

# GELATINAS Y COLAS PARA EL USO EN TRATAMIENTOS DE RESTAURACIÓN. ESTADO DE LA CUESTIÓN

Clara Bailach, Laura Fuster, Dolores J. Yusá, Pau Talens y Sofía Vicente-Palomino  
 Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la Universitat Politècnica de València

AUTOR DE CONTACTO: L. Fuster López, laufuslo@crbc.upv.es

**RESUMEN:** *Las gelatinas y colas son sustancias proteicas de diferente pureza provenientes de la desnaturalización del colágeno. Debido a su origen natural variado y sus distintos procesos de extracción, pueden diferir en sus características físico-químicas. En ambos casos se trata de sustancias comúnmente utilizadas en la pintura tradicional y constituyen aún hoy en día uno de los materiales más versátiles empleados en los tratamientos de restauración. Aun tratándose de productos de características bien conocidas en el ámbito de la tecnología de los alimentos, la escasa información existente en torno a sus características, origen y composición en el campo de la conservación y restauración, hacen que su idoneidad y efectividad resulte a menudo cuestionable.*

*Este estudio pretende ser una revisión completa de las fuentes antiguas y modernas en relación a su uso y a su comportamiento y composición con el fin de entender mejor su estabilidad a medio y largo plazo y discriminar su uso en los diferentes tratamientos de intervención.*

**PALABRAS CLAVE:** gelatina, cola animal, colágeno, restauración, proteína

## 1. INTRODUCCIÓN

Las colas animales son un material muy versátil y ampliamente usado en el ámbito artístico, a la vez que desconocido. Han sido usadas desde la antigüedad y son uno de los materiales más comunes en las obras de arte tradicionales, así como en tratamientos de restauración a modo de adhesivos, aglutinantes y consolidantes.

Las colas pueden ser extraídas de fuentes naturales muy diversas, con las consecuentes diferencias a nivel molecular, que darán como resultado productos de distintas propiedades. No obstante esta gran variedad de colas disponibles en el mercado, la información técnica a disposición del restaurador no suele ser suficientemente precisa para permitir una elección razonada. Por otro lado, muchos de los estudios disponibles acerca de las colas no contemplan aspectos tan importantes para el campo de la conservación-restauración como su color, su estabilidad ante el envejecimiento o sus propiedades mecánicas. Por todo esto, se hace necesario un estudio detallado que ayude a entender sus características y comportamiento.

## 2. ESTADO DE LA CUESTIÓN

A continuación se van a describir los siguientes apartados:

- 2.1 Nomenclatura
- 2.2 Uso y evolución de los adhesivos a base de colágeno
- 2.3 Constitución y método de extracción
- 2.4 Naturaleza y estructura química
- 2.5 Manufactura y preparación
- 2.6 Identificación del colágeno
- 2.7 Clasificación de las colas
- 2.8 Factores y mecanismos de degradación

### 2.1 Nomenclatura

La cola animal es una emulsión adhesiva que a lo largo de la historia ha sido denominada con multitud de términos que pueden llevar a confusión. En la actualidad, “cola”, se define una sustancia en general con propiedades adhesivas. Sin embargo, el vocablo tiene su origen en la cola tradicional, una sustancia adhesiva, más o menos pura, obtenida del calentamiento de despojos animales. Este calentamiento provoca la solubilización de múltiples impurezas como, por ejemplo, los taninos o conservantes de la piel.

Otro término que puede llevar a confusión es la denominación de las colas como gelatinas. No obstante, éste término es mucho más específico y se refiere a la sustancia química pura obtenida de la desnaturalización del colágeno. Puede ser de cadena más o menos larga y contener más o menos impurezas. Éstas diferencias darán lugar a los distintos tipos de gelatinas y de las mezclas llamadas colas. Para evitar confusión, en adelante se usará la denominación “cola animal” para designar el conjunto de sustancias adhesivas a base de colágeno y la denominación “gelatina” para hacer referencia específicamente a la sustancia química derivada del colágeno.

### 2.2 Uso y evolución de los adhesivos a base de colágeno

La cola animal es uno de los materiales más antiguos que existen. Es posible encontrar evidencias de ellas en algunas tumbas egipcias y están presentes en numerosos tratados y textos antiguos, siendo referenciado como adhesivo, como aglutinante de pigmentos o cargas o como consolidante.

En su función de adhesivo ha sido ampliamente utilizada para todo tipo de encolados de maderas y telas en muebles, esculturas y pinturas sobre tabla, así como en el encolado de libros o el apresto de papeles y tejidos. En la actualidad ha disminuido considerablemente como adhesivo en beneficio de los nuevos polímeros de síntesis.

Otro uso muy habitual de las colas animales es como aglutinante, donde su fuerza cohesiva mantiene unidas entre sí las partículas de un pigmento o carga. Mezclada con una carga inerte constituye el tipo de preparación más habitual que encontramos en la pintura medieval y renacentista sobre tabla. En cambio, usada como aglutinante de pigmentos, la cola dio lugar a un tipo de pintura al temple apreciada para su uso sobre tabla, escultura policromada y miniatura de manuscritos. A partir de la mitad del siglo XV se generalizó el uso del soporte textil y, en consecuencia, las imprimaciones tuvieron que adaptarse, añadiendo plastificantes a las formulaciones anteriores para adecuarlas a los movimientos del nuevo soporte. De su uso en tratamientos de restauración, destaca el empleo de cola como adhesivo en los engrudos, a base de cola animal, harinas y otros aditivos.

En su función de aglutinante, además de los usos mencionados, las colas han sido muy usadas igualmente en la preparación de estucos o masillas de relleno. Según algunos autores, estos estucos tienen mejor comportamiento dimensional en un mayor rango de humedades relativas (HR) frente a otros estucos comerciales y a aquellos a base de aglutinantes sintéticos (Fuster y Mecklenburg 2010:51).

Finalmente, las óptimas propiedades de penetración y cohesión de las colas animales hacen que se hayan utilizado siempre como consolidantes, siendo aún hoy en día uno de los adhesivos naturales adhesivos naturales utilizados para este tipo de intervenciones.

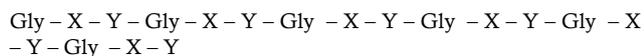
### 2.3 Constitución y método de extracción

Los adhesivos animales se extraen de residuos como pieles, cartílagos y huesos de mamíferos, así como de pieles, espinas, cartílagos y vejigas natatorias de algunos peces, cuya proteína principal es el colágeno, que no es soluble en agua. Para la obtención de la mezcla adhesiva es necesario tratar estas materias primas según un proceso de manufactura en el que, mediante la aplicación de calor por un tiempo prolongado, se producirá la separación de las cadenas que forman el colágeno y les permitirá formar soluciones coloidales con el agua en forma de microagregados de partículas. Las condiciones a las que se realicen estos procesos, así como los tratamientos aplicados en ellos, darán lugar a una mezcla más o menos pura y con distintas propiedades físico-químicas.

### 2.4 Naturaleza y estructura química

Para entender la estructura química de la gelatina, primero hay que entender la estructura de la molécula del colágeno. El colágeno es una proteína compuesta de aminoácidos naturales enlazados entre sí siguiendo una secuencia específica. Los aminoácidos que son sustancias anfóteras que sufren una particular forma de condensación llamada enlace peptídico, que es la base de todas las proteínas. Éste se basa en un intercambio de iones entre el grupo carboxilo de un aminoácido y el grupo amino otro, que se neutralizan creando una situación de equilibrio de otro químico. Este enlace se ve fuertemente afectado por la presencia de ácidos o bases, y por lo tanto será muy sensible al pH de las sustancias con las que esté en contacto.

La molécula del colágeno está formada por tres cadenas de proteína distintas, que sin embargo contienen una molécula del aminoácido glicina (Gly) cada tres posiciones siguiendo el siguiente esquema:



En las posiciones X e Y se suele encontrar prolina e hidroxiprolina. La disposición de las tres cadenas hace que en cada triplete confrontado siempre haya una molécula de glicina, que es el aminoácido principal, pudiendo representar un tercio del total, así pues, el triplete más frecuente es Pro - Hyp - Gly. Estas cadenas individuales se encuentran enrolladas entre sí en una conformación

de  $\alpha$ -hélice. Esto es posible gracias al reducido tamaño de la molécula de glicina y a su ausencia de ramificaciones, que la sitúan en el interior de la hélice, permitiendo el acercamiento de las cadenas y volviendo la molécula más compacta. El resto de aminoácidos, de mayor tamaño, se "enrollan" a su alrededor. La estructura cíclica y el mayor tamaño de la prolina e hidroxiprolina favorecen el ángulo de giro y confieren rigidez a la estructura (Lehninger et al., 1993).

Estas cadenas se mantienen unidas muy fuertemente mediante enlaces por puente de hidrógeno que se dan entre el hidroxilo de la prolina e hidroxiprolina y los hidrógenos del grupo amino de las unidades de glicina adyacentes (Plepis et al., 1996:2932).

La fórmula general de estos enlaces es:  $\text{N}-\text{H}_{(\text{Gly})} \cdots \cdots \text{O} = \text{C}_{(\text{Xaa})}$ , donde  $\text{N}-\text{H}_{(\text{Gly})}$  es el grupo amina de la Glicina y  $\text{O} = \text{C}_{(\text{Xaa})}$  pertenece a un aminoácido X. Aunque el modo de entender la estructura de la triple hélice del colágeno ha ido evolucionando en el tiempo, la teoría aceptada actualmente establece que en cada triplete se da un solo enlace por puente de hidrógeno siguiendo la fórmula anteriormente mencionada. Estas triples hélices son la unidad básica estructural del colágeno, conocidas como cadenas de tropocolágeno, que se ensamblan entre sí para formar tejidos fibrilares o reticulares en los animales (Shoulders y Raines, 2009:2932).

### 2.5 Manufactura y preparación

El proceso de obtención de la cola a partir del colágeno presente en los tejidos animales empieza por un primer lavado para eliminar la suciedad, parte de la grasa y otros componentes y proteínas solubles. A continuación, sufren un pretratamiento que podrá ser ácido o básico en función del tipo de materia que se esté utilizando y que dará lugar a las gelatinas de clase A (tratadas con ácidos) y gelatinas de clase B (tratadas con bases).

Después se neutralizan las mezclas y se pasa a la fase de hidrólisis, durante la cual se lleva a ebullición la mezcla, provocando así la escisión de las moléculas del colágeno en espirales únicas de gelatina o pseudo-colágeno por medio del agua, que rompe los enlaces por puente de hidrógeno creando otros nuevos con sus propias moléculas. Así pues, las cadenas de colágeno hidrolizado son capaces de formar soluciones con el agua, pero no se llegan a disolver en ella, sino que se agregan en forma de grandes micelas dando lugar a una dispersión coloidal.

La cadena polipeptídica del colágeno posee cinco aminoácidos hidrófilos, que permiten la solubilidad de la gelatina en el agua (Roche, 2003:61). En un primer momento, las moléculas de agua fría hinchan la cola interaccionando con estas partes hidrófilas, pero no llegan a ser disueltas debido a las partes lipófilas. Mediante el calentamiento posterior, las moléculas se agrupan en micelas, que son microagregados de cadenas. Estas se encuentran dispersas en el medio acuoso de forma estable gracias a una capa de electrones que las rodea, permitiendo a la parte hidrófila interaccionar con el medio dispersante y "escondiendo" la parte lipófila de cada cadena en el interior de la micela. La capa eléctrica es de igual signo en todas las micelas, lo que provoca repulsión entre ellas e impide que se agreguen entre sí. Esta es la razón por la que son tan sensibles al pH de las sustancias con las que se mezclan, ya que una solución iónica como un ácido o una base aportaría nuevas cargas eléctricas que podrían desestabilizar el conjunto (Matteini y Moles, 1989:103-104).

Por último, en las sustancias coloidales, las dimensiones de los coloides varían entre 0,0001 y 0,2  $\mu\text{m}$  de diámetro. La mezcla resultante tendrá un aspecto semitransparente o lechoso debido a que los microagregados de moléculas difunden la luz visible según el llamado efecto Tyndall (Masschelein-Kleiner, 1995:1).

El mencionado proceso de calentamiento se repite sucesivas veces, obteniendo de cada cocción un producto distinto, cada vez más pobre de material proteico. La temperatura a la que la desnaturalización

tiene lugar depende de la fuente de la que se ha obtenido el colágeno, en concreto del contenido de Pro e Hyp, que son las responsables de la estabilización de la triple hélice mediante enlaces por puente de hidrógeno. Según afirma Schellmann (2007:56), el colágeno proveniente de mamíferos adultos se desnaturaliza a 40 - 41 °C mientras que los mamíferos jóvenes lo hacen a temperaturas menores ya que los enlaces de colágeno no están estabilizados con enlaces químicos adicionales. Las colas provenientes de especies marinas lo hacen también a temperaturas menores debido a su menor contenido de los mencionados aminoácidos, siendo unos 15°C para los peces de aguas frías y profundas, 29°C para especies de aguas más calientes y 36°C para algunos peces tropicales (Schellmann, 2007:56).

La solución resultante es un material que tiene la propiedad de gelificar con la pérdida de temperatura (siempre que sea en concentración suficiente) y de adherir otros materiales entre sí. Después del calentamiento y la hidrólisis, las colas obtenidas son filtradas y concentradas mediante evaporación del agua hasta que la concentración de cola en la solución es suficientemente elevada como para que pueda gelificar (Teedsale y Bezeau, 2011:12). Finalmente, la solución es esterilizada y enfriada para su gelificado y posterior secado.

Aunque el proceso de desnaturalización del colágeno es irreversible, así como la pérdida de la conformación en triple hélice, la pérdida de temperatura y el secado provoca que las cadenas en suspensión sufran una especie de "renaturalización". Se restablece una estructura en hélice parecida al colágeno mediante enlaces por puente de hidrógeno e interacciones electrostáticas. Como las espirales se encuentran desordenadas aleatoriamente y, por lo tanto, no están alineadas, las zonas de contacto serán solo parciales. Esto llevará a la formación de nodos de  $\alpha$ -hélice entre unas y otras moléculas que irán conformando una estructura reticular tridimensional (Schellmann, 2007:56). Esta nueva estructura en forma de red será el llamado *gel*, que se distingue de la solución coloidal porque en su caso las moléculas de "sólido" se encuentran conectadas entre sí. En algunas ocasiones la distinción del paso de dispersión coloidal a gel es difícil, ya que no hay un punto establecido en el que se empiece a distinguir una de la otra.

El posterior secado y formación de film se produce a causa de la pérdida de agua en la matriz y de dos formas simultáneas: por evaporación del disolvente y por difusión a través del film. La evaporación será muy rápida al inicio del secado, e irá haciéndose más lenta a menudo que disminuye la movilidad de las moléculas en el film a causa del aumento de la concentración y, por lo tanto, de la viscosidad. Esto comportará una disminución del volumen y un acercamiento entre las moléculas, cuyos enlaces intramoleculares se acercarán y conformarán hasta dar lugar a un film sólido. Las gelatinas contienen una cantidad de agua de constitución, que no se pierde en la fase de secado, y otra de agua libre, que dependerá de la humedad relativa del ambiente en el que se encuentre.

Una vez la cola está seca, se le da la granulometría o forma deseada para su distribución. Antes de proceder a su uso, la cola deberá ser rehidratada dejándola hinchar en agua fría, que será posteriormente calentada, para obtener de nuevo la solución. Una temperatura excesiva (>80 - 90°C) puede provocar rupturas y por lo tanto una pérdida de fuerza, por lo que se recomienda que sea de 55-63°C para evitar una posterior desnaturalización (Schellmann, 2007:56). Las colas podrán pasar por secados, rehidrataciones, gelificaciones y nuevos secados en ciclos sucesivos sin alterar sus propiedades.

## 2.6 Identificación del colágeno

La identificación de las proteínas presentes en una obra de arte se lleva a cabo mediante análisis cuantitativos de los aminoácidos constituyentes que permitan identificarlas. Aunque esta identificación puede verse dificultada en caso de que la proteína se encuentre degradada y por lo tanto haya cambiado su composición

original. En la mayoría de los casos, no existe un aminoácido específico que permita diferenciar una proteína de otra. Sin embargo, se puede hacer un estudio de las proporciones de cada aminoácido y compararlo con tablas preestablecidas para las principales proteínas utilizadas en las obras de arte. La gelatina se caracteriza por una alta proporción de glicina, prolina e hidroxiprolina. Según Eastoe (1955:590), la hidroxiprolina y la hidroxilisina no se encuentran en proteínas que no formen parte de los colágenos o sus derivados.

## 2.7 Clasificación de las colas

Las colas animales pueden ser clasificadas de distintas formas, según su origen, según su pureza o según su fuerza.

### 2.7.1 Clasificación según el origen

En la clasificación según el origen, se indica el nombre del animal o la parte de dicho animal del que proceden. Esta información determina en gran medida las propiedades del producto final. En algunas ocasiones, las colas suministradas como de un cierto tipo, están mezcladas con proporciones variables de alguna de otro tipo para alterar sus propiedades. Por ejemplo, la cola de conejo puede llevar pequeñas cantidades de cola bovina para aumentar su fuerza.

Según esta clasificación las colas pueden ser: de conejo, de bovino o "cola fuerte", porcina, de ciervo, de cabra o cabritilla, de esturión, *isinglass* o, simplemente, de pescado en general. Respecto al origen dentro del animal se pueden encontrar colas de piel, de cuero o pergamino, de huesos, de espinas y pieles de pescados y de vejigas natatorias. Es muy habitual que en la mezcla se incluyan tendones, aletas u otras partes secundarias.

### 2.7.2 Clasificación según la pureza

Otro parámetro de clasificación es la pureza, que determina en gran medida su uso. La pureza de cada cola animal depende ya sea de la materia prima como de su proceso de extracción. La escisión de la molécula de proteína individual que se da en la fase de calentamiento, también puede darse, en menor medida, durante el proceso de pre-tratamiento ácido o básico. Cuanto más extremas sean las condiciones durante todo el proceso (mayor pH, tratamiento más largo, temperatura más alta...) más enlaces entre moléculas estarán separados, y disminuirá el peso molecular. Una extracción suave, en cambio, dará lugar a matrices gelatinosas con fracciones proteicas de cadenas largas y altos pesos moleculares. El peso molecular adecuado dependerá del uso posterior de la gelatina. Por ejemplo, la gelatina fotográfica presenta pesos moleculares de 150 000 a 50 000, la gelatina alimentaria de 100 000 a 20 000 y la cola animal, menos pura y más degradada, de 40 000 a 10 000 (Masschelein-Kleiner, 1995:57).

Además del peso molecular, la presencia de impurezas y otros componentes solubilizados afectará a la cola resultante. Las gelatinas son materiales muy puros, de escasa coloración y fracciones proteicas de alto peso molecular. Las colas tienden a ser más oscuras y turbias como resultado de la presencia de impurezas y de la formación de huminas, que son sustancias marrón oscuro que se forman por condensación de grupos amino ( $\text{NH}_2$ ) (Mills y White, 2003:86) y por generación de componentes que contienen mayoritariamente dobles enlaces y grupos indólicos, que absorben la luz en el rango del amarillo al pardo.

Las gelatinas más destacadas, en orden decreciente de pureza, son la gelatina alimentaria, fotográfica, farmacéutica y técnica. Por lo que respecta a las colas, en los usos como aglutinante y consolidante, tradicionalmente se han empleado colas de piel, de pergamino y gelatinas de pescados, por ser sustancias más puras, con mayor poder cohesivo y propiedades mecánicas más equilibradas. Los tipos de colas menos refinados fueron usados tradicionalmente como adhesivos, ya que las impurezas aumentan su fuerza adhesiva.

### 2.7.3 Clasificación según la fuerza

El tercer y último parámetro utilizado para clasificar las colas animales es su fuerza. Para ello, se han establecido rangos estandarizados que permiten comparaciones objetivas. A lo largo del tiempo los rangos y nomenclaturas han ido variando. El método de clasificación más antiguo, del siglo XIX, fue desarrollado hacia 1844 por Peter Cooper, uno de los primeros grandes industriales americanos de las colas animales. En esta clasificación, agrupaba inicialmente las colas en 10 grados, que posteriormente fueron ampliados según sus necesidades (Teedsale y Bezeau, 2011:14). Estas medidas fueron utilizadas por los productos de la *Peter Cooper's Glue Factory* pero no fueron muy extendidas a nivel comercial, sino que se usaron solo a modo de comparaciones teóricas. Además, en origen no abarcaban todo el rango de fuerzas de cola actualmente disponibles. Hubo otros sistemas parecidos de medición de las colas, como el de Milligan & Higgins, otro industrial norteamericano.

En la actualidad, la fuerza de las colas para su comercialización se mide según su fuerza de gel que se suele expresar en gramos o valor de Bloom. Este tipo de medición se realiza con un instrumento llamado gelómetro de Bloom, que mide el grado de firmeza de un gel a partir de la fuerza (peso en gramos) requerida por un pistón de ½ pulgada de diámetro para penetrar 4 mm de profundidad en un gel proveniente de una solución de gelatina del 12,5%, que ha sido mantenida en baño a temperatura constante de 10°C durante 18 horas. Así, si este procedimiento requiere 200 gramos de fuerza, la gelatina será caracterizada como 200 Bloom (Fuster *et al.*, 2010:233 y Milligan&Higgins:en línea). Cada nivel de Bloom suele llevar asociada una viscosidad mínima, que es medida a la misma concentración que la fuerza y que aumentará al aumentar el nivel de Bloom, así como la fuerza adhesiva. Las gelatinas disponibles comercialmente van desde 30 hasta 500 aproximadamente, siendo estos dos extremos muy poco frecuentes. A continuación se presenta en la Tabla 1 algunos tipos de cola con sus propiedades (Schellmann, 2008:40).

## 2.8 Características físico-químicas y propiedades filmógenas

PROPIEDADES	Peso molecular	Fuerza de gel/Bloom	Viscosidad	Fuerza mecánica	Elasticidad	Tensiones con fluctuación de HR	Estabilidad en ambiente fluctuante
1.Cola de huesos	Bajo a medio	Baja a media	Baja a media	Baja a media	Más que 2	Medias	<2 y 3
2.Cola de pieles	Alto	Alta	Media a muy alta	Media a alta	Menos que 1 y fuentes acuáticas	Altas	> 1
3.Cola de piel de conejo	Alto	Alta	Alta a muy alta	Alta	Más que 2	Altas	<2
4.Gelatina de mamíferos	Medio a alto	Alta	Media a alta	Media a alta	Menos que fuentes acuáticas	Medias a altas	<5
5.Isinglass	Alto altísimo	Medio a alto	Muy alta a altísima	Alta	Más que 2	Muy altas	> 4
6.Cola líquida de pez	Bajo	-	Alta	Media	Más que 2	Medias	<2

### 2.8.1 Propiedades físico-químicas

Tal y como se ha visto anteriormente, una misma cola puede presentarse en formas muy distintas, variando de aspecto, composición química y propiedades físicas a raíz del origen, tratamiento durante la extracción y posterior preparación. A continuación se presenta una revisión de las características más importantes de las colas animales y de sus aplicaciones para el campo de la conservación y la restauración.

### 2.8.2 Elasticidad y plasticidad

Ante un esfuerzo mecánico, el film de cola sufre una deformación que se relaciona con su estructura y fuerzas intermoleculares internas, sin llegar a la ruptura. Si esta deformación es irreversible, se hablará de deformación plástica y si es reversible, de deformación elástica. El punto de esfuerzo en el que el material ya no puede volver a su estado original es denominado límite elástico. La elasticidad de un film de cola depende de su distribución del peso molecular y el grado de renaturalización que se da durante la gelificación y secado. La rigidez se mide con el módulo elástico, llamado módulo de Young

(E), y se calcula matemáticamente a partir del nivel de esfuerzo para los valores de deformación. El módulo elástico de las colas aumenta con altas proporciones de moléculas de elevado peso molecular y con altos grados de renaturalización. Las colas animales suelen ser más rígidas que las de pescado debido a su mayor reticulación en la matriz (Schellmann, 2007:61).

En el campo de la restauración, se ha de tener en cuenta que la elasticidad o posibles movimientos ante cambios higrométricos del material sobre el que se aplica la cola han de ser respetados. En ningún caso el adhesivo o consolidante deberá ser más rígido que el material original.

### 2.8.3 Propiedades ópticas

Esta propiedad se manifiesta ya sea en la cola líquida o en el film seco. Normalmente las colas más claras son las de más pureza y mejor calidad, aunque se pueden encontrar colas de baja calidad que han sido tratadas con agentes blanqueantes que, además de aclarar su tono, debilitan su estructura. Las colas de peor calidad, menos puras y más degradadas, tenderán a presentar una coloración más oscura o parduzca a causa de las impurezas y de los enlaces cromóforos debidos a la reticulación.

Cuando una gelatina o cola ha de ser utilizada como aglutinante pictórico, es fundamental que presente una coloración nula o mínima y una buena transparencia, para no afectar al aspecto del pigmento más allá de la refracción de la luz característica del aglutinante. Para que una cola sea adecuada para las intervenciones de restauración, estas características cromáticas no solo deben ser óptimas en el momento de la aplicación, sino que deben de mantenerse en el tiempo sufriendo las mínimas alteraciones posibles. En los tratamientos de consolidación las premisas son las mismas.

### 2.8.4 Fuerza

Es la resistencia a la rotura ante un esfuerzo del film de cola seco. Indica la resistencia o debilidad del film. En general, en las intervenciones de restauración es preferible una cola algo más débil pero más elástica que una rígida que pueda experimentar tensiones mayores, pero poco elástica, que ante un impacto romperá fácilmente.

### 2.8.5 Fuerza cohesiva

Es la capacidad de las partículas de un material de mantenerse unidas entre sí gracias a su estructura molecular y a los enlaces intramoleculares. Será mayor cuanto mayor sea la distribución del peso molecular y la renaturalización. Se expresa en fuerza de gel. Generalmente cuando se habla de resistencia de la cola se está refiriendo a su fuerza cohesiva. Las colas de huesos suelen ser más quebradizas que las de piel ya que tienen las moléculas altamente disgregadas, es decir, de bajo peso molecular, y por lo tanto sus fuerzas cohesivas son menores. Entre las colas de mamíferos o de peces, las de peces suelen tener menos fuerza debido al menor contenido de aminoácidos derivativos (Hyp y Pro), que son los que estabilizan las pseudo-hélices de colágeno en la matriz. Así pues, según datos extraídos del estudio de Schellmann (2007:61), la fuerza al tensado desarrollada por las colas de pescados de agua fría es parecida a la de la gelatina de huesos de bovino (alrededor de 22 MPa) y la cola de pieles se situaría por encima, alrededor de los 39 MPa. La cola conocida como *isinglass* preparada con vejigas natatorias de esturión en condiciones muy suaves (pH y temperatura moderados, tratamiento poco prolongado...), llega a tener una resistencia a la tracción parecida a la cola de pieles.

### 2.8.6 Fuerza de gel

Es una medida que está directamente relacionada con las fuerzas cohesivas del film y se usa para caracterizar las colas, otorgándoles

valores medidos en gramos de fuerza o gramos de Bloom (gB). Como ya se ha explicado anteriormente, los gramos de Bloom se definen como la fuerza necesaria para generar un hueco específico en un film de espesor y características estandarizadas. Es una medida muy influenciada por el peso molecular de las moléculas que forman el film: cuanto más largas sean las cadenas, más fuerte será la unión entre ellas ya que ofrecerán más zonas para crear enlaces intramoleculares. La fuerza de gel se puede deducir del peso molecular medio (AMW: *Average Molecular Weight*) aunque éste, por sí solo, no puede caracterizar las colas adecuadamente ya que no muestra la distribución de este peso molecular. La fuerza de gel no depende solo del peso molecular sino también del grado de renaturalización que se ha dado en el proceso de gelificación: cuanto mayor sea el contenido de estructuras en hélice formadas, mayor fuerza tendrá el gel. Dado que la fuerza de gel se relaciona con la conformación estructural de la matriz de cola, permite anticipar la elasticidad y fuerza del enlace final. Se relaciona también con la capacidad de absorber humedad, con la viscosidad y con la temperatura de gelificación, que son mayores cuanto mayor es la fuerza de Bloom.

Las colas animales presentan un peso molecular medio de 20.000 a 250.000 g/mol (Schellmann, 2007:61). Por norma general, las colas de altos pesos moleculares medios, como la cola de piel, tendrán una fuerza de gel superior, y por lo tanto gelificarán antes y formarán enlaces más fuertes. Los rangos de fuerza de Bloom van desde las colas de hueso más débiles (30 g) hasta las colas de piel más fuertes (500 g). Las gelatinas de clase A tienden a formar geles más fuertes que las de clase B debido a que el proceso de extracción ácido genera una mayor proporción de moléculas de alto peso molecular.

En el momento de preparar las soluciones de cola para su utilización, las colas de altos valores de Bloom requerirán una menor concentración para obtener la misma fuerza de adherencia o cohesión. No obstante, en los casos en los que se requiere una fuerza leve, es recomendable usar concentraciones medias de colas más débiles que concentraciones muy bajas de colas de mayor fuerza de Bloom ya que estas podrían dar lugar a geles poco conexos (debido a la distancia entre unas moléculas y las otras) y dañar el sustrato por la excesiva presencia de agua.

### 2.8.7 Composición

La caracterización de las proteínas se basa en determinar su composición en aminoácidos. Existen numerosas y diversas fuentes bibliográficas en la que se puede ver la composición del colágeno y de la gelatina según varios autores a partir de técnicas cromatográficas. Los resultados de las gelatinas son muy parecidos, siendo la hidroxiprolina, glicina y prolina los aminoácidos más abundantes. Dado que la gelatina es una desnaturalización física del colágeno, la composición es casi idéntica considerando la distinta procedencia de las muestras, habiendo solo algunas variaciones significativas en los niveles de alanina y glicina.

### 2.8.8 pH

Como ya se ha apuntado con anterioridad, las sustancias derivadas del colágeno son muy sensibles a los cambios de pH. El colágeno es una molécula anfótera, lo que significa que normalmente se encuentra en su forma ionizada, en forma de zwitterión, en el que la carga eléctrica total de la molécula es neutra. Sin embargo, el contacto con otras sustancias ionizantes como los ácidos y los álcalis pueden introducir cargas adicionales que desestabilicen el conjunto e influyan en las propiedades del film de cola.

### 2.8.9 Temperatura de gelificado

La temperatura a la que la solución coloidal pasa a tener una estructura semi-rígida de gel. Depende principalmente de la fuente de la que se ha extraído la cola pero también del grado de disgregación

de las moléculas de proteína. De nuevo según Schellmann, la gelatina de mamíferos gelifica alrededor de los 30-35°C. Estas temperaturas pueden ser modificadas por la temperatura y método de extracción y las condiciones de preparación de la solución. Si se prepara a elevadas temperaturas, la mezcla gelificará antes.

### 2.8.10 Tiempo de secado

El tiempo que tarda la solución de cola caliente en volverse un film seco. En las colas animales se produce como resultado de tres mecanismos: la migración de agua al soporte (en casos de materiales porosos), la gelificación y la evaporación de agua. Antes del secado total, se pasa por una fase de adherencia incompleta pero suficiente como para mantener las superficies unidas en el caso de adhesiones. En términos generales, depende en gran medida de la fuerza de Bloom, ya que las colas de altos valores de Bloom suelen presentar mayores temperaturas de gelificado y por lo tanto pasan antes al estado gel. Una vez gelificada, la velocidad de la pérdida de agua de libre configuración estará determinada por las condiciones ambientales, es decir, por la temperatura y la humedad relativa. A mayor temperatura y menor HR, menor tiempo de secado, sin embargo, un secado lento permite un mayor grado de renaturalización en la matriz. En estas condiciones, la movilidad de las moléculas dura más tiempo y se pueden formar estructuras reticulares altamente ordenadas.

### 2.8.11 Reversibilidad

El proceso de hinchazón en agua, solubilización por calentamiento, gelificación y posterior secado puede ser repetido en sucesivos ciclos en todas las colas animales. Esta propiedad se mantiene incluso después de un largo envejecimiento, lo que las vuelve ideales para los procesos de restauración, en los que la reversibilidad es un requisito primordial. No obstante, esta reversibilidad puede ser impedida por una reticulación oxidativa o *cross-linking*, debido al envejecimiento o por aditivos que tuvieran esta finalidad, como la formalina, agentes taninos o sales metálicas (Schellmann 2008:38). En los casos en los que no se pueda usar agua o vapor para eliminar las colas o en los que ésta se encuentre tan oxidada que ya no sea reversible, se pueden utilizar enzimas concretas que rompan los enlaces peptídicos y permitan su remoción.

## 2.9 Factores y mecanismos de degradación

Los factores de degradación de las colas animales son variados, por ello han sido divididos en tres grandes grupos, los de tipo físico, químico y microbiológico.

### 2.9.1 Procesos de alteración de tipo físico

La causa principal de degradación de las emulsiones a base de colágeno son las variaciones de humedad y la presencia de agua. Las colas y gelatinas animales son materiales altamente sensibles a las variaciones de humedad relativa (HR), lo que puede provocar en el estrato de cola notables dilataciones y contracciones o las tensiones equivalentes en caso de encontrarse restringido por un sustrato.

A nivel químico, un descenso de la humedad relativa por debajo del 30% provoca la deshidratación de las proteínas. Si llegan a perder el agua de constitución, la matriz de cola debe reorganizarse y tienen lugar entrecruzamientos covalentes que provocan una modificación de las propiedades de la cola, que se vuelve rígida y quebradiza.

Si las tensiones sufridas por la desecación son mayores a la resistencia máxima del material puede resultar en graves daños mecánicos en el mismo estrato de cola o en los materiales adyacentes. Si esta desecación llega a ser extrema, se pueden perder enlaces intramoleculares, lo cual dejaría más radicales expuestos y disponibles para formar nuevos enlaces. Por lo tanto, una cola deshidratada es más reactiva y vulnerable a los agentes químicos (Roche, 2003:128).

Por otro lado, con aumentos de HR, la cola presenta dos comportamientos diferenciados. Hasta el 70% aproximadamente, se hinchan las moléculas de proteína y aumenta la elasticidad de la cola (Roche, 2003:68). Del 70 al 85%, el agua penetra rápidamente, rompiendo los puentes de hidrógeno entre cadenas. A partir de ese punto la gelatina pierde todas sus propiedades mecánicas y se vuelve fluida. Este cambio radical es debido al cambio de fase que se da al sobrepasar la temperatura de transición vítrea. En las colas, el valor de transición vítrea está fuertemente influenciado por la HR y alrededor de los 75% HR se iguala a la temperatura ambiente (Fuster et. al., 2010:230 y Roche 2003:72). Esto comportará una pérdida de todas las propiedades mecánicas del film. Por ejemplo, en el caso de una pintura sobre tela tradicional, se verificaría un desprendimiento de la película pictórica debido a la pérdida de capacidad adhesiva de la preparación.

La presencia de agua es, en gran parte de los casos, la responsable directa o indirecta de la degradación de las colas. Puede actuar de tres formas: como reactivo en sí misma, como catalizador de otras reacciones o, simplemente, como vehículo para otras sustancias reactivas. En los tres casos, el resultado es la hidrólisis de la molécula de proteína (Matteini y Moles, 1989:118).

### 2.9.2 Procesos de alteración de tipo químico

Las causas principales de degradación química son la interacción con ácidos y bases y el contacto con disolventes. En ocasiones las operaciones de restauración implican la utilización de sustancias de pH no neutro. Como ya se expuso anteriormente, la estructura molecular de la gelatina, ya sea en solución o como film seco, es muy sensible a las interacciones iónicas y por lo tanto, a los cambios de pH. Una base fuerte provocaría hidrólisis en la misma cadena proteínica, es decir, la rotura de los enlaces peptídicos. Un ácido, en cambio, afectará la estructura intermolecular de la matriz de cola, rompiendo los enlaces por puente de hidrógeno y debilitando las fuerzas cohesivas del film (Matteini y Moles, 1989:118). Del mismo modo, es muy frecuente que las operaciones de restauración impliquen el uso de disolventes, sin embargo, algunos de ellos pueden alterar las propiedades de la matriz de cola. Por ejemplo, un alcohol de bajo peso molecular como el etanol, sustituye el agua constitutiva de la molécula volviéndola más vulnerable y alterando sus propiedades. Además, hay algunos disolventes que pueden reaccionar con algunos aminoácidos específicos de la cadena, como el tricloroetileno con la cisteína (Roche, 2003:129).

### 2.9.3 Procesos de alteración de tipo microbiológico

La proliferación de hongos y bacterias es uno de los problemas principales del uso de las colas animales y está directamente relacionada con las condiciones de humedad, que deben ser algo elevadas para que estos organismos se puedan desarrollar. El sustrato de cola les proporciona el nutriente necesario para su desarrollo, que causa degradación química y física de la cola y daños a nivel estético, por las diversas sustancias tintóreas que dejan como producto de su metabolismo. Para evitar la biodegradación, se pueden utilizar sustancias antiférmentantes, ya sean tradicionales como el ácido salicílico, el fenol, las sales de amonio cuaternario, o bien productos más específicos que actúan incluso después del secado del film (Matteini y Moles, 1989:284).

## 3. CONCLUSIONES

Tras establecer el estado de la cuestión, se ha podido comprobar que la mayor parte de las colas y gelatinas a disposición del restaurador no poseen una ficha técnica y ello no significa que sean todas iguales. Así, el variado origen, tanto de animales como de partes de cada animal, confiere a cada cola una composición y

propiedades características que la diferencian de las otras, tanto en sus propiedades como en su estabilidad y comportamiento a largo plazo. También, el complejo proceso de extracción del material proteico puede llevar a geles con estructuras moleculares muy diversas. Por otro lado, el estudio del proceso químico por el que pasa la molécula de colágeno hasta que se convierte en una película seca de gelatina, ha permitido entender su comportamiento y anticipar las modificaciones que puede sufrir a lo largo del tiempo. En el ámbito de la conservación-restauración, este estudio pone de relieve la importancia de que el restaurador tenga conocimiento del origen y refinamiento en la manufactura de los productos que emplea, con el fin de poder seleccionar de forma objetiva la cola más apropiada para cada caso.

## AGRADECIMIENTOS

Esta investigación se ha realizado en el marco de diferentes proyectos de investigación de la Universidad Politécnica de Valencia (PAID-00-07-2607, PAID 08-07-4466, PAID-06-10-2429) y la Generalitat Valenciana (GV/2011/082).

Los autores agradecen la disponibilidad del equipamiento del Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio y del Departamento de Tecnología de Alimentos de la Universidad Politécnica de Valencia, así como el equipamiento donado por el laboratorio de mecánica del Smithsonian Museum Conservation Institute.

## BIBLIOGRAFÍA

- Eastoe, J. E. (December 1955): "The amino acid composition of mammalian collagen and gelatin" *Biochem J.* Vol 61, nº 4, 589–600.
- Fuster, L. (2010): et al. "Stucchi a colla: riflessioni su parametri obiettivi per il loro adattamento alle specificità di uso", en *Colore e conservazione. Le fasi finali nel restauro delle opere policrome mobili*, Trento, 228-233.
- Lehninger, A., Nelson, D. L., Cox, M. M., (1993): *Principles of Biochemistry*, 2ª Ed. Nueva York: Worth Publishers.
- Masschelein-Kleiner, L. (1995): *Ancient Binding Media, Varnishes and Adhesives*. ICCROM, Roma.
- Matteini, M., Moles, A. (1989): *La chimica nel restauro. I materiali dell'arte pittorica*. Firenze: Nardini Editore.
- Milligan & Higgins Industries [en línea, consultada el 2 Junio, 2012] "Edible Gelatins and Technical Gelatins" <http://www.milligan1868.com/gelatins.html>
- Mills, J. S., White, R. (2003): *The Organic Chemistry of Museum Objects*. Oxford : Butterworth Heinemann.
- Plepis, A. M. D. G. et al., (1996): "Dielectric and pyroelectric characterisation of anionic and native collagen", *Polymer Engineering and Science*, vol. 36 nº 2, 2932-2938.
- Roche, A., (2003): *Comportement mécanique des peintures sur toile. Dégradation et prévention*. Paris: CNRS Editions.
- Schellmann, N. C., (2007): "Animal glues: a review of their key properties relevant to conservation", en *Reviews in conservation* nº 8, 55-66.
- Schellmann, N. C., (2008): "Animal Glues –Their adhesive properties, longevity and suggested use repairing taxidermy specimens", en *NatSCA News* nº 16, 36-40.
- Shoulders, M. and Raines, R., (2009): "Collagen Structure and Stability" *Annu. Rev. Biochem.* nº 78, 929-958.
- Teedsale, C. H.; Bezeau, C. M., (2011): *Modern Glues and Glue testing (other than water proof glues)*, Reedición, Grand Rapids, Michigan: The Periodical Publishing Co.