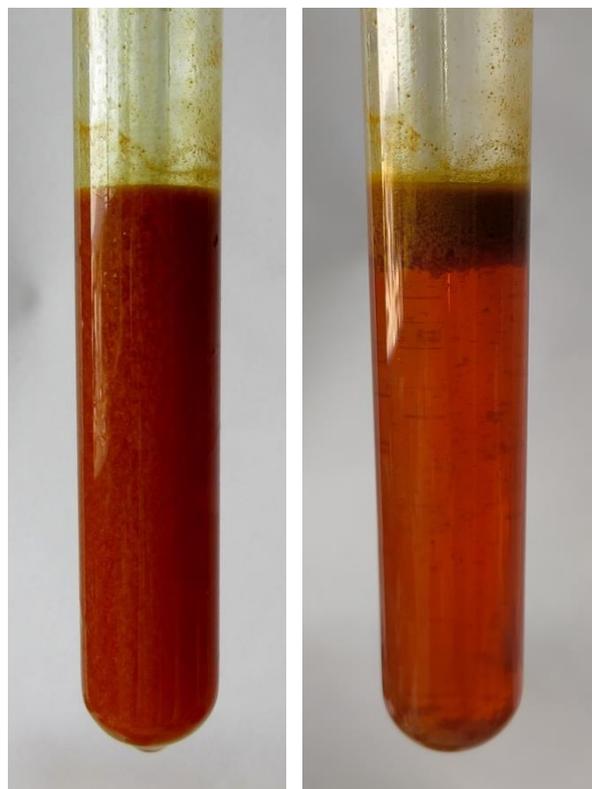


b) Prueba añadiendo acetato de sodio para corregir el pH:

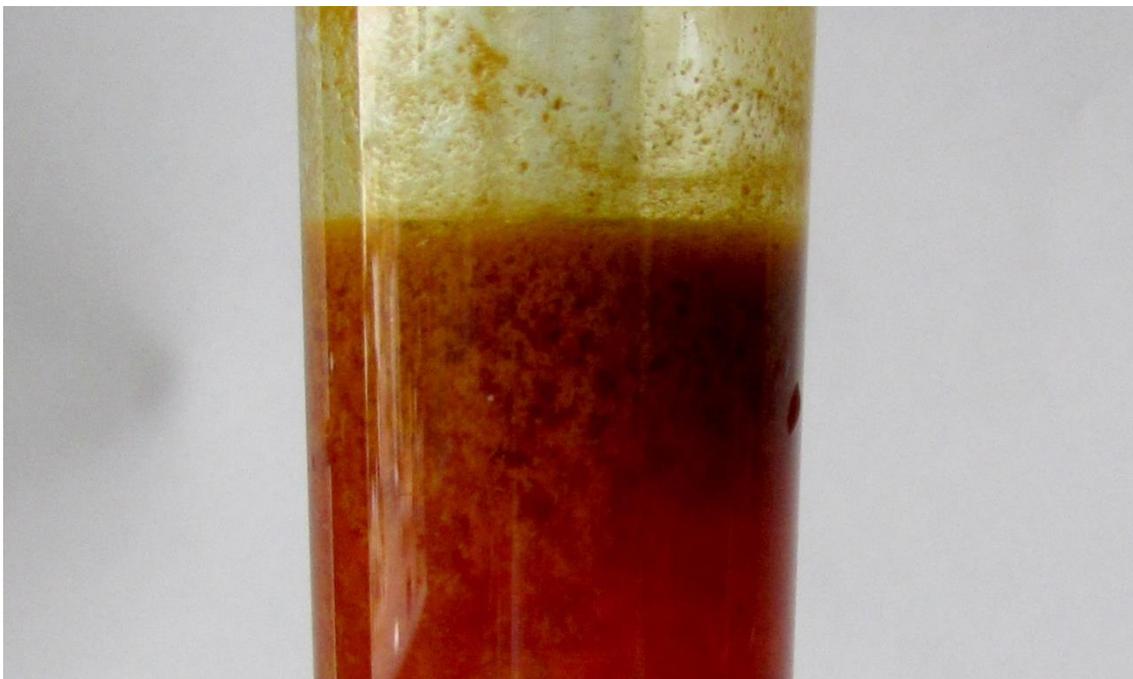
En este caso la única diferencia con el protocolo anterior ha sido la adición de unos 30 mL de disolución de agua destilada con CH_3COONa a la fracción de anilina acidificada que se va a hacer reaccionar con el cloruro de bencendiazonio que se ha formado previamente a baja temperatura. De la misma manera que ya ocurriera anteriormente, al mezclar el cloruro de bencendiazonio con la fracción de anilina se forma un precipitado amarillo de un color muy intenso. Para facilitar la formación de la anilina amarilla fui echando poco a poco la disolución ácida de la sal de diazonio sobre la disolución de anilina acidificada. El color se volvió amarillo intenso y permanece durante mucho tiempo, aunque el pH en las condiciones indicadas esté en torno a 5. En vez de filtrarlo, puesto que las veces que lo había intentado previamente el resultado fue nefasto, dejé una parte del precipitado sobre un vidrio de reloj, sobre todo porque como después lo iba a disolver en alcohol y le iba a volver a añadir agua, no merecía la pena el trabajo de filtrado.



Si en vez de añadir la fracción del cloruro de bencendiazonio sobre la disolución de la anilina acidificada unida a la de acetato, se añade esta segunda sobre la del cloruro de bencendiazonio el resultado es muy diferente. La mayor acidez del medio que recibe las pequeñas adiciones hace que el compuesto o parte del mismo se protone cambiando de estructura. La formación de la anilina amarilla se produce igualmente, aunque en menor cantidad y en la parte superior preferentemente, donde caen las porciones y el pH es algo más alto. Lo hace de forma grumosa, flotando y cambiando el color con una velocidad muy llamativa, quizás por oxidación con el aire de anilina retenida.

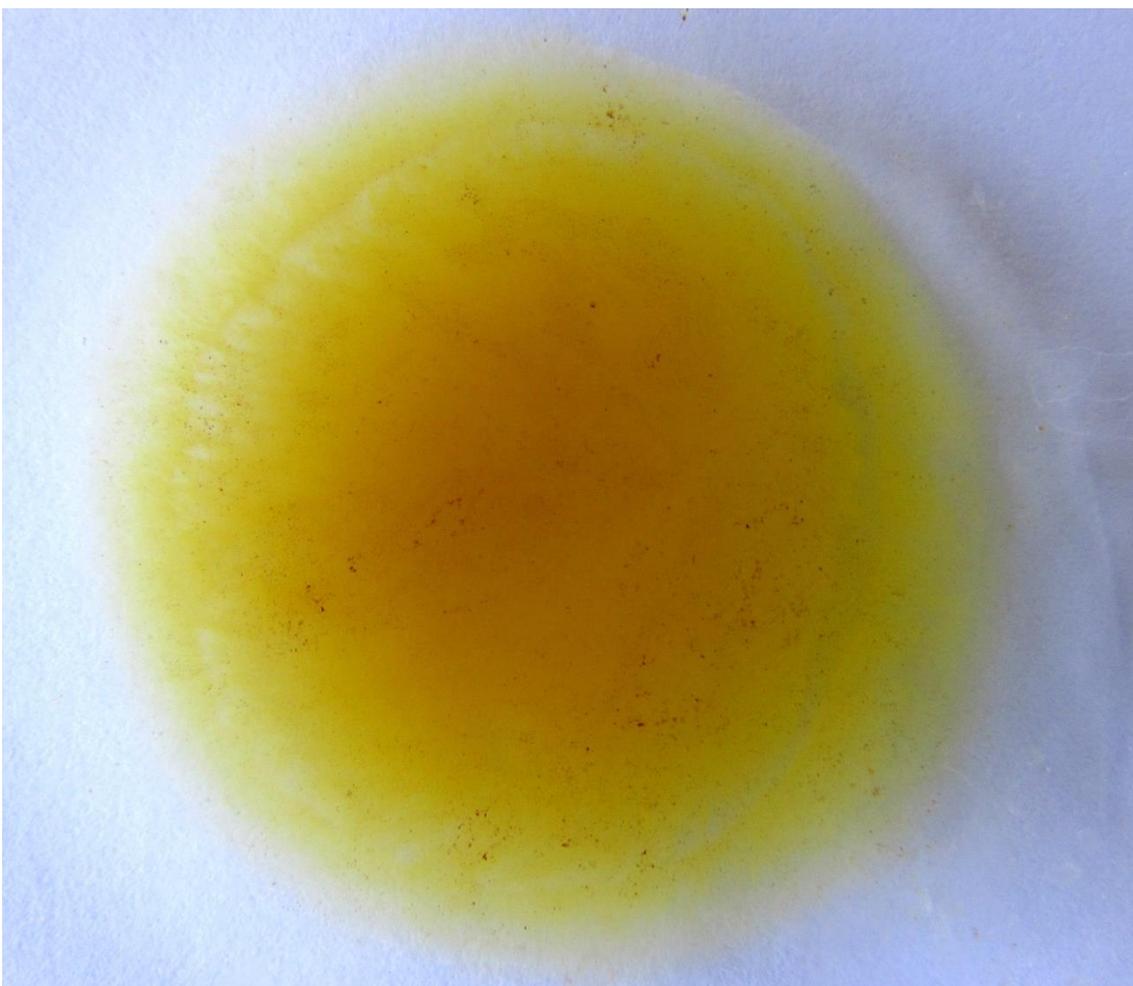


Aquí se puede ver el aspecto de la anilina amarilla en forma de grumos flotando sobre las aguas madres. El color amarillo está parcialmente enmascarado por el rojo de la disolución:

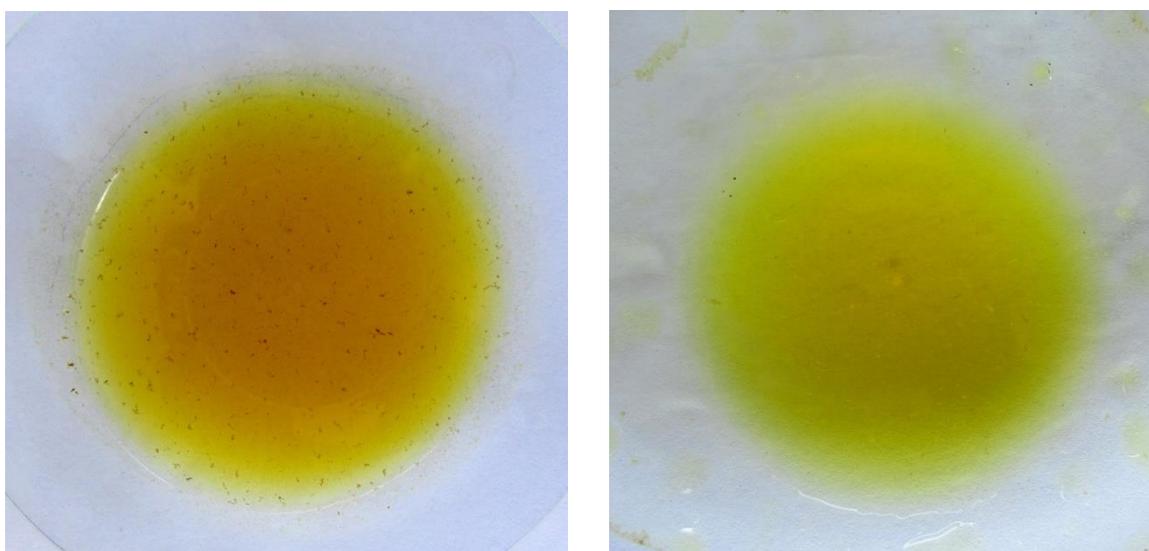


Dejé sobrenadando la anilina amarilla durante un día entero porque no tuve tiempo de filtrarla. Al día siguiente su aspecto era de un color marrón oscuro, casi negro, como se aprecia en las imágenes: antes, durante y después del filtrado.





En la página anterior se puede comparar el aspecto de lo que entiendo es el mismo compuesto elaborado de dos formas diferentes. La anilina amarilla puede presentar ese aspecto marrón oscuro tal y como se ve arriba o el color amarillo intenso de la imagen de abajo¹⁵⁹, procedente del primer ensayo de este apartado sin filtrar, echando un poco en el vidrio de reloj directamente del contenido del tubo de ensayo. Si se disuelve la anilina amarilla de color marrón con alcohol etílico, el color que queda es idéntico al que queda haciendo la misma operación con la de abajo. La escasa diferencia en la tonalidad viene causada por la diferencia de concentraciones, algo lógico por otra parte. A la izquierda se ve la tinta elaborada con alcohol etílico y goma arábiga procedente de la masa negruzca de arriba, mientras que a la derecha tenemos la tinta elaborada de la misma forma procedente de la anilina amarilla de color claro de la imagen de debajo de la página anterior.



c) Elaboración de la tinta de copiar o comunicativa:

Para hacer esta tinta que se solía emplear para hacer copias por contacto voy a seguir la receta del libro de E. Sevilla Richart¹⁶⁰, que nos da una receta que yo he reducido a las siguientes cantidades: 0,5g de anilina amarilla, 2 g de alcohol etílico, 0,25g de goma arábiga y unos 10 mL de agua destilada. Para este ensayo he tomado la anilina amarilla de color amarillo claro, no la marrón de aspecto untuoso.

Al añadir el alcohol etílico sobre la masa de la anilina, las formaciones de color rojizo que se ven sobrenadando la mezcla acaban disolviéndose por completo. La anilina amarilla es perfectamente soluble en el alcohol y una vez que se ha solubilizado, acepta agua en cualquier proporción lo que explica que la receta de E. Sevilla Richart recomiende añadir 500 g de agua por cada 10 g de anilina. Yo, en cambio, voy a utilizar menos agua de la que se requiere (la receta indica unas 50 veces más cantidad de agua

¹⁵⁹ Basta comprobar las descripciones físicas de la ficha:

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4-Aminoazobenzene#section=Experimental-Properties>

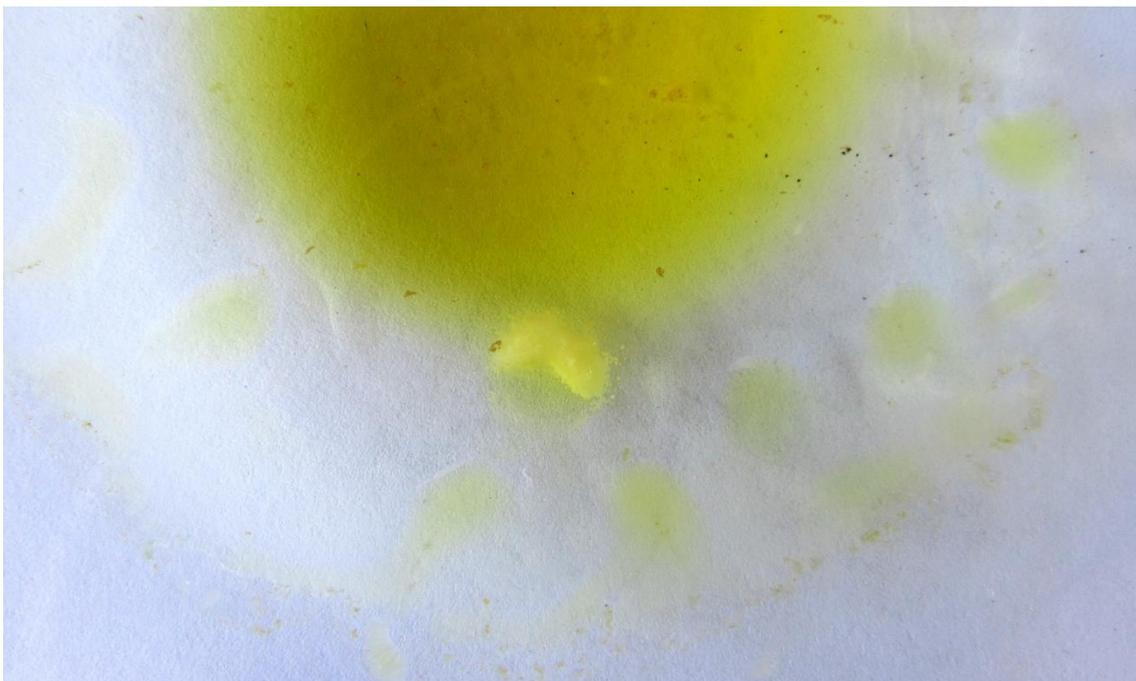
¹⁶⁰ Sevilla Richart, E. (1930). Recetario doméstico universal. Barcelona, España: Cervantes, p. 136.

que de anilina), porque queda demasiado diluida y la tinta resultante apenas marca el papel como mostraré más adelante. Quizás la idea de usar anilina amarilla para esta tinta no sea muy buena, porque la tinta de copiar, que funciona por contacto, es de por sí algo menos intensa que la tinta empleada para escribir, por lo que una anilina violeta o azul hubiera sido más apropiada.

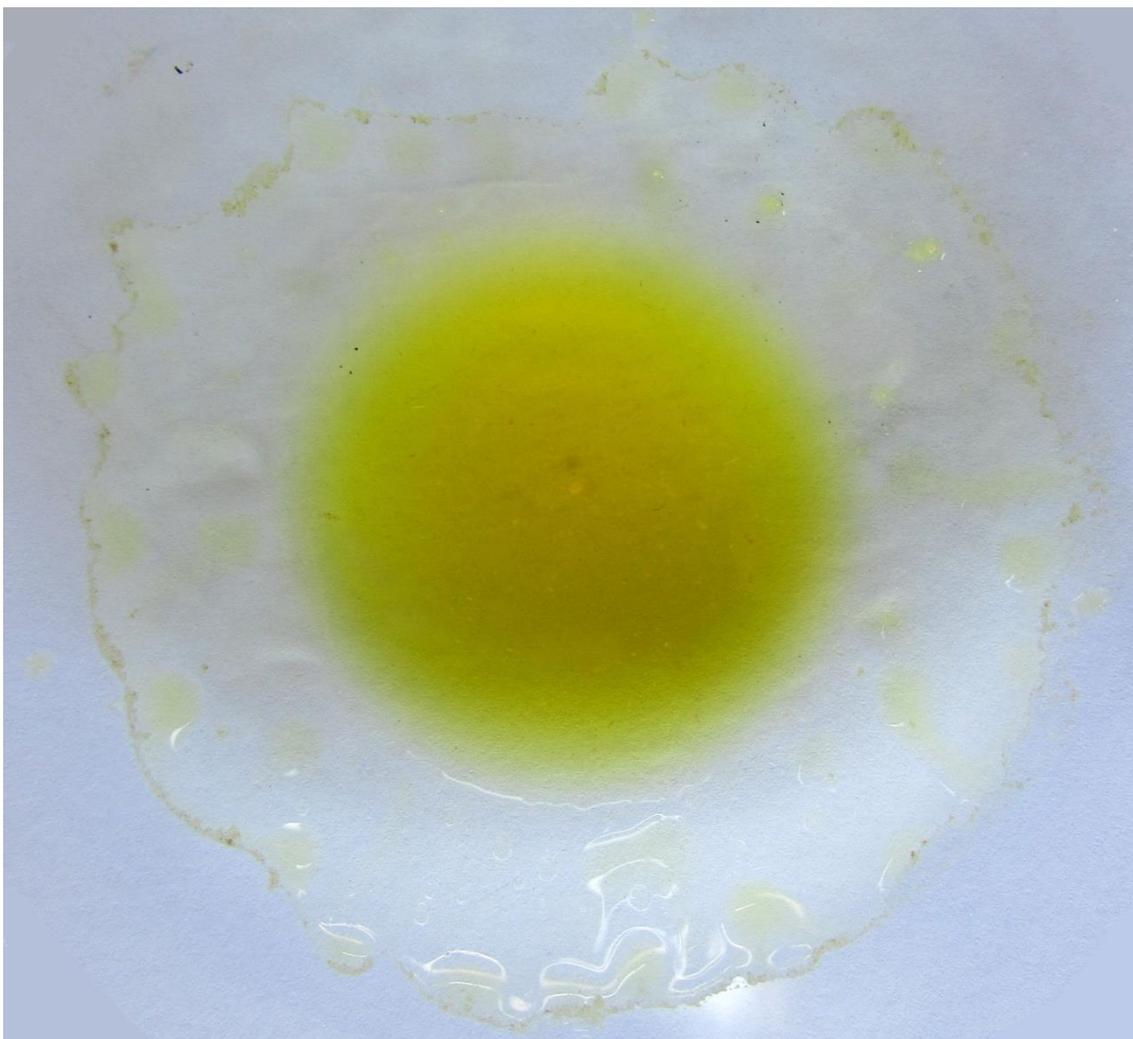
El proceso de adición del alcohol se puede seguir en la imagen. Véase cómo la anilina amarilla que sobrenada, en forma de minúsculos grumos marrones, se alinea con el frente que forma el alcohol con la mezcla del pigmento. La superficie de la mezcla queda limpia y de un color amarillo claro. Tras un tiempo la mezcla se disuelve por completo, dejando una disolución de anilina amarilla en alcohol y agua que es bastante denso y tiene una textura adecuada que permitiría aplicarla por medio de un pincel.



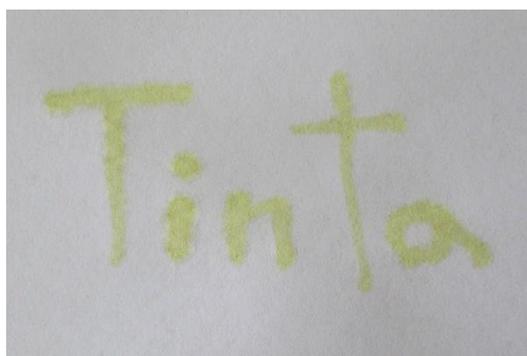
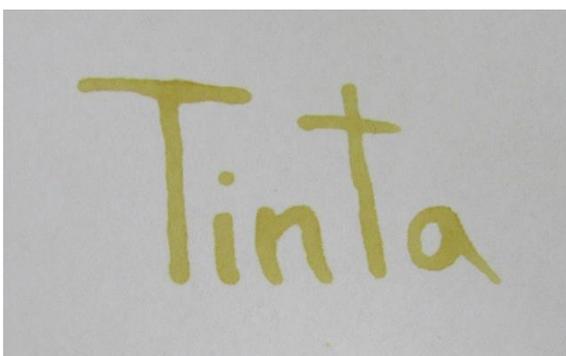
Una vez disuelta la anilina amarilla en unos 2mL de alcohol añado 0,25 de goma arábica y agito suavemente con una varilla de vidrio. La disolución se logra sin ningún problema, a pesar de la tendencia a formar grumos del aglutinante.



La tinta queda con un bonito color amarillo y se aplica con facilidad:



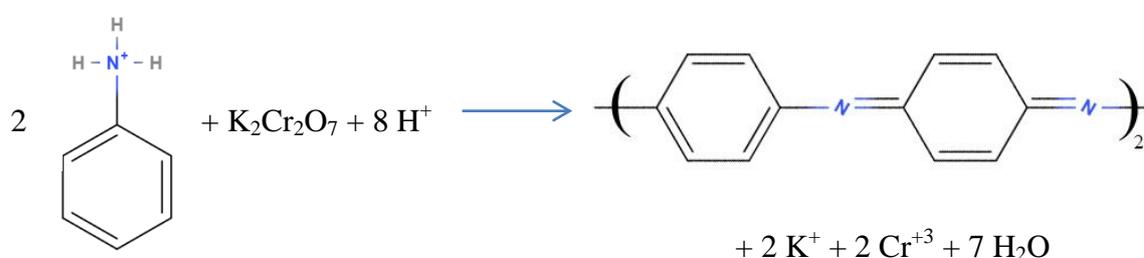
Aquí tenemos el resultado de la misma. Para poder comparar, a la izquierda he puesto la escritura con la tinta elaborada con menos cantidad de agua de la que indica la receta, mientras que a la derecha tenemos el resultado, mucho más desvaído, que se obtiene siguiendo estrictamente las indicaciones de la receta del libro referenciado. El color es bastante bonito una vez seco y estable en el tiempo a pesar de las peripecias de la obtención de la anilina amarilla.



L) TINTA DE ANILINA NEGRA

A la hora de obtener la anilina negra voy a emplear una reacción semejante a la que he usado en el apartado anterior para justificar por qué la anilina tiende a oscurecerse con el tiempo a causa de un proceso de polimerización oxidativa. Sin embargo, lo que entonces ocurriría de forma indeseada, ahora lo voy a forzar a través de un oxidante fuerte como es el dicromato potásico en medio ácido¹⁶¹. Para ello voy a usar unos 100 mL de agua destilada donde he disuelto 1 mL de H₂SO₄ al 98% de riqueza y 1 g de K₂Cr₂O₇. En ese medio oxidante añadiré en torno a medio mililitro de anilina acidificada con 1 mL de HCl con una concentración del 35%. El color negro del polímero que se forma por la oxidación se va acentuando a medida que pasan los minutos, quedando un pigmento que tiene reflejos verdosos en las aguas madres, aunque no hay que olvidar que tenemos cromo (III) en el medio como resultado de la reducción del dicromato.

La reacción global que se produce tras una cadena de reacciones es¹⁶²:



Para simplificar la reacción he reducido el polímero a dos unidades básicas en la reacción de arriba, tal como hacen los autores. Según he comprobado en varios artículos un tipo de la Anilina Negra histórica es la variante pernigranilina, de color azul violeta, que se aprecia de color negro. De cualquier forma, debido al carácter tradicional de la Anilina Negra, hay varias alternativas de síntesis que podrían conducir a compuestos diferentes igualmente negros¹⁶³, pero en este caso asumo que tengo el polímero de la anilina llamado pernigranilina. No obstante, la estructura de polimerización que aparece en la ficha no se corresponde con la de la pernigranilina y presenta mayor grado de polimerización¹⁶⁴. Desde el punto de vista histórico la Anilina Negra fue uno de los tintes más usados para la ropa y se aprovechaba para teñir la tela al mismo tiempo que se formaba el polímero, de la misma manera que se usó en la imprenta¹⁶⁵.

¹⁶¹ Nizioł, J. Op.cit.

¹⁶² Reza Saeb, M. Zarrintaj, P., Khandelwal, P., Singh Chauhan, N. (2019). "Synthetic route of polyaniline (I): Conventional oxidative polymerization". En M. Mozafari, N. P. Singh Chauhan (Ed.), *Fundamentals and Emerging Applications of Polyaniline*. Países bajos: Elsevier Science, p. 21.

¹⁶³ Urbanski, T., Zyc-Lewanska, K. (1956). Some Remarks on the Structure of Aniline Black, on the Basis of Ultraviolet Absorption Spectra. Bulletin de l'Académie Polonaise des Sciences, Cl. III, Vol. IV, 11.

¹⁶⁴ <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Aniline-Black#section=2D-Structure>

¹⁶⁵ Travis, A. S. (1994). From Manchester to Massachusetts via Mulhouse: The Transatlantic Voyage of Aniline Black. *Technology and Culture*, 35, 1, pp. 70-99.

El resultado de la reacción se aprecia bien en esta serie de fotografías:

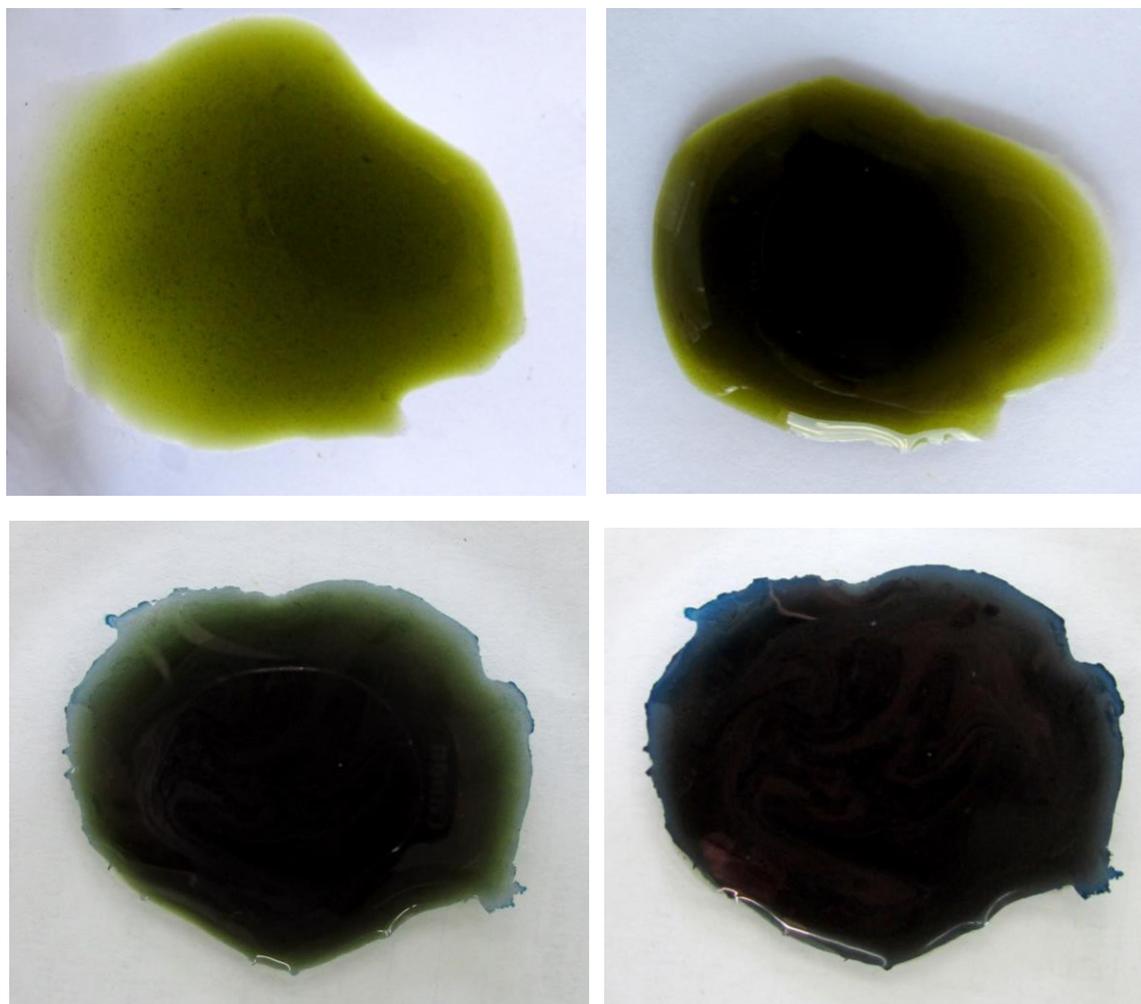


El pigmento se va oxidando lentamente, pasando por diferentes intermedios entre los que destaca el polímero de color verde que se conoce por el nombre de esmeraldina que no debemos confundir con el color verde o azul¹⁶⁶ de las aguas madres donde se encuentra el Cr^{+3} . El resultado final tiene un color negro o violeta estable que se aplica sin problemas pero que no es soluble en alcohol. En la imagen de abajo vemos una ampliación de una fase del proceso de oxidación de la anilina y su polimerización paulatina como niebla negra que se va expandiendo desde abajo.

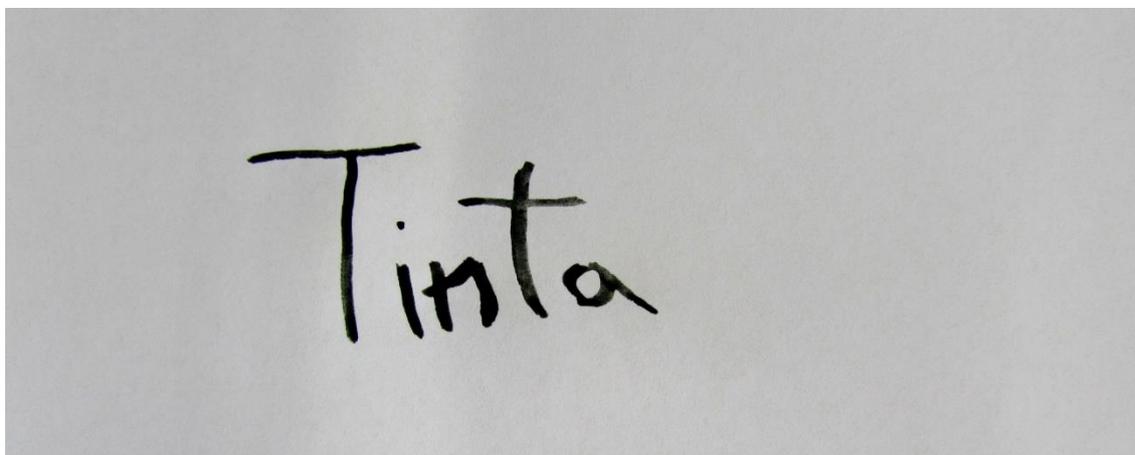


¹⁶⁶ Martínez-Troya, D., Martín-Pérez, J.J. (2017). Estudio para la utilización experimental de los óxidos e hidróxidos de cromo en las enseñanzas medias. Revista Bórax, 2, 1, p. 53.

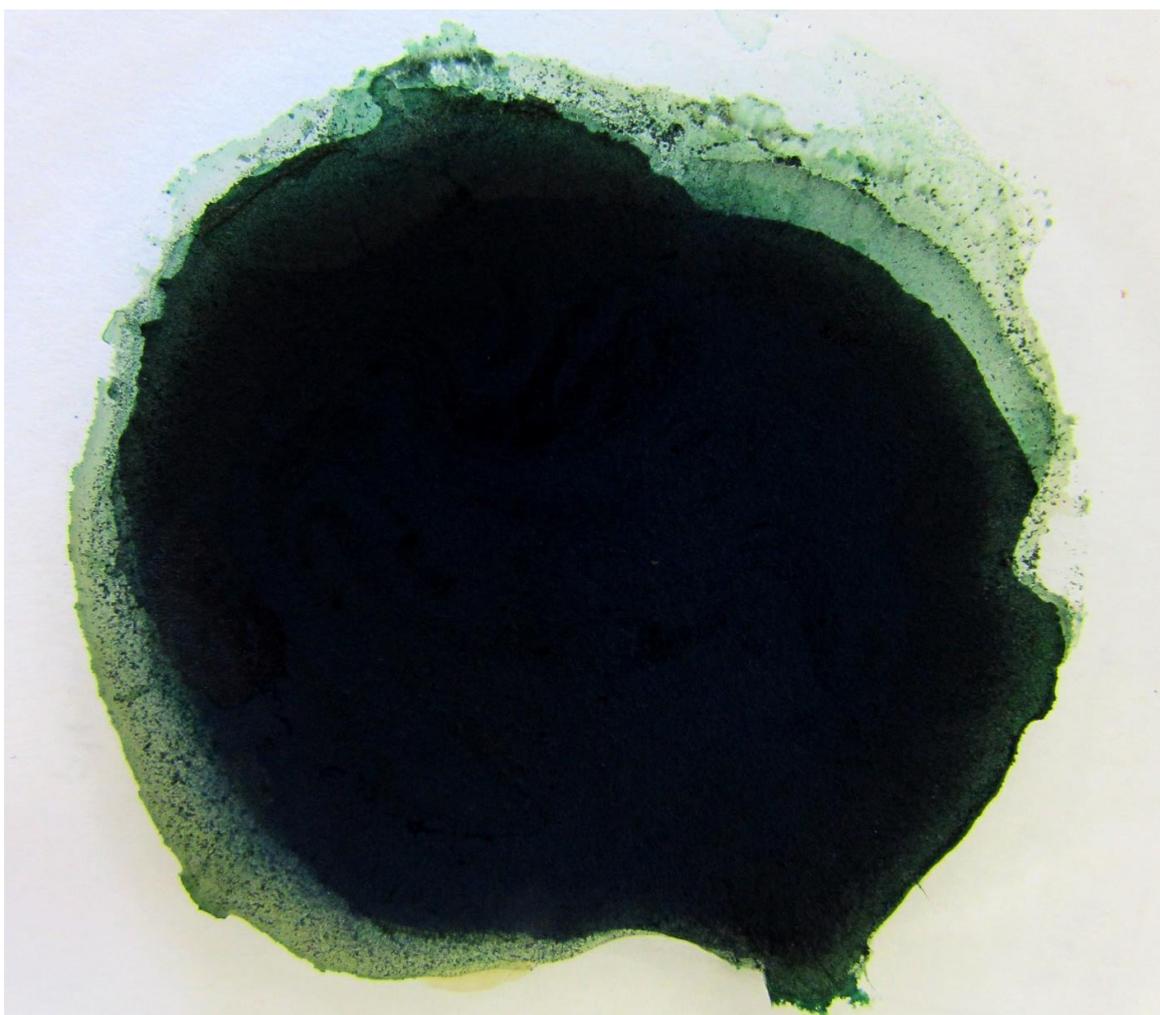
El cambio de color se observa mucho mejor en un vidrio de reloj. El color verde que pasa desapercibido en las imágenes anteriores cobra entonces gran relevancia.



La aplicación sobre el papel de esta tinta queda muy bien. El color se aplica bien y es muy estable. Al secarse queda una granulación visible pero bonita.



La tinta se seca con facilidad pero basta añadir unas gotas de agua para que vuelva a humedecerse y a tener las características apropiadas para poder aplicarse con un pincel. El color de la tinta seca tiene visos azulados que se pueden ver en esta imagen, pero cuando está húmeda, el color es negro intenso a la vista. La riqueza de matices de este pigmento de anilina destaca por cuanto en la bibliografía he encontrado todo tipo de descripciones, desde un negro intenso «que no vira al verde», hasta un color violeta casi negro, azul oscuro o verde oscuro, casi negro. Las variaciones se pueden ver en la imagen de abajo y se deben tanto a la densidad de las capas del pigmento (en este caso en el vidrio de reloj), a la concentración utilizada de oxidante, así como a las combinaciones de las diferentes especies poliméricas que se encuentran en un delicado equilibrio¹⁶⁷



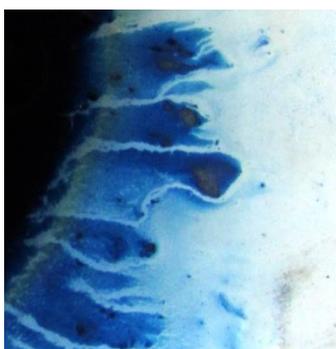
¹⁶⁷ Reza Saeb, et al. Op.cit.

M) TINTA AZUL DE BOLÍGRAFO

Una de esas tintas que cualquiera de nosotros lleva utilizando media vida es la tinta azul de los bolígrafos. A pesar de que hay muchas variantes de esta tinta, algo que se puede ver en las diferencias de color y de olor de las tintas correspondientes a las distintas marcas, lo cierto es que suelen tener una serie de componentes comunes.

La tinta azul que voy a recrear aquí no sigue ninguna receta concreta en lo que a proporciones se refiere, pero sí tomaré las indicaciones generales que aparecen en la referencia¹⁶⁸. Como disolvente para la tinta emplearé el alcohol bencílico, que es un líquido incoloro y transparente con ese olor tan característico a resina de árbol, un tanto dulzón¹⁶⁹ y que se puede reconocer en este tipo de tintas. Mientras que como pigmentos voy a usar para comenzar y en proporciones iguales¹⁷⁰ violeta de genciana, azul de Prusia y azul de ftalocianina, que se disuelven en el alcohol bencílico sin ningún problema. Estas tintas suelen llevar también una alcanolamida¹⁷¹ que sirve de espesante, emoliente y que facilita que la gota se aplane y se adhiera fácilmente al papel. Usaré la dietanolamida de coco, para conseguir ese efecto en la tinta, aunque no la vaya a usar en un bolígrafo de facto. Como lubricante emplearé ácido oleico, con la finalidad de engrasar el fluido de manera que la bolita del bolígrafo ruede sin dificultades y eso facilite el proceso de escritura.

Los tres pigmentos tienen diversa naturaleza química y tres tonos de azul muy diferentes. El violeta de genciana se presenta como cristallitos muy brillantes de un color verde dorado que en contacto con el agua se torna violeta. El contraste de color es tan súbito como llamativo y es una experiencia bonita. En las imágenes, de izquierda a derecha tenemos: violeta de genciana, azul de Prusia y azul de ftalocianina.



¹⁶⁸ Se trata de una presentación divulgativa bastante interesante: Jennifer Chaussee, What's inside blue ballpoint pen ink?. Fatty acids, alcohol, and some other not-so-magical ingredients.

<https://www.wired.com/amp-stories/whats-inside-ballpoint-pen-ink/>

¹⁶⁹ McGee, H. (2021). Aromas del mundo: Una guía para narices inquietas. España: Penguin Random House.

¹⁷⁰ Como veremos elegir las proporciones 1:1:1 no es la mejor opción.

¹⁷¹ VVAA. (2007). The Complete Book On Emulsifiers With Uses, Formulae And Processes. India: NIIR Project Consultancy Services, p. 44.

El color es tan intenso que como veremos, en igualdad de proporciones con el resto, la tinta adquiere este color violáceo. De entre todas las proporciones que he utilizado, la que más me ha gustado es la que lleva 5 partes de azul de ftalocianina, con 1 parte de violeta de genciana y 1 parte de azul de Prusia. La tinta presenta un bonito color azul no demasiado oscuro. El azul de Prusia es el que peor se disuelve en el alcohol bencílico de los tres pues, de hecho, el violeta de genciana y el azul de ftalocianina se disuelven sin necesidad de agitar. Se pueden comparar los colores de los tres compuestos a medida que se van disolviendo en el alcohol.

Utilizar azul de Prusia, que es insoluble en agua, me ha hecho preferir $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ que es el llamado por algunos pintores «azul de Prusia soluble». Es fácil de obtener directamente a partir de la misma reacción que el compuesto insoluble¹⁷², para evitar que no se disolviera en el alcohol bencílico. Aun así su disolución cuesta mucho más que las de los otros dos compuestos, y solo se logra cuando agito con fuerza.



Sobre el vidrio de reloj he añadido el alcohol bencílico. Los colores azules que se van desvelando son muy interesantes como se aprecia en las imágenes:



¹⁷² Para todas las referencias correspondientes a estos dos compuestos, el azul de Prusia precipitado y el azul de Prusia soluble, consultad la sección siguiente: Dos tintas invisibles.

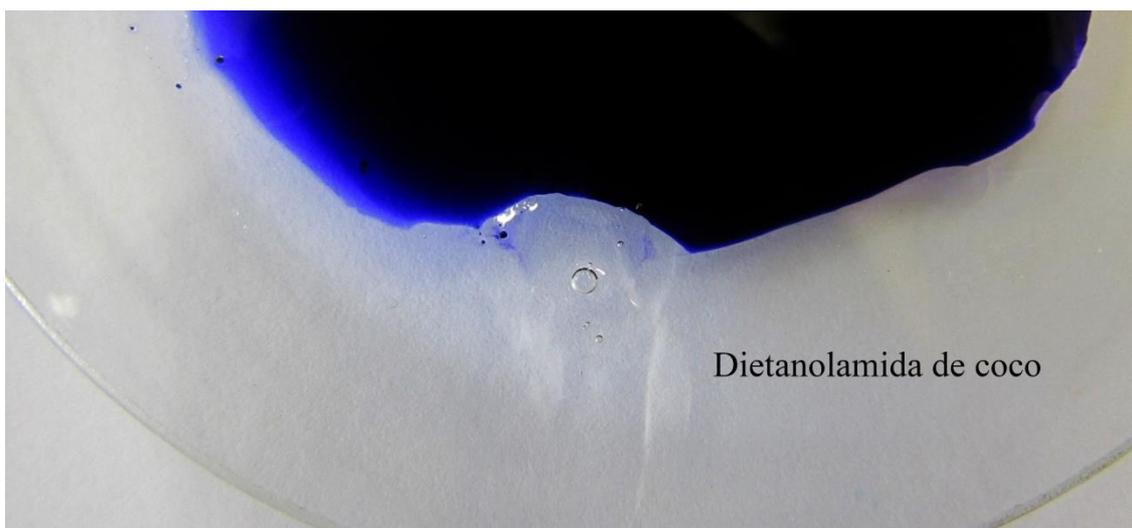


Una vez que se han disuelto y mezclado los pigmentos, vemos que el color de la tinta es de un azul muy intenso. En las proporciones 1:1:1 el tono es violeta, debido a que el violeta de genciana domina la coloración resultante, por eso si lo que deseamos es una tinta más azulada, hay que disminuir la proporción de este compuesto. Además, el violeta de genciana es muy soluble alcohol bencílico por lo que si utilizamos demasiado alcohol como disolvente, el color violeta del compuesto se extiende, acompañando al pigmento y deformando las letras, como veremos más adelante. Esa es una razón fundamental para disolver los pigmentos en la menor cantidad posible de alcohol bencílico, y no tal y como yo he hecho en esta primera prueba.

A la mezcla anterior voy a añadir una gota de dietanolamida de coco como espesante. Este compuesto es incoloro y transparente pero muy denso, pero se disuelve bien en la tinta. En el mercado hay confusión entre la dietanolamina y la dietanolamida de coco, por lo que en droguerías, en la misma sección de información, aparecen las dos palabras de forma confusa. El aceite de dietanolamina de coco es una mezcla de dietanolamidas de los ácidos grasos que constituyen el aceite de coco¹⁷³, de manera que no es raro que se usen ambos términos.

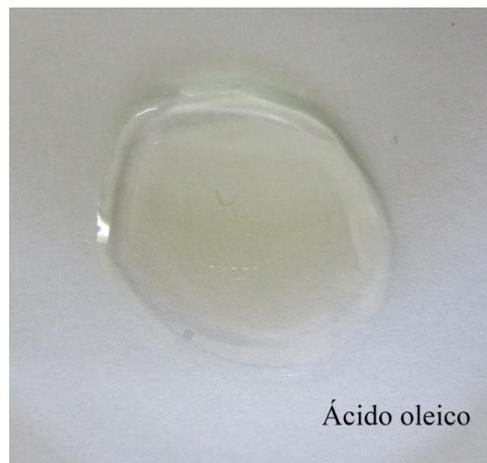


Aquí se puede ver en la imagen la dietanolamida de coco, que no se solubiliza de forma inmediata, pero que tras agitar un poco con una varilla se disuelve sin problemas. La cantidad que he utilizado aquí es excesiva, pero se trataba de la primera prueba.

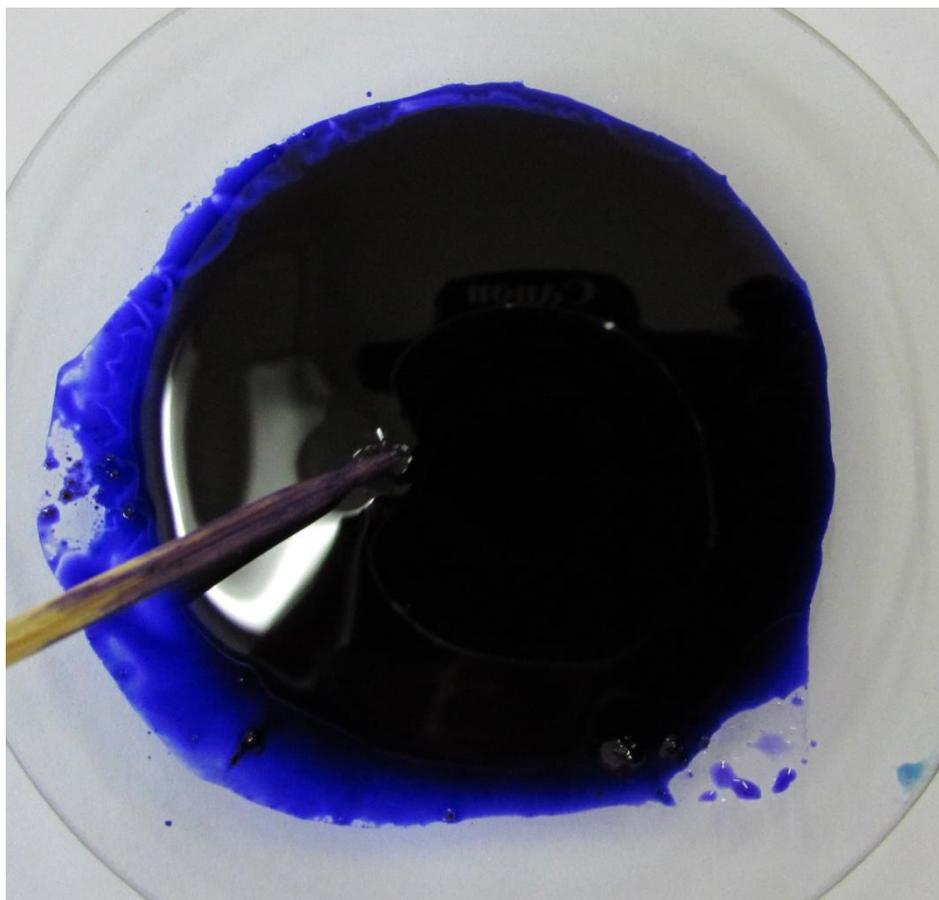


¹⁷³ VVAA. (2013). Some Chemical Present in Industrial and Consumer Products. Food and Drinking-Water. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, No. 101. Sección: COCONUT OIL DIETHANOLAMINE CONDENSATE.

Para terminar añadiré ácido oleico para lubricar la hipotética bolita del extremo del bolígrafo. He utilizado aceite de oliva virgen dado que posee una cantidad de ácido oleico¹⁷⁴ que se encuentra entre el 55 y el 80%, siendo el resto de ácidos constituyentes, como el ácido palmítico, el linoleico y el esteárico, igualmente útiles para esta función. El aceite se disuelve bien en el alcohol bencílico, aunque la cantidad que he añadido en esta receta de prueba es excesiva.



Esta primera propuesta de tinta, con las proporciones 1:1:1 de los tres pigmentos y cantidades excesivas del alcohol bencílico y de los otros dos constituyentes, tiene este aspecto:

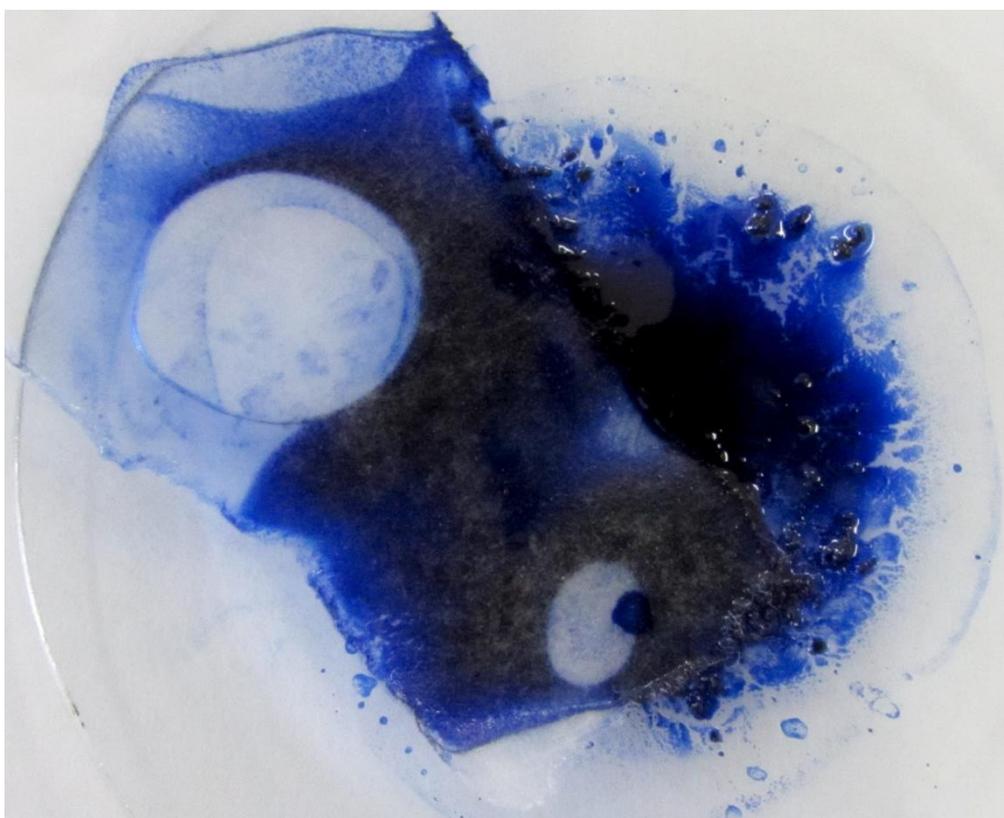


¹⁷⁴ León Mendoza, L., Casanova Pavel, D., González Cabeza, J. (2021). Estabilidad de la calidad sensorial de aceites de oliva Olea europea (Oleaceae) extra virgen varietal y mono varietal. *Arnaldoa*, 28,3,pp: 613-624, p. 614.

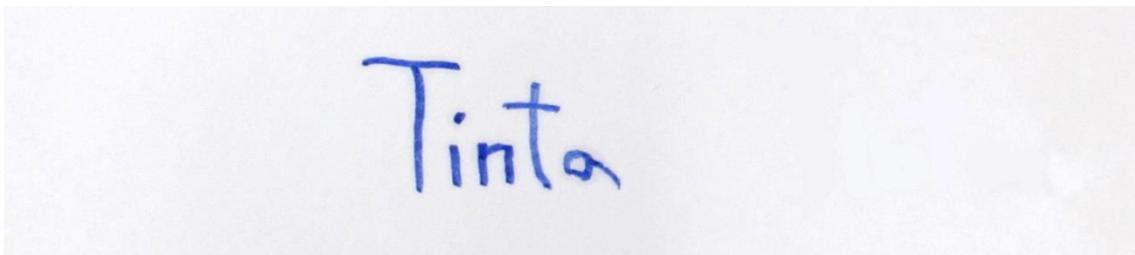
Sin embargo el resultado no es óptimo porque la tinta tiene un color violeta demasiado ostensible y el exceso de alcohol bencílico hace que se desborde a partir del trazo inicial, convirtiendo las letras en algo irreconocible. La última imagen es de una hora más tarde y está hecha con el flash.



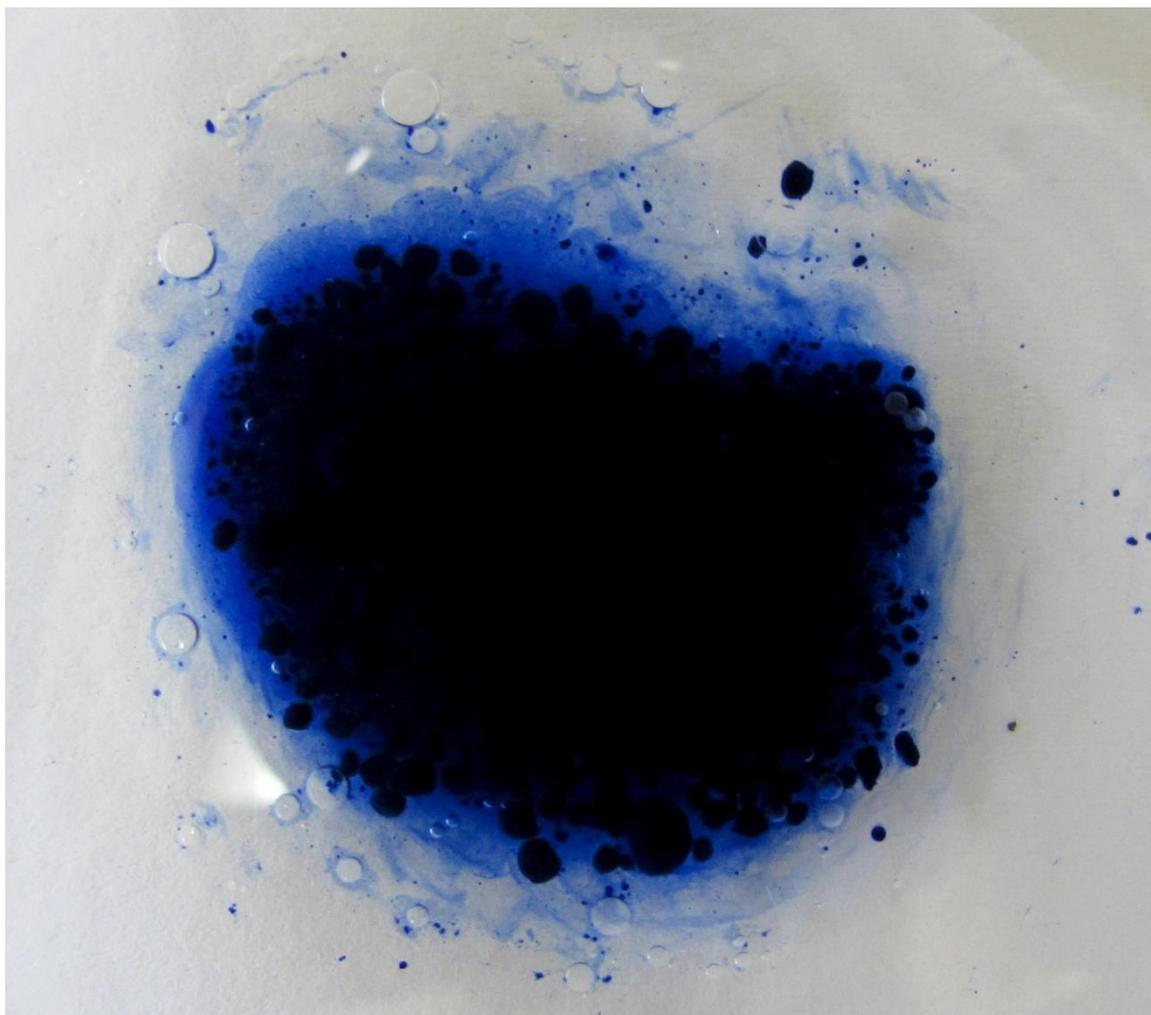
Para hacer optimizar esta tinta yo he preferido utilizar en mayor proporción el azul de ftalocianina que, aun disolviéndose perfectamente en el alcohol bencílico, no es arrastrado por el exceso de alcohol cuando escribimos. La proporción entre azul de ftalocianina, azul de Prusia y violeta de genciana que considero mejor es de 5:1:1, ya que el color resultante es un azul muy parecido al de la tinta típica de los bolígrafos. Es determinante disolver los pigmentos en la menor cantidad posible de alcohol bencílico, para evitar así la difusión del disolvente y de los pigmentos fuera del trazo principal. Si quisiéramos hacer unos 10g de tinta las cantidades que considero interesantes son 6,5g de azul de ftalocianina, 1,4g de azul de Prusia, 1,4g de violeta de genciana, 0,5g de alcohol bencílico, 0,25g de dietanolamida de coco y 0,25g de ácido oleico. Sobre esta tinta he aplicado un papel de filtro para retirar el exceso de disolvente quedar:

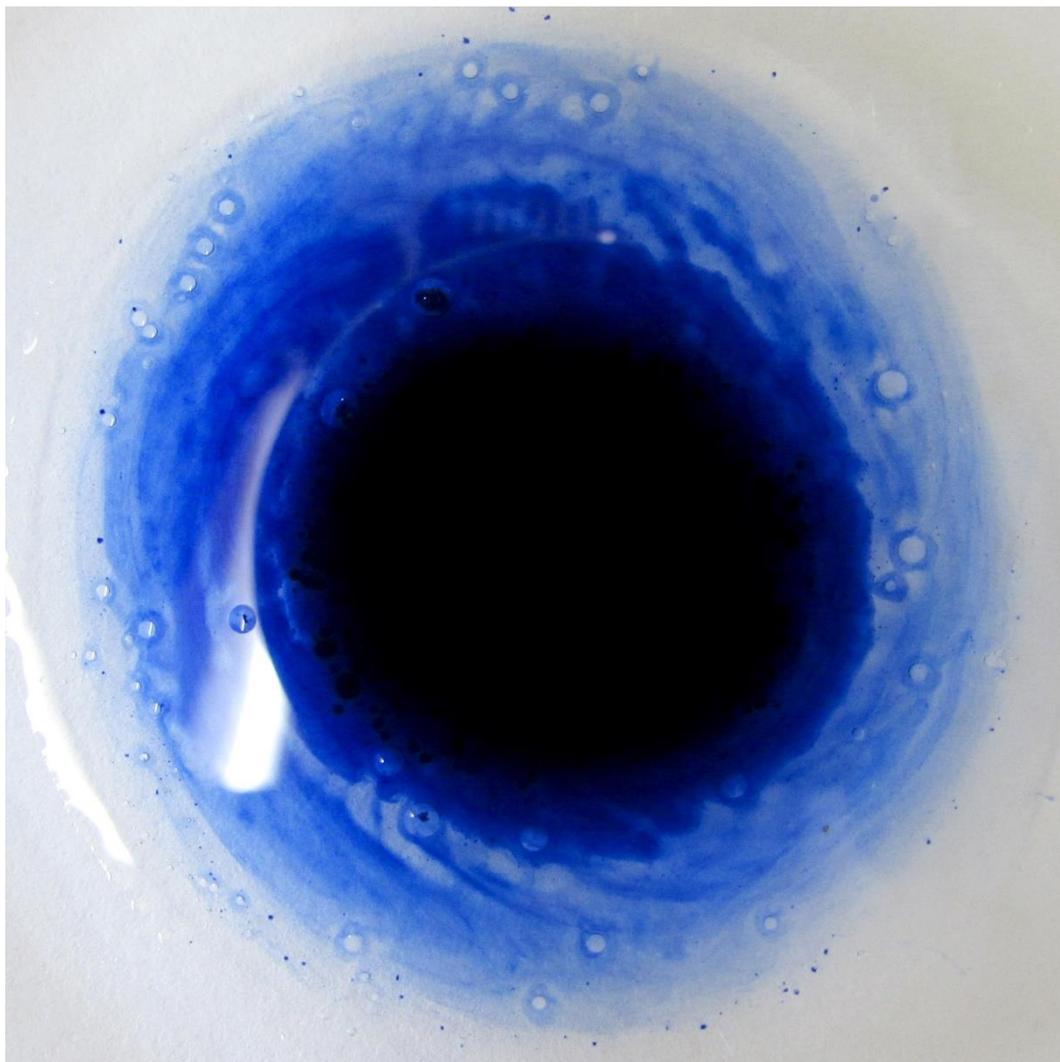


El resultado de esta tinta presenta un trazo nítido y un azul muy parecido al de los bolígrafos habituales. La cantidad de alcohol bencílico la he reajustado con el papel de filtro, pero básicamente es muy parecida a la que podría considerarse óptima. El trazo de la tinta no cambia con el paso del tiempo, al contrario que la otra.

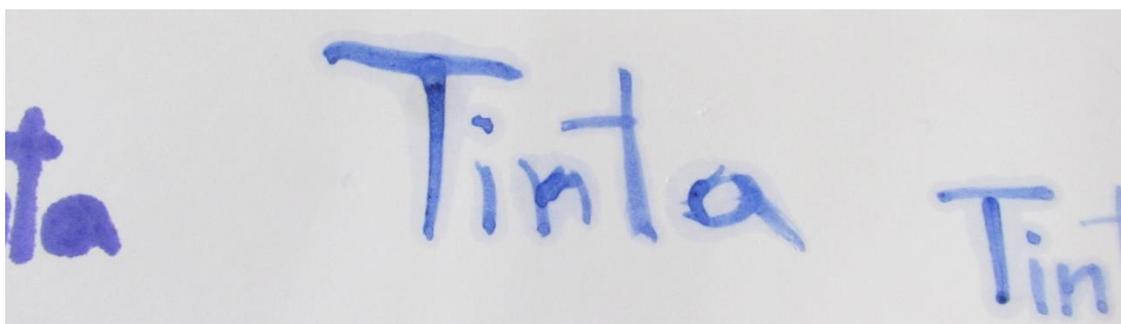


Una tinta que también es bonita y muy fácil de hacer es la que se hace únicamente con el pigmento azul de ftalocianina, porque no se ve arrastrado por el exceso de disolvente, que se evapora lentamente sin dejar rastro. Esto facilita la dilución de la tinta tanto como se quiera, algo que es un problema en el caso anterior. La tinta en este caso tiene las mismas propiedades que la anterior, aunque el color es algo más claro. Vemos algunas imágenes para cerrar este apartado.





En la imagen superior se notan las diferentes micelas que se van rompiendo a medida que se agita con vigor. El resultado es una tinta que permite escribir bien y cuyo color se diferencia del de las otras pruebas. Aquí vemos cómo las letras de la palabra central están rodeadas de un cerco de alcohol bencílico, cerco que desaparece a medida que se evapora, dejando un trazo nítido que contrasta con la tinta que contiene violeta de genciana y alcohol bencílico en exceso, y cuyo resultado se puede ver en la «ta» a la izquierda de la palabra «Tinta», según miramos la página. Solo por los colores, merece la pena realizar esta práctica.



N) DOS TINTAS INVISIBLES

La tinta invisible o simpática es uno de los apartados obligados de la Química Recreativa y en este breve recopilatorio de tintas no puede faltar. En general se trata de un reactivo que cambia su color drásticamente por medio de alguna reacción química, y que de ser incoloro o de tener un tono pálido, apenas perceptible una vez seco, pasa a tener un color vivo tras ser rociado, calentado o expuesto a determinadas condiciones físico-químicas.

De las múltiples variantes de la tinta invisible he elegido dos que se basan en llamativas reacciones de precipitación. La primera es la reacción entre el ferrocianuro de potasio y el sulfato de hierro (III), que forma el azul de Prusia, un compuesto que he utilizado para la fabricación de la tinta azul del bolígrafo. La segunda es la reacción entre una disolución de yoduro de potasio y otra de nitrato de plomo, dos disoluciones incoloras y transparentes que al mezclarse producen PbI_2 , un precipitado de color amarillo brillante.

a) La escritura revelada como azul de Prusia:

La reacción que propongo es la de síntesis del llamado «azul de Turnbull» que consiste en hacer reaccionar una disolución de $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ o ferricianuro de potasio, donde el anión es un complejo de hierro (III), con FeSO_4 , donde tenemos hierro (II). En todas las reacciones de los complejos cianurados de hierro es fundamental seguir el estado de oxidación del hierro central, para no perderse. El resultado de la reacción es el hexacianoferrato (II) de hierro (III) hidratado y las reacciones de su formación son muy interesantes porque se produce una óxido-reducción entre ambos cationes de hierro, de modo que el resultado es un hexacianoferrato (II) a pesar de que el compuesto de partida es un hexacianoferrato (III). Es interesante comparar esta reacción con la de formación directa del «azul de Prusia», cuando se mezclan las disoluciones de $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ o ferrocianuro de potasio, donde el hierro es hierro (II), con un $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ donde el hierro es hierro (III), formándose sin rédox mediante el pigmento $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$. A pesar de que ambas reacciones emplean reactivos diferentes acaban dando el mismo compuesto, porque el azul de Turnbull y el azul de Prusia son estructural y químicamente la misma sustancia¹⁷⁵.

Las reacciones correspondientes al revelado de la tinta mágica son¹⁷⁶:



El compuesto $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ es llamado por algunos pintores «azul de Prusia soluble» mientras que $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ es el «azul de Prusia», insoluble

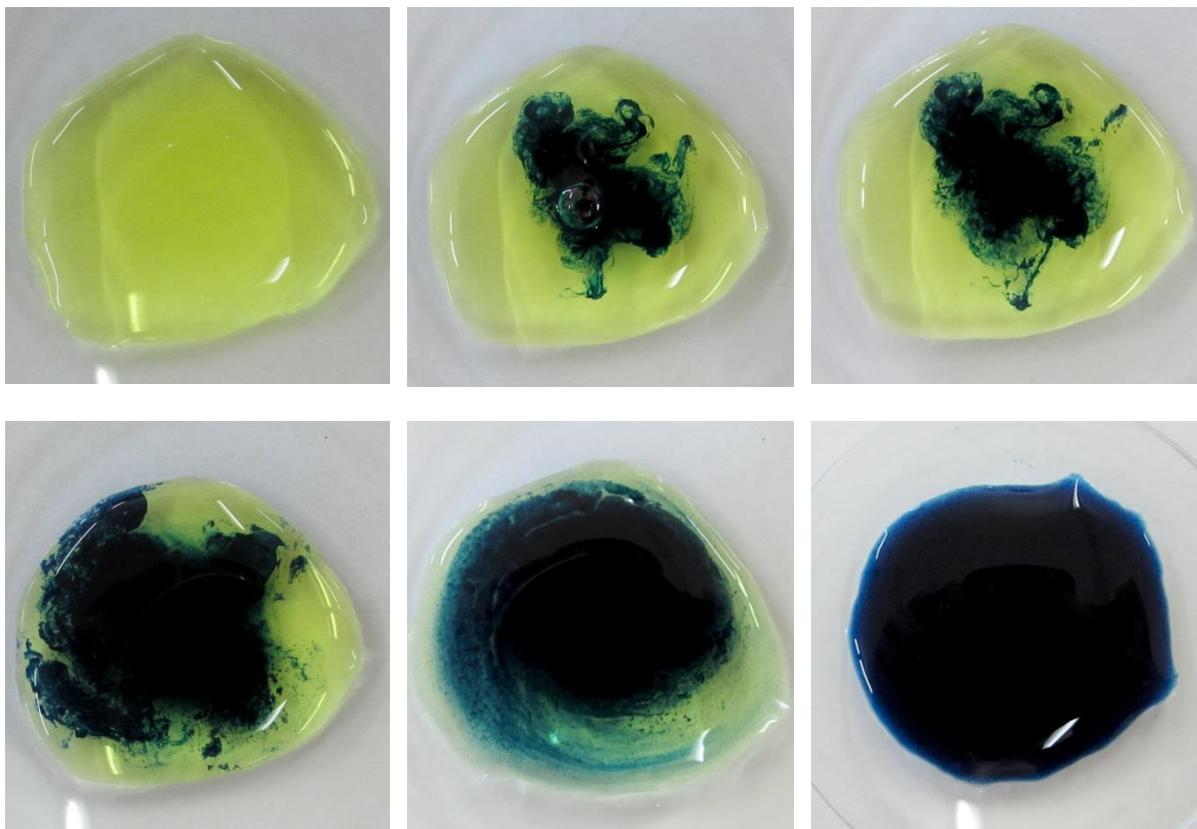
¹⁷⁵ Elias, A. (2002). A Collection of Interesting General Chemistry Experiments. India: Sangam Books.p.

79. Cf. Hansen, L.D., Litchman, W.M., Daub, G.H. (1969) Turnbull's blue and Prussian blue:

$\text{KFe}(\text{III})[\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6]$. Journal of Chemical Education, 46, 1.

¹⁷⁶ Ibidem, p. 80.

en agua¹⁷⁷. La química de este pigmento azul es fascinante como se ve en las siguientes fotografías donde sobre una disolución de ferricianuro añadido unas gotas de sulfato de hierro (II).

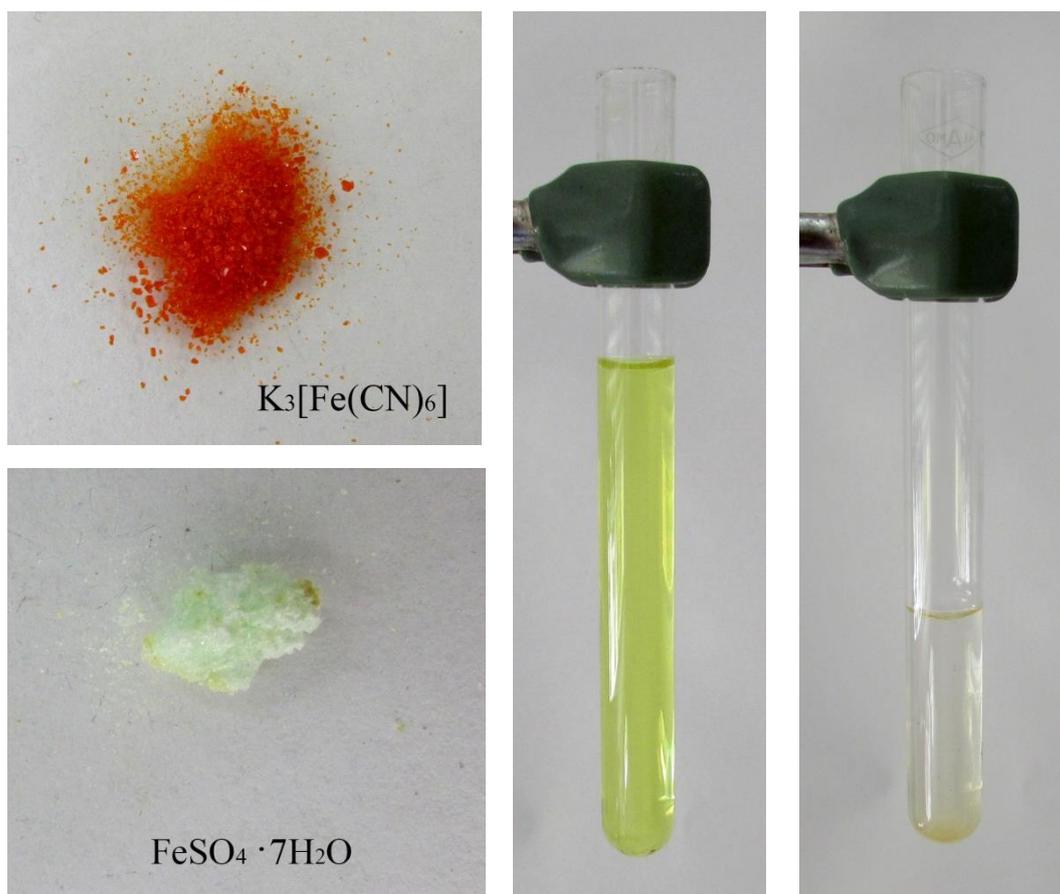


Al elaborar las dos partes de la tinta hay muchas variantes posibles y las concentraciones de las mismas se pueden hacer a ojo sin problema. Yo he preferido usar una concentración de 0,0076M para el FeSO_4 y la mitad 0,0038M para el ferricianuro de manera que el color de la tinta revelada fuese celeste. Para escribir es mejor usar la disolución de FeSO_4 porque apenas tiene color, un verde pálido casi imperceptible. Como el FeSO_4 que se vende es heptahidrato, es decir $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, he partido de una masa de 0,1g que he disuelto en unos 40mL de agua, e igualmente he empleado 0,05g de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ disuelto en otros 40mL. Si se utiliza el ferricianuro para escribir, el color amarillento de la disolución se aprecia por mucho que se diluya y el revelado pierde encanto porque se puede leer lo que está escrito. Es lo que me ha sucedido.

Una de las cuestiones que más afea el resultado es la naturaleza del papel, que se arruga rápidamente. Si se emplea papel común o un papel de filtro demasiado fino se deforma y la práctica pierde parte del atractivo. Lo mejor es usar papel de acuarela de un gramaje adecuado, para que no se deforme el papel y pueda apreciarse el cambio de un modo más estético. En mi experimento el papel se ha arrugado y se nota mucho el efecto.

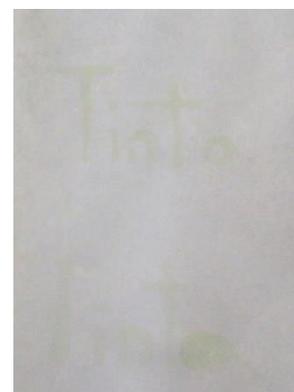
¹⁷⁷ Ibid.

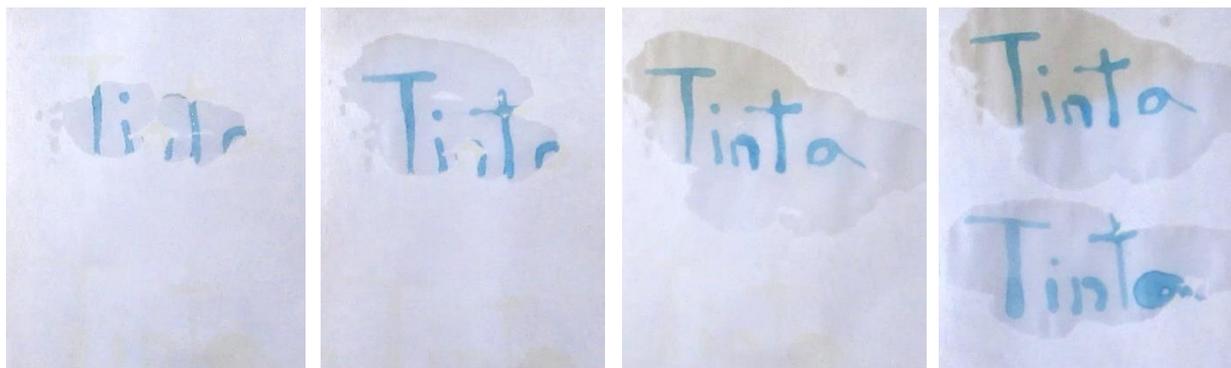
Veamos algunas de las imágenes del proceso:



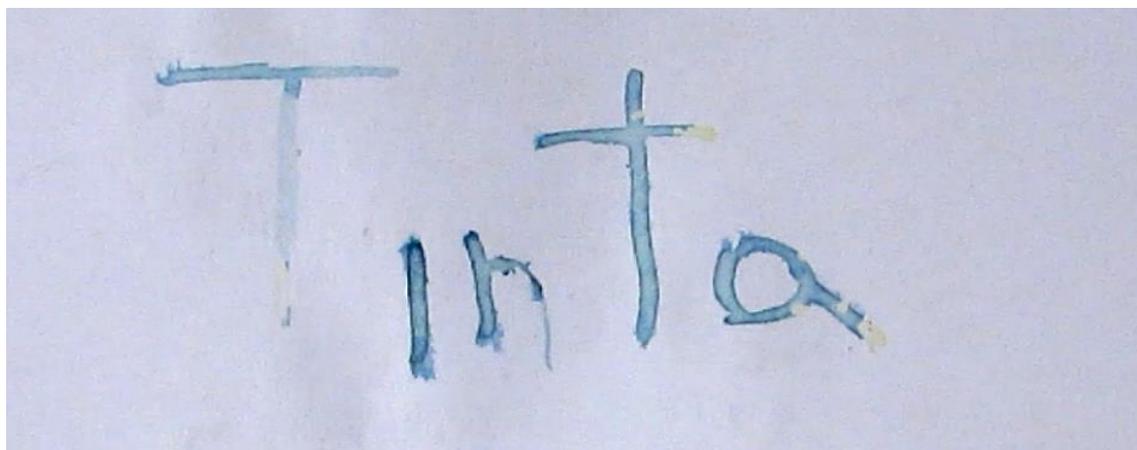
El tubo de la izquierda es la disolución diluida del ferricianuro de potasio, mientras que el de la derecha es el de la disolución de FeSO_4 . Las cantidades de los dos tubos no se corresponden con los volúmenes de partida, de ahí la diferencia. Como es agua destilada, el pH es 7 y con el paso del tiempo parte del Fe^{+2} va pasando a Fe^{+3} , lo que se traduce en un incremento del tono amarillento de la disolución, algo que puede revertirse bajando el pH.

He hecho pruebas escribiendo primero con ferricianuro (aunque se puede leer por el leve tono amarillento como se aprecia en la imagen de la derecha) y revelando con el hierro (II) y al revés. Las imágenes que me han quedado mejor son aquellas en las que escribo primero con ferricianuro, pero es una mera cuestión de gustos y de probar variando las concentraciones. Una vez seca la escritura de ferricianuro, he humedecido una torunda de algodón con la disolución de sulfato de hierro (II) y la he aplicado directamente con resultado satisfactorio.





Esta escritura se puede hacer todo lo azul que se desee aumentando las concentraciones de los dos compuestos reaccionantes.



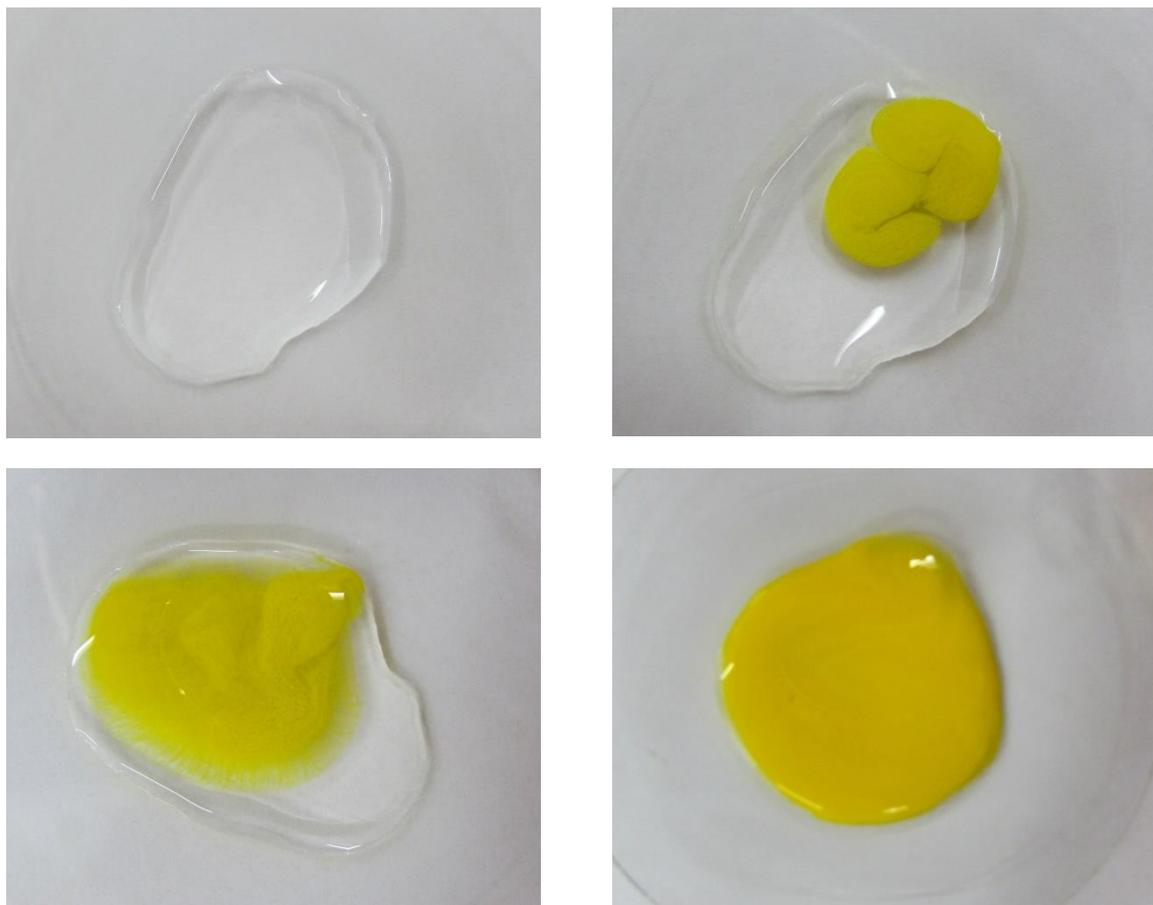
b) La escritura desvelada como una letra amarilla:

La química que encierra el revelado de esta tinta simpática es mucho más simple que en el caso anterior. Tenemos una reacción típica de precipitación donde anión yoduro provoca la precipitación del Pb^{+2} en forma de sólido amarillo muy insoluble. Lo único que hay que considerar es que, para que la tinta se aprecie bien y el efecto sea llamativo para el alumnado, las concentraciones del KI y del $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ deben ser altas. La reacción de precipitación es:



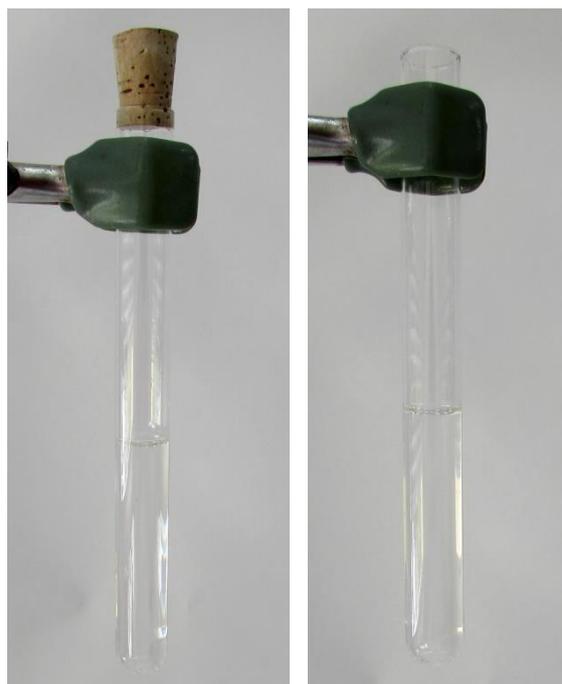
Hay que cuidar la estequiometría de la reacción porque si se añade yoduro en exceso se redisuelve el yoduro de plomo (II) por formación del complejo PbI_3^{-1} y no es conveniente para nuestro propósito¹⁷⁸. Por ello es más juicioso añadir la disolución de yoduro de potasio sobre la de nitrato de plomo (II) en vez del nitrato sobre la del yoduro.

¹⁷⁸ Burriel, F. et al. (1992). Química Analítica Cuantitativa. Madrid, España: Paraninfo, p. 431.

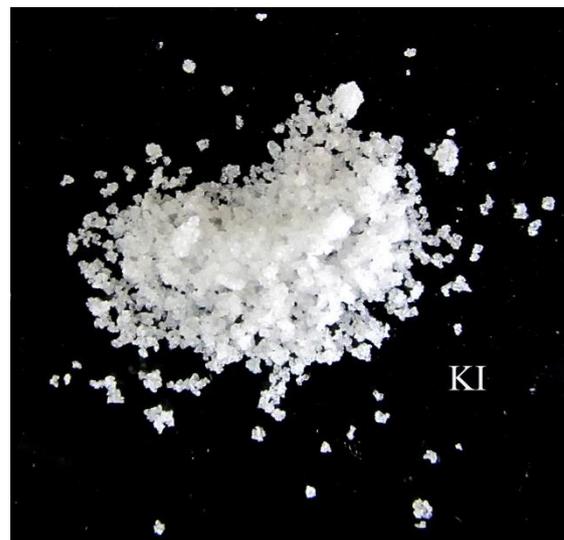


Al igual que ocurría en el caso anterior las concentraciones no son muy importantes y se pueden hacer a ojo siempre que sean suficientemente altas como para que el color amarillo se aprecie en todo su esplendor.

Yo he decidido usar una disolución de 0,04M para el $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ tomando 0,4g de la sal y disolviéndolos en 30mL de agua destilada, así como 0,1M de KI, con 0,54g del yoduro disueltos en 30 mL de agua. Ambas sales se disuelven perfecta y rápidamente en ese volumen del agua, generando dos disoluciones incoloras y transparentes que se pueden utilizar para la escritura con la dificultad de que realmente no se ve la escritura, salvo por el reflejo del agua, estando húmeda. El tubo de ensayo de la izquierda (con el tapón) contiene la disolución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ mientras que el que está a su derecha, sin tapón, contiene la de KI.

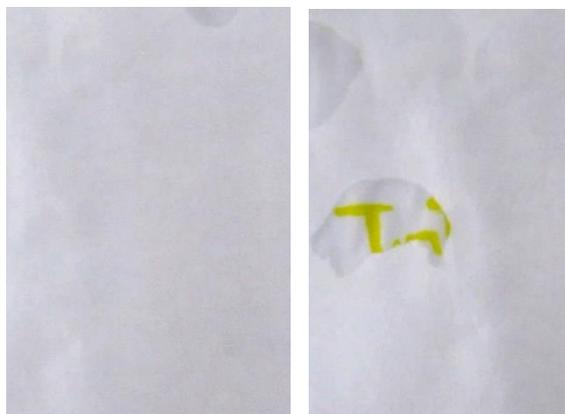


Aquí están las imágenes correspondientes a las dos sales de color blanco, con el yoduro de potasio un poco más apelmazado por ser higroscópico:

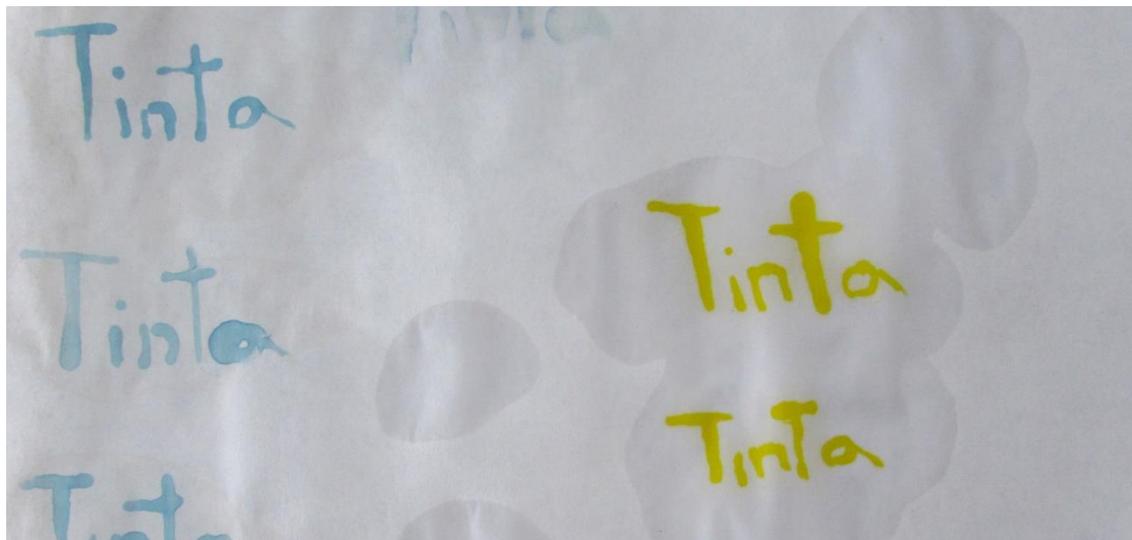


Tras escribir con la disolución de nitrato de plomo (II) y dejar secar un tiempo, no se aprecia ni rastro de escritura en la hoja de papel y una vez seca, no hay forma de saber dónde están las palabras escritas, ni siquiera escrutando la hoja al sol directamente, de ahí que haya tenido que aplicar el algodón empapado en la disolución de KI en varios sitios.

La aparición de la escritura es súbita y llamativa. El color del PbI₂ que se forma es de un amarillo tan intenso que las fotografías no le hacen justicia. Como tinta simpática esta combinación es fascinante, y la aparición la escritura a partir de la nada causa gran sorpresa en el alumnado porque no queda rastro de la sal de plomo sobre el papel y lo que un compañero pueda haber escrito es ciertamente todo un misterio.



Una imagen curiosa de las diferentes tintas reveladas me servirá para poner fin a este artículo que se ha alargado más de lo que en un principio había planificado.



CONCLUSIONES

El universo de las tintas es un pozo sin fondo a la hora de variar las típicas prácticas de laboratorio de un centro de enseñanzas medias. No sólo son interesantes y atractivas desde un punto de vista estético, permitiendo la obtención de pigmentos de todo tipo, con maravillosos colores, sino que en algunos casos (como ocurre con las tintas procedentes de la madera de árboles o con las anilinas) presentan una compleja química, a la que podemos acercarnos progresivamente según la etapa de estudio donde utilicemos la práctica. En este artículo he tratado de representar, con mayor o menor acierto, buena parte de los tipos de tintas que históricamente han sido y continúan siendo importantes dentro de la industria o de la artesanía. Así invito a reproducir tintas históricas, hoy día poco usadas, como la tinta roja egipcia, hasta la anilina amarilla, que tuvo su auge a finales del s. XIX y que se ha utilizado junto a otros pigmentos de color amarillo en los cartuchos de impresión de las grandes impresoras. Me hubiese gustado añadir un mayor enfoque socio-histórico a cada una de estas recetas, pero como nuestra revista es una revista de Química de laboratorio, he prescindido de buena parte de información que creo interesante, porque añade el contexto necesario para que nuestro alumnado valore la importancia que tuvo cada una de estas tintas a lo largo de la historia. En cierta medida, tintas como la ferrogálica, la china o la de anilina (como representación de las tintas sintéticas) son responsables de la transmisión de la Cultura a lo largo de los siglos. Es con veneración con la que me he acercado a muchas de estas recetas, y en el caso de las dos tintas procedentes de la tradición china, reconozco mi admiración por el tesón, el conocimiento y el respeto con el que describen los procesos de elaboración, que he seguido con más desmaña que certeza.

Para nuestro alumnado hay algunas recetas que son simplemente obligadas, por el conocimiento general que aportan y que permiten la colaboración entre diferentes departamentos de una forma inmejorable. De hecho, y de forma general, el empleo artístico de cualquiera de nuestras tintas facilitaría que el departamento de Plástica colaborase en un proyecto de mayor calado, dando un buen uso a las distintas tintas obtenidas en el laboratorio.

Las conclusiones *grosso modo* respecto a la viabilidad académica de estas recetas de tintas las resumo aquí:

a) La receta de la tinta ferrogálica se puede trabajar a cualquier nivel, pero se podría convertir en una actividad en la que el departamento de Biología y Geología explicara con detalle qué es una agalla, abriendo algunas de ellas, y analizando los restos del insecto, o el propio insecto vivo que se encuentra dentro. De la misma manera, es una actividad perfecta, para ser compartida con el departamento de Historia, ya que estas tintas ferrogálicas, como «tintas de monasterio», han permitido poner por escrito una gran cantidad de información desde prácticamente los albores del primer milenio.

b) Las tintas egipcias y grecorromanas, con su simpleza, tienen a su espalda milenios de uso. Quizás la tinta negra sea la más recomendable para aplicar su receta en el laboratorio, pues es fácil, sorprendente y la tinta posee la calidad de la mejor tinta obtenida por métodos más complejos. Sin embargo, la tinta mágica, puede enfocarse como una actividad en colaboración con el departamento de Historia, porque estas recetas de los Papiros Mágicos Griegos son tan pintorescas como atractivas ya sean analizadas desde el ojo del químico como desde el del historiador de la Antigüedad.

c) La tinta india puede alternar de vez en cuando con la tinta negra de bujía, y así diversificar las prácticas de laboratorio de un año para otro.

d) La tinta de calamar es una de las mejores prácticas que pueden llevarse a cabo en común desde los departamentos de Biología y Geología y el de Física y Química. La disección del animal, el análisis de sus partes y la explicación funcional de las mismas, puede dar paso al uso químico de la tinta.

e) La tinta del *Coprinus comatus* es otro ejemplo perfecto para colaborar entre sendos departamentos de ciencias. Me parece de suma importancia que estos hongos crezcan en algún rincón del instituto (pueden plantarse intencionalmente) para que, al llegar la primavera, se recolectasen con la idea de hacer una práctica de colaboración entre los dos departamentos. Física y Química podría elaborar una tinta con la que mezclar la «tinta» de descomposición del *Coprinus* mientras que el departamento de Biología y Geología podría encargarse de explicar las partes del hongo, así como el proceso de degradación y observar las esporas con el microscopio. Las opciones de colaboración son tantas que no pretendo ser exhaustivo al escribir.

f) La tinta de oro es preciosa, pero quizás requiera ciertas habilidades manuales a la hora de lavar con cuidado la mezcla y retirar la miel de forma conveniente. El departamento

de Plástica podría hacerse cargo de ese trabajo más minucioso, por lo que se abre la posibilidad de una colaboración en este sentido.

g) La tinta china negra es una de esas prácticas ineludibles. Es fácil de realizar aunque laboriosa y se puede llevar a cabo aprovechando la colaboración de varias clases y niveles, de manera que se pueda lograr elaborar la tinta entre todos durante las seis horas que dura una jornada de instituto. El enfoque por tanto sería global, permitiendo que tanto distintas clases del mismo nivel, como clases de distintos niveles, se implicaran en la preparación de la tinta china.

h) La tinta de cinabrio, a pesar de ser una tinta preciosa, no es tan pedagógica como las otras. La elaboración de las hebras de ajenjo es un proceso muy complejo y la manipulación del HgS , a pesar de que su insolubilidad minimiza su toxicidad, no es recomendable. Además el polvo de bermellón es caro y puede ser sustituido por otros colorantes inoocuos, que funcionarían muy bien, pero que no tienen el encanto que encierra la tradición de esta maravillosa tinta.

i) La tinta negra del Dr. Lewis puede sustituir sin problemas a la tinta de agallas, añadiendo el interés que tiene el concurso del Palo de Campeche. La aportación del Palo de Campeche puede abrir la puerta a una colaboración con el departamento de Historia, por la importancia histórica del comercio de este árbol y por las repercusiones que tuvo, tanto para los países implicados en su comercio, como para la implantación de los tintes derivados del mismo en los mercados internacionales. Además facilita una colaboración con el departamento de Biología y Geología, que puede explicar al alumnado cómo se produce la tinción tisular, porque el pigmento de la madera del Palo de Campeche es la hematoxilina, uno de los primeros compuestos químicos usados en la tinción celular que permite la observación del interior de las células a través del microscopio. Incluso se podría usar la hematoxilina obtenida para hacer tinciones y usarlas en el laboratorio de Biología.

j) La tinta roja del Palo de Campeche, en cualquiera de sus versiones, puede complementar a la tinta anterior e incluso sustituirla, manteniendo todas las colaboraciones posibles con el departamento de Biología y Geología.

k) La tinta de anilina amarilla es una buena práctica para un grupo avanzado de Química en 2º de Bachillerato, siempre y cuando se lleve a cabo con las medidas de seguridad adecuadas. La serie de pasos que hay que concatenar son un buen ejemplo de cómo se producen muchas de las reacciones orgánicas, y aunque el mecanismo de reacción sea demasiado complejo, se puede hacer hincapié en la idea general de cómo se producen las reacciones y cómo determina el orden de los pasos a ejecutar de la práctica. Es una práctica bonita para hacerla en la vitrina, en pequeños grupos y de manera que en el aula no haya más de quince personas (por poner un número). Si hubiese sólo una campana, se puede organizar una rotación de modo que mientras un grupo ocupa la vitrina con esta práctica, el resto esté haciendo otras tantas diferentes, de modo que tras una rotación cada grupo haya pasado por todas las prácticas. Para hacer algo así, necesariamente el número de grupos ha de ser pequeño.

l) La tinta azul de bolígrafo es una práctica que, a pesar de permitir la elaboración de una tinta fundamental en nuestro mundo actual, no es de gran interés para el manejo de laboratorio, pero en cambio sí lo es desde un punto de vista práctico. La facilidad con la que se justifica la presencia de cada ingrediente ilustra perfectamente la practicidad de las recetas propias de la industria y permite hacerse una idea de cómo se diseñan las recetas, tratando de sortear cada problema sobrevenido. Además de que la gama de colores azules que podemos recrear a través de los pigmentos, resulta fascinante.

m) Las tintas simpáticas funcionan siempre, sin que importe el nivel en el que se aplican. Son prácticas que agradan al alumnado y en las que el mensaje «desconocido» que escriben con la tinta invisible puede quizás causar más problemas que la propia química que está detrás del experimento.

Como vemos trabajar con tintas en un laboratorio de Química da acceso a todo un mundo de posibilidades y yo reconozco que me he divertido a lo grande explorando, con más dificultades de las que en un principio pensé que iba a tener para delimitar el trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

- Adrados, F.R. (Ed.). (2002). Diccionario Griego-Español. Volumen VI. Madrid, España: CSIC.
- Albaladejo Martínez, M. (2013). Vestido y Contrarreforma en la corte de Felipe II: Las virtudes del traje femenino español a través de la literatura de Trento. *Revista de Estudios Filológicos*, 24.
- Almoiqli, M., et al. (2018). Influence of Biopolymer Carrageenan and Glycerine on the Properties of Extrusion Printed Inks of Carbon Nanotubes. *Polymers*, 10, 10, 1148.
- Anónimo. (1839). Manual de varios métodos para hacer toda clase de tintas, así negras y de colores como doradas y plateadas. Madrid, España: Imprenta de Yenes.
- Aston, B., Harrell, J., Shaw, I. (2000). "Stone". En P.T. Nicholson, I. Shaw (Ed.), *Ancient Egyptian Materials and Technology*. Cambridge, Reino Unido: Cambridge University Press.
- Ayari, M., Romdhane, M. (2020). Chemical constituents of the pine extracts and their activities: A review. *Arabian Journal of Medicinal & Aromatic Plants*, 6, 3, 37-56.
- Ballesteros Castañeda, B. (2019). La Botánica de los PGM. Tesis Doctoral. Universidad Pompeu Fabra. Barcelona.
- Betz, H.D. (Ed.). (1986). The Greek Magical Papyri in Translation including the demotic spells. Chicago. EEUU: The University of Chicago Press.
- Bogue, R. H. (1922). The Chemistry and Technology of Gelatin and Glue. United Kingdom: McGraw-Hill.
- Bostock, J. (1855) Pliny the Elder, The Natural History. Londres, Gran Bretaña: Taylor and Francis.
- Burriel, F. et al. (1992). Química Analítica Cuantitativa. Madrid, España: Paraninfo.
- Canevari, C., et al. (2016). Chemical characterization of wood samples colored with iron inks: insights into the ancient techniques of wood coloring. *Wood Science and Technology*. 50, 5, 1057-1070.
- Chen Yan. (2015). Traditional and contemporary techniques using ink and water soluble media. Wellwood, Gran Bretaña: Search Press Limited.
- Christiansen, T. (2017). Manufacture of Black Ink in the Ancient Mediterranean. *Bulletin of the American Society of Papyrologists*, 54, 167-195.
- Christiansen, T., et al. (2020). Insights into the composition of ancient Egyptian red and black inks on papyri achieved by synchrotron-based microanalyses. *PNAS*, 117, 45.

Chronopoulou, E. (2017). Edition of the greek Magical Papyri (PGM) I and VI+II, text and commentary. Tesis Doctoral Universidad Pompeu Fabra.

Derby, C. D. (2014). Cephalopod Ink: Production, Chemistry, Functions and Applications. *Marine Drugs*, 12, 5, 2700-2730.

Díaz Hidalgo, R.J., Córdoba, R., Nabais, P., Silva, V., Melo, M.J., Pina, F., Teixeira, N., Freitas, V. (2020). New insights into iron-gall inks through the use of historically accurate reconstructions. Tesis por compendio de publicaciones. Universidad de Córdoba.

Douglas Olson, S. (2011). Athenaeus. The Learned Banqueters. Books 13.594b-14. Harvard, EEUU: Harvard University Press.

Elias, A. (2002). A Collection of Interesting General Chemistry Experiments. India: Sangam Books.

Espinosa-Cavazos, K.G., Sáez-Galindo, A., Castañeda-Facio, A.O. (2020). Películas de quitosano propiedades y aplicaciones. *Afinidad*, 77, 591, 203-208.

Farusi, G. (2007). Monastik ink: linking chemistry and history. *Science in School*, 18, 36-40.

Fokuo, M.K. et al. (2021). Tannin-Based Deflocculants in High Temperature High Pressure Wells: A Comprehensive Review. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 11, 4.

Gaber El-Saber Batiha, et al. (2023). Commiphora myrrh: a phytochemical and pharmacological update. *Naunyn Schmiedeberg's Archives of Pharmacology*, 396, 3, 405-420.

García, J.I., García-Marín, H., Pires, E. (2010). Glycerol based solvents: synthesis, properties and applications. *Green Chemistry*, 12, 426-434.

Gargantilla Madera, P. (2022). Todo lo que hay que saber sobre ciencia 173 curiosidades científicas. España: Editorial Pinolia.

Gracia Marcén, L. (2015). Síntesis de nuevos colorantes orgánicos para su aplicación en celdas solares de Tercera Generación. TFG de la Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza.

Guisán Ceinos, S. (2019). Síntesis y propiedades de nuevos azocompuestos como interruptores moleculares quirales y nuevos inhibidores de la fluorescencia. Tesis doctoral Universidad Autónoma de Madrid.

Guo, HB., Zhang, ZF., Wang, JQ. et al. (2022). Transcriptome analysis of genes associated with autolysis of *Coprinus comatus*. *Scientific Reports*, 12, 2476.

- Guo, K. et al. (2013). Effects of Surface Charge and Hydrophobicity on Anodic Biofilm Formation, Community Composition, and Current Generation in Bioelectrochemical Systems. *Environmental Science & Technology*, 47, 13, 7563-7570.
- Hansen, L.D., Litchman, W.M., Daub, G.H. (1969) Turnbull's blue and Prussian blue: $KFe(III)[Fe(II)(CN)_6]$. *Journal of Chemical Education*, 46, 1.
- Hiscox, G.D. (Ed.) (1909). *Henley's Twentieth Century Book of Recipes, Formulas and Processes*. Nueva York, EEUU: The Norman W. Henley Publishing Company.
- Isaza, J.H. (2007). Taninos o polifenoles vegetales. *Scientia et Technica*, 33, 13-18.
- Johnston, W.T. (2008). The discovery of aniline and the origin of the term "aniline dye". *Biotechnic & histochemistry*, 83, 2, 83-87.
- Judzentiene, A., et al. (2012). Toxic Activity and Chemical Composition of Lithanian Wormwood (*Artemisia absinthium* L.) Essential Oils. *Records of Natural Products*, 6, 180-183.
- Kanagy, J.R. (1947). *Chemistry of Collagen*. Washington, EEUU: Government Printing Office.
- Kiernan, J.A. (2018). Does progressive nuclear staining with hemalum (alum hematoxylin) involve DNA, and what is the nature of the dye-chromatin complex?. *Biotechnic & histochemistry*, 93, 2, 133-148.
- Krekel, C. (1999). The chemistry of historical iron gall inks. *International Journal of Forensic Document Examiners* 5, 54–58.
- Kroustallis, S. (2002). Escribir en el siglo XVI: Recetas de la tinta negra española. Torre de los Lujanes. *Revista de la Real Sociedad Económica de los Amigos del País*, 48, 99-112.
- Leach, B., Tate, J. (2000). "Papyrus". En P.T. Nicholson, I. Shaw (Ed.), *Ancient Egyptian Materials and Technology*. Cambridge, Reino Unido: Cambridge University Press.
- Łęcznar, F.J. (1977). Properties of Maghemite and Hematite. *Florida Scientist*, 40, 1, 42-45.
- Lee, L., Quirke, S. (2000). "Painting Materials". En P.T. Nicholson, I. Shaw (Ed.), *Ancient Egyptian Materials and Technology*. Cambridge, Reino Unido: Cambridge University Press.
- León Mendoza, L., Casanova Pavel, D., González Cabeza, J. (2021). Estabilidad de la calidad sensorial de aceites de oliva Olea europea (*Oleaceae*) extra virgen varietal y mono varietal. *Arnaldoa*, 28,3,pp: 613-624.

- LiDonnici, L.R. (2001). Single-Stemmed Wormwood, Pinecones and Myrrh: Expense and Availability of Recipe Ingredients in the Greek Magical Papyri. *Kernos*, 14, 61-91.
- López Eire, A., Cortés Gabaudan, F. (2006). Estudios y Traducción. Dioscórides, Sobre los remedios medicinales. Manuscrito de Salamanca. Salamanca, España: Ediciones Universidad de Salamanca.
- Loring Jackson, C. (1885). On the Reduction of Camphor to Borneol. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, 20. 163-166.
- Mano, E.B., Mendes, L.C. (2013). A natureza e os polímeros: meio ambiente, geopolímeros, fitopolímeros e zoopolímeros. Brazil: Editora Blucher.
- Marín, E., Sistach, M.C., Jiménez, J., Clemente, M., Garcia, G., García, J.F. (2015). Distribution of Acidity and Alkalinity on Degraded Manuscripts Containing Iron Gall Ink. *Restaurator*, 36, 3, 229-247.
- Martínez-Troya, D. (2022). Mercurio y Cinabrio en el Antiguo Egipto y su relación con la Alquimia. Extensión del TFM. Universidad de Alcalá de Henares.
- Martínez-Troya, D. (2021). Química Básica del mercurio. *Vaeliada Revista Bórax*.
- Martínez-Troya, D., Martín-Pérez, J.J. (2016). Propuesta para la diferenciación experimental entre óxidos e hidróxidos usando compuestos de hierro. *Bórax*, 1, 1.
- Martínez-Troya, D., Martín-Pérez, J.J. (2017). Estudio para la utilización experimental de los óxidos e hidróxidos de cromo en las enseñanzas medias. *Revista Bórax*, 2, 1.
- Matteini, M., Moles, A. (2001). La química en la restauración: los materiales del arte pictórico. España: Nerea.
- McGee, H. (2021). Aromas del mundo: Una guía para narices inquietas. España: Penguin Random House.
- Morgan, B., Lahav, O. (2007). The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O₂ in aqueous solution —basic principles and a simple heuristic description. *Chemosphere*, 68, 11, 2080-2084.
- Müller, A. (2016). Sulfur. Its Significance for Chemistry, for the Geo-, Bio-, and Cosmospere and Technology. Países Bajos: Elsevier Science.
- Neiman, M.K., Balonis, M., Kakoulli, I., Cinnabar alteration in archaeological Wall paintings: an experimental and theoretical approach, *Applied Physics A*, 121, 3, 2015, 915–938.
- Nieves-Aldrey, J.L. (1998). Insectos que inducen la formación de agallas en las plantas: una fascinante interacción ecológica y evolutiva. *Boletín SEA*, 23, 3-12.

- Niyazi, B., Karagoz, B. (2006). Polymerization of Aniline by Copper-Catalyzed Air Oxidation. *J Polym Chem.*, 44: 6025-31.
- Niziol, J., Sniechowski, M., Podraza-Guba, A., Pielichowski, J. (2011). Alternative oxidizers in polyaniline synthesis. *Polymer Bulletin*, 66, 761-770.
- Nowakowski, P., Naliwajko, S., Markiewicz-Żukowska, R., Borawska, M.H., Socha, K. (2020). The two faces of *Coprinus comatus*—Functional properties and potential hazards. *Phytotherapy research*, 34, 11, 2932-2944.
- Oliver, M. (2015). From Lazarus To Theophilus: How Manuscript Digitization Led To The Historical, Chemical, and Technological Understanding of Iron Gall Ink and its Counterparts. Honors Theses.
- Orna, M.V. (2022). *March of the Pigments*. Croydon, Reino Unido: Royal Society of Chemistry.
- Ortiz-Hidalgo, C., Pina-Oviedo, S. (2019). Hematoxylin: Mesoamerica's Gift to Histopathology. Palo de Campeche (Logwood Tree), Pirates' Most Desired Treasure, and Irreplaceable Tissue Stain. *International Journal of Surgical Pathology*, 27, 1, 4-14.
- Panda, H. (2008). *Textile Dyes & Pigments*. Delhi, India: Niir Project Consultancy Services. [También: 2ª edición (2016)]
- Pascual, E., Patiño, M. (2022). *Artes & Oficios. Restauración de pintura: La técnica y el arte de la restauración de pintura sobre tela explicados con rigor y claridad*. España: Parramón Paidotribo.
- Patel, V.R., Dumancas, G.G., Viswanath, L.C.K., Maples, R., Subong, B.J.J. (2016). Castor Oil: Properties, Uses, and Optimization of Processing Parameters in Commercial Production. *Lipid Insights*, 9, 1-12.
- Patnaik, P. (2003). *Handbook of Inorganic Chemicals*, McGraw-Hill, edición PDF.
- Pérez Pérez, L. (2020). Efecto sobre la alterabilidad de las tintas metaloácidas en la conservación del papel. Trabajo Fin de Grado. Ingeniería Química.
- Perron, N. et als. (2010). Kinetics of ironoxidation upon polyphenol binding. *Dalton Transactions*, 41, 9982–9987.
- Pines, C.C. (1931). The Story of Ink. *The American Journal of Police Science*, 2, 4.
- Ponce, A., Gaskell, K., Brostoff, L. (2012). New Insights into the Chemistry and Structure of Iron Gall Ink. *The Library of Congress Symposia*, 11 de octubre.
- Pragnesh, N. D., Ankur, G. (2018). “Natural Polysaccharide-Based Hydrogels and Nanomaterials”. En Chaudhery, M. H. (Ed.), *Micro and Nano Technologies. Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*. Ámsterdam, Países Bajos: Elsevier.

- Priesner, C., Figala, K. (2021). *Alquimia*. Barcelona, España: Herder.
- Rajput, A., Kasar, A., Thorat, S., Kulkarni, M. (2022). Borneol: A Plant-Sourced Terpene with a Variety of Promising Pharmacological Effects, 13, 1.
- Reza Saeb, M. Zarrintaj, P., Khandelwal, P., Singh Chauhan, N. (2019). "Synthetic route of polyaniline (I): Conventional oxidative polymerization". En M. Mozafari, N. P. Singh Chauhan (Ed.), *Fundamentals and Emerging Applications of Polyaniline*. Países bajos: Elsevier Science, p. 21.
- Riefstahl, E. (1949). A Sacred Ibis. *Brooklyn Museum Bulletin*, 11, 1, 5-9.
- Rinaudo, M., Pavlov, G., Desbrières, J. (1999). Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan. *Polymer*, 40, 7029-7032.
- Sánchez, A. (2016). *Recetas y secretos en la España del siglo de Oro: la fabricación de tinta negra (I)*. Entrada al Blog de la Biblioteca Nacional de España.
- Sancho Cubino, N. (2015). *Verdigrís, Pigmento Histórico de cobre. Estudio de su composición y color a partir de la reproducción de antiguas recetas*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid.
- Sevilla Richart, E. (1930). *Recetario doméstico universal*. Barcelona, España: Cervantes.
- Sharma, S.K., Shukla, S.K., Vaid, D.N. (2014). Shellac—Structure, Characteristics & Modification. *Defence Science Journal*, 33, 3, 261-271.
- Shuya Wei et al. (2012). Identification of the materials used in an Eastern Jin Chinese ink stick. *Journal of Cultural Heritage*, 13, 4, 448-452.
- Teixeira, N., Nabais, P., de Freitas, V. et al. (2021). In-depth phenolic characterization of iron gall inks by deconstructing representative Iberian recipes. *Scientific Reports*, 11, 8811.
- Travis, A. S. (1994). From Manchester to Massachusetts via Mulhouse: The Transatlantic Voyage of Aniline Black. *Technology and Culture*, 35, 1, pp. 70-99.
- Urbanski, T., Szyc-Lewanska, K. (1956). Some Remarks on the Structure of Aniline Black, on the Basis of Ultraviolet Absorption Spectra. *Bulletin de l'Académie Polonaise des Sciences*, Cl. III, Vol. IV, 11.
- VVAA. (2004). *Food Colours, Flavours and Additives Technology Handbook*. India: NIIR Project Consultancy Services.
- VVAA. (2007). *The Complete Book On Emulsifiers With Uses, Formulae And Processes*. India: NIIR Project Consultancy Services.

VVAA. (2013). Some Chemical Present in Industrial and Consumer Products. Food and Drinking-Water. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, No. 101.

VVAA. (2016). Modern Technology of Printing & Writing Inks. Delhi, India: Asia Pacific Business Press.

Wilson, H. (2007). Analysis of the current research into the chemistry of Iron Gall Ink and its implications for Paper Conservation. Master of Chemistry. The National Archives. St Anne's College.

Yoram Nir-El, Magen Broshi. (1996). The Black Ink of the Qumran Scrolls. Dead Sea Discoveries, 3, 2, 157-167.

Zakir Hossain, et al. (2014). Chemical Compositions of date-Pits and Its Potential for Developing Value-Added Product-a Review. Polish Journal of Food and Nutrition Sciences, 64, 4, 215-226.

Zhen Liu & Kun Liu. (2022). Reproducing ancient Chinese ink depending on gelatin/chitosan and modern experimental methodology. Heritage Science, 10, 110.

Otros documentos de Internet:

Banik, G. (1998). Ink corrosion-Chemistry. The Iron Gall Ink Website, Ministerie van Onderwijs, Cultuur en Wetenschap.

Elena Larriba. *La tinta de seta con la que firmaba Hitler* para La Voz de Galicia, del 5 de noviembre de 2015.

Fundación Española de la Nutrición. (2009). Mercado saludable de los Alimentos FEN. Publicación online.

Jennifer Chaussee, What's inside blue ballpoint pen ink?. Fatty acids, alcohol, and some other not-so-magical ingredients.

Llewellyn, B. D. (2013). Hematoxylin Formulae. Stains File.

Mario García Samblás. *¿Para qué utilizaban los nazis la seta barbuda?*, para La Vanguardia, del 27 de octubre de 2021.

Myers, R. (2023). The Basic Chemistry of Hematoxylin.

Pedro Gargantilla. *La seta que ayudó a los nazis a combatir el espionaje aliado*, ABC del 13 de noviembre de 2020.

Semanario de Agricultura y Artes dirigido a los párrocos. Del Jueves 7 de Marzo de 1799, nº 114.

VVAA. Laboratory Manuals. Chemistry. XII Class. Unit 10. [Capítulo de libro: No he encontrado ni la fecha ni la autoría] <https://ncert.nic.in/science-laboratory-manual.php>

Weiyun, T. (2018). Artists' stamps shine brightly for years. Shanghai Heritage. Shine.

Páginas web consultadas:

Sobre pigmentos:

<https://www.castlefineartpigments.co.uk/recipe-for-indian-ink>

Datos sobre tanino chino:

<https://www.chembk.com/en/chem/Chinese%20tannin>

Ficha de seguridad de la hematoxilina en Dc Fine Chemicals:

[https://www.dcfinechemicals.com/catalogo/Hojas%20de%20seguridad%20\(EN\)/106720-SDS-EN.pdf](https://www.dcfinechemicals.com/catalogo/Hojas%20de%20seguridad%20(EN)/106720-SDS-EN.pdf)

Sobre el uso de la hematoxilina:

<https://mmegias.webs.uvigo.es/6-tecnicas/protocolos/a-hematoxilina.php>

[Galería de arte sobre la tinta del *Coprinus*:](#)

<https://www.kemblegallery.com/drawing-with-shaggy-ink-caps>

Ficha informativa sobre la anilina:

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Aniline>

Ficha informativa del aminoazobenceno (amarillo de anilina):

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4-Aminoazobenzene#section=Experimental-Properties>

Ficha informativa de la Anilina Negra:

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Aniline-Black#section=2D-Structure>