

CARACTERIZACIÓN *ab initio* DE UN RECUBRIMIENTO COLÁGENO-POLÍMERO-ELECTROLITO PIGMENTADO Y EVALUACIÓN SENSORIAL A 3, 6, 12 y 15 MESES DE ALMACENAMIENTO

Alejandro Amadeus Castro Vega

Arte y Ciencia-Portal de Investigación y Desarrollo de nuevos Productos; Bogotá-Colombia. Correo electrónico: aacastrov@unal.edu.co

RESUMEN

Durante el proceso de curtición del cuero se generan virutas que pueden ser despolimerizadas mediante hidrólisis para obtener colágeno soluble y ser objeto de diversos métodos para liberar la solución de colágeno del cromo tri- y hexavalente que contiene. En esta investigación se emplea colágeno despolimerizado en mezcla con diferentes polímeros selectos, un biocida electrolito y dióxido de titanio (Rutilo) como agente pigmentante. Esta mezcla se caracterizó al momento de formulación (*ab initio*) como un nuevo tipo de recubrimiento (color, viscosidad, consistencia, secado). Tras 3, 6, 12 y 15 meses de almacenamiento, el recubrimiento líquido presenta gelificación atribuida a la presencia del colágeno, pero el coágulo puede destruirse mediante agitación mecánica sin afectar la aplicabilidad del recubrimiento en superficies. Los recubrimientos aplicados sobre una superficie no porosa no manifestaron deterioro superficial ni variación apreciable en su pigmentación.

Palabras claves: colágeno, colorimetría, Unidades *Krebs*, cromo, biocida, cromo, dióxido de titanio.

1. INTRODUCCIÓN

El procedimiento más extendido para el curtido mineral del cuero es el de cromo, por su rapidez y propiedades químicas y físicas finales del material curtido [1]. Para comercializar un cuero, éste debe adelgazarse y crear una piel de espesor uniforme, emitiendo como residuo virutas. Por su contenido de cromo, éste residuo sólido es peligroso, pues el cromo trivalente

(Cr^{III}), si es sometido a procesos oxidativos se convierte en cromo hexavalente (Cr^{VI}), pudiendo generar efectos clastogénicos y mutagénicos en los organismos vivos.

En trabajos realizados en la *Universidad Nacional de Colombia* [1-4], se han estudiado procedimientos para retirar y reutilizar el cromo de soluciones que lo contienen, incluyendo las de colágeno. Para aplicar estos procedimientos se requieren la despolimerización previa del sustrato que contiene el cromo y por consiguiente, su liberación y solubilización. Cada kilogramo de viruta de cuero curtido hidrolizado puede producir 3,8 kg de lodos que contienen hasta 6,2% de colágeno soluble y sales.

El procedimiento empleado en esta investigación utiliza una corriente de colágeno hidrolizado que ha sido descartado para aplicación en cosméticos, alimentación u otro fin industrial, debido a su condición “hidrolizada”, contenido de cenizas [3] y prohibiciones de uso en estos campos productivos [5]. Las cenizas típicas de colágeno contienen calcio, hierro y fósforo [6], además del cromo trivalente. Esta situación motivó el desarrollo de un proceso que pueda emplear esta solución, sin que sea necesario algún tratamiento de purificación, y pueda ocasionar la dilución o inhibición de las trazas de cromo. Existen ya aplicaciones diferentes en las que el colágeno se emplea como recubrimiento, adhesivo o agente antibloqueo sin una purificación previa [7-9].

Para el presente trabajo, se formuló un recubrimiento similar a las pinturas de base emulsión acuosa, en el cual la solución de colágeno hidrolizado se mezcló con un polímero formador de película y un pigmento inorgánico. Como agente preservante se incluyó un electrolito que no afectara la mezcla y presentara el potencial de inhibir el cromo trivalente residual en el solvente (colágeno). La formulación del recubrimiento incluyó pigmentación con dióxido de titanio (Rutilo) y adición de cargas, agentes dispersantes, espesantes, disolvente promotor de coalescencia, emulsificantes y estabilizador de pH. Los recubrimientos elaborados con colágeno hidrolizado no requieren su purificación, según lo registra la patente WO9807799 [7]; por lo que la idea propuesta para la formulación de un recubrimiento colágeno-polímero-electrolito, en el que el colágeno se convierte en disolvente, es totalmente posible. El recubrimiento obtenido es homólogo a una pintura de base emulsión acuosa y se evaluó en sus principales propiedades y se compararon con una formulación de referencia. Se evaluó consistencia, tiempo de secado, color y estabilidad del recubrimiento fluido durante tiempos prolongados de almacenamiento (3, 6, 12 y 15 meses).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Virutas de rebajado de cuero se obtuvieron de una empresa local de curtiembre. El contenido de humedad se calculó en 65,8%, determinado por gravimetría según la norma AOAC 950.46. 500 g de virutas de cuero curtido al cromo se sometieron a hidrólisis alcalina a 70°C en un reactor metálico (SS316), agitando durante 4 horas. Se obtuvo una mezcla de hidróxido de cromo (insoluble) y colágeno hidrolizado. La mezcla se llevó hasta pH = 7 con ácido sulfúrico y se separaron las dos fases (sulfato de cromo-Cr₂[SO₄]₃ y colágeno hidrolizado-C7). La relación colágeno/sulfato fue 2.7:1.

El colágeno hidrolizado se separó por decantación y se caracterizó en pH, contenido de sólidos y color. El contenido de cenizas para ambos tipos de colágeno fue 24% en base seca. En la tabla 1 se listan las características relacionadas y el contenido de cromo elemental de las soluciones de colágeno recuperadas. Para simplificar las referencias a los dos tipos de colágeno, el que se obtuvo en condiciones de neutralidad de denominará en adelante C7 y el que se obtuvo en condiciones básicas, C12.

Tabla 1. Características de dos tipos de colágeno hidrolizado obtenidos de virutas de rebajado de cuero.

Material	pH	Sólidos Totales (%)	Color			Croma (C*)	Tono angular (h*)	[Cr ³⁺] (ppm)
			L*	a*	b*			
C7	6.9	9,1	35,9	3,5	13,0	13,5	1,3	7,0
C12	11.8	9,2	47,6	6,5	29,3	29,9	1,4	20,0

Convenciones: L* = Luminosidad; a* = relación rojo/verde; b* = relación amarillo/azul

Las soluciones de colágeno hidrolizado se mantuvieron congeladas hasta su uso en la formulación de los recubrimientos propuestos. Para la formulación se eligió un agente dispersante, espesante y disolvente de coalescencia según acorde al perfil de materiales típicos relacionado por Turner [10]. Se pigmentó la mezcla con dióxido de titanio (Rutilo), para permitir una diferenciación colorimétrica en la que no interfirieran los pigmentos y establecer el efecto del tipo de colágeno sobre la pigmentación del recubrimiento al momento de formulación (*ab initio*) y tras tiempos prolongados de almacenamiento.

Como polímero formador de película se utilizaron dos tipos de suspensiones poliméricas no convencionales en recubrimientos homólogos a una pintura de base emulsión

acuosa: PVA homopolímero (PVAhom) para uso imprimante, y un terpolímero acrílico hidrófilo (TERPacr). El biocida utilizado es ácido bórico; seleccionado por su eficiencia y compatibilidad con sustratos orgánicos [11].

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Se formularon cuatro recubrimientos diferentes: un patrón de referencia (sin colágeno) de composición similar a los recubrimientos comerciales de tipo emulsión vinílica acuosa, dos recubrimientos que contienen colágeno hidrolizado (C7 y C12) y un recubrimiento en el cual el polímero formador de película es un terpolímero acrílico hidrófilo (ácido acrílico-acrilamida- acrilato de metilo). Se rechazaron las formulaciones que presentaron alteraciones mecánicas al mezclarse con los aditivos, disolvente y ayudas de proceso. En la Tabla 2 se listan los efectos observados sobre el desempeño mecánico de los polímeros empleados.

Tabla 2. Efecto de los aditivos y el disolvente sobre la estabilidad mecánica del polímero formador de película.

<i>Material</i>	<i>PVA homopolímero</i>	<i>Terpolímero acrílico hidrófilo</i>
Dispersante	-	-
Espesante (CMC)	-	-
Biocida (H ₂ BO ₃)	-	-
Disolvente de coalescencia	coalesce	aumenta consistencia
Pigmento	-	-
Colágeno hidrolizado	-	-

Convenciones: CMC = Carboximetilcelulosa; signo (-) = no presenta alteración

La formulación de recubrimiento con colágeno C12 presenta un valor pH superior a 10 y coloración visiblemente amarilla. Esta situación no permite trabajar con él, ya que se desea que presente el potencial de actuar como base para un recubrimiento tipo emulsión vinílica acuosa. El valor pH final resulta corrosivo para un gran número de aplicaciones y la coloración inicial no es deseada. El recubrimiento elaborado con PVA homopolímero como polímero formador de película se obtuvo con un valor pH final de 8,3. Con el colágeno hidrolizado C7 se formuló un tercer recubrimiento de prueba con un terpolímero acrílico hidrófilo que presentó un valor pH final de 8,4. El cuarto recubrimiento formulado es el patrón de referencia que usa como disolvente una solución acuosa exenta de colágeno, el cual presentó un valor pH final de 8,0. La medida del valor pH se realizó en un medidor de

pH/conductividad Mettler Toledo modelo MPC 227, el tiempo de estabilización permitido fue de 15 minutos. La formulación aproximada para todos los recubrimientos se lista en la tabla 3. El mezclado de los componentes se realizó en un mezclador equipado con un agitador de malla (SS316), 300 rpm, y un tiempo de agitado que permitió obtener una suspensión sin grumos e irregularidades, comprobada por aplicación de una película sobre vidrio esmerilado.

Tabla 3. Composición aproximada y estimado de costos de la pintura de base emulsión vinílica elaborada con colágeno hidrolizado.

<i>Componente</i>	<i>Valor aproximado</i>
Pigmento	20%
Biocida/fungicida	0.5%
Disolvente de coalescencia	2%
Polímero formador de película	42%
Colágeno hidrolizado	27%
Aditivos y ayudas de proceso	Hasta completar 100%

Para cada recubrimiento se determinó el tiempo de secado al tacto y libre de polvo, resistencia cualitativa a la humedad, densidad aparente y valor de pH y consistencia; acorde con la norma ASTM D5324-03. Los componentes de color en la escala colorimétrica CIELab 1976 de los recubrimientos elaborados se obtuvieron con un colorímetro Minolta CR-300 de lámpara de neón. La coloración blanca se comparo con el estándar Minolta ($L^* = 87,90$, $a^* = 1,91$, $b^* = 4,36$) y el blanco teórico ($L^* = 100$, $a^* = 0$, $b^* = 0$).

Tabla 4. Tiempo de secado, densidad y componentes colorimétricos de los recubrimientos obtenidos con colágeno hidrolizado y la formulación de referencia.

<i>Recubrimiento</i>	<i>Tiempo de secado</i>		<i>Densidad g/mL</i>	<i>L*</i>	<i>a*</i>	<i>b*</i>	<i>C*</i>	<i>h*</i>
	<i>horas:minutos</i>	<i>Libre de tacto de polvo</i>						
Referencia	0:58	0:58	1,23	95,54	0,84	3,07	3,18	1,30
C7 + PVA homopolímero	0:42	0:42	1,29	77,85	0,97	1,84	2,08	1,09
C7 + terpolímero acrílico hidrófilo	0:45	0:55	-	80,65	1,02	1,91	2,16	1,08

Adicionalmente se obtuvo la diferencia cualitativa del comportamiento reológico causado por el colágeno. En la Tabla 4 se listan los valores de tiempo de secado, densidad y componentes colorimétricos obtenidos para los recubrimientos con formulaciones C7- PVA homopolímero, C7-terpolímero acrílico hidrófilo y Referencia.

El comportamiento reológico de los recubrimientos se realizó en un viscosímetro *Stormer* calibrado para el método estándar *Krebs* (*Thomas Scientific*) y se confrontó con los requerimientos mínimos de calidad para una emulsión vinílica de base acuosa. Los resultados para los recubrimientos de referencia y C7-PVA homopolímero se muestran en la figura 1, se efectuaron medidas en intervalos de un minuto durante 7 minutos. El comportamiento tixotrópico se verifica en la disminución de la consistencia (en unidades *Krebs*- KU) para los recubrimientos con colágeno y el patrón de referencia. El valor de consistencia se torna constante después de 3 minutos de ensayos. En la Figura 1 se incluye la línea de tendencia.

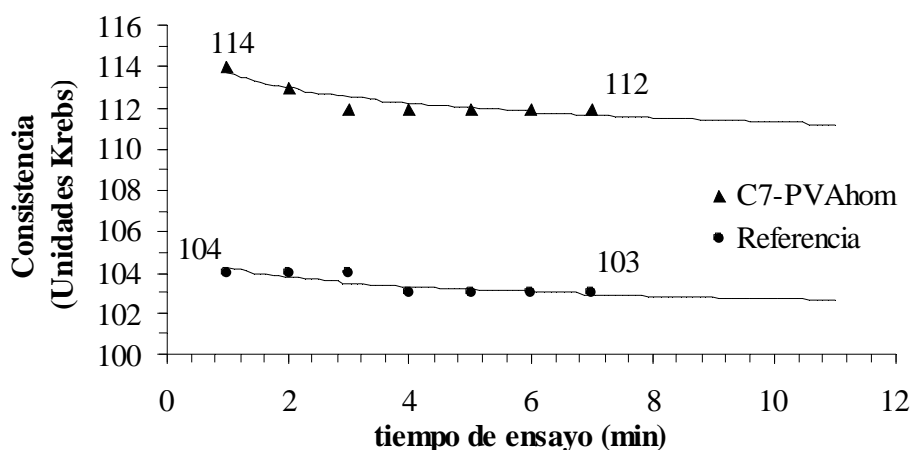


Figura 1. Valores de consistencia de los recubrimientos con colágeno hidrolizado y referencia.

El recubrimiento C7-PVA homopolímero muestra valores de consistencia superiores al patrón de referencia. El recubrimiento C7-terpolímero acrílico hidrófilo presenta valores aun mayores y que no se representa en la Figura 1. Se propone como explicación para el incremento de consistencia en el recubrimiento C7-PVA homopolímero, el efecto que pudiera ocasionar las cadenas remanentes de colágeno, que al ser también polímeros y poseer carácter hidrófilo, contribuyen al incremento de la viscosidad y este fenómeno se refleja en la consistencia. El incremento muy superior de consistencia del recubrimiento C7-terpolímero acrílico hidrófilo se atribuye a la acción del disolvente de coalescencia, que como se señaló en la Tabla 2, incrementa la consistencia del polímero formador de película acrílico. Esta

situación no lo descarta de una aplicación homóloga a las emulsiones viníficas acuosas. Se muestra que el disolvente de colágeno es compatible con polímeros acrílicos, así como viníficos. Es posible que la adición de sales o agentes defloculantes puedan ocasionar la disminución de la viscosidad y, en términos de un fluido no newtoniano, reducir su consistencia. La incorporación de un agente defloculante afecta directamente el potencial electrocinético de los sólidos dispersos, por lo que puede lograr una adecuada repulsión entre partículas y provocar una disminución aparente de la consistencia [12]. Esta situación es deseable para alcanzar los valores típicos comerciales de consistencia (95-105 unidades *Krebs*), sin afectar sustancialmente la formulación de la pintura. Es posible también reducir el contenido de sólidos junto con la introducción de un agente floculante. Sin embargo, estas consideraciones no son objeto de la presente investigación.

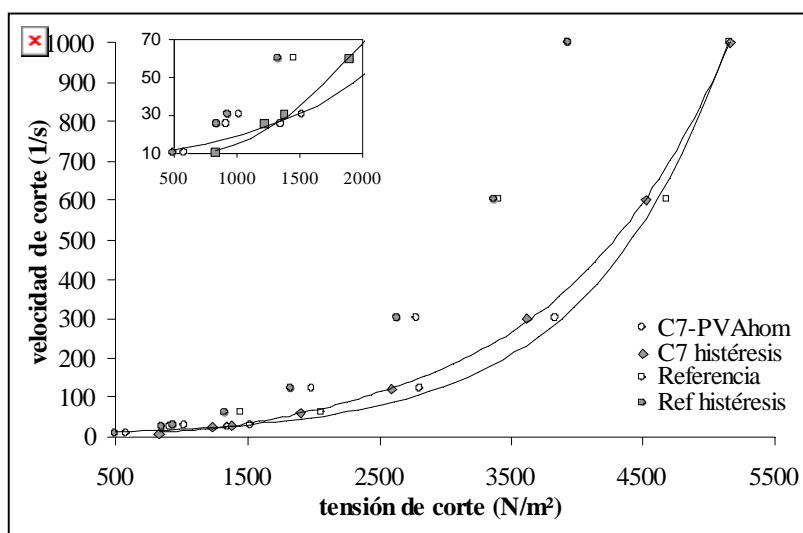


Figura 2. Comportamiento de la tensión de corte respecto de la velocidad de corte aplicada (a 21°C), para los recubrimientos C7-PVA homopolímero y Referencia.

La evaluación del comportamiento reológico muestra que los recubrimientos elaborados con contenido de colágeno hidrolizado son más viscosos. En la Figura 2 se muestra el comportamiento de la tensión de corte respecto de la velocidad de corte aplicada (a 21°C), para los recubrimientos C7-PVA homopolímero y Referencia. Estas formulaciones muestran un comportamiento pseudoplástico y la histéresis observada en ambas pinturas confirma la tixotropía de la suspensión. La formulación C7-terpolímero acrílico hidrófilo no presentó condiciones para realizar la misma prueba, pues desde las condiciones *ab initio* su consistencia incrementó gradualmente con el tiempo y no se obtuvo reproducibilidad en los ensayos. Para estas evaluaciones se empleó un viscosímetro *Brookfield* modelo LVDV-II+, bajo el procedimiento recomendado en la norma ASTM D 2193.

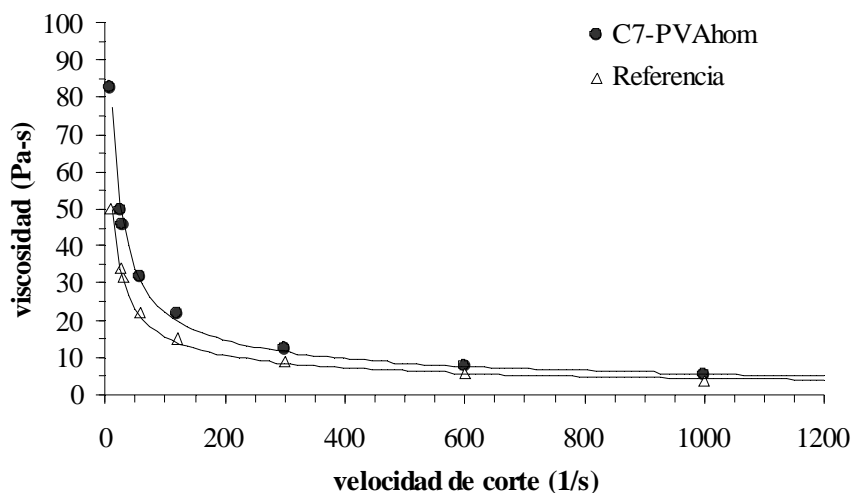


Figura 3. Comportamiento de la viscosidad respecto a la velocidad de corte para los recubrimientos C7-PVA homopolímero y Referencia (21°C).

En el recubrimiento C7-PVA homopolímero se observó una rápida disminución de la viscosidad desde 83 hasta 8 Pa.s y a partir de este valor la disminución es lenta hasta estabilizarse en 5,2 Pa.s en la región de más alta velocidad de corte experimental (1000/s). El descenso de la viscosidad en el recubrimiento de referencia (sin colágeno) es menos pronunciado. Parte de un valor inicial de 49,8 Pa.s y desciende simultáneamente con el incremento de la velocidad de corte hasta estabilizarse en 3,9 Pa.s. En el evento que el recubrimiento con contenido de colágeno deba ser aplicado sobre una superficie; el comportamiento reológico debe permitir una adecuada viscosidad a altas velocidades de corte y acotarse en un intervalo altamente resuelto para evitar que el cubrimiento requiera uso extremo de aplicadores (brocha o rodillo) o exigencia en equipos propelentes. En este sentido, al preparar y aplicar una capa de recubrimiento sobre probetas de vidrio esmerilado, la viscosidad fue lo suficientemente alta para prevenir el escurrido; evaluado en las probetas que permitieron su preparación, en posición vertical durante todo el tiempo de secado. La facilidad para aplicar una capa del recubrimiento C7-PVA homopolímero es equiparable con la que se necesitó para preparar una probeta de con formulación de Referencia. Como se mencionó anteriormente, la formulación C7-terpolímero acrílico hidrófilo presentó un incremento desproporcionado en su consistencia. La preparación de una probeta solo fue posible en el instante de realizar la formulación, permitiendo en estas condiciones que el material aplicado tuviera la capacidad de nivelar su superficie durante el tiempo de secado. En

la Figura 3 se muestra el efecto de la velocidad de corte sobre la viscosidad (a 21°C) para los recubrimientos C7-PVA homopolímero y Referencia.

Las probetas de vidrio con aplicaciones secas de recubrimiento PVA homopolímero, terpolímero acrílico hidrófilo y Referencia fueron sometidas a prueba de resistencia a la humedad. Las placas se acondicionaron durante 24 horas a 15°C y 79% de humedad relativa después del tiempo de secado al tacto. Se aplicó por goteo un volumen aproximado de 0,1 mL de agua destilada en el centro de cada probeta, Inmediatamente se protegió el área humectada con un vidrio de reloj durante 1 hora y se observaron las alteraciones presentadas en la superficie. La probeta con formulación C7-terpolímero acrílico hidrófilo resolubilizó y presentó escurrimiento al colocar la placa en posición vertical. Las demás probetas no presentaron alteraciones visibles ni sensoriales (hinchamiento, desprendimiento, escurrido o agrietamiento al volver a secar). En la Figura 4 se muestran las probetas ensayadas al final de la prueba de resistencia a la humedad. Las dimensiones de las probetas eran 11x17 cm.

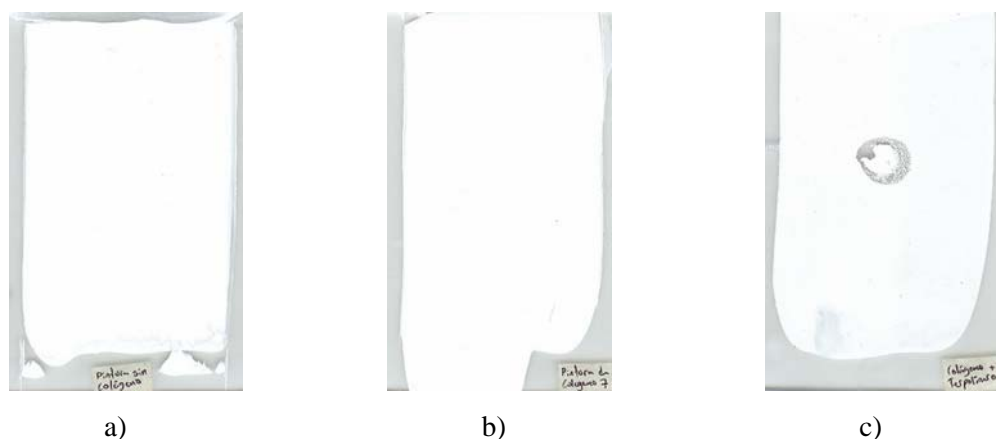


Figura 4. Fotografías de las alteraciones visuales presentadas por los recubrimientos: (a) “Referencia”, (b) C7-PVA homopolímero, y (c) C7-terpolímero acrílico hidrófilo, durante la prueba de resistencia a la humedad.

Las probetas se acondicionaron nuevamente y se almacenaron horizontalmente durante 15 meses, sin exposición directa a la luz solar y en condiciones de humedad y temperatura medias de 79% y 14,4°C, respectivamente. Durante este tiempo la temperatura mínima registrada fue 7,5°C y la máxima 23,6°C. Un litro de cada formulación líquida se acondicionó en un cuñete plástico y se almacenó simultáneamente a las mismas condiciones. Las formulaciones y las probetas se evaluaron sensorialmente en 3, 6, 12 y 15 meses de acuerdo con los criterios sugeridos en la Guía ASTM D5324-03 para pruebas en recubrimientos arquitectónicos de base acuosa. Las propiedades evaluadas en el recubrimiento líquido fueron:

olor, diferencias de color, valor pH, estabilidad y asentamiento de pigmentos. Para las probetas secas, las características evaluadas fueron resistencia al bloqueo, eflorescencia, adherencia y crecimiento biológico. En la Tabla 5 se listan las características y su evaluación sensorial en los tiempos mencionados.

Tabla 5. Características de la formulación C7-PVA homopolímero en recubrimiento líquido y en película aplicada, evaluadas sensorialmente en 3, 6, 12 y 15 meses de almacenamiento.

<i>Característica</i>	<i>Evaluación sensorial al tiempo de:</i>			
	<i>3 meses</i>	<i>6 meses</i>	<i>12 meses</i>	<i>15 meses</i>
<i>En líquido</i>				
Olor	P--, T++, R--	P--, Txx, R--	P--, R--	P--, R--
Diferencia de color	P--, T--, R--	P--, T--, R--	P--, T--, R--	P--, T--, R--
Valor pH	P--, T++, R--	P--, T++, R-	P--, T++, R-	P--, T++, R-
Estabilidad	P--, Txx, R--	P--, R--	P--, R--	P--, R--
Asentamiento de pigmentos	P--, T--, R--	P--, T++, R-	P--, T++, R-	P++, Txx, R++
<i>En placas</i>				
Resistencia al bloqueo	P--, T--, R--	P--, T--, R--	P--, T++, R-	P--, Txx, R-
Eflorescencia	P--, T--, R--	P--, T--, R--	P--, T--, R--	P--, T--, R--
Adherencia	P--, T--, R--	P--, T--, R--	P--, T++, R-	P--, Txx, R-
Crecimiento biológico	P--, T--, R--	P--, T--, R--	P--, T--, R--	P--, T--, R--

Convenciones: **P** = C7-PVA homopolímero, **T** = C7-terpolímero acrílico hidrófilo, **R** = Referencia, signo (--) = adecuado, sin cambio apreciable o aparición, signo (++) = cambio apreciable o aparición, signo (xx) = degradación de la característica.

Al cabo de tres meses de almacenamiento, El recubrimiento líquido C7-PVA homopolímero presentó tendencia a gelificar. El coágulo se destruyó fácilmente por agitación mecánica. Luego de realizar esta operación, el recubrimiento no volvió a presentar variaciones en su consistencia. Este fenómeno se explica por la presencia de cadenas de colágeno en el medio, el cual puede formar geles debido a su carácter altamente hidrófilo. El recubrimiento líquido con formulación C7-terpolímero acrílico hidrófilo presentó simultáneamente aumento del valor pH, olor amoniacal y degradación de la consistencia, al

tercer mes de almacenamiento. El valor pH desarrollado fue superior a 10. Este fenómeno se atribuye a la descomposición de segmentos de copolímero que contienen acrilamida como unidad mesomérica. Este carácter degradable del terpolímero acrílico era previsible, pues el polímero fue sintetizado con dichos propósitos. A pesar de la degradación observada, se mostró que el colágeno hidrolizado presenta compatibilidad con polímeros acrílicos. La probeta secada de formulación C7-terpolímero acrílico hidrófilo, presentó un acabado más brillante que las demás formulaciones. Esta propiedad se manifiesta también en los componentes colorimétricos mostrados en la Tabla 4, aunque es la que presenta una tendencia hacia el amarillo más pronunciada, representado en el mayor valor de b^* en la misma tabla. Tras 12 meses de almacenamiento, la probeta con formulación C7-terpolímero acrílico hidrófilo experimentó pérdida de resistencia al bloqueo y adherencia. La adherencia se evaluó por aplicación de una película adhesiva de PVC sobre la superficie entera de la probeta y su posterior retiro. En 12 meses de almacenamiento, la formulación C7-terpolímero acrílico hidrófilo pierde la resistencia al bloqueo y en 15 meses la adherencia se pierde y el recubrimiento se desprende en su totalidad del sustrato (véase la Figura 5).

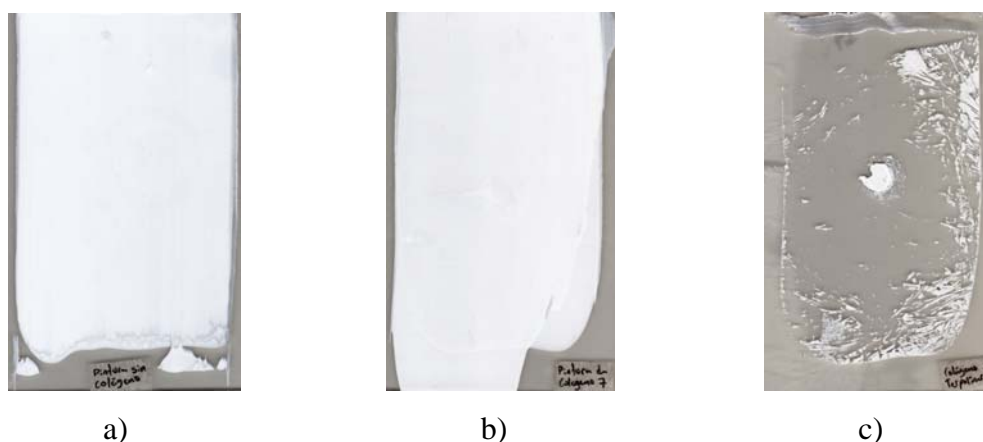


Figura 5. Fotografías de las alteraciones visuales presentadas por los recubrimientos: (a) "Referencia", (b) C7-PVA homopolímero, y (c) C7-terpolímero acrílico hidrófilo, durante la prueba de adhesión después de 15 meses de aplicación sobre un sustrato no poroso.

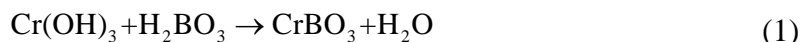
Las formulaciones líquidas C7-PVA homopolímero y Referencia presentaron estabilidad en el valor pH; este permaneció en el intervalo 7-8, durante 15 meses de almacenamiento. Tampoco manifestaron variación aparente en su olor característico y coloración. Después de 12 meses de almacenamiento, se observó la separación de dos fases, la capa superior, considerada libre de pigmento se midió como el 1,67% de la columna de

completa de recubrimiento, para la formulación de Referencia, y 1,84% para la formulación C7-PVA homopolímero. El resultado anterior muestra que la adición de colágeno hidrolizado, aunque incrementa la consistencia y la viscosidad aparente, ofrece menor fuerza de cohesión frente al pigmento. Sin embargo, la diferencia entre valores de asentamiento de pigmentos (9,23%) no se considera un argumento suficientemente fuerte para postular que el uso de colágeno hidrolizado como disolvente del recubrimiento ocasiona deterioro en alguna propiedad durante tiempos prolongados de almacenamiento.

En ninguna de las probetas con recubrimientos secados se presentó eflorescencia, crecimiento apreciable de colonias bacteriales u hongos, ampollas o agrietamientos. El efecto esperado se confronta con los resultados, mostrando que el uso de un fungicida electrolito logra la protección adicional a los recubrimientos con contenido de colágeno hidrolizado. La protección del fungicida inhibió de actividad de hongos, aún en un ambiente de humedad relativa alta (79%). En lo recubrimiento líquidos tampoco se apreció crecimiento microbiológico. Bajo un análisis sensorial, el crecimiento de organismos vivos en los recubrimientos habría ocasionado reducción de viscosidad, gelado, porosidad, irregularidades superficiales y modificación del valor pH. No se ha observado ninguno de estos efectos.

En trabajos realizados anteriormente se ha mostrado que los recubrimientos formulados con contenido de colágeno presentan el potencial de emplearse como recubrimientos arquitectónicos [13]. Bajo tales circunstancias, la exposición a la intemperie ocasiona el lavado de los biocidas que no logran ser encapsulados por la película y se hace necesario adicionarlos en altas concentraciones inicial, con el consecuente riesgo tóxico inherente. El uso de ácido bórico como biocida permitió conservar un medio acuoso con un potencial contenido de nutrientes (colágeno) y puede ser utilizado bajo confianza gracias a su dosis letal considerablemente alta ($DL_{50} = 5140 \text{ mg/kg}$) [11]. Su actividad se ve mejorada en las inmediaciones de la neutralidad (pH 6-8) y no presenta vida media debido a que es un ácido mineral. El valor de pH para el reempeño óptimo del biocida se traslapa con el intervalo fijado en la formulación de los recubrimientos. El uso del biocida electrolito contribuye también a la inhibición del cromo residual que transporta el colágeno hidrolizado. El colágeno empleado como disolvente contiene $7 \cdot 10^{-4}\%$ de Cr^{3+} . Durante la formulación del recubrimiento, aplicación y secado se ocasiona una dilución hasta $35 \cdot 10^{-7}\%$ del ión Cr^{3+} . El cromo se encuentra en el recubrimiento bajo la forma de hidróxido, de forma que se supone

una reacción de neutralización del cromo residual con el biocida, formando un ortoborato e inhibiéndolo el cromo por formación de calcita, mediante la siguiente reacción:



Esta reacción es factible y tiene lugar a temperaturas bajas [14], como las que existieron durante la formulación, secado y almacenamiento de los recubrimientos.

3. CONCLUSIONES

Se formularon y evaluaron dos tipos de recubrimientos de tipo emulsión acuosa empleando una corriente de colágeno hidrolizado como disolvente. El colágeno, proveniente de un proceso de recuperación de sulfato de cromo, es compatible con bases vinílicas y acrílicas. El colágeno aumenta los valores de consistencia y viscosidad aparente del recubrimiento. En este sentido, el uso de un agente defloculante puede ser necesario para obtener un recubrimiento que pueda ser empleado en usos arquitectónicos bajo parámetros reológicos típicos.

Los recubrimientos líquidos fueron preservados durante un tiempo superior a 12 meses por acción de un fungicida electrolito seleccionado por su uso eficiente en sustratos con presencia de proteínas. El ácido bórico mostró una alta actividad biocida permitiendo utilizar un recubrimiento con contenido de colágeno después de 15 meses de almacenamiento, sin que en el cuerpo líquido se aprecien cambios sensoriales en olor, coloración, variación del valor pH y consistencia.

La coloración de los recubrimientos aplicados sobre sustratos no-porosos mostró un efecto sinérgico del colágeno hacia el polímero formador de película. Aunque la formulación C7-terpolímero acrílico hidrófilo no presenta una vida útil superior a 3 meses bajo la forma de emulsión líquida; su aplicación manifiesta mayor brillo que la formulación vinílica C7-PVA homopolímero. Este efecto se aprecia en el valor de luminosidad (L^*). Sin embargo, la luminosidad de los recubrimientos es siempre inferior a la que manifiesta una formulación de referencia que no contiene colágeno pero que exhibe mayor tendencia hacia el amarillo. Los recubrimientos que contienen colágeno hidrolizado como disolvente presenta mayor uniformidad de color y menor desviación de la coloración blanca (menores valores en b^* y a^*) que se empleo como criterio para atribuirle propiedades de uso como base de partida para otras pigmentaciones y recubrimientos.

Se infiere, de manera experimental, que la adición de colágeno hidrolizado de virutas de cuero curtido al cromo posee efecto sobre la reflectancia de un recubrimiento y que evaluado a largo plazo (hasta 15 meses), dicho efecto sobre la pigmentación no es apreciable y no constituye un factor de degradación. Por la naturaleza acuosa-orgánica del disolvente, al contener colágeno, se esperaba un efecto adverso representado en pérdida de viscosidad, generación de olores y gases, apariencia y consistencia indeseada, crecimiento biológico superficial visible, cambios de color, y modificación de todas las propiedades reológicas originales. Sin embargo, no se observó ninguno de estos efectos y en el caso de la formulación C7-terpolímero acrílico hidrófilo, la degradación no es atribuible al disolvente sino al carácter biodegradable del polímero formador de película.

El colágeno que se obtiene por hidrólisis de virutas de rebajado de cuero no posee valores de pH, contenido de sólidos y cenizas que lo hagan aplicable en cosméticos o suplemento alimenticio, pero su uso directo en un proceso que no requiere su purificación, más allá de la precipitación de sulfato de cromo, lo torna en un efluente de interés económico y valor agregado, eliminando el residuo y evitando el impacto ambiental negativo, ya que el cromo trivalente que conlleva el solvente del recubrimiento puede ser neutralizado y encapsularse en el recubrimiento secado bajo la forma de calcita. Dicho recubrimiento no presenta eflorescencia al cabo de 15 meses de aplicación y presenta excelente adherencia cuando se emplea PVA como polímero formador de película.

Agradecimientos. El autor agradece la colaboración de la Ingeniera Química Vivian Jiménez, por los ensayos gravimétricos realizados al colágeno hidrolizado y al Ingeniero Químico Jairo Perilla, por sus buenos oficios en la realización de los ensayos reológicos. Asimismo agradezco al Área de Innovación y Desarrollo Tecnológico de la Universidad Nacional de Colombia por sufragar los costos de registro y exámenes de patentado para los recubrimientos.

BIBLIOGRAFÍA

1. Pérez M. “Evaluación del proceso de aprovechamiento mediante hidrólisis alcalina de las virutas de cromo subproducto del procesamiento del cuero. Aplicación a las curtiembres de San Benito”. Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero Químico, Universidad Nacional de Colombia-Sede Bogotá. 2003
2. Calderon S., Castro A., Diaz J, González N., Jimenez V., Morales A. “Reutilización del sulfato de cromo, obtenido a partir de la hidrólisis de las virutas de cromo, en los procesos

- de curtición y recurtición del cuero”. Proyecto de la asignatura ‘Planta Piloto’, Universidad Nacional de Colombia-Sede Bogotá. 2004
3. Jiménez V., Díaz A. “Evaluación de las aplicaciones de los productos obtenidos en la reacción de hidrólisis alcalina de las virutas de cromo: hidrolizado de colágeno e hidróxido de cromo”. Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero Químico, Universidad Nacional de Colombia-Sede Bogotá. 2005
 4. Suárez O. “Obtención de un recubrimiento de cromo decorativo a partir de soluciones de cromo trivalente”, Ingeniería e Investigación, **26**, 75 (2006)
 5. ICONTEC. “Productos para la industria cosmética: colágeno soluble”. Instituto Colombiano de Normalización y Certificación-ICONTEC. Bogotá, Colombia. 1986
 6. Quintero D., Alzate M., Moreno S. “Tabla de composición de alimentos”. 1ª Edición. Centro de Atención Nutricional-L. Vieco e hijas Ltda. Medellín, Colombia. 2001
 7. Fumioki F. “Coating materials for forming information display surfaces and display medium”. Patente Mundial WO9807799. Oficina Mundial de Patentes-WIPO. 1998.
 8. Kono T., Nikaido T., Endo M. "Decorative film or sheet, and decorative material and building material made by using the same". Patente norteamericana 6.617.008. Oficina Norteamericana de Patentes y Registros. 9 Septiembre de 2003.
 9. Nishiborii S. "Method for pulverizing gelatin, and paint, coating layer, film and finished cloth". Patente norteamericana 5.080.292. Oficina norteamericana de patentes y registros. 14 Enero de 1992.
 10. Turner G. “Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology”. 3ª edición. Chapman & Hall. Londres, 1988
 11. Lück E. “Conservación química de los alimentos”. Editorial Acribia. Barcelona, España. 1981
 12. Granada J., Monturiuol R. “Incorporación de carbonato de sodio como defloculante en las pastas de porcelana”. Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero Químico, Universidad Nacional de Colombia-Sede Bogotá. 1975
 13. Castro A. “Formulación y caracterización de una pintura de base emulsión acuosa (vinílica) no convencional modificada con colágeno hidrolizado de virutas de rebajado de cuero “wet blue”, Química e Industria, **24**(3), 22 (2005).

14. Rowell J., Nazar L. "Synthesis, structure, and solid-state electrochemical properties of Cr_3BO_6 : a new chromium(III) borate with the norbergite structure", *J. Materials Chem.*, **11**, 3228 (2001)