

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA



**Síntesis y caracterización de resinas alquídicas de alto contenido de sólidos a partir del
aceite de sachá inchi**

TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO DE LICENCIADA EN QUIMICA

AUTOR

Claudia Mercedes Toledo Rodríguez de Meléndez

ASESOR:

Dr. Santiago Eleodoro Flores Merino

Lima, Enero 2020

RESUMEN

Las resinas alquídicas son poliésteres insaturados de aceite modificado y su producción actual cubre más del 70% de la demanda para recubrimientos poliméricos destinados a la obtención de pinturas, adhesivos, lacas y otros. En el caso de las pinturas, se viene restringiendo a nivel mundial el contenido de solventes, un ejemplo es el parlamento Europeo que, desde 2004, legisla para disminuir las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COVs) al ambiente. Por ello, la industria de pinturas viene desarrollando tecnología de altos sólidos como en el caso de las resinas alquídicas de baja viscosidad que requieren menor uso de solventes para ser formuladas, manipuladas y aplicadas. El presente trabajo de investigación tiene como objetivo sintetizar y caracterizar resinas alquídicas con baja viscosidad lo que equivale a decir pinturas con reducido contenido de solventes, menor al 30% p/p. Con este fin, fueron sintetizadas siete tipos de resinas de cadena media por el método de alcoholísis-esterificación, a partir de aceite y ácido grasos de sacha inchi y linaza, empleando como polioles, trimetilolpropano (TMP) y pentaeritritol (PE) y como poliácido, el anhídrido ftálico (AF). Las resinas a base de aceite sacha inchi fueron sintetizadas con distintas proporciones de TMP/PE mientras que las resinas a base de aceite linaza y ácidos grasos, fueron sintetizadas a una sola proporción TMP/PE con fines comparativos. La caracterización fue realizada empleando resinas al 90% en sólidos (10% de solvente (p/p)). Se evaluaron las propiedades fisicoquímicas de las resinas en estado líquido y como películas secas y curadas. Así mismo, se estudió la influencia de variación de composición de TMP, y se comparó el uso de ácidos grasos y aceites como materias primas para la síntesis de las resinas alquídicas. El incremento de TMP en resinas alquídicas base aceite de sacha inchi, aumentó su tendencia a bajar viscosidad, oscurecer, mejoró su estabilidad térmica y disminuyó los tiempos de secado. Las resinas sintetizadas con ácidos grasos presentaron baja viscosidad, menores tiempos de secado y mejor estabilidad térmica en comparación con sus respectivos aceites y finalmente, los ensayos de FTIR, RMN ^1H y ^{13}C confirmaron la obtención de las resinas alquídicas.

TEMA DE TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUIMICA

TÍTULO : "Síntesis y caracterización de resinas alquídicas de alto contenido de sólidos a partir del aceite de sacha inchi"

ÁREA : Corrosión y protección

ASESOR : Santiago Flores Merino

ALUMNO : Claudia Mercedes Toledo Rodríguez

CÓDIGO : 19997776.4

FECHA : 21 de marzo del 2018

NUMERO : # 219



DESCRIPCIÓN Y OBJETIVOS:

Las resinas alquídicas son poliésteres modificados sintetizados con polioles, poliácidos y ácidos grasos insaturados de aceite vegetal. Estas son destinadas a la fabricación de barnices y pinturas, para la protección de estructuras y piezas metálicas frente a la corrosión. Los aceites vegetales con alto grado de insaturación se presentan como una gran alternativa para su síntesis, ya que se favorece el entrecruzamiento de las cadenas de polímeros logrando una mayor resistencia. Entre los polioles más frecuentemente usados encontramos al glicerol y pentaeritritol. La síntesis con pentaeritritol produce resinas alquídicas con alta viscosidad que requieren de un mayor uso de solvente orgánico para su aplicación. Sin embargo, le confiere a la resina mejores propiedades (dureza, p.e.).

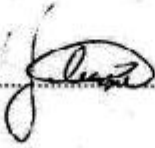
Las resinas requieren ser mezcladas con un solvente orgánico durante el proceso de formulación de pinturas. Es por ello que las pinturas comerciales pueden contener entre un 40 a 70 % de solvente orgánico el cual, durante su fase de secado, emite a la atmósfera compuestos orgánicos volátiles (VOC) contaminando el aire.

Por ello, con el fin de reducir esta contaminación se están realizando investigaciones para desarrollar resinas con alto contenido de sólidos, es decir, con menor contenido de solvente en la pintura. Una alternativa es el uso de trimetilolpropano como reemplazo del pentaeritritol para producir resinas alquídicas con menor viscosidad y, por tanto, mayor contenido de sólidos.

El presente estudio tiene como finalidad la síntesis y caracterización de resinas alquídicas a partir del aceite de sacha inchi, usando como polioles al pentaeritritol y trimetilolpropano a diferentes concentraciones.

Las resinas alquídicas obtenidas serán caracterizadas en cuanto a sus propiedades fisicoquímicas, tales como valor ácido, densidad, color, viscosidad, tiempo de secado (tacto y duro) y dureza, entre otros. Asimismo, serán realizadas ensayos de resistencia química en diversos medios (solvente, agua, ácido, álcali). Por último, las resinas alquídicas sintetizadas serán caracterizadas en cuanto a su estructura química por medio de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y análisis térmico gravimétrico.

Máximo: 100 páginas

FIRMA DEL ASESOR: 

FIRMA DEL COORDINADOR: 



AGRADECIMIENTOS

Agradezco primero, a Dios, por permitirme concluir esta etapa de estudios a través de varias personas.

Agradezco de manera especial a mi asesor, el Dr. Santiago Flores, por permitirme ser parte del proyecto N° 166-2015-FONDECYT y a su grupo de investigación conformado por Lic. Daniel Obregón y M.Sc. Antonella Hadzich.

Agradezco también a la empresa Amazon Health Products SAC, por proveernos del aceite extra virgen de sacha inchi.

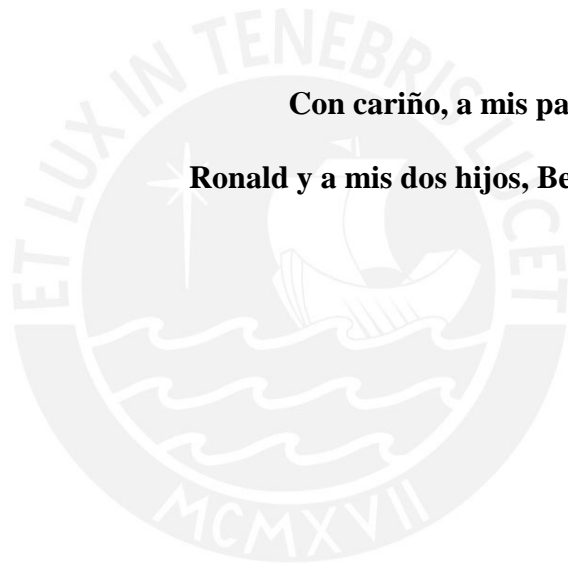
Agradezco a Daniel por su constante apoyo, aportes y comentarios a lo largo del desarrollo del presente trabajo, así como a Antonella por sus valiosas enseñanzas.

Agradezco a mis compañeros de Laboratorio, tesisistas también, con quienes mantuvimos viva la llama de entusiasmo durante los ensayos: Liz, Carlos y Manuel.

Agradezco al personal del Instituto de Protección y Corrosión: Freddy, William, Olga, Guillermina y Javier por su tiempo y apoyo.

Finalmente, agradezco a Rita, a Edith, por sus aportes y tiempo; a mis padres, hermanos, esposo, Anita y demás familiares que contribuyeron con su tiempo en la culminación del presente trabajo de investigación.

**Con cariño, a mis padres, a mis hermanos, a
Ronald y a mis dos hijos, Benjamín y Luis Eduardo**



INDICE

RESUMEN	i
TESIS APROBADA POR EL DECANO	ii
AGRADECIMIENTO	iii
DEDICATORIA	iv
INDICE	v
INDICE DE TABLAS	viii
INDICE DE FIGURAS	x
ABREVIATURAS	xii
1 MARCO TEÓRICO	01
1.1. Introducción	01
1.1.1 Objetivos	03
1.1.1.1 Objetivo general	03
1.1.1.2 Objetivos específicos	03
1.2 Resinas Alquílicas	04
1.2.1 Proceso de secado en resinas alquílicas	06
1.2.2 Influencia de los agentes secantes	08
1.3 Materias primas para síntesis de resinas alquílicas	09
1.3.1 Aceite vegetal	09
1.3.1.1 Descripción del aceite de sacha inchi	13
1.3.1.2 Clasificación de las resinas según la longitud de cadena del aceite	15
1.3.2 Polioles	16
1.3.3 Poliácidos	17
1.3.4 Catalizadores	19
1.4 Síntesis de Resinas Alquílicas	20

1.4.1	Primera etapa de Alcohólisis	20
1.4.2	Evaluación de solubilidad	21
1.4.3	Segunda etapa de esterificación	22
1.5	Valor Ácido	22
1.6	Obtención de resina alquídica a partir de ácidos grasos	23
1.7	Polimerización y funcionalidad	23
1.7.1	Polimerización por etapas y reactividad de los grupos funcionales	25
1.7.2	Entrecruzamiento	26
1.8	Resinas alquídicas de baja viscosidad	27
1.9	Resistencia química y técnicas de caracterización estructural de Resinas Alquídicas	28
1.9.1	Resistencia química	28
1.9.2	Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial	29
1.9.3	Espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier (FT IR)	30
1.9.4	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)	30
2.	PARTE EXPERIMENTAL	31
2.1	Reactivos, equipos y materiales	31
2.1.1	Reactivos	31
2.1.2	Equipos	32
2.1.3	Materiales	33
2.2	Síntesis de las resinas alquídica con alto contenido de solidos a partir de aceite y ácidos grasos	33
2.2.1.	Nomenclatura de las resinas sintetizadas	33
2.2.2.	Procedimiento de síntesis de resinas alquídicas de cadena media	34
2.3	Valor ácido	37

2.4	Viscosidad de burbuja Gardner	38
2.5	Determinación de la densidad	38
2.6	Color Gardner	39
2.7	Tiempos de secado de películas de resinas sintetizadas	40
2.8	Dureza	41
2.9	Resistencia química	41
2.10	Caracterización Térmica TG – ATD	43
2.11	Ensayos de Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier – FTIR	43
2.12	Ensayos de Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)	44
3	RESULTADOS Y DISCUSIONES	45
3.1	Propiedades Físicoquímicas de las resinas	45
3.1.1	Resultados de valor ácido y viscosidad	45
3.1.2	Resultados de densidad	48
3.1.3	Resultados del color de resinas sintetizadas	49
3.1.4	Resultados del secado al tacto y secado duro	51
3.1.5	Resultados de dureza de película	52
3.1.6	Resultados de resistencia química	55
3.1.7	Resultados de la dureza después de los ensayos de inmersión	57
3.1.8	Análisis termogravimétrico y térmico diferencial	60
3.2	Análisis de estructura de resinas alquídicas	64
3.2.1	Análisis por espectroscopia FTIR	64
3.2.2	Análisis por espectroscopia de RMN	67
3.2.2.1	Análisis de espectros obtenidos por ^1H RMN	67
3.2.2.2	Análisis de espectro obtenidos por ^{13}C RMN	70

4.	CONCLUSIONES	72
5.	BIBLIOGRAFIA	74

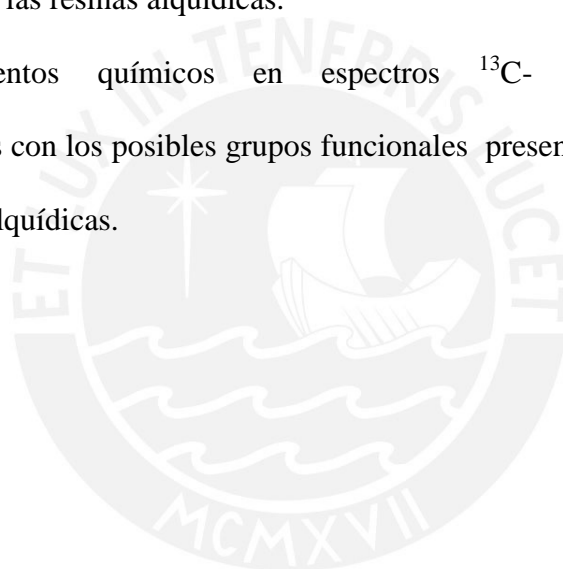


INDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1	Secantes más empleados para curado de pinturas. 8
Tabla 2	Estructura de ácidos grasos insaturados relacionados con el número de enlaces dobles 10
Tabla 3	Clasificación de los aceites según el valor de su índice de yodo 11
Tabla 4	Índice de Yodo de aceite de sachá inchi y linaza vs otros aceites usados en síntesis de resinas alquídicas 12
Tabla 5	Comparación del porcentaje de ácidos grasos en SI y LI. 13
Tabla 6	Porcentaje de los principales ácidos grasos en muestra de aceite sachá inchi utilizada en la presente investigación. 14
Tabla 7	Formulación de resinas alquídicas sintetizadas en porcentaje en peso. 34
Tabla 8	Condiciones de ensayo para ATG y ATD 43
Tabla 9	Comparación de valor ácido y viscosidad de las resinas de sachá inchi con distintas proporciones de TMP y PE. 45
Tabla 10	Comparación del valor ácido y viscosidad de las resinas obtenidas a partir de aceite y ácidos grasos de linaza y sachá inchi. 47
Tabla 11	Comparación de densidad de las resinas obtenidas a partir de aceite y ácidos grasos de linaza y sachá inchi 48
Tabla 12	Comparación del color de las resinas de sachá inchi con 49

	distintas proporciones de TMP y PE.	
Tabla 13	Comparación del color de las resinas obtenidas a partir de aceite y ácidos grasos de linaza y sachá inchi.	50
Tabla 14	Comparación del tiempo de secado de las resinas de sachá inchi con distintas proporciones de TMP y PE.	51
Tabla 15	Comparación del tiempo de secado de las resinas obtenidas a partir de aceite y ácidos grasos de linaza y sachá inchi.	52
Tabla 16	Comparación del tiempo de dureza de las resinas de sachá inchi con distintas proporciones de TMP y PE	53
Tabla 17	Comparación de dureza de las resinas obtenidas a partir de aceite y ácidos grasos de linaza y sachá inchi.	54
Tabla 18	Evaluación de defectos presentados en las resinas de sachá inchi a diferentes proporciones de TMP/PE después de ensayos de inmersión.	55
Tabla 19	Evaluación de defectos presentados en las resinas a partir de aceites y ácidos grasos de linaza y sachá inchi después de ensayos de inmersión.	56
Tabla 20	Comparación de la dureza por el método de dureza de lápiz de las resinas de sachá inchi con distinta proporción de TMP PE después de ensayos de inmersión	58
Tabla 21	Comparación de la dureza por el método de dureza de lápiz de las resinas obtenidas a partir de aceites y ácidos grasos después del ensayo de inmersión.	59
Tabla 22	Análisis ATG y ATD de las resinas alquídicas con distintas proporciones de TMP/PE.	61

Tabla 23	Análisis ATG y ATD de las resinas alquídicas obtenidas a partir de aceite y ácidos grasos de linaza y sachá inchi.	63
Tabla 24	Discusión de las bandas de absorción en espectros IR presentes en todas las muestras de resinas alquídicas sintetizadas.	65
Tabla 25	Desplazamientos químicos observados en los espectros ^1H RMN relacionados con los posibles grupos funcionales presentes en las resinas alquídicas.	69
Tabla 26	Desplazamientos químicos en espectros ^{13}C - RMN relacionados con los posibles grupos funcionales presentes en las resinas alquídicas.	71



INDICE DE FIGURAS

		Pág.
Figura 1	Estructura química típica de una resina alquílica.	5
Figura 2	Mecanismo de Reacción de Proceso Oxidativo	7
Figura 3	Estructura de octoato de cobalto.	9
Figura 4	Reacciones involucradas en la determinación del índice de yodo de un triaciglicerol por el método de Hanus	11
Figura 5	Planta de sacha inchi.	14
Figura 6	Vaina verde y madura conteniendo semillas de sacha inchi	15
Figura 7	Semillas de sacha inchi	15
Figura 8	Estructura de Polioles	17
Figura 9	Estructura de Poliácidos.	19
Figura 10	Representación esquemática del proceso de alcoholisis	21
Figura 11	Representación esquemática de la esterificación.	22
Figura 12	Estructura de divinilbenceno tetrafuncional	25
Figura 13	Estructura de glicerol trifuncional 3(-OH) y pentaeritritol tetrafuncional 4(-OH)	25
Figura 14	Equipo de síntesis utilizado	35
Figura 15	Resinas sintetizadas a partir de aceite de sacha inchi con diferentes proporciones TMP/PE	37
Figura 16	Resinas sintetizadas a partir de aceite de sacha inchi, linaza y sus respectivos ácidos grasos con TMP/PE (50/50)	37
Figura 17	Escala de colores Gardner del 1 al 18, desde colores amarillos claros hasta rojizos.	39

Figura 18	Aplicador de resina Erichsen para película de 12mm de ancho	40
Figura 19	Cámara para los ensayos de resistencia química	42
Figura 20	Lámina de vidrio para ensayos de resistencia química	42
Figura 21	Aplicador de resina Erichsen de 38mm de ancho	42
Figura 22	Comparación de color entre resina LM-TMP/PE (50/50) (al lado izquierdo) vs resina SM-TMP/PE (50/50) (al lado derecho).	50
Figura 23	Orden creciente de dureza de lápiz	53
Figura 24	Variación de la dureza de resinas alquídicas con diferente proporción TMP/PE bajo ensayos de inmersión.	58
Figura 25	Variación de la dureza de resinas obtenidas a partir de aceite y ácido grasos después de ensayos de inmersión.	60
Figura 26	Análisis termogravimétrico de resinas alquídicas a partir de SI preparadas con distintas proporciones de TMP/PE.	61
Figura 27	Análisis térmico diferencial de resinas alquídicas a partir de SI preparadas con distintas proporciones de TMP/PE.	62
Figura 28	Análisis termogravimétrico de resinas alquídicas preparadas con TMP/PE (50/50) a partir de LI y SI y sus respectivos ácidos grasos.	63
Figura 29	Análisis térmico diferencial de resinas alquídicas preparadas con TMP/PE (50/50) a partir de LI y SI y sus respectivos ácidos grasos	64
Figura 30	Espectro FTIR de resinas alquídicas de SI preparadas con distintas proporciones de TMP/PE.	64
Figura 31	Espectro FT IR de resinas alquídicas preparadas con TMP/PE (50/50) a partir de LI y SI con sus respectivos ácidos grasos.	65
Figura 32	Estructura típica de resina alquídica con letras minúsculas relacionadas con los picos presentes en los espectros de resinas SM-TMP/PE (100/0) y SM-TMP/PE (25/75)	67

- Figura 33 33 Espectro ^1H RMN para resinas SM-TMP/PE (100/0) y SM-TMP/PE (25/75). 68
- Figura 34 Estructura de resina alquídica típica con picos identificados en los espectros de ^{13}C RMN. 70



ABREVIATURAS

VA : valor ácido.

SI: sachá inchi

LI: linaza..

HCl: ácido clorhídrico.

NaCl: cloruro de sodio.

NaOH: hidróxido de sodio.

COVs: compuestos orgánicos volátiles.

OPS: síndrome psico-orgánico.

PE: pentaeritritol.

TMP: trimetilolpropano.

AF: anhídrido ftálico

ATG: análisis termogravimétrico.

ATD: análisis térmico diferencial.

FTIR: espectroscopía infrarroja por transformada de fourier.

^1H RMN: resonancia magnética nuclear de protón.

^{13}C RMN: resonancia magnética nuclear de carbono.

mL: mililitro.

μL : microlítro

mm: milímetro.

mg: miligramo.

g: gramo.

min: minuto.

h: hora.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Introducción

Las resinas alquídicas son, poliésteres insaturados modificados con aceite, obtenidas por una reacción de policondensación. Son polímeros solubles en solventes alifáticos y secan por exposición al oxígeno, entrecruzándose rápidamente y formando películas flexibles y duraderas (Tuck, 2000).

Las resinas alquídicas son la clase más importante de resinas sintéticas empleadas en recubrimientos desde su aparición en el año 1930. Se estima que su producción abarca aproximadamente el 70% del mercado de resinas sintéticas. Se puede usar comercialmente en pinturas, esmaltes, lacas y barnices, abarcando todos los segmentos del mercado, desde el automotor hasta el decorativo, y desde el mercado marino hasta el espacial (Cardeño, Rios, Cardona, & Ocampo, 2013).

Un aspecto importante y preocupante que se deriva del uso de las pinturas es la contaminación del aire exterior producida por la evaporación del solvente después de su aplicación. En muchos países el uso de solventes orgánicos y las enfermedades que pueden causar son temas de importante discusión (Riveros, 2017).

Los solventes usados en las pinturas como: xilol, aguarrás, butilacetato, butilglicol, tolueno y otros, emiten al aire Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) los cuales reaccionan en la atmósfera mediante un proceso fotoquímico complejo para producir ozono, uno de los compuestos constituyentes de la niebla tóxica. La presencia de niebla tóxica genera un impacto negativo en la salud de las personas y en el desarrollo de los cultivos agrícolas. (Mischke, 2010; Vallejo, López, & Murillo, 2015)

Las regulaciones desde la década de los 80 han sido un impulso para la adopción de nuevas tecnologías de pinturas. La Comunidad Europea, en 1996, propuso disminuir la emisión de compuestos orgánicos en sus industrias de pinturas, agentes de limpieza, barnices,

lacas entre otras. Actualmente, se encuentra vigente la DIRECTIVA 2004/42/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO emitida el 21 de abril de 2004 donde se indica los límites permisibles de las emisiones de COVs. Las nueva rutas que se están proponiendo se basan en obtener resinas alquídicas con mayor contenido de sólidos, que requieran un menor uso de solvente en la formulación y aplicación de pinturas, así como emulsiones alquídicas y entre otras (El Parlamento Europeo Y El Consejo De La Unión Europea, 2004; Hofland, 2012; Riveros, 2017) .

Comercialmente las resinas alquídicas sintetizadas para pinturas tienen entre 50 y 60% de sólidos, consideradas de bajos sólidos, y las de alto contenido de sólidos son aquellas con mayor o igual a 70% de sólidos (Cardona V, González C, Franco C, Cardeño L, & Ríos, 2010; Vallejo et al., 2015).

El presente trabajo de investigación tiene como finalidad sintetizar y caracterizar resinas alquídicas con alto contenido de sólidos, empleando como materias primas: aceite de sacha inchi (SI) en comparación con aceite de linaza (LI), trimetilolpropano (TMP), pentaeritritol (PE) y anhídrido ftálico (AF). Durante el desarrollo de la investigación las resinas sintetizadas se caracterizaron en cuanto a sus propiedades de: viscosidad, color, densidad, tiempo de secado (al tacto y duro), dureza de lápiz y resistencia química en distintos medios agresivos como: agua destilada, ácido clorhídrico al 1% v/v, cloruro de sodio al 10% p/v, etanol absoluto e hidróxido de sodio al 1% p/v, así mismo, en estabilidad térmica mediante análisis termogravimétrico (ATG) y análisis térmico diferencial (ATD).

Finalmente, corroborar la obtención de una estructura de naturaleza alquídica de las resinas empleando la técnica de espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier (FT IR) y resonancia magnética nuclear (^1H RMN y ^{13}C RMN).

1.1.1 Objetivos

1.1.1.1 Objetivo general

Síntesis y caracterización de resinas alquídicas con alto contenido de sólidos.

1.1.1.2 Objetivos específicos

- Síntesis de resinas alquídicas de cadena media a partir de aceite y ácidos grasos de sachá inchi y linaza con trimetilolpropano, pentaeritritol y anhídrido ftálico.
- Caracterización fisicoquímica de las resinas alquídicas sintetizadas en cuanto a su viscosidad, densidad, color y estabilidad térmica.
- Caracterización de la película de las resinas alquídicas sintetizadas en cuanto a su tiempo de secado, dureza y resistencia química.
- Identificación de la estructura de las resinas alquídicas a través de espectroscopia infrarroja y resonancia magnética nuclear ^1H y ^{13}C .

1.2. Resinas Alquídicas

Las resinas alquídicas son aquellas sintetizadas con polioles, ácidos dibásicos y aceite vegetal; y son conocidas como poliésteres modificados con aceite, para distinguirlas de los recubrimientos comunes de poliéster denominados poliésteres libres de aceite (Jones, Frank N.; Pappas Peter; Wicks, 2007; Stoye, Freitag, & Beuschel, 1996).

Los primeros recubrimientos de poliéster a base de la condensación de ácido ftálico más glicerol (gliptal) poseían propiedades insatisfactorias para algunas aplicaciones industriales; es por ello, que en 1914 se dieron los primeros ensayos para mejorarlos con ácido oleico o aceite de ricino (Stoye et al., 1996). Kienle, en 1927, sintetizó la primera resina alquídica con ácidos grasos insaturados, combinando el conocimiento técnico de las resinas a base de anhídrido ftálico con el conocimiento empírico de pinturas oleoresinosas muy conocidas siglos atrás. Además, propuso el nombre alquídico, en inglés *alkyd* que se deriva de la contracción sonora de “al” proveniente del alcohol y “cid” del ácido, igual a “kyd”. (Stoye et al., 1996; Tuck, 2000).

La compañía General Electric realizó investigaciones exhaustivas en el uso de glicerol y anhídrido ftálico. Como resultado se obtuvo una resina cuya película poseía mayor dureza brillo, durabilidad y de buena resistencia al ambiente. Es así como la producción comercial de este producto comenzó en 1933 para aplicaciones eléctricas (Dotan, 2013; Hofland, 2012).

Las resinas alquídicas por lo general se clasifican según su contenido de aceite o la longitud de su cadena de aceite, en cuanto a sus propiedades secantes y en cuanto a su proceso de curado, si se lleva a cabo bajo un proceso oxidativo o al horno, dichos puntos lo trataremos en la página 7 (Soucek, Khattab, & Wu, 2012).

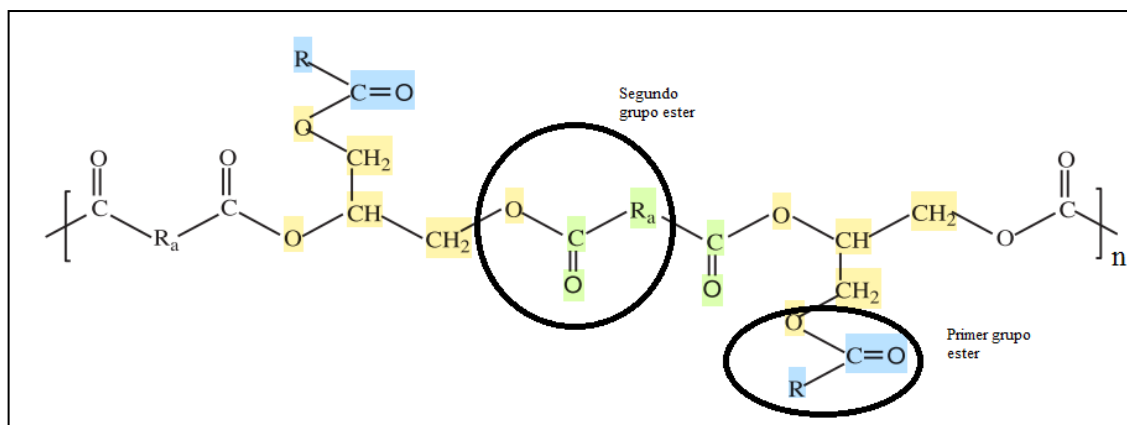


Figura 1. Estructura química típica de una resina alquídica. Se señala en azul la región de las cadenas de ácidos grasos; en amarillo la región del polialcohol y en verde la región del poliácido; R= cadena carbonada de ácidos grasos y Ra=anillo de anhídrido ftálico (Adaptado de Bora, et al. 2014).

La Figura 1 muestra la estructura típica de una resina alquídica sintetizada a partir de las reacciones de los triglicéridos de aceite con glicerol (polialcohol) y con anhídrido ftálico (poliácido), presentando en su cadena principal, dos tipos de grupos éster con la siguiente estructura: (R ó Ra)-OC-O-R₁, encerrados dentro de un círculo, siendo R₁ resto orgánico.

La estructura del primer grupo éster se formaría durante la etapa de alcoholísis, por reacción de los triglicéridos del aceite con el glicerol, formando los monoglicéridos de glicerol; este tema será discutido en la sección 1.4.1(página19) observando en color azul, la fracción aportada por las cadenas grasas del aceite, R-CO-, producto de la reacción del grupo ácido carboxílico del aceite, (-COOH), con el grupo hidroxilo,(-OH), del glicerol, y en color amarillo la fracción aportada por el glicerol y todo lo restante enlazado al oxígeno se representaría por R₁.

La estructura del segundo grupo éster se formaría durante la etapa de esterificación, por reacción del anhídrido ftálico con los monoglicéridos de glicerol; este tema será discutido en la sección 1.4.3 (página 20); viendo en color verde, una fracción del anhídrido ftálico y en color amarillo la fracción aportada por el glicerol, todo lo restante enlazado al oxígeno se representaría por R₁.

Los grupos éster son de carácter polar y brindan interacciones inter e intramoleculares entre las cadenas, las cuales determinan sus propiedades de movilidad y punto de fusión. Los enlaces dobles en las cadenas de los ácidos grasos representados por **R** son participes dentro del proceso oxidativo como será explicado a continuación en la sección 1.2.1 (página 5) (Feldman & Barbalata, 1996).

1.2.1. Proceso de secado en resinas alquídicas

Las resinas alquídicas de cadena media y larga secan a través de un proceso de secado físico y oxidativo. El secado físico ocurre durante la evaporación del solvente (Stoye et al., 1996) y el secado oxidativo ocurre por un proceso lento de auto oxidación, en el cual el oxígeno reacciona con los ácidos grasos insaturados de las cadenas laterales de las resinas alquídicas formando una red entrecruzada (Soucek et al., 2012).

Las resinas alquídicas llevan su insaturación en la parte final de la cadena en vez de que esta se encuentre en la estructura principal de la cadena polimérica (O dian, 2007). Esta insaturación proveniente de la presencia de los dobles enlaces en las cadenas de ácidos grasos es la que permitirá la autooxidación. Esta autooxidación ocurre sobre grupos metileno alílicos, cuando una molécula de oxígeno reacciona con un átomo de hidrógeno de un grupo metil activado, dando un radical secundario estabilizado por resonancia, lo que se llamaría etapa de iniciación.

Los radicales producidos por un grupo metildialílico son estabilizados más que los producidos por un grupo monoalil, por lo que reaccionan mucho más fácil con el oxígeno. Como resultado, se forma un radical peróxido, el cual abstrae otro átomo de hidrógeno de un grupo metileno y forma un hidroperóxido, y en paralelo, otro radical dialílico es generado, al cual el oxígeno también se enlaza, produciendo más hidroperóxidos, ver figura 2. (Dubrulle, Lebeuf, Thomas, Fressancourt-Collinet, & Nardello-Rataj, 2017; Soucek et al., 2012).

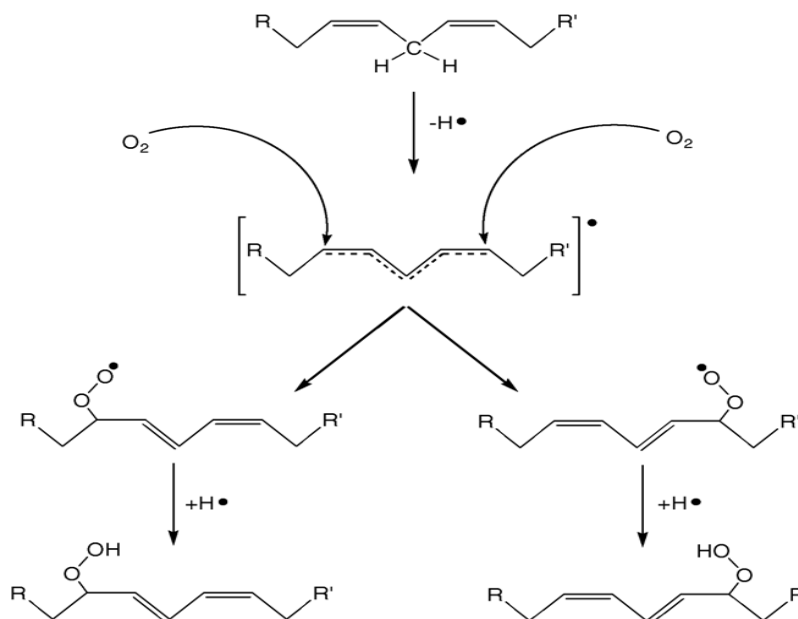


Figura 2. Mecanismo de Reacción de Proceso Oxidativo .Adaptado de (Van Gorkum & Bouwman, 2005).

En la segunda etapa, se forma una película, donde ocurre la descomposición de los hidroperóxidos en radicales hidroxilos y alcóxilos mediante un proceso muy lento (ver Figura 2). Estos radicales sustraerían un átomo de hidrógeno de las cadenas de ácidos grasos y forman radicales secundarios que absorberían oxígeno. Finalmente, se darían reacciones de combinación radicalaria, llamada etapa de propagación, seguido de una etapa de terminación, donde los radicales reaccionan entre sí (Mischke, 2010).

Este complejo proceso depende de la cantidad de dobles enlaces arreglados en la estructura del polímero, generando el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas o curado de las resinas hasta alcanzar sus características finales de secado. La descomposición de hidroperóxidos se aceleraría por la adición de secantes en solución; sin embargo, debe tenerse en cuenta la naturaleza del agente secante y la cantidad a emplear para evitar secados muy rápidos que causaría defectos de superficie, decoloración y rápida degradación de las películas (Stoye et al., 1996).

1.2.2. Influencia de los agentes secantes

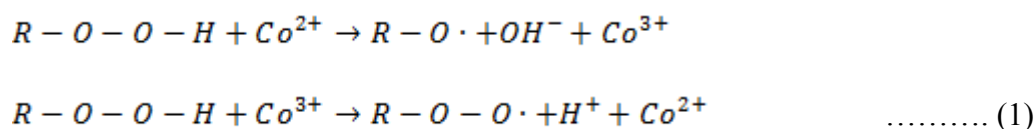
Los agentes secantes son aditivos usados para acelerar el proceso de secado. Son compuestos organometálicos solubles en solventes orgánicos. Se dividen en primarios, promoviendo el rápido secado de la superficie, y secundarios, promoviendo el secado de las capas inferiores del recubrimiento. En caso estuvieran presentes los dos, el secante secundario estabiliza la acción del agente primario (ver Tabla 1).

Tabla 1

Los secantes más empleados para curado de pinturas (Adaptado de Mischke, 2010)

Primarios	Secundarios
Cerio, cobalto, hierro, manganeso y vanadio.	Aluminio, bario, bismuto, calcio, estroncio, litio, plomo, potasio, zinc y zirconio.

La principal función de los secantes es la de acelerar el proceso de descomposición de hidroperóxidos. Este proceso se conoce como el ciclo Haber-Weiss, por ejemplo, el cobalto está como octoato de cobalto (2-etilhexanoato de Cobalto II) y es usado como catalizador en la siguiente reacción, aparece en estado de oxidación 2^+ , en la figura 3 se muestra su estructura:



Este proceso genera una gran cantidad de radicales necesarios para acelerar el proceso de autoxidación (Muizebelt, Hubert, Nielen, Klaasen, & Zabel, 2000) El orden de eficacia para los tres secantes más frecuentemente usados es Cobalto (Co) > Manganeso (Mn) > Plomo (Pb) (Stoye et al., 1996).

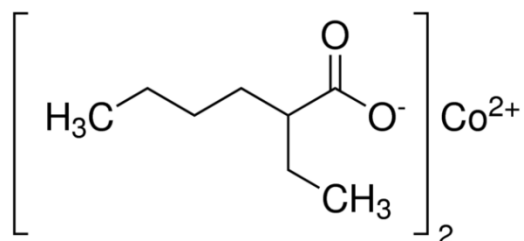


Figura 3. Estructura de octoato de cobalto.

1.3. Materias primas para la síntesis de resinas alquídicas

1.3.1. Aceite vegetal

El uso de aceites vegetales como materia prima destaca en la síntesis de resinas alquídicas, ya que son fuentes renovables, de bajo costo, no tóxicos, abundantes y biodegradables (Alam, Akram, Sharmin, Zafar, & Ahmad, 2014). Los aceites vegetales están conformados por ácidos grasos y antioxidantes. Los ácidos grasos son cadenas alifáticas con terminaciones de grupos ácidos carboxílicos y se clasifican en saturados e insaturados, dependiendo de la presencia de enlaces dobles a lo largo de las cadenas alifáticas. Los ácidos grasos saturados no llevan enlaces doble mientras los insaturados si llevan y pueden tener de uno hasta tres enlaces dobles.

Se dividen en tres tipos de acuerdo a su capacidad de secado oxidativo: secantes, semi secantes y no secantes, relacionado a su grado de insaturación o presencia de enlaces dobles presentes en las cadenas de ácidos grasos del aceite. A continuación, la tabla 2 presenta las principales estructuras de ácidos grasos insaturados y saturados presentes en los aceites con su respectivo número de dobles enlaces (Soucek et al., 2012).

Tabla 2.

Estructura de ácidos grasos insaturados relacionados con el número de enlaces dobles

(Adaptado de (Gabaldón, s/f))

Ácido graso	Saturación	Número de enlaces dobles	Estructura
Oleico	insaturado	1	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
Linoleico	insaturado	2	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
Linolénico	insaturado	3	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
Palmítico	saturado	0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$
Estearico	saturado	0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$

El grado de insaturación de un aceite o ácidos grasos puede ser calculado mediante el índice de yodo. El índice de yodo es la cantidad en gramos de yodo que reaccionarían con 100 g de aceite o ácido graso mediante la apertura de los dobles enlaces presentes en su estructura, así también permite predecir las capacidades de secado oxidativo; no está asociado a la posición exacta de los dobles enlaces ni con la naturaleza de los componentes saturados, sólo determina su cantidad total o la proporción de insaturaciones en la cadena grasa. (Castaño, Valencia, Murillo, Mendez, & Joli, 2012; Kasote, Badhe, & Hegde, 2013; Maurer, Hatta-Sakoda, Pascual-Chagman, & Rodriguez-Saona, 2012).

La figura 4 mostrada a continuación, muestra las reacciones involucradas en la determinación del índice de yodo de un aceite o ácidos grasos, la reacción a) muestra la apertura del enlace doble por reacción de un halogenuro como bromuro de yodo (IBr) si se

sigue el método de Hanus o cloruro de yodo (ICl) si se sigue el método de Wijs. La segunda reacción b) es la reacción de la solución sobrante de IBr en el caso de la ruta de Hanus con yoduro de potasio (KI) hasta la formación de yodo molecular (I_2), que luego en la reacción c) este es titulado mediante solución de tiosulfato de sodio. Determinándose así por una simple resta la cantidad de yodo que reaccionó con el aceite o ácidos grasos (Herrera, Bolaños, & Lutz, 2003)

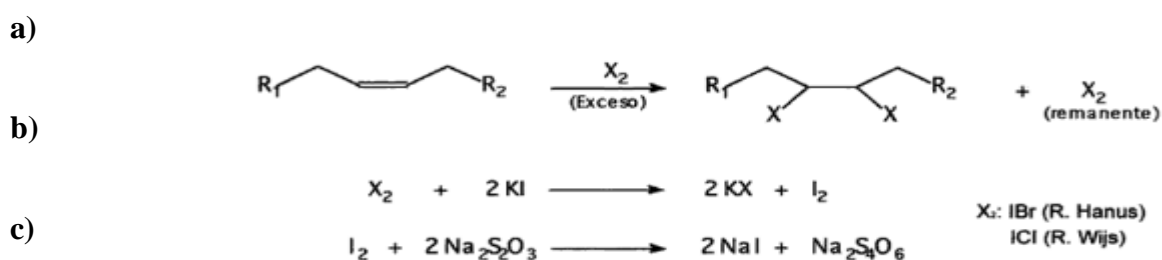


Figura 4. Reacciones involucradas en la determinación del índice de yodo de un triacilglicerol por el método de Hanus. Adaptado de Herrera, Bolaños & Lutz (2003).

A continuación mostramos la tabla 3, la cual nos permite clasificar al aceite en su capacidad secante de acuerdo a su valor de índice de yodo.

Tabla 3

Clasificación de los aceites según el valor de su índice de yodo (Adaptado de (Soucek et al., 2012))

Índice de Yodo (I.Y.)	Tipo de aceite
>140	Secante
[125-140]	Semisecante
< 125	No secante

En la tabla 3 y 4 observamos que los valores de índice de yodo para los aceites de sachá inchi (SI) y linaza (LI), nuestros aceites del presente estudio, son mayores a 140, por lo

que podemos afirmar que son aceites secantes. El aceite de sacha inchi del presente estudio reportó un valor de 189.82 para índice de yodo. El aceite de soya, un aceite bastante usado en las industrias actualmente es semisecante y el de maíz y oliva son no secantes.

Tabla 4

Índice de Yodo de aceite de sacha inchi y linaza vs otros aceites usados en síntesis de resinas alquídicas (Adaptado de Kasote et al., 2013)

Aceites vegetales	Índice de yodo gI ₂ /100g aceite
Sacha Inchi	189,82
Linaza	188 - 217
Soya	127
Maíz	103-130
Oliva	88

Analizando los ácidos grasos en cada uno de los aceites de sacha inchi y linaza, observamos en la tabla 5 que el aceite de sacha inchi presenta contenidos de ácido grasos linoleicos superiores a los de linaza, siendo este ácido el que le confiere específicamente al aceite buenas propiedades secantes y de adhesión (Mejía, Palacio, & Murillo, 2017; Oldring & Tuck, 2000). El ácido graso linolénico tiende a aumentar la velocidad de secado y también incrementa su tendencia a adquirir un tono amarillento durante su proceso de envejecimiento (Oldring & Tuck, 2000).

Tabla 5

Comparación del porcentaje de ácidos grasos en SI y LI. Adaptado de (Castaño et al., 2012; Kasote et al., 2013)

Ácidos grasos	(%) en aceite de sacha inchi	(%) en aceite de linaza
Ácido oleico	8,5-10,0	20-24
Ácido linoleico	33,5-33,9	11-13
Ácido linolénico	44-50,2	46 - 47
Ácidos palmítico	3,6-4,7	5,6-5,85
Ácidos esteárico	2,9-3,5	5,5-6,2

1.3.1.1. Descripción del aceite de sacha inchi

La planta de sacha inchi es de tamaño pequeño (Figura 5). Por lo general, se cultiva en zonas de la región Amazónica, porque se adapta muy bien a su clima tropical. Presenta unas flores que producen una pequeña vaina que cuando es tierna es de color verde y cuando madura cambia a color marrón. Generalmente, cada vaina tiene 6 lóbulos, los cuales contienen cada uno, una semilla de un gramos de peso promedio (Figura 6) (Diario Correo, 2019)

De las semillas de sacha inchi se extrae su aceite mediante la técnica de prensado en frío (Figura 7). El aceite de sacha inchi presenta una coloración que va desde amarillo intenso hasta ámbar dorado; del contenido total de sus ácidos grasos en el aceite, se sabe que cerca del 94 % corresponde ácidos grasos insaturados y 6% corresponde a ácidos grasos saturados.(Diario Correo, 2019)

A continuación la tabla 6 nos presenta los porcentajes de los principales ácidos grasos presentes en la muestra de aceite sacha inchi donada por la empresa Amazon Health, muy cercano a los valores reportados en tabla 5 por Castaño et al. y Kasote et al.

Tabla 6

Porcentaje de los principales ácidos grasos en muestra de aceite sacha inchi utilizada en la presente investigación.

Ácidos grasos	(%) en aceite de sacha inchi
Ácido oleico	11.26
Ácido linoleico	37.07
Ácido linolénico	43.49
Ácidos palmítico	4.36
Ácidos esteárico	3.23



Figura 5. Planta de sacha inchi, Tomado de (Delgado, 2016)



Figura 6. Vaina verde y madura de sachá inchi conteniendo semillas.

Adaptado de Inkanatura, 2019.



Figura 7. Semillas de sachá inchi. Adaptado de Diario Correo, 2019.

1.3.1.2. Clasificación de las resinas según la longitud de cadena del aceite

Las resinas alquídicas se pueden clasificar de acuerdo a la cantidad de aceite que se emplea en su síntesis. Esta clasificación la realizó Kienle y aún continúa vigente. La longitud de cadena de las resinas alquídicas hace referencia al porcentaje de aceite presente expresado como triglicérido, de ahí que se deriva su clasificación: las resinas de cadena corta, contienen menos del 45% de aceite; las de cadena media, entre 45 a 55% de aceite y de cadena larga, más del 55% de aceite (Tuck, 2000).

Las resinas alquídicas que se usan como recubrimiento de secado al aire son aquellas de cadena media y larga. Estas resinas son destinadas para pinturas de construcción, decorativas, industriales y como recubrimiento de equipos y máquinas. Por el contrario, aquellas de cadena corta necesitan un secado al horno y se suelen mezclar con otras resinas, para su aplicación en la industria automotriz, recubrimientos domésticos, materiales para estampado y otros (Stoye et al., 1996).

1.3.2. Polioles

Los polioles o polialcoholes poseen grupos funcionales hidroxilos, (-OH), en su composición. Los más usados en la síntesis de resinas alquídicas son los que poseen 2 o más grupos hidroxilos (Oldring & Tuck, 2000). En un inicio, el más usado fue el triol glicerol, con el cual se obtenían entrecruzamientos de alta densidad, requiriéndose un exceso durante las formulaciones, debido a que su grupo hidroxilo de tipo secundario presenta menor reactividad que los de tipo primario (Jones, Frank N. ;Pappas Peter;Wicks, 2007; Jones, 2017; Lin, 1992).

El pentaeritritol, PE, posee 4 grupos hidroxilos y es uno de los polioles más importantes en la producción de resinas alquídicas. Sus cuatro grupos hidroxilos son primarios, es decir, tienen igual reactividad y se encuentran conformando una estructura neopentil que le brinda estabilidad frente al calor, luz y humedad. Por ello, las resinas de PE poseen mejores propiedades de viscosidad, secado, dureza de película, retención de brillo, estabilidad de color, humedad, resistencia, estabilidad térmica y durabilidad exterior en comparación con las resinas de glicerol (Lin, 1992; Oldring & Tuck, 2000)

Finalmente, los polioles de trimetilolpropano, TMP, y trimetiloetano, TME, son polioles con tres grupos hidroxilos, de propiedades muy similares entre sí. El TMP posee sus tres grupos hidroxilos primarios muy reactivos, no posee hidrógenos β lábiles y debido a esto, los recubrimientos con resinas a base de TMP presentan mayor durabilidad exterior por su buena resistencia al agua y a medios alcalinos (Oldring & Tuck, 2000).

Las resinas formuladas con TMP también presentan baja viscosidad y las películas de sus pinturas son de mayor espesor que con glicerol. A su vez, el grupo metil por efecto estérico, evita que las cadenas poliméricas estén muy juntas, mejorando la solubilidad del polímero y disminuyendo su viscosidad (Oldring & Tuck, 2000; Stoye et al., 1996; Tuck, 2000).

Por otro lado, el TME presenta un grupo metil con tres grupos hidroxilos equivalentes, más reactivos que el glicerol. Su costo es comparable en Norte América más no en Europa donde resulta más costoso. Produce resinas con un ligero incremento en resistencia térmica al compararse con TMP. A continuación la figura 8 muestra los polioles descritos en esta sección.

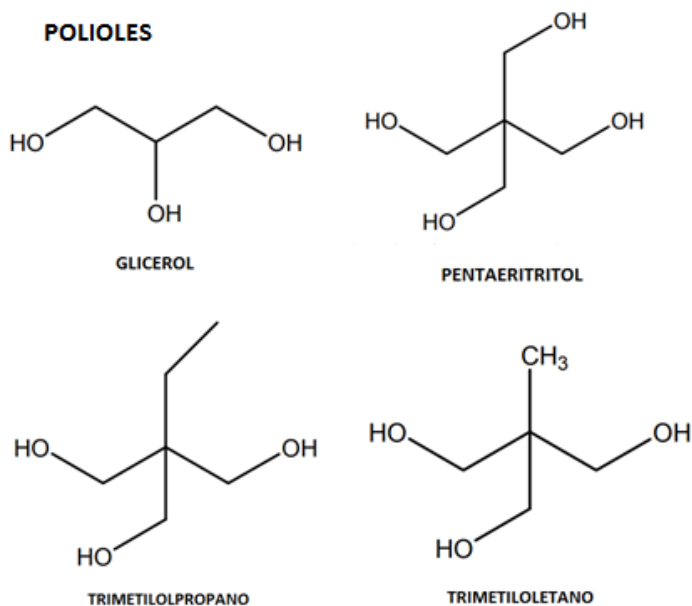


Figura 8. Estructura de Polioles

1.3.3. Poliácidos

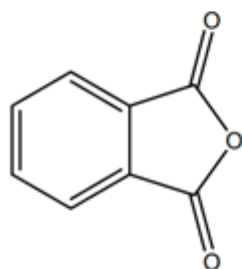
Los poliácidos son un resultado de la unión de dos o más moléculas de ácido carboxílico con pérdida de una molécula de agua en cada unión. La ionización del segundo grupo carboxílico es más difícil que la del primero, debido a que se requiere una mayor energía para disociar el protón (H^+) de un anión que porta dos cargas negativas que de aquél que sólo posee una (la primera ionización) (Oldring & Tuck, 2000).

Dentro de los poliácidos más usados en síntesis de resinas alquídicas encontramos a los diácidos aromáticos como: el anhídrido ftálico (AF), el ácido isoftálico, ácido tereftálico y al anhídrido maleico. El ácido ftálico en su forma orto solamente es usado como anhídrido

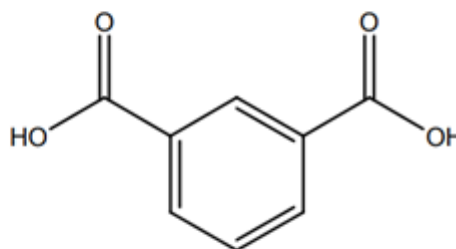
ftálico y es producido a partir del o-xileno. El anhídrido ftálico es preferido por su bajo punto de fusión (131°C) y también porque es muy soluble en la mezcla de reacción y forma rápidamente monoésteres a 160°C. El ácido isoftálico no es muy preferido por su alto punto de fusión (>300°C) y debido a que su disolución es más lenta y además tiende a ciclar cuando reacciona con los dioles. Por otro lado, el ácido isoftálico permite la obtención de polímeros de alto peso molecular con buena resistencia química y dureza. Es usado en la preparación de recubrimientos en polvo y pinturas exteriores por su alta durabilidad.(Jones, Frank N. ;Pappas Peter;Wicks, 2007)

Por otro lado, el ácido tereftálico incrementa las propiedades de resistencia al calor y mecánicas del poliéster sintetizado y tiene tendencia a la cristalización. Finalmente, el anhídrido maleico en porcentajes adecuados, mejora las propiedades de secado y dureza de las resinas y a su vez incrementa la viscosidad, requiere usar mayor cantidad de solvente para su manipulación. La figura 9 muestra las estructuras de los poliácidos descritos, siendo el anhídrido ftálico, el poliácido que será usado en la presente investigación (Jones, Frank N. ;Pappas Peter;Wicks, 2007; Oldring & Tuck, 2000).

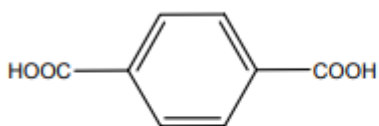
POLIÁCIDOS



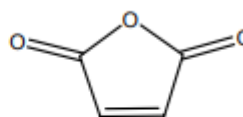
ANHIDRIDO FTÁLICO



ACIDO ISOFTÁLICO



ÁCIDO TEREFTÁLICO



ANHIDRIDO MALEICO

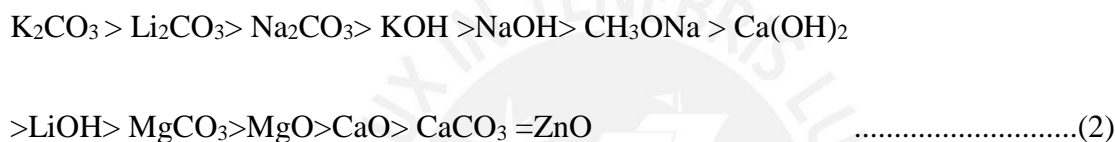
Figura 9. Estructuras de Poliácidos

1.3.4. Catalizadores

Los catalizadores se emplean durante la primera etapa de la síntesis de las resinas alquídicas, llamada alcoholísis o glicerólisis. Los catalizadores son importantes para la ruptura de los aceites y la formación de los monoglicéridos. Los catalizadores que generalmente se emplean son alcalinos y trabajan bien a temperaturas entre 240 a 270 °C, por ejemplo: hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de potasio (KOH) e hidróxido de litio (LiOH). Si la reacción se da a temperaturas mayores de 270°C, se puede llevar a cabo sin catalizador. Las cantidades de catalizador a usarse varían de 0,01 – 0,05 % en peso con respecto del aceite (Doulia, Rokotas, & Georgopoulou, 2006; Gabaldón, s/f). Los catalizadores de carbonatos de metales alcalinos son considerados como homogéneos y los

óxidos de metales alcalino térreos son considerados catalizadores heterogéneos, estos últimos no permite la formación de coproductos ni residuos en la etapa de alcoholísis (Doulia et al., 2006; Oldring & Tuck, 2000).

En una investigación donde se evaluó las actividades de diferentes compuestos alcalinos durante una reacción de oligomerización de glicerol a 260 °C por 4 horas, se determinó el siguiente orden dado por la solubilidad que presentan en el glicerol como por la solubilidad en el producto polimérico formado; en la presente investigación utilizaremos carbonato de litio Li_2CO_3 (ver serie 2) (Nosal, Nowicki, Warzała, Nowakowska-Bogdan, & Zarębska, 2015).



1.4. Síntesis de Resinas Alquídicas

La síntesis de las resinas alquídicas convencionales se llevan a cabo en dos etapas (Oldring & Tuck, 2000). La primera etapa es una reacción de alcoholísis entre un poliol en exceso y un aceite vegetal, en atmósfera inerte para evitar oxidación del aceite. La segunda etapa, es un esterificación que se inicia con la adición de un poliácido y termina la reacción, cuando el valor ácido (en la sección 1.5 se explicará con más detalle) deseado es alcanzado, menor de 20, obteniéndose poliésteres líquidos viscosos o sólidos cerosos de bajo punto de fusión (Stoye et al., 1996).

1.4.1. Primera etapa de alcoholísis

La alcoholísis es la reacción del aceite con el poliol o polioles para generar monoglicéridos. Este proceso se lleva a cabo entre 220 °C a 260 °C en presencia

generalmente de catalizadores básicos y atmosfera inerte, mediante la siguiente reacción, expuesta en la figura 10 (Ammarah Mahmud, Salih, & Salimon, 2015):

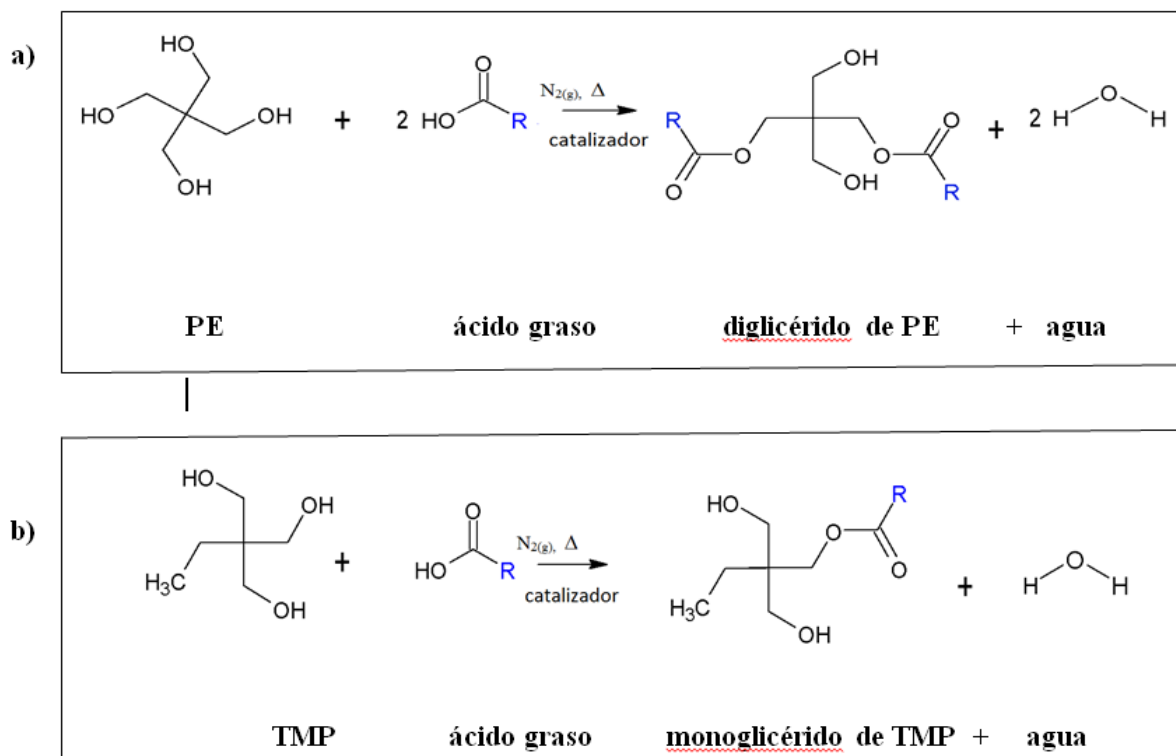


Figura 10. Representación esquemática del proceso de alcoholisis: a) formación de diglicérido de PE y b) formación de monoglicérido de TMP; R representa la cadena carbonada de un ácido graso.

1.4.2 Evaluación de solubilidad

La solubilidad en etanol del monoglicérido obtenido en el proceso de alcoholisis es un indicativo para dar por terminada la primera etapa. La solubilidad se mide disolviendo 1 mL de la mezcla de reacción con 3 mL de etanol 96%. La ausencia de precipitados indica que la reacción puede darse por concluida (Baez, Beltrán, Calvache, & Quiñones, s/f)

1.4.3. Segunda etapa de esterificación

La esterificación comprende la reacción de policondensación entre el poliácido, anhídrido ftálico, con los monoglicéridos y/o los diglicéridos, obteniéndose grupos éster

dentro de la resina alquídica a temperaturas alrededor de 210°C, ver figura 11. Durante el transcurso de esta etapa, se va monitoreando el valor ácido, hasta lograr el valor deseado que daría un indicativo de la finalización de la reacción (Spyros, 2003). El valor ácido será descrito en la sección 1.5 de esta página.

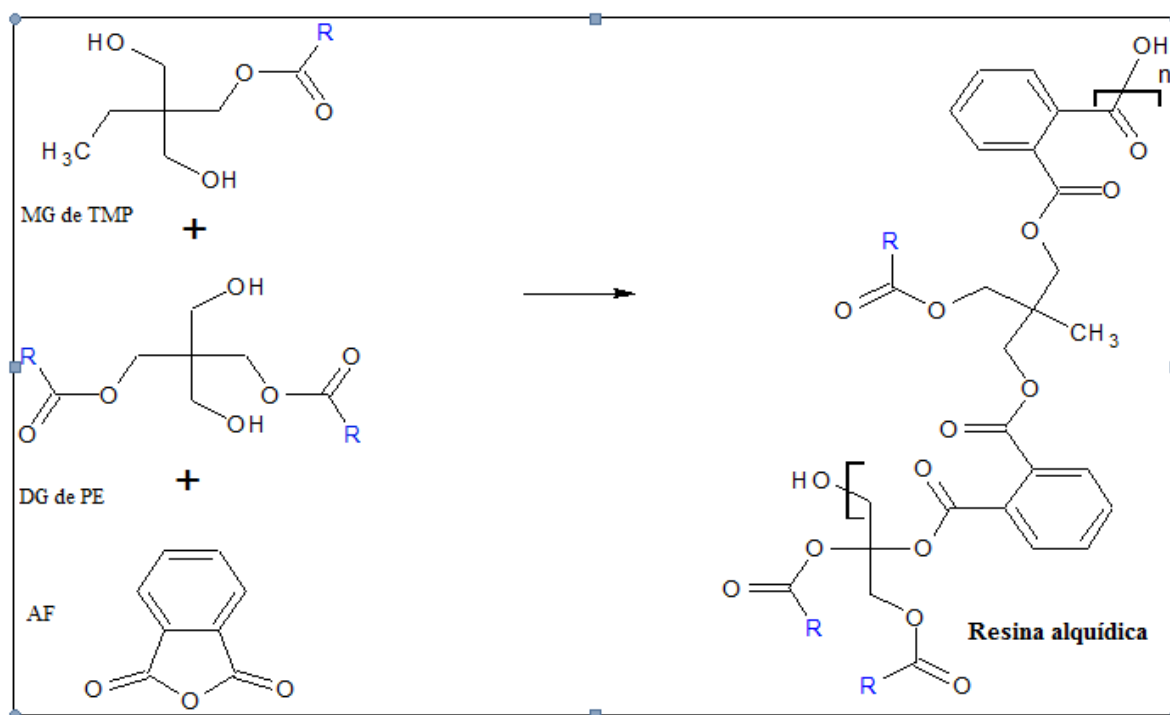


Figura 11. Representación esquemática de la esterificación: reacción de los mono y diglicéridos de TMP y PE respectivamente con AF y formación de resina alquídica, donde R representa una cadena carbonada de ácido graso que reaccionó.

1.5. Valor Ácido

El valor ácido (VA) en recubrimientos orgánicos se determina según la norma (ASTM D 1639, 1990). Se define como el número de miligramos de hidróxido de potasio (KOH) requerido para neutralizar la acidez con grupos álcalis reactivos en 1 g del contenido no volátil de la resina alquídica bajo las condiciones descritas en la norma. Este valor se calcula mediante la siguiente ecuación, y se reporta en mg KOH/ g resina:

$$V.A. = \frac{ml\ KOH \times N \times 56,1}{Peso\ de\ muestra\ (g)} \quad \dots\dots (3)$$

Dónde:

N= Normalidad de la solución estandarizada (~0.1N) de KOH mg KOH/mL

56,1: se refiere al peso molecular de KOH (g/mol)

1.6. Obtención de resina alquídica a partir de ácidos grasos

Las ventajas en utilizar ácidos grasos en lugar de un aceite vegetal en la síntesis de resinas alquídicas incluye cortos tiempos de proceso y obtención de un producto de color más claro; sin embargo, su desventaja recae en un mayor costo de proceso al adicionar una etapa más en la producción que es la extracción previa de ácidos grasos (Oldring & Tuck, 2000).

1.7. Polimerización y funcionalidad

El proceso de transformación de las moléculas de monómeros a una molécula de polímero es conocido como polimerización. Esta es una reacción química en la cual las moléculas son capaces de crecer indefinidamente en tamaño, según la cantidad de reactivos suministrados y en las condiciones adecuadas. La polimerización puede ocurrir si los monómeros involucrados en la reacción tienen las adecuadas funcionalidades (Chanda, 2000).

Los polímeros fueron clasificados originalmente en polímeros de condensación y adición basados en la diferente composición entre el polímero y el monómero(s) del cual se sintetizaban, según Carothers (Lanson, 1985). Los poliésteres formados de diácidos y dioles se llevan a cabo por reacción de poliesterificación con eliminación de agua, o conocido como reacción de condensación. En cambio, la polimerización por adición no genera un producto secundario (Odián, 2007).

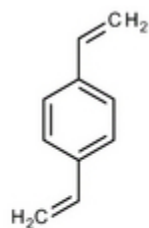
Si cada especie molecular a reaccionar sólo posee un grupo reactivo, es monofuncional, entonces la polimerización no ocurrirá. Por ello, para formar resinas

alquídicas se requieren polioles con funcionalidades entre 2 y 8, tales como dietilenglicol, sorbitol, Pentaeritritol, Trimetilolpropano, entre otros (Patton, 1962).

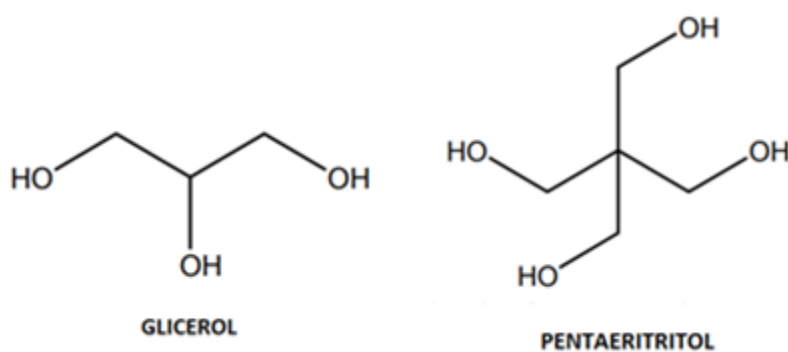
La funcionalidad de una molécula es el número de sitios activos disponibles para unirse a otras moléculas bajo condiciones específicas de la reacción de polimerización. La mínima funcionalidad requerida por una molécula para que la polimerización tenga lugar es 2. Esto significa que puede deberse a la presencia de dobles enlaces o de grupos funcionales como hidroxilo, ácidos carboxílicos y otros, mediante los cuales se puede producir una reacción de polimerización.

Un monómero bifuncional, con presencia de un doble enlace, como el estireno, $C_6H_5CH=CH_2$ mediante una polimerización radicalaria de adición, llega a formar una macromolécula de cadena larga. Un monómero polifuncional es aquel que puede reaccionar con más de dos moléculas bajo las condiciones de una reacción de polimerización.

Un ejemplo, con presencia de dos dobles enlaces (con cuatro sitios activos) es el divinilbenceno el cual es tetrafuncional (Figura 12). Por otro lado, por la presencia de sus grupos funcionales hidroxilos (-OH) tenemos al glicerol que es trifuncional teóricamente (Figura 13), porque en la práctica se comporta como si tuviera funcionalidad dos ya que posee sólo dos grupos -OH primarios muy reactivos y un grupo -OH secundarios poco reactivo, por estar estéricamente escondido entre los otros dos grupos -OH laterales (Oldring & Tuck, 2000) y al Pentaeritritol que es tetrafuncional con sus cuatro grupos -OH primarios muy reactivos, que permite obtener resinas muy ramificadas y entrecruzadas (Figura 13) (Chanda, 2000; Oldring & Tuck, 2000).



DIVINILBENCENO

Figura 12. Estructura de divinilbenceno tetrafuncional 2(=)

GLICEROL

PENTAERITRITOL

Figura 13. Estructuras de glicerol trifuncional 3(-OH) y pentaeritritol tetrafuncional 4(-OH)

Algunos autores indican que se debe encontrar un balance entre el peso molecular y el grado de funcionalidad del poliol empleado. Una molécula con peso molecular bajo puede tener una baja viscosidad mientras que emplear polioles de un grado alto de funcionalidad puede ocasionar un aumento de la viscosidad. Sin embargo, se puede obtener resinas de bajo peso molecular empleando polioles con alto grado de funcionalidad (Lindeboom, 1997; Ma & Szewczyk, 2002).

1.7.1. Polimerización por etapas y reactividad de los grupos funcionales

Los poliésteres sintetizados serán lineales si se usan moléculas bifuncionales y son ramificados si uno de los reactivos es, por ejemplo, trifuncional (Oldring & Tuck, 2000)

La mezcla de reacción en cualquier momento de la síntesis está compuesta de diferentes tamaños de dioles y diácidos. Las cinéticas son difíciles de analizar en tales innumerables reacciones separadas; sin embargo, si uno asume que las reactividades de ambos grupos funcionales de un monómero bifuncional (ejemplo, ambos hidroxilos de un diol) es la misma, se simplifica el análisis de la cinética. Esta simplificación es conocida como el concepto de igualdad de reactividad de grupos funcionales, lo que significa que la cinética de la polimerización por etapas es igual a la reacción de sus moléculas pequeñas análogas (Odian, 2007).

La polimerización por etapas normalmente ocurre entre dos diferentes grupos funcionales químicamente reactivos; por ejemplo, entre los grupos carboxilos y los grupos hidroxilos, o entre los isocianatos y los grupos hidroxilos, así también una molécula que contenga un -OH puede reaccionar con cualquier molécula que contenga -COOH. Se caracteriza por la desaparición del monómero al principio de la reacción, mucho antes de la producción de cualquier polímero con el suficiente peso molecular para ser de utilidad práctica (Odian, 2007).

Cuando uno o más monómeros con más de dos grupos funcionales por molécula están presentes, el polímero resultante es ramificado en lugar de lineal. Con ciertos monómeros el entrecruzamiento, también puede tomar lugar formando estructuras en red, en la cual las ramificaciones de la molécula de un polímero se unen a otras (Patton, 1962).

1.7.2. Entrecruzamiento

Los entrecruzamientos se forman donde quiera que haya dos ramificaciones que tengan diferentes grupos funcionales en su lado final; es decir, una tiene un grupo A y otra tiene un grupo B. El entrecruzamiento puede ocurrir en polimerizaciones que involucran reactivos con funcionalidades mayores de dos, en el caso de las resinas alquídicas durante la reacción de poliesterificación como consecuencia de la presencia de los dobles enlaces

reactivos, dando lugar a una reacción por adición. (Spyros, 2003). El entrecruzamiento más evidente se da con la ocurrencia de la gelación en cierto punto de la polimerización, formando una fracción insoluble de polímero. El gel se define como una infinita red en la cual las moléculas del polímero se han entrecruzado entre ellas para formar una molécula macroscópica (Odian, 2007).

1.8. Resinas alquídicas de baja viscosidad

Las resinas alquídicas convencionales suelen ser lineales, de alto peso molecular y alta viscosidad (Vallejo et al., 2015). Por otro lado, las resinas alquídicas de baja viscosidad son llamadas también con alto contenido de sólidos, porque alcanzan una viscosidad adecuada para su uso en pinturas con poca cantidad de solvente en su disolución, reduciendo así las emisiones de COVs al ambiente (Lindeboom, 1997).

Estas resinas de baja viscosidad suelen presentar bajo peso molecular y una distribución molecular estrecha y con un mayor contenido de ácidos grasos en su cadena. La disminución del peso molecular se puede alcanzar introduciendo materias primas con grupos voluminosos o aumentando la relación de grupos hidroxilos -OH sobre los grupos ácidos carboxílicos -COOH; sin embargo, este tipo de resinas pueden verse afectadas en sus propiedades de secado entre otras, por ello, ese requerirá una elección cuidadosa de los secantes para la su formulación (Lloyd M. Smith, 2010; Ma & Szewczyk, 2002).

Otra alternativa, consiste en sintetizar resinas con estructuras altamente ramificadas, con el mismo peso molecular que las resinas lineales y con menor viscosidad. Estas además podrán requerir de menor oxidación química durante el secado y formar entrecruzamientos en red. Formando así, películas con buenas propiedades de secado (Jones, Frank N.; Pappas Peter; Wicks, 2007; Ma & Szewczyk, 2002)

Los poliésteres difuncionales lineales se preparan a partir de glicoles como etilenglicol o 1,4-butanodiol. En el caso de poliésteres ramificados el producto que se desea

obtener se preparan partir de glicerol y TMP por ser trifuncional. Por este motivo, el presente trabajo de investigación, propone emplear el TMP para producir resinas alquídicas de menor viscosidad a las que se obtienen a partir de glicerol. Asimismo, con la finalidad de reforzar las propiedades de resistencia de la resina, se propone mezclar el TMP con el PE, el cual puede contribuir a elevar las ramificaciones del polímero resultante por ser tetrafuncional (Tuck, 2000).

Como se menciona en la sección 1.7 (página 21), se debe encontrar un balance entre el peso molecular y el grado de funcionalidad del poliol empleado. Asimismo, la síntesis con aceites con mayor insaturación, como son los de linaza y sachá inchi, también pueden contribuir a disminuir la viscosidad por la presencia de dobles enlaces C=C, los cuales pueden reducir las interacciones intermoleculares debido a la rigidez de estos grupos (Lindeboom, 1997).

Las pinturas formuladas con resinas de alto contenido en sólido presentan hasta un 85 % de sólidos y entre 200 a 250 g/L de COVs. Estos valores se encuentran en el rango que la Unión Europea estableció a partir del 2010, de 130-300 g/L de COVs como permisible para recubrimientos orgánicos (El Parlamento Europeo Y El Consejo De La Unión Europea, 2004; Lindeboom, 1997; Lloyd M. Smith, 2010)

1.9. Resistencia química y técnicas de caracterización estructural de resinas alquídicas

1.9.1 Resistencia química

Las propiedades de resistencia química de película de las resinas alquídicas van a depender del tipo de ácidos grasos presentes en su estructura, si son de tipo secante o no; de la cantidad de ácido graso presente que determina la longitud de las cadenas y del tipo de poliol y poliácido empleados en la síntesis (Lloyd M. Smith, 2010).

Las resinas alquídicas, al ser poliésteres, tienen enlaces tipo éster a lo largo de toda su cadena carbonada. Estos enlaces pueden romperse en medio acuoso alcalino, ocurriendo una hidrólisis, dividiéndose en grupos de alcohol y de ácido. Los productos de la hidrólisis son sales de ácidos grasos llamados jabones, por ello la denominación de reacción de saponificación (Lloyd M. Smith, 2010).

Los residuos de polioles presentes en las resinas son solubles en agua, por ello, las películas de resina tienden a absorber agua en su interior siendo poco resistentes al agua con pérdida de adhesión, la cual es recuperada cuando la película seca nuevamente (Lloyd M. Smith, 2010)

La evaluación de resistencia química por inmersión de las películas de resinas sobre sustratos de vidrio se realizó en cinco medios agresivos: agua destilada, ácido clorhídrico, hidróxido de sodio, cloruro de sodio y en etanol, aplicando la norma (ASTM D6943, 2015) .

1.9.2 Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial

Los análisis termogravimétricos (ATG) y térmico diferencial (ATD) son métodos aplicables a polímeros termoestables, tales como, las resinas alquídicas, que no se solidifican al estar expuestas al calor (Hale, 2002). El ATG nos permite medir la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a una rampa de temperaturas bajo una atmósfera controlada. En los termogramas, de Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) vs Peso (%) podemos determinar las etapas de descomposición y estabilidad térmica de diversas preparaciones poliméricas.

El ATD mide los cambios de energía que sufre la muestra en relación a un material de referencia (térmica, física y químicamente inerte), cuando se somete a un programa de temperaturas en una atmósfera controlada. Los termogramas de Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) vs Diferencial de Temperatura (μV) muestran unos picos que miden los diferenciales de temperatura (μV) entre la muestra y el material de referencia en función del tiempo o de una

temperatura, indicando así los cambios energéticos y si los procesos son endotérmicos o exotérmicos (Hatakeyama & Quinn ,1999).

1.9.3 Espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier (FT IR)

Los análisis con espectrometría de absorción en el infrarrojo evalúan las especies moleculares que presentan pequeñas diferencias de energía entre sus distintos estados vibracionales y rotacionales. En general, las radiaciones que se utilizan son aquellas de la región IR medio, entre 4000 y 200 cm^{-1} (Skoog & Leary, 1994).

1.9.4 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)

Esta técnica instrumental se basa en la medición de la absorbancia de la radiación electromagnética de los núcleos de los átomos en la región de radiofrecuencias de 4 a 900 MHz, los cuales son expuestos a un intenso campo electromagnético para que se produzca la división de los niveles de energía que hacen posible la absorción (Rämänen & Maunu, 2014).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Reactivos, equipos y materiales

2.1.1. Reactivos

La síntesis de las resinas alquídicas requirió los siguientes reactivos:

- Pentaeritritol (98%, $C(CH_2OH)_4(s)$; marca Sigma Aldrich.)
- Trimetilolpropano (97%, $CH_3CH_2C(CH_2OH)_3(s)$; marca Sigma Aldrich).
- Anhídrido ftálico ($C_6H_4(CO)_2(s)$) para síntesis; marca Merck).
- Carbonato de litio ($Li_2CO_3(s)$) para síntesis; marca Merck).
- Xilol ($(CH_3)_2C_6H_3OH(l)$ mezcla de isómeros; marca Panreac).
- Nitrógeno (99,99%, $N_{2(g)}$, marca Linde).
- Aceite vegetal extra virgen de Linaza (marca "GATTI").
- Aceite vegetal extra virgen de Sacha Inchi (marca "Starseed" Healthy Oil de Amazon Health Products S.A.C).
- Ácido graso de Linaza, extraído en Laboratorio de Recubrimientos y Corrosión acelerada del ICP-PUCP.
- Ácido graso de SI, extraído en Laboratorio de Recubrimientos y Corrosión Acelerada del ICP-PUCP.

Para los ensayos de inmersión fueron usados los siguientes reactivos:

- Cloruro de sodio ($NaCl(s)$, marca Merck).
- Hidróxido de sodio ($NaOH(s)$, p.a., marca Merck).
- Ácido clorhídrico (37%, $HCl(l)$, marca Merck).
- Etanol absoluto ($CH_3CH_2OH(l)$, grado reactivo, marca Scharlau).

Para cálculo de valor ácido, fueron usados los siguientes reactivos:

- Biftalato ácido de potasio (p.a., marca Merck).

- Hidróxido de potásio ($\text{KOH}_{(s)}$, marca Merck).
- 2- Propanol ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3(l)$, p.a., marca Merck).

Para los ensayos de caracterización de la resina fueron usados los siguientes

reactivos:

- Octoato de cobalto ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COO}]_2\text{Co}$ (s), marca Arc Chemicals Private Limited, India).
- Aguarrás Comercial (mezcla de hidrocarburos terpénicos, marca Zenyatta SAC)
- Cloroformo deuterado ($\text{CDCl}_3(l)$, marca Merck).
- Bromuro de potasio ($\text{KBr}(s)$ para espectroscopia IR Uvasol®, marca Merck).

2.1.2. Equipos

- Espectrofotómetro Infrarrojo, marca PERKIN ELMER, modelo Spectrum TWO en un rango de frecuencias de 4000 cm^{-1} - 550 cm^{-1} .

Para el procesamiento de los espectros se utilizó el programa ORIGIN.

- Espectrofotómetro de Resonancia Magnética Nuclear, marca BRUKER, modelo Ascend, de 500 MHZ.

Para el procesamiento de los espectros se usó el programa ACD/ Spectrus Processor.

- Equipo Analizador Termogravimétrico marca “LINSEIS” modelo STA PT 1600, para análisis de ATG y ATD.

Para el procesamiento de las gráficas se utilizó el programa ORIGIN.

- Balanza analítica de 2 decimales marca ACCULAB, modelo Sartorius Group.
- Balanza Analítica de 5 decimales, marca ELECTROTHERMAL, modelo Sartorius BP 211D.
- Manta eléctrica graduada, marca ELECTROTHERMAL.
- Agitador elevado, marca CAFRAMO Reversing Digital, modelo BDC 2010, de 40-2010 rpm.

2.1.3. Materiales

- Mini WPG CUP con tapa y tara de 8.32cc, marca GARDCO, modelo WG-SS- 8.32/T.
- Tubos estándar de burbujas, marca GARDNER, modelo BYK con valores de Z1 a Z10
- Tubos de color estándar, marca GARDNER, con números 1-18.
- Aplicadores de espesor de película de 30 μm de 12 y 38mm de ancho interno; marca ERICHSEN.
- Micropipeta de 10 μL , marca BRAND.

2.2. Síntesis de las resinas alquídicas con alto contenido de sólidos a partir de aceite y ácidos grasos

Se sintetizaron resinas alquídicas de cadena media, usando 55% de aceite o ácidos grasos previamente extraídos de aceite sacha inchi o linaza que reaccionaron en conjunto con proporciones específicas de trimetilolpropano y pentaeritritol para formar glicéridos que finalmente reaccionaron con anhídrido ftálico. Se empleó como catalizador al carbonato de litio y como agente azeotrópico al xilol (solvente para extraer el agua generada como subproducto de la síntesis).

2.2.1. Nomenclatura de las resinas sintetizadas

Las resinas sintetizadas fueron identificadas con las iniciales SM y LM para referirse a resina de base aceite sacha inchi de cadena media y base aceite linaza de cadena media, respectivamente. Si fuera el caso de haberse usado ácidos grasos de aceite, entonces se antepone a estas siglas, las iniciales AG. A continuación, se colocan las iniciales que hacen referencia a la proporción de trimetilolpropano y pentaeritritol y su proporción en peso

empleado, por ejemplo: TMP/PE (50/50), que significa que se usó TMP con PE en una proporción 50:50.

En la tabla 7, se presentan las formulaciones de las resinas en porcentaje en peso de sus materias primas o componentes relacionándolos con la proporción de TMP/PE.

Tabla 7

Formulación de resinas alquídicas sintetizadas en porcentaje en peso.

Componentes	% en peso		
Aceite vegetal / ácido graso	53,89	53,89	53,89
Carbonato de litio	0,20	0,20	0,20
TMP	9,18	13,77	4,59
PE	9,18	4,59	13,77
AF	27,54	27,54	27,54
Proporción TMP/PE	50/50	75/25	25/75

2.2.2. Procedimiento de síntesis de resinas alquídicas de cadena media

La síntesis de las resinas alquídicas se realizó mediante el proceso de alcoholisis-esterificación o también llamado proceso de monoglicéridos, bajo agitación constante y atmósfera inerte de nitrógeno. La reacción se llevó a cabo en un matraz de cuatro bocas de 250 mL, sobre una manta de calentamiento; por la entrada central, más ancha se introdujo el agitador elevado o de cabezal de la marca Caframo; hacia la derecha se introdujo una manguera con flujo de nitrógeno para la atmósfera inerte, graduado con un controlador de flujo; hacia la izquierda se instaló una trampa Dean Stark para recoger el agua producida en la esterificación a través de una mezcla azeotrópica; finalmente, la cuarta entrada fue para

ingresar los reactivos y monitorear la temperatura, con un termómetro de 0-300 °C, ver figura 14.

Durante la etapa de alcoholísis, el aceite o fracción de ácidos grasos fue calentado a una temperatura de 200°C en atmosfera inerte con una agitación constante de 350 rpm, para evitar su oxidación y facilitar reacción con PE. Luego fue agregado el catalizador, carbonato de litio, junto con el PE y se elevó la temperatura hasta 230°C para permitir la formación de la combinación de glicéridos de PE por espacio de una hora. Posteriormente, la mezcla de reacción se dejó enfriar hasta aproximadamente 200 °C y se agregó el TMP, el cual se dejó reaccionar por espacio de una hora a 230°C hasta lograr la formación de la mezcla de glicéridos de TMP.



Figura 14. Equipo de síntesis utilizado.

Esta primera etapa tiene una duración aproximadamente de entre 3.5 a 5 horas, observando menores tiempos de reacción con los ácidos grasos. El final de esta primera etapa se identifica cuando la mezcla de reacción es soluble en etanol; lo cual se determina agregando 1mL de la mezcla de reacción en 3 mL de etanol y observando una solución homogénea sin precipitado.

En la segunda etapa de esterificación, se adicionó el AF a una temperatura alrededor de 190 °C y 13 mL de xilol bajo un calentamiento progresivo hasta temperatura constante entre 200°C-220°C. En esta etapa, se observó eliminación de agua, de hasta aproximadamente unos 18 mL, favoreciendo mayores conversiones de producto. La reacción continuó hasta alcanzar un valor ácido menor de 20.

Las muestras de resinas fueron evaluadas en cuanto a su valor ácido, durante la síntesis y después de la síntesis. Las resinas obtenidas fueron disueltas en 10% de aguarrás:xilol (3:1) para la evaluación de su viscosidad, densidad, color, tiempo de secado, dureza y resistencia química de las películas (condiciones ambientales 21°C y 68% de humedad relativa). También, se analizaron en cuanto a su estructura química mediante FTIR, RMN ¹H y ¹³C RMN. Por último, la estabilidad térmica de las resinas fue estudiada mediante análisis termogravimétrico (ATG) y análisis térmico diferencial (ATD). A continuación las figuras 15 y 16 muestran las resinas sintetizadas colocadas en frasco de vidrio para su posterior análisis.



Figura 15. Resinas sintetizadas a partir de aceite de sachá inchi con diferentes proporciones TMP/PE. De izquierda a derecha: SM (100/0), SM(75/25), SM(50/50) y SM (25/75)



Figura 16. Resinas sintetizadas a partir de aceite de sachá inchi, linaza y sus respectivos ácidos grasos con TMP/PE (50/50). De izquierda a derecha: LM, SM, AG-LM y AG-SM

2.3. Valor ácido

Se determinó el valor ácido de las resinas obtenidas según la norma (ASTM D 1639, 1990). El análisis fue realizado durante la etapa de esterificación y a intervalos de tiempo

definidos. Se tomó una alícuota de la mezcla de reacción y se registró su masa, que debería ser de aproximadamente 1 gramo; se diluyó con 20mL de solución xilol:propanol 1:1 (v/v), y finalmente, se tituló con solución valorada de KOH 0,1N. Con la fórmula descrita en Ecuación 4, sección 1.5 (página 20) se determinó el valor ácido. La reacción de esterificación se dio por concluida al alcanzar un valor ácido menor a 20.

2.4 Viscosidad de burbuja Gardner

Se evaluó la viscosidad de las muestras de resinas según la norma (ASTM D1545, 2013). Las muestras de resinas a evaluar se vertieron en los tubos BYK de Gardner para viscosidad. La evaluación se hizo por una muestra a la vez comparada con dos hasta tres patrones. La muestra junto a los patrones se colocaron dentro de un soporte y cuando el contenido de ambos se encontró a un mismo nivel, el soporte se giró en 180° y desde ahí se inició la comparación en cuanto al tiempo de ascenso de la burbuja dentro de los tubos hasta su llegada a una línea final del tubo.

La viscosidad se reportó de acuerdo al grado del patrón con velocidad de ascenso de burbuja muy similar a la muestra o en todo caso dentro del rango de dos patrones. Los grados de los patrones Gardner utilizados para estos ensayos fueron desde Z1 hasta Z10, de menor a mayor viscosidad respectivamente.

2.5 Determinación de la densidad

La densidad de las resinas sintetizadas fue evaluada según la norma (ASTM D1475, 2013) , usando una copa Gardner, Mini WPG CUP con tapa y tara de 8.32 cc, modelo WG-SS- 8.32/T, marca GARDCO. Primero, se pesó la copa Gardner vacía con su tapa. Luego, lentamente se agregó sobre ella la resina a evaluar, tapando la copa constantemente hasta la aparición de un ligero residuo sobre la tapa, que indica que todo el volumen ya está ocupado

por la resina. Finalmente, se registró la masa de la copa más resina y se dividió entre el valor del volumen dado previamente estandarizado con agua destilada.

$$Dm = \frac{m(W-w)}{V} \dots\dots\dots (4)$$

Dónde:

Dm = Densidad de la masa (g/mL).

W = Peso de la copa llena con la sustancia a medir (g).

w = Peso de la copa vacía (g).

V = Volumen determinado de la copa (mL).

2.6 Color Gardner

El color de las resinas sintetizadas fue evaluado según la norma (ASTM D1544, 2004). El método requiere para su evaluación una cámara con una fuente de luz blanca fría CIE Iluminant C, donde se colocó un tubo de vidrio con la muestra de resina a evaluar y a su lado tubos de color estándar de la marca Gardner, hasta seleccionar el estándar más próximo a la muestra en cuanto a brillo y saturación. A continuación la escala de colores Gardner (figura 17) del 1 al 18, empezando desde colores amarillos claros, pasando por amarillos más oscuro, anaranjados hasta llegar a los colores rojizos.



Figura 17. Escala de colores Gardner del 1 al 18, desde colores amarillos claros hasta rojizos. Tomado de Exacolor Laboratories.

2.7 Tiempos de secado de películas de resinas sintetizadas

A cada una de las muestras de resina a evaluar, se les agregó aproximadamente 10% de solvente aguarrás: xilol (3:1, v/v) con el fin de facilitar su aplicación. Se pesó 1,2 g de cada resina aproximadamente en un vaso de precipitados de 50 mL. Seguido, se agregó 2 gotas de octoato de cobalto, equivalente aproximadamente a 0,02g, y se mezcló bien usando bagueta de vidrio. Se procedió a aplicar la muestra sobre el vidrio con la ayuda de un aplicador de un espesor húmedo de 30 μm . con 12mm de ancho, Erichsen, ver figura 18. Para ello, se colocó la muestra en un extremo del vidrio y se deslizó el aplicador a lo largo del vidrio. La película formada fue evaluada en el tiempo en cuanto al secado al tacto y secado duro, según el procedimiento descrito en la norma (ASTM D1640/D1640M, 2014).

El tiempo de secado al tacto se alcanza cuando al colocar el dedo sobre la película de resina, el dedo no se adhiere prolongadamente ni se arruga cuando se frota ligeramente sobre la superficie. El tiempo de secado duro se determina cuando al ejercer una presión con el dedo pulgar sobre la superficie de la película, la huella formada se borra al frotar con un paño de tela suave.



Figura 18. Aplicador de resina Erichsen para película de 12 mm de ancho.

2.8. Dureza

Para evaluar la dureza de las películas curadas se siguió la metodología descrita en la norma (ASTM D3363, 2005). La norma aplica el método del lápiz con diferente dureza, donde el extremo de las puntas expuestas deben ser planas tras frotar sobre papel en un ángulo de 90° y con una longitud de exposición entre 5 a 6 mm. Se colocó la lámina de vidrio con la película a evaluar en un plano horizontal firme y se deslizó el lápiz manteniéndolo en un ángulo de 45° ejerciendo una presión uniforme, hacia abajo y hacia adelante, a fin de cortar o rasguñar la película haciendo el golpe hasta por un recorrido de 6,5 mm.

Los ensayos se iniciaron con una mina de mayor dureza y se prosiguió con minas de menor grado de dureza hasta no observar corte en la película por al menos 3mm de distancia. Se registró como dureza de película la mina de menor grado que generó el corte superficial de la película.

2.9. Resistencia química

Este método de evaluación se realizó siguiendo la norma (ASTM D6943, 2015), el cual nos proporciona una metodología para determinar la capacidad que tiene el recubrimiento o película de resistir a la degradación por agentes químicos.

Las resinas sintetizadas fueron extendidas sobre láminas de vidrio con un aplicador de 38 mm de ancho y un espesor de rendija de 30 μm , y se dejaron curar por una semana. A continuación, las placas con las resinas curadas fueron sumergidas hasta la mitad de la lámina en las siguientes soluciones: agua destilada, cloruro de sodio al 10 % (peso/volumen ó p/v), hidróxido de sodio al 1 % (p/v), ácido clorhídrico al 1% (volumen/volumen ó v/v) y etanol absoluto. Fueron utilizados vasos precipitados largos de 200 mL cubiertos película de plástico. Luego de tres días de ensayos bajo inmersión, se registraron algunas observaciones; si se observa ampollamiento, arrugas, opacidad, o si se ha disuelto la película. Asimismo, se dejaron secar por cuatro días más a condiciones ambientales y se evaluó la dureza de los

recubrimientos sin y con inmersión. Aquí en la figura 19 se muestra la cámara de vidrio usada donde se vertieron las soluciones químicas para evaluación de las películas sobre lámina de vidrio.



Figura 19. Cámara para los ensayos de resistencia química.

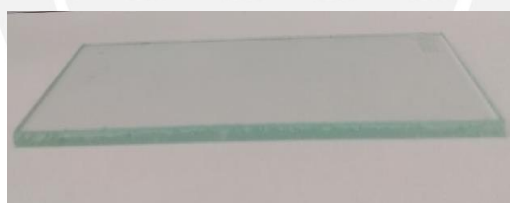


Figura 20. Lámina de vidrio para ensayos de resistencia química.

La figura 20 nos muestra la lámina de vidrio o sustrato donde se aplicaron las resinas para su evaluación durante los ensayos de inmersión.



Figura 21. Aplicador de resina Erichsen de 38mm de ancho.

La figura 21 nos muestra el aplicador Erichsen con espesor de película de 30 μm y de 38 mm de ancho usado para cubrir todo el substrato con la resina a evaluar.

2.10. Caracterización Térmica ATG – ATD

Los ensayos de ATG y ATD fueron realizados en el equipo Analizador Termogravimétrico “LINSEIS” STA PT 1600 bajo las condiciones descritas en la Tabla 8. Para los análisis de ATD se tomó como muestra de referencia a un crisol de alúmina vacío por su mayor capacidad calorífica que las muestras a evaluar.

Tabla 8

Condiciones de ensayo para ATG y ATD.

Cantidad de muestra	14 a 23 mg
Material de crisol	Alumina (Al_2O_3)
Atmósfera	Aire
Temperaturas	25 - 600 °C
Velocidad de calentamiento	10°C / min

2.11. Ensayos en espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier – FTIR

Se pesaron 0,2 g de resina en cada vaso y se mezclaron con 2 mL de xilol. Se aplicó una alícuota de 10 μL de la mezcla sobre una pastilla de bromuro de potasio (KBr) empleando una micropipeta. Posteriormente, las pastillas se secaron en una estufa a 50 °C por espacio de 20 minutos. Finalmente, una vez el solvente evaporado y la resina seca, los discos de KBr fueron analizados en el espectrofotómetro infrarrojo, Perkin Elmer, Spectrum TWO en un rango de frecuencias de 4000 cm^{-1} - 550 cm^{-1} .

2.12 Ensayos en espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Las resinas sintetizadas fueron analizadas empleando la técnica RMN para obtener los espectros monodimensionales de ^1H RMN y ^{13}C RMN. Se pesó aproximadamente 50 mg de cada muestra y se le agregó 1000 μL de cloroformo deuterado. Finalmente, se vertió en un tubo para análisis en Espectrofotómetro de Resonancia Magnética Nuclear, BRUKER, Ascend de 500 MHz y se analizaron a 25°C, tomando como muestra de referencia al trimetilsiloxano.



3.0 RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1. Propiedades fisicoquímicas de las resinas

3.1.1. Resultados de valor ácido y viscosidad

En las Tablas 9 y 10 son presentados los resultados de valor ácido y grados de viscosidad Gardner para las resinas alquílicas sintetizadas.

Tabla 9

Comparación de valor ácido y viscosidad de las resinas de sachá inchi con distintas proporciones de TMP y PE.

Muestra	Valor ácido (mgKOH/g _{muestra})	Viscosidad Gardner
SM -TMP/PE (100/0)	17,79	Z5 - Z6
SM-TMP/PE (75/ 25)	9,25	Z6 - Z7
SM-TMP/PE (50/ 50)	17,16	Z6 - Z7
SM-TMP/PE (25/ 75)	17,61	Z7 - Z8

La Tabla 9 presenta los resultados de valor ácido y viscosidad de las resinas alquílicas sintetizadas con aceite de sachá inchi y distintas proporciones de TMP y PE. Estos dos valores están relacionados entre sí, ya que el valor ácido mide de cierta manera el avance de la polimerización; para fines comparativos deberían estar todas las resinas a igual valor, pero tenemos una excepción en la muestra SM-TMP/PE (75/25) que tiene un valor ácido menor, que podría influir en un ligero aumento de su viscosidad.

Sin embargo, esto no afecta considerablemente para determinar una clara influencia de disminución de viscosidad conforme aumenta TMP y disminuye PE. Por lo tanto, a mayor contenido de TMP permitirá obtener pinturas con alto contenido de sólidos. Recordar lo descrito en sección 2.4 (página 36) que menor grado de Z equivale a decir menor viscosidad.

Oldring y Tuck sugieren que la presencia de los grupos metilos voluminosos provenientes de TMP, ejercen un obstáculo estérico que impide que las cadenas poliméricas se acerquen, disminuyendo así sus interacciones intermoleculares, cual resulta en una resina de menor viscosidad (Oldring y Tuck ,2000). Otro factor a tomar en cuenta es que con TMP se consigue una distribución estrecha de pesos moleculares lo que resulta en baja viscosidad de la resina (Jones, Frank N. ;Pappas Peter;Wicks, 2007).

Por lo contrario, conforme aumenta PE se tiende a obtener resinas más ramificadas y con mayor viscosidad posiblemente por la presencia de fuerzas intermoleculares como enlaces puentes de hidrógeno entre las cadenas poliméricas originados entre grupos oxigenados y los grupos hidroxilos (-OH) de los polioles sin reaccionar. Estos grupos oxigenados podrían estar a lo largo de la estructura de la resina (-C=O, C-OR) o en las terminaciones de los ácidos grasos (-COOH) (Oldring & Tuck, 2000; Prashantha, Premachandra, & Amarasinghe, 2017).

Para comparar ambos métodos, de usar aceites y ácidos grasos, se empleó la misma proporción de polioles (50/50) y los resultados se presentan en la tabla 10.

Tabla 10

Comparación del valor ácido y viscosidad de las resinas obtenidas a partir de aceite y ácidos grasos de linaza y sachá inchi.

Muestra	Valor ácido (mgKOH/g _{muestra})	Viscosidad Gardner
LM-TMP/PE (50/ 50)	19,21	>Z10
SM-TMP/PE (50/ 50)	17,16	Z6 - Z7
AG-LM-TMP/PE (50/ 50)	15,68	Z6 - Z7
AG-SM-TMP/PE (50/ 50)	4,74	Z7 - Z8

En la tabla 10 se observa que la resina de linaza preparada con aceite presenta mayor viscosidad que la preparada a partir de la fracción de sus ácidos grasos. Para el caso del sachá inchi se observa que hay un ligero aumento de la viscosidad, pero podría ser atribuido a un menor valor ácido. Finalmente la resina LM-TMP/PE (50/50) fue la que presentó el mayor grado de viscosidad Gardner (> Z10).

3.1.2. Resultados de densidad

Como se puede observar en la tabla 11, todas las resinas alquílicas sintetizadas presentaron valores de densidad similares, en el rango 1,00 – 1,02 g/cm³.

Tabla 11

Comparación de densidad de las resinas obtenidas a partir de aceite y ácidos grasos de linaza y sachá inchi.

Muestra	D (g/cc)
SM-TMP/PE (100/0)	1,0255
SM-TMP/PE (75/ 25)	1,0026
SM-TMP/PE (50/ 50)	1,0144
SM-TMP/PE (25/ 75)	1,0059
LM-TMP/PE (50/ 50)	1,0168
SM-TMP/PE (50/ 50)	1,0144
AG-LM-TMP/PE (50/ 50)	1,0238
AG-SM-TMP/PE (50/ 50)	1,0040

3.1.3 Resultados del color de resinas sintetizadas.

Las Tablas 12 y 13 presentan los resultados del color Gardner evaluado en las resinas sintetizadas.

Tabla 12

Comparación del color de las resinas de sachá inchi con distintas proporciones de TMP y PE.

Muestra	Nº de tubo con Color equivalente
SM -TMP/PE (100/0)	13-14
SM-TMP/PE (75/ 25)	13-14
SM-TMP/PE (50/ 50)	11
SM-TMP/PE (25/ 75)	12

En las resinas sintetizadas con sachá inchi a distintas concentraciones de TMP y PE se observa una tendencia a oscurecer por el aumento en color Gardner al incrementar el contenido de TMP alcanzando valores entre 13 y 14, ver tabla 12.

Para comparar ambos métodos, de usar aceites y ácidos grasos, se empleó la misma proporción de polioles (50/50) y los resultados se presentan en la tabla 13.

Tabla 13

Comparación del color de las resinas obtenidas a partir de aceite y ácidos grasos de linaza y sachá inchi.

Muestra	Color Gardner
LM-TMP/PE (50/ 50)	13-14
SM-TMP/PE (50/ 50)	11
AG-LM-TMP/PE (50/ 50)	14
AG-SM-TMP/PE (50/ 50)	12

En la tabla 13 se observa que las resinas preparadas en base a fracción de ácidos grasos son más oscuras que aquellas sintetizadas con sus respectivos aceites. Asimismo, las resinas preparadas con base aceite y base ácidos grasos sachá inchi son más claras que las preparadas con aceite y ácidos grasos linaza; en la figura 22 se observa la diferencia de color de las resinas sintetizadas con aceite de linaza y sachá inchi TMP/PE (50/50).

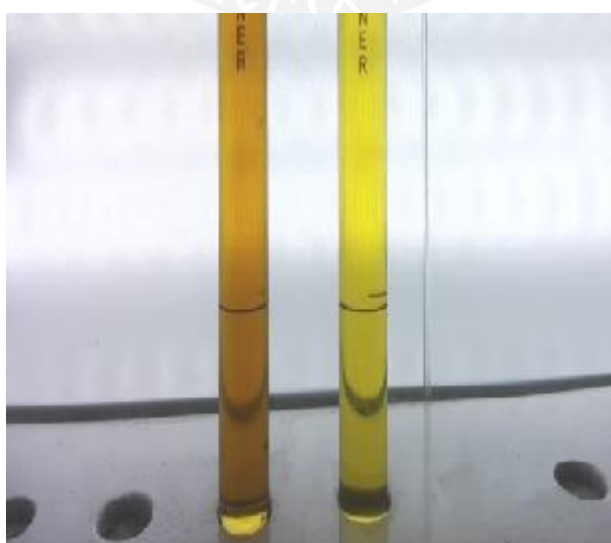


Figura 22. Comparación de color entre resina LM-TMP/PE (50/50) (al lado izquierdo) vs resina SM-TMP/PE (50/50) (al lado derecho).

3.1.4 Resultados del secado al tacto y secado duro

En las Tablas 14 y 15, se presentan los resultados de tiempo de secado al tacto y duro de las películas de las resinas alquídicas, curadas a temperatura de 22,4°C con humedad relativa de 67%. A continuación, la tabla 14 nos presenta los resultados de las películas de las resinas preparadas a base aceite de sacha inchi a diferentes concentraciones de TMP/PE. Ahí podemos observar que hay una tendencia clara de tener menores tiempos de secado al tacto como duro, al aumentar TMP en la composición.

Tabla 14

Comparación del tiempo de secado de las resinas de sacha inchi con distintas proporciones de TMP y PE.

Muestra	Tiempo de secado al tacto	Tiempo de secado duro
SM-TMP/PE (100/0)	2h 40min	4h 00 min
SM-TMP/PE (75/ 25)	2 h 00 min	2h 30 min
SM-TMP/PE (50/ 50)	3h 30min	6h 30min
SM-TMP/PE (25/ 75)	5h41min	6h10min

El PE por ser tetrafuncional es muy reactivo y tiende a formar ramificaciones en las resinas que facilitan el secado de la superficie de las películas de las resinas impidiendo el ingreso del oxígeno para que se dé el secado oxidativo más rápido; al darse de una manera lenta, las resinas con mayor contenido de PE presentaron mayores tiempos de secado tanto al tacto como duro. Dentro de este grupo de resinas, la muestra SM-TMP/PE (75/25) presentó la proporción más óptima de TMP y PE al presentar los menores tiempos de secado tanto al tacto como duro.

A continuación, la tabla 15 nos presenta los resultados de las comparaciones de resinas sintetizadas a base aceite con sus respectivos ácidos grasos en proporción TMP/PE (50/50).

Tabla 15

Comparación del tiempo de secado de las resinas obtenidas a partir de aceite y ácidos grasos de linaza y sachá inchi.

Muestra	Tiempo de secado al tacto	Tiempo de secado al tacto duro
LM-TMP/PE (50/ 50)	3h 08 min	4h 15 min
SM-TMP/PE (50/ 50)	3h 30 min	6h 30 min
AG-LM-TMP/PE (50/ 50)	2h 16 min	3h 02 min
AG-SM-TMP/PE (50/ 50)	2h 07 min	2h 12 min

En la tabla 14 se observa que las películas de las resinas sintetizadas con ácidos grasos presentaron menores tiempos de secado tanto al tacto como duro que las resinas preparadas a base aceite. Por otro lado, tanto la resina a base sachá inchi y linaza presentaron tiempos similares a igual que las resinas a base ácidos grasos sachá inchi y linaza. Finalmente, observando ambas tablas, las películas de resina que presentaron tiempos similares y menores que las demás fueron las resinas AG-SM-TMPE/PE (50/50) y la resina SM-TMP/PE (75/25).

3.1.5 Resultados de dureza de película

Las tablas 16 y 17 presentan los resultados de dureza de película realizada a los 3 días de curado, comparadas con los resultados de dureza realizada a los 14 días. A continuación la

figura 23 muestra el orden creciente de dureza indicado por la flecha según valores de dureza de lápiz siguiendo la norma ASTM D 3363-05 descrita en la sección 2.8 (página 39).

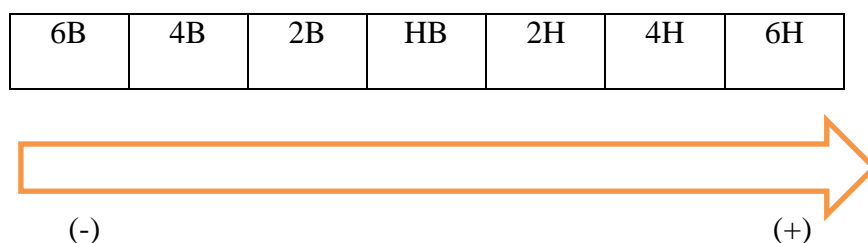


Figura 23. Orden creciente de dureza de lápiz

La tabla 15 muestra la comparación de resinas base sachá inchi sintetizadas con diferentes proporciones de TMP y PE.

Tabla 16

Comparación del tiempo de dureza de las resinas de sachá inchi con distintas proporciones de TMP y PE.

Resinas sintetizadas	Dureza por número de lápiz (3 días curado)	Dureza por número de lápiz (14 días de curado)
SM-TMP/PE (100/0)	4H	4H
SM-TMP/PE (75/ 25)	HB	2H
SM-TMP/PE (50/ 50)	HB	2H
SM-TMP/PE (25/ 75)	HB	4H

En la tabla 15, se evidencia claramente que a mayor contenido de TMP en la formulación se obtienen resinas con mayores propiedades de dureza de película. La resina que presentó mayor valor de dureza (4H) a los 3 días de curado en este grupo fue la SM-TMP/PE (100/0) y la mantuvo a los 14 días. Asimismo, la resina que después de 14 días también alcanzó mayor

valor de 4H fue la que tuvo mayor contenido de PE en su composición, posiblemente debido a la presencia de mayores ramificaciones en su estructura.

A continuación se presenta la tabla 15, comparando los resultados de dureza entre las resinas sintetizadas a base aceite sacha inchi y linaza con sus similares a base de ácidos grasos con proporción de TMP/PE (50/50)

Tabla 17

Comparación de dureza de las resinas obtenidas a partir de aceite y ácidos grasos de linaza y sacha inchi.

Resinas sintetizadas	Dureza por número de lápiz (3 días de curado)	Dureza por número de lápiz (14 días de curado)
LM-TMP/PE (50/ 50)	2B	4H
SM-TMP/PE (50/ 50)	HB	2H
AG-LM-TMP/PE (50/ 50)	2H	4H
AG-SM-TMP/PE (50/ 50)	2H	4H

La tabla 16 nos muestra que las resinas base ácidos grasos presentaron mayor valor de dureza que las resinas a base aceite. Asimismo, la que presentó menor valor de dureza a los 3 y 14 días de curado fue la resina SM-TMP/PE (50/50). En general se observa en todas las resinas que a los 14 días de curado, aumentan su propiedad de dureza.

3.1.6 Resultados de resistencia química

Las películas de las resinas sintetizadas después de tres días de inmersión en los diferentes medios agresivos y su posterior secado al ambiente por cuatro días, fueron evaluadas en cuanto a su aspecto físico final y sus resultados se presentan en las tablas 18 y 19.

Para evaluar estos aspectos físicos muy relacionados con su resistencia química, se le asignó un valor numérico a cada defecto en la película: 0: Sin defecto; 1: Opacidad; 2: Arruga y pérdida de adherencia; 3: Ampollas; 4: Película disuelta. La tabla 18 muestra los resultados de las resinas base sachá inchi a diferentes proporciones de TMP y PE.

Tabla 18

Evaluación de defectos presentados en las resinas de sachá inchi a diferentes proporciones de TMP/PE después de ensayos de inmersión.

Muestra	Medio				
	Agua destilada	HCl _(ac)	NaCl _(ac)	Etanol	NaOH _(ac)
		1%	10%	Absoluto	1%
SM-TMP/PE (100/0)	0	3	0	3	4
SM-TMP/PE (75/ 25)	1	0	0	3	4
SM-TMP/PE (50/ 50)	1	0	0	3	4
SM-TMP/PE (25/ 75)	1	0	0	3	4

En la tabla 18 se observa que todas las muestras de resinas base sachá inchi presentaron defectos similares a excepción de la resina SM-TMP/PE (100/0) con mayor contenido de TMP que tuvo mayor resistencia en agua destilada pero menor resistencia al medio ácido de HCl al 1% v/v. A continuación, se presenta la tabla 19 para comparar el comportamiento de las resinas base sachá inchi y linaza con sus similares en ácidos grasos.

En la tabla 19, se pudo observar, de manera general, que las resinas base aceite de linaza y sachá inchi tienen comportamiento similar en diferentes medios químicos. Sin embargo, la muestra AG-SM-TMP/PE (50/ 50) presentó mayor resistencia al medio alcalino, algo poco usual; observándose remanentes de la película de resina, a diferencia de las otras muestras donde la película se disolvió. Este comportamiento puede deberse a que dicha resina fue la única en alcanzar el menor valor ácido (4,74 mgKOH/g) de todo el grupo de resinas sintetizadas. Además, este resultado demuestra que es posible obtener resinas alquílicas base aceite de sachá inchi con mejor resistencia a medios alcalinos controlando el valor ácido final durante la etapa de esterificación.

Tabla 19

Evaluación de defectos presentados en las resinas a partir de aceite y ácidos grasos de linaza y sachá inchi después de ensayos de inmersión.

Muestra	Medio				
	Agua destilada	HCl _(ac)	NaCl _(ac)	Etanol	NaOH _(ac)
LM-TMP/PE (50/ 50)	1	0	0	3	4
SM-TMP/PE (50/ 50)	1	0	0	3	4
AG-LM-TMP/PE (50/ 50)	1	0	0	3	4
AG-SM-TMP/PE (50/ 50)	1	0	0	3	1,2

Las resinas alquídicas expuestas al medio ácido de ácido clorhídrico, HCl 1%v/v, podrían ser afines a este medio por tener restos ácidos (-COOH) en su cadena, por ello, no son atacadas. Por otro lado, la presencia de los iones cloruros voluminosos puede inhibir en cierto grado el acercamiento de moléculas de agua a la superficie de las películas. En la solución de NaCl las resinas presentaron buena estabilidad; nuevamente la presencia de iones cloruro podrían impedir en cierto grado la absorción de agua.

En etanol, las resinas presentaron afinidad a este medio por lo que no se observó la disolución de las películas, pero si se evidenció arrugas y opacidad por la humedad retenida. Las muestras expuestas en medio alcalino, NaOH al 1 %, se disolvieron, debido a que grupos éster presentes en las resinas sufren de una hidrólisis básica donde el ion OH^- ataca al carbón del grupo carboxilo mediante una reacción de adición nucleofílica, llevándose a cabo una reacción de saponificación, donde la resina se convierte en un jabón soluble en agua.

3.1.7. Resultados de la dureza después de los ensayos de inmersión

La tabla 20 muestra la dureza evaluada sobre las películas de resina después de los ensayos de inmersión con 4 días de secado (en total 14 días o 2 semanas después de aplicada las películas sobre las láminas de vidrio) comparada con sus respectivas muestras patrón que no fueron expuestas a los ensayos de inmersión. Se observó que la resina con TMP/PE (100/0) presentó una alta resistencia al agua destilada dado que la dureza de su película después del ensayo de inmersión (14 días) alcanzó un valor de 4H igual a la dureza de su muestra patrón, sin inmersión.

En segundo lugar, quedaría la resina TMP/PE (50/50) la cual presentó buena resistencia al agua destilada y etanol, debido a que alcanzó un valor de 2H después de los ensayos de inmersión igual a la dureza que presentó su muestra patrón, sin inmersión, ver figura 24 donde las barras nos ayudan a una mejor evaluación.

Tabla 20

Comparación de la dureza por el método de dureza de lápiz de las resinas de sachá inchi con distinta proporción de TMP/PE después del ensayo de inmersión.

Muestra	Medio				
	Muestra sin inmersión	Agua destilada	HCl _(ac)	NaCl _(ac)	EtOH
SM-TMP/PE (100/0)	4H	4H	2B	2H	2H
SM-TMP/PE (75/ 25)	2H	2H	4B	4B	HB
SM-TMP/PE (50/ 50)	2H	2H	HB	HB	2H
SM-TMP/PE (25/ 75)	4H	2H	2H	2H	2H

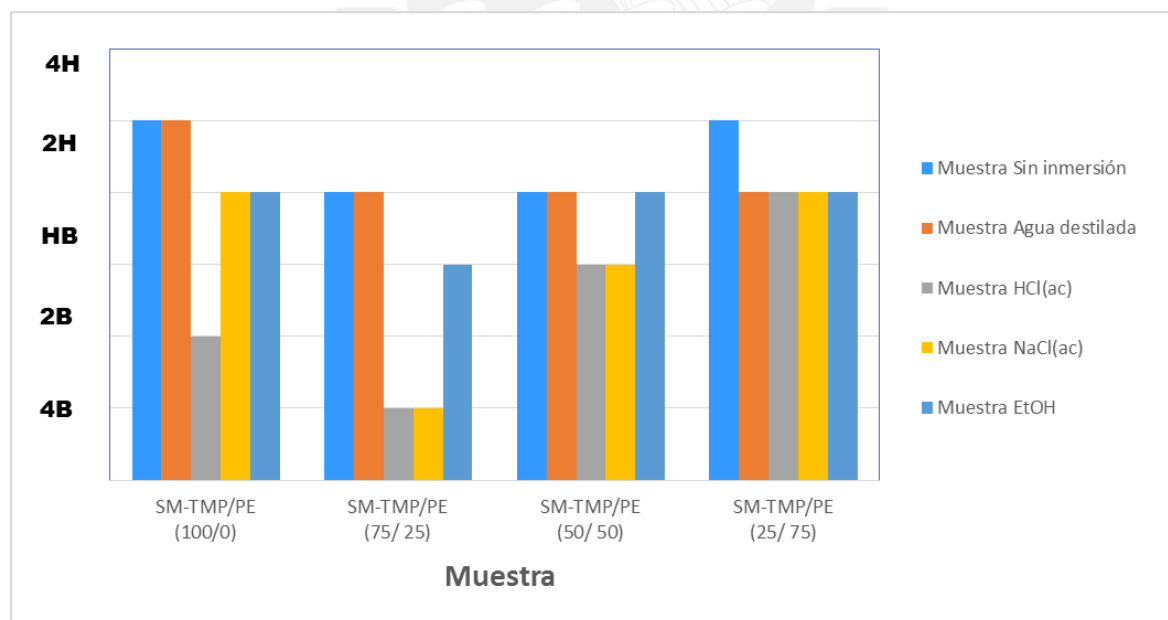


Figura 24. Variación de la dureza de resinas alquídicas con diferente proporción de TMP/PE bajo ensayos de inmersión.

En la tabla 20 se muestra la dureza final después de los ensayos de inmersión de las resinas base aceite compradas con sus fracciones de ácidos grasos.

Tabla 21

Comparación de la dureza por el método de dureza de lápiz de las resinas obtenidas a partir de aceites y ácidos grasos después del ensayo de inmersión.

Muestra	Medio				
	Muestra sin inmersión	Agua destilada	HCl _(ac)	NaCl _(ac)	EtOH
LM-TMP/PE (50/ 50)	4H	2H	4H	4H	2B
SM-TMP/PE (50/ 50)	2H	2H	HB	HB	2H
AG-LM-TMP/PE (50/ 50)	4H	HB	2H	HB	2B
AG-SM-TMP/PE (50/ 50)	4H	4H	4H	4H	4H

Observando la tabla 20, la resina que presentó la más alta resistencia a todos los medios excepto en el medio alcalino, fue la resina AG-SM-TMP/PE (50/50), la cual alcanzó valores de dureza de 4H, después de 14 días, sin y con inmersión, ver figura 25. La figura 25, nos expresa resultados en barra para un análisis más rápido de los resultados.

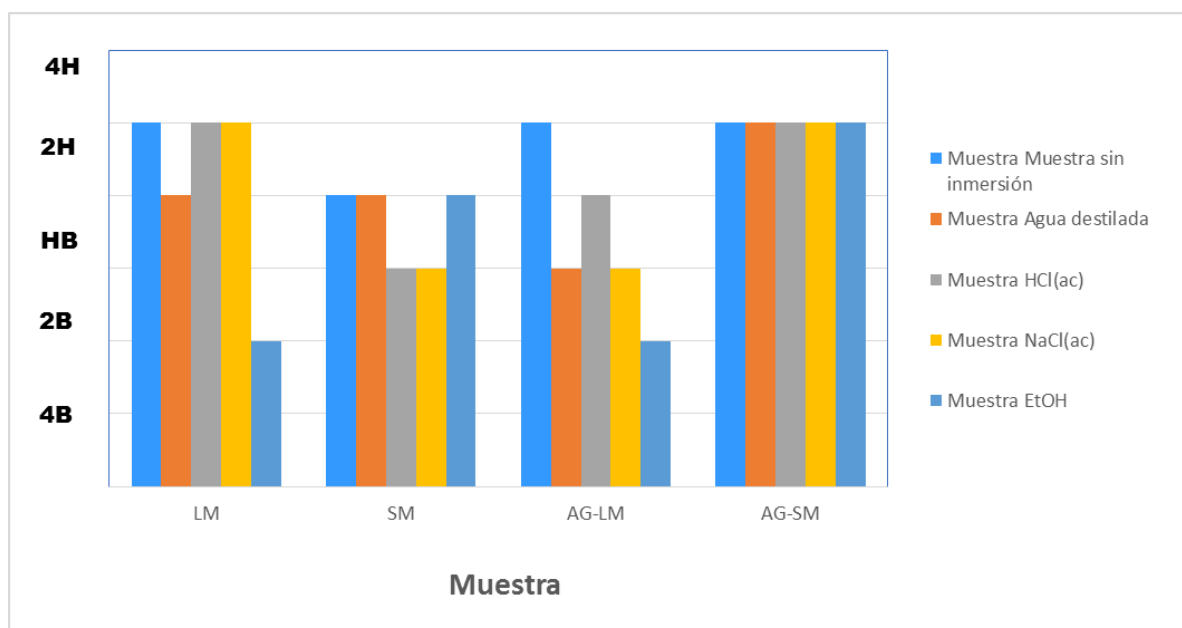


Figura 25. Variación de la dureza de resinas obtenidas a partir de aceites y ácidos grasos después del ensayo de inmersión.

3.1.8 Análisis termogravimétrico y térmico diferencial

En las Figuras 26 y 27, se muestran los termogramas ATG y ATD respectivamente para las resinas a base de aceite sacha inchi con diferentes proporciones de TMP/PE. Se discutieron las pérdidas de peso alcanzadas hasta tres temperaturas donde se observan cambios significativos de pérdidas de peso (tabla 21).

A las temperaturas alcanzadas de 266°C y 360 °C, las muestras con mayor contenido de TMP presentaron menor pérdida de peso. Es por ello, que se puede afirmar que el incremento de TMP en la resina alquídica base aceite de sacha inchi mejora su estabilidad térmica.

Estas tendencias son observadas en la Figura 26, hasta aproximadamente 400°C.

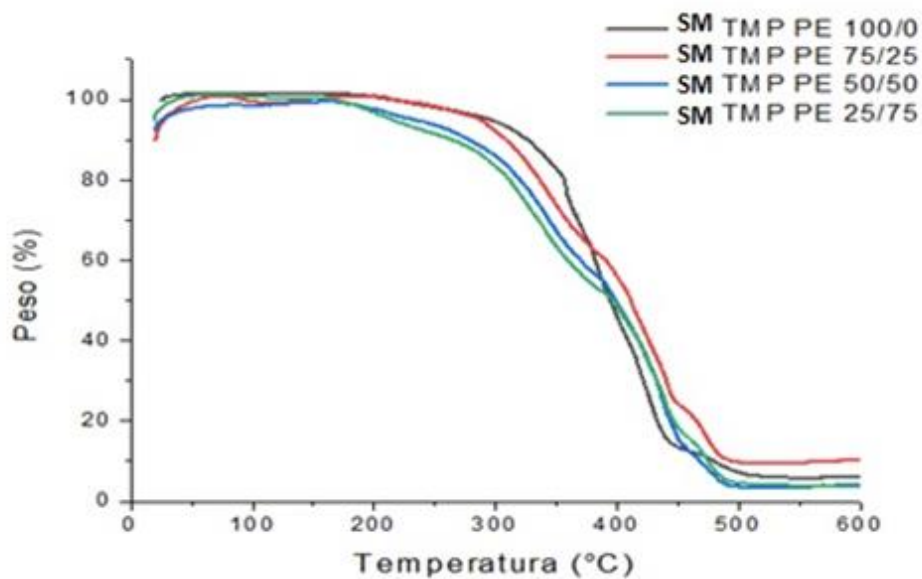


Figura 3. Análisis termogravimétrico de resinas alquídicas a partir de SI preparadas con distintas proporciones de TMP/PE. Adaptado de (D. Obregón, C. Toledo, A. Hadzich, S. Flores, 2019).

Tabla 22

Análisis ATG y ATD de las resinas alquídicas con distintas proporciones de TMP/PE.

Muestra	ATG - Peso (%)			ATD
	266 °C	360 °C	546 °C	Temperatura (°C)
SM TMP/ PE (100/00)	2,81	23,12	94,37	482
SM TMP/ PE (75/25)	2,81	30,62	90,54	470
SM TMP/ PE (50/50)	8,17	36,54	96,49	470
SM TMP/ PE (25/75)	10,25	40,06	96,05	464

El ATD mostrado a continuación en la figura 27 muestra los picos exotérmicos alrededor de 470 °C para la mayoría de las resinas. La muestra SM-TMP/PE (100/0) presentó

el pico exotérmico desplazado a una mayor temperatura (482 °C), indicando una mayor resistencia térmica y mayor estabilidad.

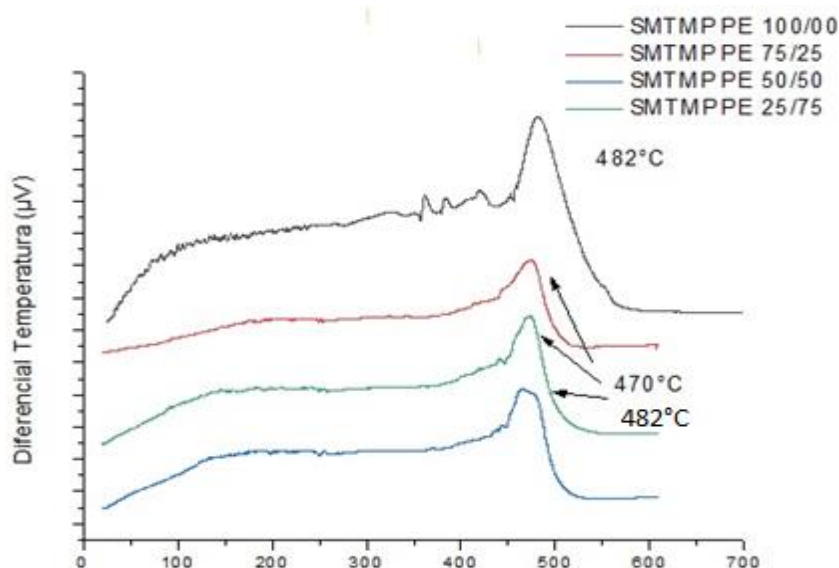


Figura 4. Análisis térmico diferencial de resinas alquídicas a partir de SI preparadas con distintas proporciones de TMP/PE . Adaptado de (Obregón et al., 2019).

Los termogramas de ATG y ATD de las resinas obtenidas a partir de los aceites vegetales, así como, de los ácidos grasos de linaza y sacha inchi con una relación de TMP y PE (50/50) son presentados en las Figuras 28 y 29. Para evaluar la pérdida de peso con el aumento de la temperatura, se analizaron tres puntos de temperaturas alcanzadas: 244 °C, 360 °C y 546 °C, donde se observan cambios significativos de pérdida de peso (Tabla 22).

A las temperaturas alcanzadas de 244 °C y 360 °C, se presentaron pérdidas de peso mayores en las resinas a base de aceite en comparación con las resinas a base de ácidos grasos (Figura 28 y Tabla 21). Asimismo, en el termograma ATD (Figura 29) las resinas alquídicas a base de ácidos grasos muestran sus picos de reacción exotérmica desplazados hacia temperaturas mayores a 470 °C, de 490 y 504 °C, sugiriendo una mayor estabilidad térmica que las resinas en base aceite.

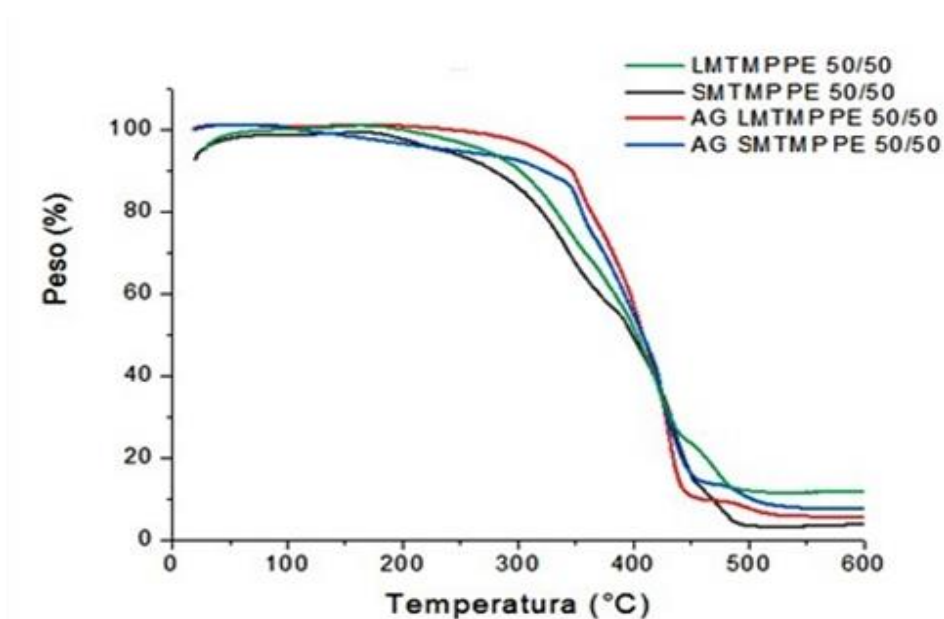


Figura 28. Análisis térmico diferencial de resinas alquídicas preparadas con TMP/PE (50/50) a partir de LI y SI y sus respectivos ácidos grasos. Adaptado de (Obregón et al., 2019).

Tabla 23

Análisis ATG y ATD de las resinas alquídicas obtenidas a partir de aceite y ácidos grasos de linaza y sachá inchi.

Muestra	ATG - Peso (%)			ATD
	266 °C	360 °C	546 °C	T (°C) pico
LM TMP/ PE (50/50)	4,56	30,59	88,58	466
SM TMP/ PE (50/50)	8,17	36,54	96,9	464
AG-LM TMP/ PE (50/50)	0,95	17,74	94,5	504
AG-SM TMP/ PE (50/50)	6,00	23,53	92,1	490

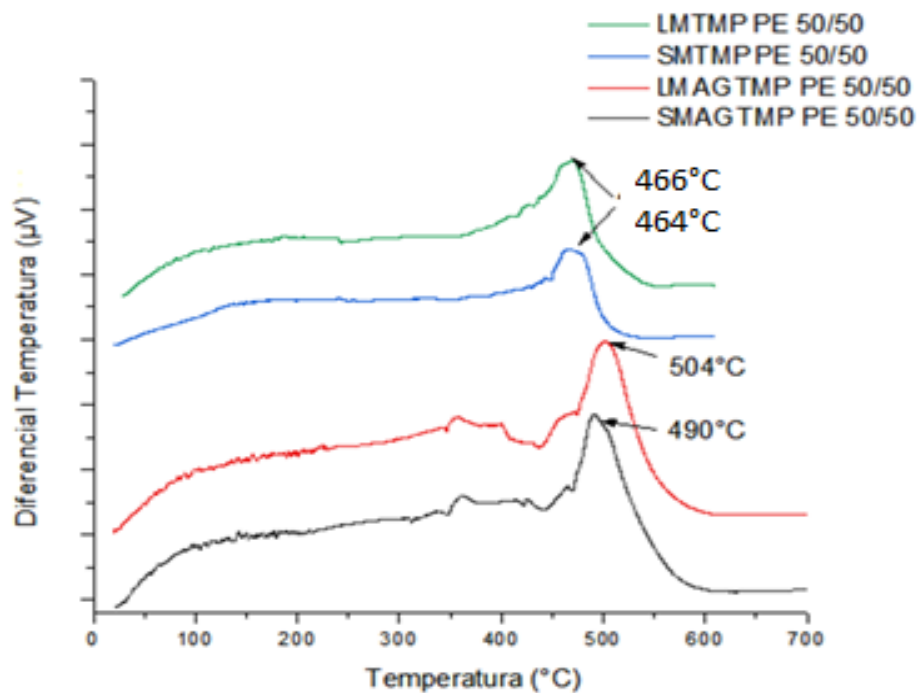


Figura 29. Análisis térmico diferencial de resinas alquídicas preparadas con TMP/PE (50/50) a partir de LI y SI y sus respectivos ácidos grasos. Adaptado de (Obregón et al., 2019).

3.2 Análisis de estructura de resinas alquídicas

3.2.1 Análisis por espectroscopia FTIR

Los espectros FTIR de las resinas alquídicas se muestran en las figuras 30 y 31.

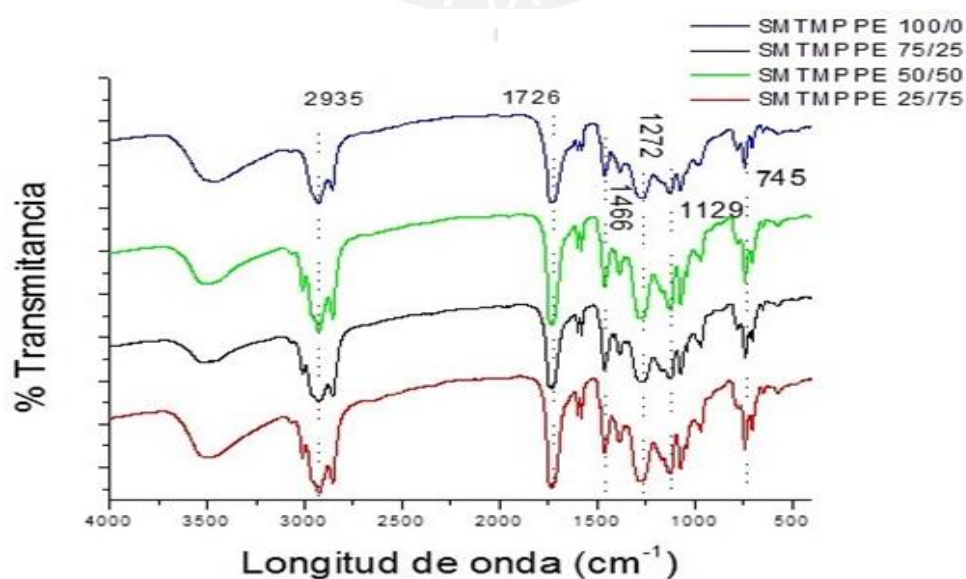


Figura 30. Espectro FT IR de resinas alquídicas de SI preparadas con distinta proporciones de TMP/PE. Adaptado de (Obregón et al., 2019).

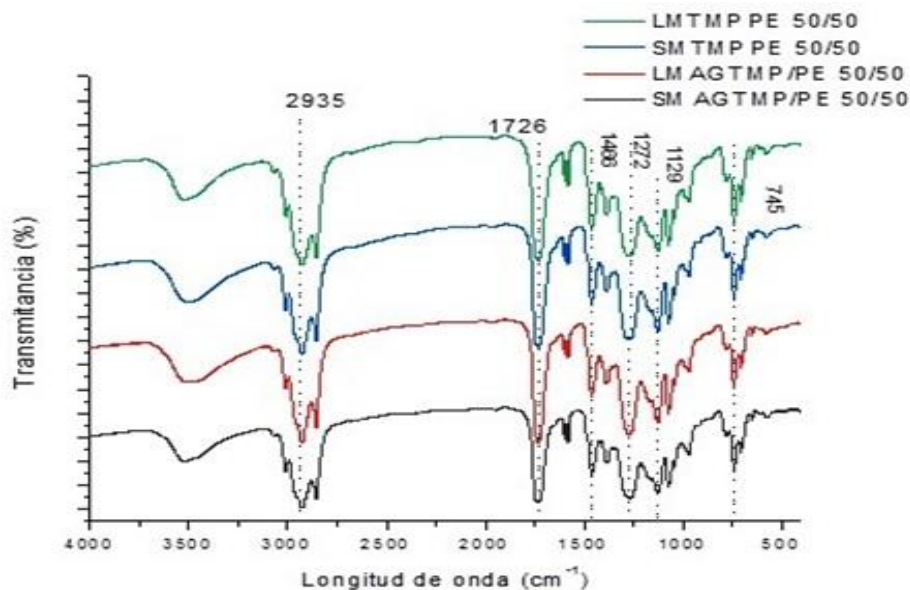


Figura 31. Espectro FT IR de resinas alquídicas preparadas con TMP/PE (50/50) a partir de LI y SI con sus respectivos ácidos grasos. Adaptado de (Obregón et al., 2019).

Tabla 24

Discusión de las bandas de absorción en espectros IR presentes en todas las muestras de resinas alquídicas sintetizadas. Adaptado de (Boruah, Gogoi, Adhikari, & Dolui, 2012; Ploeger, Scalarone, & Chiantore, 2008; Verleye, Guénaelle; Roeges, Noel; De Moor, 2001)

Banda	Grupos funcionales	Tipo de vibración: flexión o alargamiento	Referencias
3 500 cm ⁻¹	- OH de alcoholes	Vibración de alargamiento	Verleye, Guénaelle; Roeges, Noel; De Moor, 2001)
3 010 cm ⁻¹	C-H(=CH)- de los aceites	Alargamientos simétricos de los alquenos.	Ploeger, Scalarone, & Chiantore, 2008)
2 935 cm ⁻¹	-C-H(CH ₂)	Alargamientos asimétricos de alcanos.	Verleye, Guénaelle; Roeges, Noel; De Moor, 2001)
2 853 cm ⁻¹	-C-H(CH ₂)	Alargamientos simétricos de alcanos.	Verleye, Guénaelle; Roeges, Noel; De Moor, 2001)

Continuación **Tabla 24**

Banda	Grupos funcionales	Tipo de vibración / estiramiento/	Referencias
1 726 cm ⁻¹	C=O de grupo éster	Alargamiento del carbonilo.	(Boruah, Gogoi, Adhikari, & Dolui, 2012)
1 600 cm ⁻¹ y 1 580 cm ⁻¹	Doble pico por insaturación de anillo aromático: – C=C-	Vibración de alargamiento	Ploeger, Scalarone, & Chiantore, 2008)
1 466 cm ⁻¹	-CH ₂	Vibración de flexión C-H.	Ploeger, Scalarone, & Chiantore, 2008)
1 272 cm ⁻¹ y 1 129 cm ⁻¹	C-O y C-C (de grupo éster) en zona de huellas dactilares	Estiramientos fuertes y redondeados	Ploeger, Scalarone, & Chiantore, 2008)
1 071 cm ⁻¹	-C-H de Anillo aromático.	Vibración de flexión en el plano.	Ploeger, Scalarone, & Chiantore, 2008)
707 cm ⁻¹ y 745 cm ⁻¹	Anillo aromático.	Vibración de flexión fuera del plano.	Ploeger, Scalarone, & Chiantore, 2008)

La formación de la resina alquídica durante la síntesis fue confirmado por el análisis FT IR (Tabla 23 y Figuras 30 y 31). Se observó la presencia de los enlaces del grupo éster confirmando el proceso de esterificación a 1726 cm⁻¹, presencia aun de dobles enlaces por vibraciones de alargamiento de C-H adjunto a Carbono Sp² (=C-H), a 3010 cm⁻¹ y la presencia de grupo alcohol (-OH) provenientes de restos de polioliol a 3 500 cm⁻¹.

3.2.2 Análisis por espectroscopia de RMN

3.2.2.1 Análisis de espectros obtenidos por ^1H -RMN

Los espectros de ^1H RMN para las siete resinas alquídicas sintetizadas a partir de aceite SI, aceite LI, AG-SI y AG-LI mostraron picos muy similares. La figura 32 muestra la estructura de resina alquídica propuesta para todas las muestras relacionándola con los picos presentes en los espectros de ^1H -RMN.

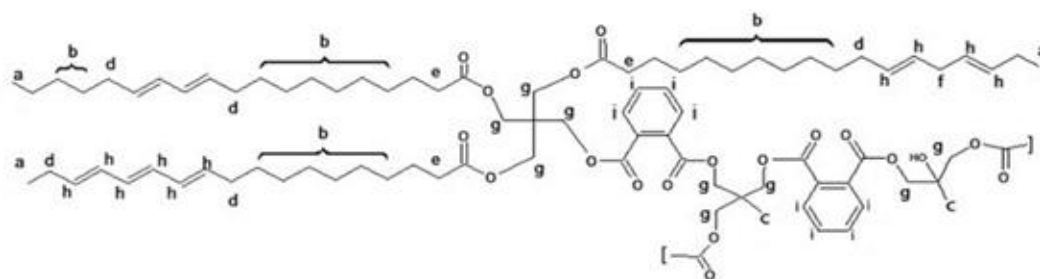


Figura 32. Estructura típica de resina alquídica con letras minúsculas relacionadas con los picos presentes en los espectros de resinas SM-TMP/PE (100/0) y SM-TMP/PE (25/75). Adaptado de (Obregón et al., 2019).

A cada grupo de picos o regiones se les ha asignado letras minúsculas que van de la “a” hasta la “i”; se han tomado como ejemplo los espectros de las resinas SM-TMP/PE 100/0 y SM-TMP/PE (25/75), tal y como se observa en la figura 33.

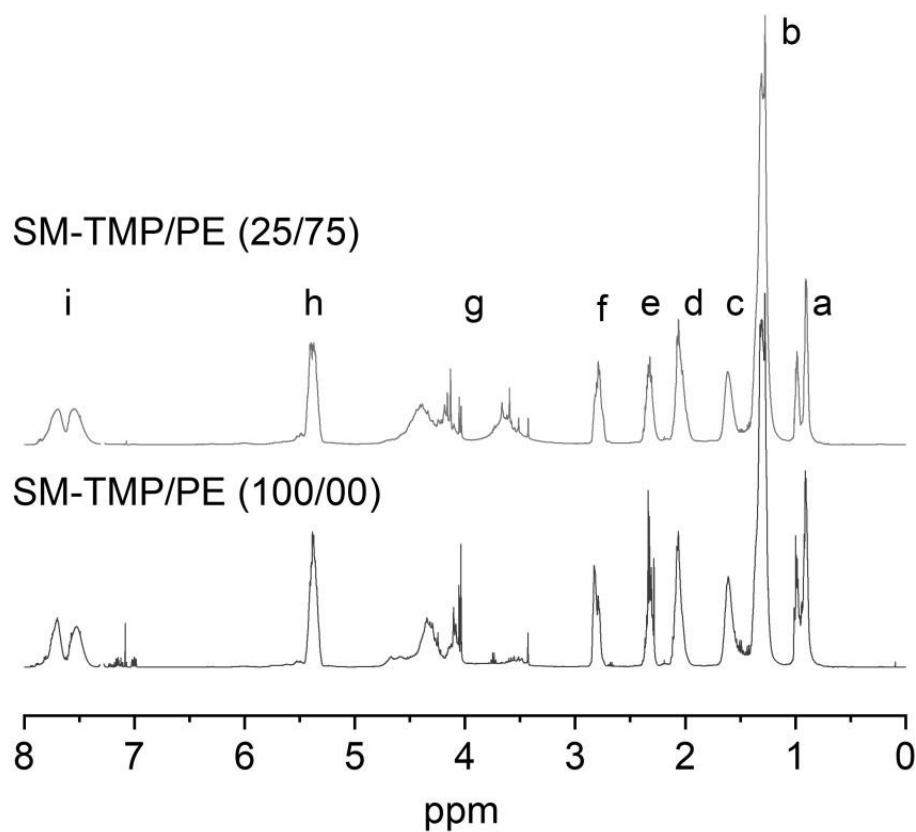


Figura 33. Espectro ^1H RMN para resinas SM-TMP/PE (100/0) y SM-TMP/PE (25/75) Adaptado de (Obregón et al., 2019).

La tabla 24 nos muestra los desplazamientos de H^+ (δ ppm) agrupados en las regiones mencionadas, las cuales se relacionan con los posibles grupos funcionales presentes en las estructuras de las resinas sintetizadas (Figura 32) esto se basa en las informaciones bibliográficas reportadas.

Tabla 25

Desplazamientos químicos observados en los espectros ^1H RMN relacionados con los posibles grupos funcionales presentes en las resinas alquídicas.

Pico	δ ppm H^+	H^+ en determinados grupos funcionales	Referencias
Zona de metilos y metilenos			
a	[0.81 .. 1.04]	$-\text{CH}_3$ terminales en ácidos grasos	(Dutta, Karak, & Dolui, 2004), (Bora, Gogoi, Deka, & Kakati, 2014),(Spyros, 2003)
b	[1.22 .. 1.42]	$-\text{CH}_2$ internos en toda la cadena de ácidos grasos	(Bora et al., 2014; Dutta et al., 2004)
c	[1.5 .. 1.7]	$-\text{CH}_2$ unido a grupo $-\text{COO}-$	(Bora et al., 2014; Dutta et al., 2004; Spyros, 2003)
d	[1.9 .. 2.1]	$-\text{CH}_2$ unidos a $-\text{C}=\text{C}-$	(Spyros, 2003)
e	[2.2 .. 2.5]	$-\text{CH}_2$ unidos a COOH	(Spyros, 2003)
f	[2.73 .. 2.86]	$-\text{CH}_2$ entre dos carbono con enlaces dobles	(Spyros, 2003)
Zona de polioles			
g	[3.51 .. 3.75]	-residuos de $-\text{OH}$ de poliol sin reaccionar	(Rämänen & Maunu, 2014; Spyros, 2003)
g	[4.27 .. 4.49]	- H^+ vinílicos de ácidos grasos -residuos de OH de poliol sin reaccionar, - H^+ vinílicos de cadenas de ácidos grasos.	(Rämänen & Maunu, 2014; Spyros, 2003)
h	[5.0 .. 5.5]	- H^+ vinílicos de ácidos grasos y H^+ vecinos a grupos hidroxilos($-\text{OH}$)- y grupos éster	(Rämänen & Maunu, 2014)

Continuación **Tabla 25**

Pico	δ ppm H ⁺	H ⁺ en determinados grupos funcionales	Referencias
Zona aromática			
i	[7.45 .. 7.61]	H ⁺ aromáticos del anillo de AF	(Ibrahim, Abu-sbeih, Al-Trawneh, & Bourghli, 2014; Spyros, 2003)
i	[7.62 .. 7.79]	H ⁺ aromáticos del anillo de AF	(Ibrahim et al., 2014; Spyros, 2003)

3.2.2.2 Análisis de espectros obtenidos por ¹³C-RMN

Los espectros de RMN de carbono obtenidos para todas las resinas alquídicas sintetizadas fueron muy similares entre sí, observándose 5 regiones bien definidas que han sido asignadas con letras mayúsculas de la A hasta la E en la figura 34. En estas regiones se identifican picos de carbonos unidos a grupos funcionales presentes en las estructuras de las resinas alquídicas, los cuáles son presentados en la tabla 25. Estos picos obtenidos a ciertos desplazamientos químicos han sido reportados en estudios previos por Rämänen y Spyros (Rämänen & Maunu, 2014).

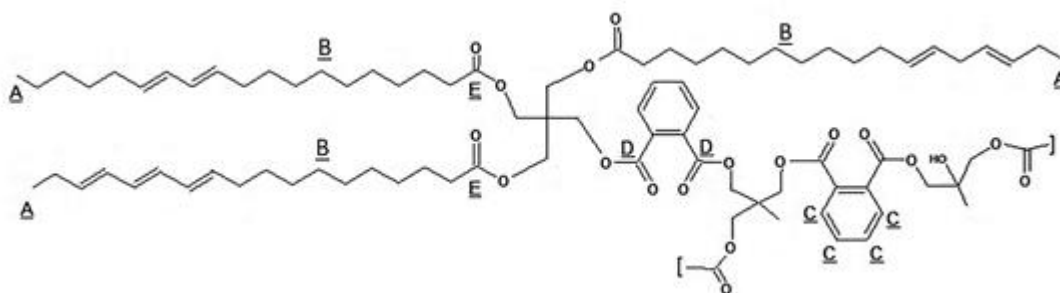


Figura 34. Estructura de resina alquídica típica con picos identificados en los espectros de ¹³C-RMN. Adaptado de (Obregón et al., 2019).

Tabla 26

Desplazamientos químicos en espectros ^{13}C - RMN relacionados con los posibles grupos funcionales presentes en las resinas alquídicas. Adaptado de Rämänen y Maunu (2014) y Spyros (2003).

Picos	δ ppm C	C en determinados grupos funcionales
A y B	[0-35-]	CH_2 y CH_3 de ácidos grasos insaturados.
Señal débil, no identificada	[60-75]	Átomos de carbono enlazados directamente a un átomo de oxígeno.
C	[125-135]	Región aromática que contiene señales de anhídrido ftálico
D y E	[160-180]	Carbonilo en AF y esteres de ácidos grasos C en anillo aromático de AF

4. CONCLUSIONES

- Se logró sintetizar resinas alquídicas de cadena media a partir de aceites y ácidos grasos de SI y LI empleando TMP, PE como polioles y manteniendo constante el poliácido, AF.
- La viscosidad de las resinas alquídicas sintetizadas a base de aceite sachá inchi disminuyó con el aumento de TMP, por ello, es posible obtener resinas alquídicas de altos sólidos a base aceite de sachá inchi controlando el contenido de TMP.
- Las resinas alquídicas a base de aceite de sachá inchi presentaron mayor color Gardner, más oscuras, conforme aumentaba TMP en su composición y al comparar estas resinas con las de linaza, se observó que estas presentaron menor color Gardner.
- Los tiempos de secado al tacto y duro son menores en las resinas alquídicas sintetizadas a partir de ácidos grasos en comparación con las sintetizadas a partir de aceite vegetal, posiblemente sus enlaces dobles podrían estar más expuestos en la superficie. Por otro lado, con respecto a las resinas a base de aceite sachá inchi al variar el contenido de TMP y PE, se observa una disminución del tiempo de secado con el aumento del contenido de TMP.
- En cuanto a dureza, la dureza final después de 14 días para la mayoría de las muestras de resinas alquídicas varió entre 2H y 4H. Sin embargo, cabe destacar que la resina SM-TMP/PE (100/0) alcanzó el valor de dureza 4H en tan solo 3 días de curado y lo mantuvo hasta los 14 días de evaluación.
- Las resinas sintetizadas con ácido graso sachá inchi y linaza presentaron durezas similares a los 3 y 14 días de secado, de 2H y 4H respectivamente; así mismo la resina con ácido graso sachá inchi presentó mayor grado de dureza después de 14 días, con un valor de 4H, con respecto a su similar de base aceite, con un valor de 2H.

- Los ensayos de resistencia química demostraron en cuanto a los defectos físicos presentados que las resinas alquídicas base aceite de sacha inchi y linaza tienen comportamiento similar en diferentes medios químicos. Sin embargo, la muestra AG-SM-TMP/PE (50/ 50) presentó mayor resistencia al medio alcalino, probablemente por tener el menor valor ácido (4,74 mgKOH/g). Este resultado demuestra que es posible resinas alquídicas base aceite de sacha inchi con mejor resistencia a medios alcalinos controlando el valor ácido final durante la etapa de esterificación.
- Las medidas de dureza realizadas después de los ensayos de resistencia química parecen indicar que las resinas alquídicas base aceite de sacha inchi sintetizadas son más sensibles al etanol y al agua destilada que a los medios acuosos de ácido clorhídrico y cloruro de sodio.
- La muestra SM-TMP/PE (100/0) mantuvo su dureza inicial de 4H en agua destilada siendo más resistente a este medio a diferencia de las otras resinas con diferentes proporciones de TMP/PE.
- Cabe destacar que la resina AG-SM-TMP/PE (50/50) presentó dureza de 4H después de la inmersión en todos los medios agresivos a excepción del medio alcalino.
- Las resinas alquídicas sintetizadas con ácidos grasos de SI y LI presentaron mejor estabilidad térmica que sus similares base aceite. Además, los resultados de TG y ATD demostraron que en las resinas alquídicas base aceite de sacha inchi la estabilidad térmica se incrementa con el aumento del contenido de TMP.
- Los análisis de estructura química realizados por FTIR, ^1H RMN y ^{13}C RMN confirmaron la obtención de resinas de naturaleza alquídica a base aceite de SI y LI.

5. BIBLIOGRAFIA

- Alam, M., Akram, D., Sharmin, E., Zafar, F., & Ahmad, S. (2014). Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article. *Arabian Journal of Chemistry*, 7(4), 469–479. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.12.023>
- Ammarah Mahmud, H., Salih, N., & Salimon, J. (2015). Oleic Acid Based Polyesters of Trimethylolpropane and Pentaerythritol for Biolubricant Application. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 19(1), 97–105.
- ASTM D 1639. (1990). Standard Test Method for Acid Value of Organic Coating Materials, 90(Reapproved 1996), 1–2. <https://doi.org/10.1520/D1639-90R96E01>
- ASTM D1475. (2013). Standard test Method For Density of Liquid Coatings , Inks , and Related Products, 13, 1–4. <https://doi.org/10.1520/D1475-13.2>
- ASTM D1544. (2004). Standard Test Method for Color of Transparent Liquids (Gardner Color Scale), 04(Reapproved 2010), 1–2. <https://doi.org/10.1520/D1544-04R10.2>
- ASTM D1545. (2013). Standard Test Method for Viscosity of Transparent Liquids by Bubble Time Method, 13, 1–3. <https://doi.org/10.1520/D1545-13>. Copyright
- ASTM D1640/D1640M. (2014). Standard Test Methods for Drying, Curing, or Film Formation of Organic Coatings, 14, 1–4. <https://doi.org/10.1520/D1640>
- ASTM D3363. (2005). Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test, 05(Reapproved 2011), 1–3. <https://doi.org/10.1520/D3363-05R11E02.2>
- ASTM D6943. (2015). Standard Practice for Immersion Testing of Industrial Protective Coatings and Linings, 15, 1–5. <https://doi.org/10.1520/E2279-09.2>.

- Baez, O., Beltrán, J., Calvache, J. A., & Quiñones, C. A. (2010). Obtención de una resina alquídica a partir de aceite de palma crudo a escala laboratorio. *Revista de Investigación de Universidad de América*, 3(1), 41-54.
- Bora, M. M., Gogoi, P., Deka, D. C., & Kakati, D. K. (2014). Synthesis and characterization of yellow oleander (*Thevetia peruviana*) seed oil-based alkyd resin. *Industrial Crops and Products*, 52, 721–728. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.11.012>
- Boruah, M., Gogoi, P., Adhikari, B., & Dolui, S. K. (2012). Preparation and characterization of *Jatropha Curcas* oil based alkyd resin suitable for surface coating. *Progress in Organic Coatings*, 74(3), 596–602. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.02.007>
- Cardeño, F., Ríos, L. A., Cardona, J. F., & Ocampo, D. (2013). Síntesis de resinas alquídicas a partir de aceites de higuera, de palma y de fritura, mezclados con aceite de soja. *Informacion Tecnologica*. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642013000400004>
- Cardona V, S. M., González C, R., Franco C, A., Cardeño L, F., & Ríos, L. A. (2010). Obtención de monoglicéridos de aceite de ricino empleando glicerina refinada y cruda. Estudio de las principales variables del proceso. *Vitae*, 17(2), 128–134. <https://doi.org/10.3386/w12082>
- Castaño, D. L., Valencia, M. de P., Murillo, E., Mendez, J. J., & Joli, J. E. (2012). Composición de ácidos grasos de *Sacha inchi* (*Plukenetia volubilis* Linneo) y su relación con la bioactividad del vegetal. *Revista Chilena de Nutrición*, 39(11), 45–52.
- Chanda, M. (2000). *Advanced polymer chemistry*. New York, United States: Marcel Dekker.
- Delgado, F. M. (2016). El *Sacha Inchi* (*Plukenetia volubilis*) y los aceites funcionales. *Revista de la Carrera de Ingeniería Agronómica*. 2(1), 96–101.

- Dotan, A. (2013). *Handbook of Thermoset Plastics: Biobased Thermosets*. Ramat-Gan, Israel: Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3107-7.00015-4>
- Doulia, D., Rokotas, S., & Georgopoulou, K. (2006). Production of alkyd resins and their paints: Effect of catalyst on their properties. *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*, 89(3), 215–219. <https://doi.org/10.1007/BF02699663>
- Dubrulle, L., Lebeuf, R., Thomas, L., Fressancourt-Collinet, M., & Nardello-Rataj, V. (2017). Catalytic activity of primary and secondary driers towards the oxidation and hydroperoxide decomposition steps for the chemical drying of alkyd resin. *Progress in Organic Coatings*, 104, 141–151. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.12.018>
- Dutta, N., Karak, N., & Dolui, S. K. (2004). Synthesis and characterization of polyester resins based on Nahar seed oil. *Progress in Organic Coatings*, 49(2), 146–152. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2003.09.005>
- El Parlamento Europeo Y El Consejo De La Unión Europea. (2004). DIRECTIVA 2004/42/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 21 de abril de 2004 relativa a la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas pinturas y barnices y en los productos. *Diario Oficial de la Unión Europea*, (10). Recuperado de <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:32004L0042&from=EN>
- Exacolor Laboratories, Catálogo.(2019)*Comparador de colores Gardner* [Figura 17]
Recuperado de:
http://exacolor.com.mx/catalogo/index.php?page=shop.product_details&flypage=flypage.tpl&product_id=40&category_id=15&option=com_virtuemart&Itemid=27&vmcchk=1&Itemid=27

- Feldman, D., & Barbalata, A. (1996). *Synthetic polymers. Technology, properties, applications*. (Wiley, Ed.). Chapman & Hall, Londres.
- Gabaldón, J. A. (s/f). Resinas alquídicas. Recuperado de https://www.academia.edu/27871001/RESINAS_ALQUÍDICAS
- Hale, A.(2002). *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Applications to Polymers and Plastics: Thermosets*. New jersey, United States: S.Z.D. Cheng.
- Hatakeyama, T., & Quinn, F.X.(1999). *Thermal Analysis Fundamentals and applications of Polymer Science: Thermogravimetry*. (2nd. ed.)Chichester, England: John Wiley & Sons.
- Herrera, C.H., Bolaños, N. & Lutz, G. (2013). *Química de los alimentos: Manual de Laboratorio*. San José, Costa Rica: Editorial de la Universidad de Costa Rica.
- Hofland, A. (2012). Alkyd resins: From down and out to alive and kicking. *Progress in Organic Coatings*, 73(4), 274–282. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.01.014>
- Ibrahim, K. A., Abu-sbeih, K. A., Al-Trawneh, I., & Bourghli, L. (2014). Preparation and Characterization of Alkyd Resins of Jordan Valley Tomato Oil. *Journal of Polymers and the Environment*, 22(4), 553–558. <https://doi.org/10.1007/s10924-014-0664-9>
- Inkanatura World Peru Export SAC. (2019) *Aceite de sachá inchi* [Figura 6] Recuperado de: <http://www.inkanatural.com/es/arti.asp?ref=aceite-de-sacha-inchi>.
- Jones, Frank N. ;Pappas Peter;Wicks, D. A. (2007). *Organic Coatings Science and Technology :Alkyd resins (3th. ed.)* NewJersey, United States: John Wiley & Sons.
- Jones, F.R. (2017). *Brydson's Plastics Materials: Unsaturated Polyester Resins*. (8th. ed). Oxford, United Kingdom: Elsevier Limited. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00026-8>

- Kasote, D. M., Badhe, Y. S., & Hegde, M. V. (2013). Effect of mechanical press oil extraction processing on quality of linseed oil. *Industrial Crops and Products*, 42(1), 10–13. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.05.015>
- Lanson, H. J. (1985). *Applied Polymer Science: Chemistry and Technology of Alkyd and Saturated Reactive Polyester Resins*. Washington DC, United States: American chemical Society. <https://doi.org/10.1021/bk-1985-0285.ch049>
- Lin, K. F. (1992). *Alkyd Resins in Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. (4th ed.). New York, United States: Wiley-Interscience.
- Lindeboom, J. (1997). Air-drying high solids alkyd pants for decorative coatings. *Progress in Organic Coatings*, 34, 147-151. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(98\)00034-4](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(98)00034-4)
- Lloyd M. Smith. (2010). *Generic Coating types " An Introduction to Industrial Maintenance Coating Materials*. Pittsburgh, United States: Technology Publishing Company.
- Mánczyk, K., & Szewczyk, P. (2002). Highly branched high solids alkyd resins. *Progress in Organic Coatings*, 44, 99–109.
- Maurer, N. E., Hatta-Sakoda, B., Pascual-Chagman, G., & Rodriguez-Saona, L. E. (2012). Characterization and authentication of a novel vegetable source of omega-3 fatty acids, sacha inchi (*Plukenetia volubilis* L.) oil. *Food Chemistry*, 134(2), 1173–1180. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.02.143>
- Mejía, M. C., Palacio, J., & Murillo, E. A. (2017). Comb-shaped silicone-alkyd resins with high solid content. *Progress in Organic Coatings*, 105, 336–341. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.02.002>
- Mischke, P. (2010). *Film Formation in Modern Paint Systems*. (K. Hannover, Ed.). Germany: Vincent Network GmbH & Co. <https://doi.org/10.1108/prt.2010.12939cac.003>

- Muizebelt, W. J., Hubert, J. C., Nielen, M. W. F., Klaasen, R. P., & Zabel, K. H. (2000). Crosslink mechanisms of high-solids alkyd resins in the presence of reactive diluents. *Progress in Organic Coatings*, 40(1–4), 121–130. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(00\)00121-1](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(00)00121-1)
- Nosal, H., Nowicki, J., Warzała, M., Nowakowska-Bogdan, E., & Zarębska, M. (2015). Synthesis and characterization of alkyd resins based on *Camelina sativa* oil and polyglycerol. *Progress in Organic Coatings*, 86, 59-70. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.04.009>
- Obregón, D., Toledo, C., Hadzich, A., & Flores, A. (2019). Synthesis and characterization of resins obtained from sacha inchi oil (*Plukenetia volubilis L.*), trimethylolpropane and pentaerythritol. *Industrial Crops and Products*. Presented for submission.
- Odian, G. (2004). *Principles of Polymerization*. (4th ed.) New Jersey, United States:Wiley-Interscience.
- Oldring, P. K. T., & Tuck, N. (2000). *Resins for Surface Coatings, Alkyds & Polyesters, II*, 234. Recuperado de <https://books.google.com/books?id=K8xTAAAAMAAJ>
- Patton, T.C. (1962). *ALKYD RESINS TECHNOLOGY Formulating Techniques and Allied Calculations*. New York, United States: Interscience.
- Ploeger, R., Scalarone, D., & Chiantore, O. (2008). The characterization of commercial artists alkyd paints. *Journal of Cultural Heritage*, 9(4), 412–419. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2008.01.007>
- Prashantha, M. A. B., Premachandra, B. A. J. K., & Amarasinghe, A. D. U. S. (2017). Synthesis of fast drying long oil alkyd resins using seed oil of Karawila (*Momordica charantia*). *Indian Journal of Chemical Technology*, 24(1), 47–54.

- Rämänen, P., & Maunu, S. L. (2014). Structure of tall oil fatty acid-based alkyd resins and alkyd-acrylic copolymers studied by NMR spectroscopy. *Progress in Organic Coatings*, 77(2), 361–368. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.10.013>
- Redacción Multimedia (20 de junio 2019) “Gastronomía, ¿Cuáles son los beneficios de consumo de sacah inchi?”. *Correo*. Recuperado de: <https://diariocorreo.pe/gastronomia/conoce-los-beneficios-del-consumo-de-sacha-i-4019/>
- Riveros, R. G. (2017). *Compuestos orgánicos Volátiles (COVs) en la industria de pinturas y sus disolventes en Perú-análisis de caso y estrategias de gestión ambiental y salud ocupacional*. (Tesis de Maestría). Recuperada de <http://tesis.pucp.edu.pe/repositorio/>
- Skoog, D., & Leary, J. (1994). *Principios de Análisis Instrumental*. (4ta. ed.) Madrid: McGraw Hill.
- Soucek, M. D., Khattab, T., & Wu, J. (2012). Review of autoxidation and driers. *Progress in Organic Coatings*, 73(4), 435–454. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.08.021>
- Spyros, A. (2003). Characterization of Unsaturated Polyester and Alkyd Resins Using One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy. *Applied Polymer Science*, 88, 1881–1888.
- Stoye, D., Freitag, W., & Beuschel, G. (1996). *Resins for coatings : Chemistry, properties, and applications*. Munich: Hanser Publishers.
- Tuck, N. (2000). *Volume VI. Waterborne and solvent based alkyds and their end user application*. London: Wiley & Sons
- Vallejo, P. P., López, B. L., & Murillo, E. A. (2015). Hyperbranched phenolic-alkyd resins with high solid content. *Progress in Organic Coatings*, 87, 213–221. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.06.007>

Van Gorkum, R., & Bouwman, E. (2005). The oxidative drying of alkyd paint catalysed by metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 249(17-18 SPEC. ISS.), 1709–1728. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.02.002>

Verleye, Guénaelle; Roeges, Noel; De Moor, M. (2001). *Easy Identification of Plastics and Rubbers*. Ester, United Kingdom: R. T. Limited

