

**PONTIFICIA UNIVERSIDAD
CATÓLICA DEL PERÚ**

Escuela de Posgrado



Síntesis mediante acidólisis y alcoholólisis
y caracterización de resinas alquídicas largas en aceite de
sacha inchi con trimetilolpropano y pentaeritritol.

Tesis para obtener el grado académico de Maestro en Química que
presenta:

Luciano Bellatin Arciniega

Asesor:

Santiago Eleodoro Flores Merino

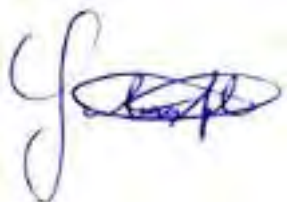
Lima, 2025

Informe de Similitud

Yo, Santiago Eleodoro Flores Merino, docente de la Escuela de Posgrado de la Pontificia Universidad Católica del Perú, asesor de la tesis de investigación titulada "Síntesis mediante acidólisis y alcoholólisis y caracterización de resinas alquídicas largas en aceite de sachá inchi con trimetilolpropano y pentaeritritol", del autor Luciano Bellatin Arciniega, dejo constancia de lo siguiente:

- El mencionado documento tiene un índice de puntuación de similitud de 13 %. Así lo consigna el reporte de similitud emitido por el software *Turnitin* el 27/06/2025.
- He revisado con detalle dicho reporte y la Tesis, y no se advierte indicios de plagio.
- Las citas a otros autores y sus respectivas referencias cumplen con las pautas académicas.

Lima, 30 de junio de 2025

Apellidos y nombres del asesor: Flores Merino, Santiago Eleodoro	
DNI: 07915521	Firma 
ORCID: 0000-0001-5683-7182	

AGRADECIMIENTOS

A Ciencia Activa por el financiamiento del proyecto 55-2018-FONDECYT-BM-IADT-AV del cual formé parte y del cual se desprende el presente trabajo de tesis.

Agradezco a mi asesor el Dr. Santiago Flores por la confianza depositada en mi persona, por su paciencia y su apoyo constante, y por las oportunidades brindadas.

También agradezco a la Dra. Antonella Hadzich y al Lic. Daniel Obregón por sus guías permanentes, por los conocimientos que estuvieron gustosos en compartir y por los buenos momentos en el Instituto de Corrosión y Protección.

A Raúl Meza, compañero de trabajo, de Maestría, de investigación y de almuerzos, le agradezco por los años de amistad y por sus anécdotas.

A todo el personal laboral del Instituto de Corrosión y Protección por su profunda dedicación y por el gran clima laboral que producen. Un agradecimiento especial a William Suárez por su ayuda y su ingenio en la construcción del *spin coater*.

A Miguel Piñeiro por la ayuda en la construcción, programación e instrucción en el manejo del *spin coater*.

Agradezco a los profesores de la Maestría en Química de la Pontificia Universidad Católica del Perú por lo aprendido en estos últimos años; y a los directores de la Maestría en Química, Dra. Patricia Morales, Dr. Maynard Kong y Dr. Luis Ortega por sus lecciones brindadas y por sus ayudas expeditas.

A la Dra. Helena Maruenda y al Dr. Juan Manuel López del Centro de Espectroscopía de Resonancia Magnética – PUCP por su amabilidad al realizar los ensayos de RMN ^1H y RMN ^{13}C .

Agradezco la Dra. Adriana Ispas del TU-Ilmenau por la cálida recepción, así como a los profesores, doctores y doctorandos; especialmente a Gisella por su paciencia, compañía y orientación. También agradezco al M. Sc. Christian Koppka del TU-Ilmenau por su amabilidad al realizar los ensayos con el perfilómetro.

A mis padres, Rossana y Marco, y a mi hermana, Isabella, por sus apoyos incondicionales.

Finalmente, a Pauline, mi compañera en todos los momentos, mi soporte emocional y mi motivación para aprender, crecer y ser mejor.

RESUMEN

Las resinas alquídicas son poliésteres modificados con ácidos grasos provenientes de aceites vegetales que tienen la propiedad notable de reaccionar con el oxígeno del aire, con lo que se produce el entrecruzamiento de sus cadenas y su rápido secado. Cuando el contenido de aceite es mayor a 60 % se clasifican como “largas” y tienen aplicaciones como medios de pintado artísticos. En el presente trabajo de tesis se sintetizaron resinas alquídicas largas por dos metodologías distintas: acidólisis y alcoholólisis. Se empleó aceite de linaza, el más utilizado en los productos comerciales, y aceite de sachá inchi, con un contenido de insaturaciones similar al de linaza. También se empleó pentaeritritol, uno de los polioles más utilizados; y el trimetilolpropano, que no ha sido lo suficientemente estudiado como materia prima de estas resinas. La caracterización fisicoquímica de las resinas incluyó la determinación del número ácido, color, viscosidad, densidad, tiempo de secado sobre lienzo y perfil de curado con una microbalanza de cristal de cuarzo. La caracterización estructural consistió en espectroscopía FTIR, RMN ^1H y RMN ^{13}C . Se encontró que las resinas sintetizadas con sachá inchi presentaron una menor coloración en comparación con las de linaza, lo que constituye una ventaja importante como medio de pintado artístico, a la vez que presentan bajos tiempos de secado en determinadas formulaciones. El uso de trimetilolpropano permitió obtener resinas alquídicas con baja viscosidad, una característica también deseable para estas aplicaciones.

Palabras clave: resinas alquídicas largas, sachá inchi, trimetilolpropano, medios de pintado artísticos

ABSTRACT

Alkyd resins are polyesters modified with fatty acids from vegetable oils and have the remarkable property of reacting with oxygen from the air, which produces the crosslinking of the fatty acid chains and their rapid drying. When the oil content is greater than 60 %, they are classified as “long” and have applications as artistic painting media. In this thesis work, long alkyd resins were synthesized by two different processes: acidolysis and alcoholysis. Linseed oil, the most widely used in commercial products, and sacha inchi oil, with an unsaturation content similar to that of linseed, were used. Pentaerythritol, one of the most widely used polyols, and trimethylolpropane, which has not been sufficiently studied as a raw material for these resins, were also employed. The characterization of the resins included the determination of the acid number, color, viscosity, density, drying time on canvas and curing profile with a quartz crystal microbalance. Structural characterization consisted of FTIR spectroscopy, ^1H NMR and ^{13}C NMR. It was found that the resins synthesized with sacha inchi oil presented a lower coloration compared to those of linseed, which constitutes an important advantage for the artistic field, while having low drying times in certain formulations. The use of trimethylolpropane made it possible to obtain alkyd resins with low viscosity, a property that is also desirable for these applications.

Keywords: long alkyd resins, sacha inchi oil, trimethylolpropane, artistic painting media

ÍNDICE DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	i
RESUMEN	ii
ABSTRACT	iii
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABLAS	viii
LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	ix
1. INTRODUCCIÓN	1
2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	5
3. MARCO TEÓRICO	6
3.1. Estructura y características de las resinas alquídicas	6
3.1.1. Estructura general	6
3.1.2. Clasificación	7
3.1.3. Formulación y características de las pinturas alquídicas	8
3.1.4. Secado de las pinturas alquídicas	9
3.2. Síntesis de las resinas alquídicas	12
3.2.1. Materias primas	12
3.2.1.1. Aceites vegetales	12
3.2.1.2. Polialcoholes	14
3.2.1.3. Diácidos y dianhidridos	16
3.2.2. Métodos de síntesis	17
3.3. Técnicas de caracterización fisicoquímica	20
3.3.1. Número ácido	20
3.3.2. Color	21
3.3.3. Viscosidad	21
3.3.4. Densidad	22
3.3.5. Secado al tacto	23
3.3.6. Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)	24
3.4. Técnicas de caracterización estructural	25
3.4.1. Espectroscopía infrarroja (FTIR)	25
3.4.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear ^1H y ^{13}C	26
4. METODOLOGÍA	28
4.1. Planteamiento experimental	28
4.2. Materiales, equipos y reactivos	29
4.3. Desarrollo experimental	31

4.3.1. Síntesis de las resinas alquídicas.....	31
4.3.1.1. Síntesis por acidólisis.....	32
4.3.1.2. Síntesis por alcoholólisis.....	33
4.3.2. Caracterización fisicoquímica	34
4.3.2.1. Número ácido	34
4.3.2.2. Color	35
4.3.2.3. Viscosidad	36
4.3.2.4. Densidad.....	37
4.3.2.5. Secado al tacto	37
4.3.2.6. Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)	38
4.3.3. Caracterización estructural	40
4.3.3.1. Espectroscopía infrarroja (FTIR).....	40
4.3.3.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear ^1H y ^{13}C	40
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	41
5.1. Síntesis de las resinas alquídicas	41
5.2. Caracterización fisicoquímica.....	46
5.2.1. Número ácido	46
5.2.2. Color	47
5.2.3. Viscosidad	48
5.2.4. Densidad	49
5.2.5. Secado al tacto.....	51
5.2.6. Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)	54
5.3. Caracterización estructural.....	59
5.3.1. Espectroscopía infrarroja (FTIR).....	59
5.3.2. Resonancia magnética nuclear ^1H y ^{13}C	62
6. CONCLUSIONES	65
7. RECOMENDACIONES.....	67
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	<i>Estructura básica de un polímero alquídico.</i>	6
Figura 2	<i>Esquema de autooxidación y polimerización de un ácido insaturado.</i>	11
Figura 3	<i>Abstracción del hidrógeno bis-alílico en un ácido graso poliinsaturado no conjugado y adición del oxígeno.</i>	11
Figura 4	<i>Estructuras de un ácido graso representativo mono, di y triinsaturado</i>	13
Figura 5	<i>Estructuras y puntos de fusión y ebullición normal de los polioles glicerol, pentaeritritol y trimetilolpropano.</i>	16
Figura 6	<i>Estructuras y propiedades físicas del anhídrido ftálico y del ácido isoftálico</i>	17
Figura 7	<i>Reacción global en la primera etapa del proceso de monoglicérido por alcoholísis.</i>	18
Figura 8	<i>Reacción global en la segunda etapa del proceso de monoglicérido por alcoholísis.</i>	19
Figura 9	<i>Reacción en la primera etapa del proceso por monoglicérido por acidólisis.</i>	20
Figura 10	<i>Escala de color Gardner.</i>	21
Figura 11	<i>Tubos de estándares de viscosidad Gardner.</i>	22
Figura 12	<i>Picnómetro de acero inoxidable GARDCO.</i>	23
Figura 13	<i>Estructuras de un secante primario (octoato de cobalto) y un secante secundario (octoato de zirconio).</i>	24
Figura 14	<i>Representación de la microbalanza de cristal de cuarzo.</i>	25
Figura 15	<i>Sistema de reacción para la síntesis de resinas alquídicas por acidólisis y por alcoholísis.</i>	31
Figura 16	<i>Ensayo de solubilidad para la primera etapa de una alcoholísis.</i>	34
Figura 17	<i>Determinación del color Gardner por comparación visual con estándares.</i>	36
Figura 18	<i>Determinación del rango de viscosidad.</i>	36
Figura 19	<i>Aplicador manual Erichsen 360 de 30 μm.</i>	37
Figura 20	<i>Aplicación sobre lienzo de soluciones de las resinas</i>	38
Figura 21	<i>Spin coater utilizado para la aplicación de las soluciones de resinas sobre los portaobjetos de vidrio y los discos de cristal de cuarzo</i>	39
Figura 22	<i>Disco de cristal de cuarzo en el soporte de la microbalanza de cristal de cuarzo.</i>	40
Figura 23	<i>Mortero de ágata con bromuro de potasio.</i>	40

Figura 24	<i>Presencia de materias primas sólidas en el sistema de reacción.</i>	42
Figura 25	<i>Tres últimas pruebas de solubilidad para la primera etapa de la síntesis de Li70Alc-02.</i>	43
Figura 26	<i>Reducción del número ácido en la segunda etapa de la acidólisis respecto al transcurso de la reacción.</i>	45
Figura 27	<i>Reducción del número ácido en la segunda etapa de la alcoholólisis respecto al transcurso de la reacción.</i>	45
Figura 28	<i>Estructuras representativas de una resina alquídica sintetizada por acidólisis y por alcoholólisis.</i>	46
Figura 29	<i>Comparación de color Gardner para las resinas sintetizadas y las resinas comerciales.</i>	47
Figura 30	<i>Mediciones en el perfilómetro de la resina seca a distintas condiciones.</i>	55
Figura 31	<i>Variación en la masa de las soluciones de las resinas con secantes respecto al tiempo en horas.</i>	56
Figura 32	<i>Variación en la masa normalizada de la resina comercial Galkyd con secantes respecto al tiempo en horas.</i>	56
Figura 33	<i>Perfil de curado de la resina Li70Aci-02.</i>	57
Figura 34	<i>Espectros FTIR de las resinas alquídicas sintetizadas.</i>	60
Figura 35	<i>Espectros FTIR de las resinas alquídicas comerciales Galkyd y Galkyd Lite.</i>	61
Figura 36	<i>Espectros RMN ¹H de las resinas alquídicas sintetizadas.</i>	63
Figura 37	<i>Espectros RMN ¹³C de las resinas alquídicas sintetizadas.</i>	63
Figura 38	<i>Señales características de los átomos de carbono en los ésteres aromáticos en las resinas alquídicas sintetizadas por alcoholólisis.</i>	64

LISTA DE TABLAS

Tabla 1	<i>Composición de aceites vegetales importantes.</i>	13
Tabla 2	<i>Comparación de los porcentajes de ácidos grasos insaturados presentes en el aceite de linaza y el de sachá inchi.</i>	14
Tabla 3	<i>Descripción de los componentes de las resinas alquídicas sintetizadas.</i>	28
Tabla 4	<i>Porcentaje en masa de las materias primas para la síntesis de las resinas alquídicas.</i>	32
Tabla 5	<i>Codificación y descripción de las resinas alquídicas sintetizadas.</i>	41
Tabla 6	<i>Cantidades de las materias primas y masas de las resinas sintetizadas.</i>	41
Tabla 7	<i>Tiempos de reacción, temperatura de las etapas y número ácido (NA) de las resinas al finalizar el proceso de síntesis.</i>	43
Tabla 8	<i>Números ácidos (mg/g) de las resinas sintetizadas al finalizar la segunda etapa y luego de varios días, y de las resinas comerciales.</i>	47
Tabla 9	<i>Rangos de viscosidad Gardner para las resinas sintetizadas y las comerciales.</i>	48
Tabla 10	<i>Resultados para la determinación por duplicado del volumen del picnómetro.</i>	49
Tabla 11	<i>Determinación de la densidad (g/mL) de las resinas sintetizadas y las comerciales.</i>	50
Tabla 12	<i>Porcentaje en masa de las resinas en las disoluciones en trementina (% m).</i>	51
Tabla 13	<i>Tiempo de secado al tacto en horas para las soluciones de resinas sin secantes y con distintas concentraciones de secantes, así como para las resinas comerciales.</i>	52
Tabla 14	<i>Cambios en los colores de las soluciones de las resinas aplicadas sobre el lienzo para los ensayos de secado al tacto.</i>	54
Tabla 15	<i>Tiempos de evaporación de solvente y tiempos de curado en horas obtenidos del ensayo con microbalanza de cristal de cuarzo.</i>	58
Tabla 16	<i>Desplazamientos químicos en RMN ¹H y ¹³C para los grupos de átomos característicos en las resinas alquídicas.</i>	62

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

01	Pentaeritritol
02	Trimetilolpropano
Aci	Acidólisis
Alc	Alcohólisis
Co	Octoato de cobalto
ρ	Densidad
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
GA	Resina comercial Galkyd
GL	Resina comercial Galkyd Lite
KHP	Hidrógeno ftalato de potasio
Li	Aceite de linaza
NA	Número ácido
QCM	Microbalanza de cristal de cuarzo
RMN ^1H	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón
RMN ^{13}C	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de carbono-13
rpm	revoluciones por minuto
Si	Aceite de sacha inchi
Zr	Octoato de zirconio

1. INTRODUCCIÓN

En el siglo XX, el desarrollo de nuevas formulaciones para pigmentos y pinturas incrementó la variedad de materiales que utilizaban los artistas, lo que llevó al desarrollo de nuevas técnicas y a una renovación conceptual del arte. Uno de estos nuevos materiales, producidos a gran escala, lo constituyeron las resinas alquídicas: polímeros sintetizados a partir de polialcoholes y poliácidos con una fuente de ácidos grasos. Su alta disponibilidad y su apariencia, muy similar a la del óleo tradicional, inspiró su utilización en las formulaciones de pinturas por artistas reconocidos como Picasso, Pollock y Lichtenstein (Bartolozzi *et al.*, 2014; Ploeger *et al.*, 2008).

Las resinas alquídicas consisten en cadenas de poliésteres unidas a cadenas laterales, que provienen de ácidos grasos de aceites vegetales. En su síntesis puede utilizarse una gran variedad de precursores en diferentes proporciones, razón por la que su uso está tan extendido (Assanvo *et al.*, 2015). En la síntesis de resinas alquídicas con fines artísticos, se hace reaccionar polialcoholes como glicerol y pentaeritritol; poliácidos como el ácido isoftálico y anhídrido ftálico; y ácidos grasos insaturados, como los encontrados en aceites de soya y linaza (Spyros, 2002; Weiss, 1997; Zhang *et al.*, 2017), que tienen un alto grado de insaturación. Para las aplicaciones artísticas, el porcentaje en masa del ácido graso respecto a la masa de la resina sintetizada es elevado, mayor al 60 % (Sturdy *et al.*, 2016), por lo que se clasifican como “largas”. Esto le confiere a la resina una serie de propiedades como flexibilidad, facilidad de aplicación, compatibilidad con solventes, control de solubilidad y alta capacidad de entrecruzamiento.

El entrecruzamiento de las cadenas laterales, producido por la autooxidación de las insaturaciones, es de suma importancia en el comportamiento de las resinas alquídicas, pues es el mecanismo responsable de su secado (Işeri-Çağlar *et al.*, 2014), más rápido que el de los óleos tradicionales. En comparación con una pintura al óleo, que puede tardar años en secar por completo, una pintura alquídica puede estar seca al tacto en 24 horas. Estas últimas, sin embargo, suelen ser más quebradizas (Sturdy *et al.*, 2016).

Dos metodologías con las que se consigue la síntesis son la acidólisis (en la que primero reacciona el poliácido con los ácidos grasos del aceite vegetal, para luego

reaccionar con el polialcohol) y la alcoholisis (en la que primero reacciona el polioliol con los ácidos grasos, para luego reaccionar con el poliácido) (Kobayashi & Müllen, 2015).

En la actualidad, las compañías más conocidas que producen pinturas alquídicas con fines artísticos son Winsor & Newton, Ferrario Alkyd, Gamblin Artist Colors, entre otros (Ploeger *et al.*, 2008; Sturdy *et al.*, 2016). Estas compañías no han hecho disponibles sus procesos de síntesis, por lo que, a lo largo de las últimas décadas, se han hecho estudios sobre su composición para determinar las materias primas que son utilizadas para su fabricación. Ciertos componentes han sido identificados en las pinturas alquídicas comerciales a través de los estudios realizados por Espinosa (2013), la Nasa *et al.* (2013), Ploeger *et al.* (2008, 2009), entre otros: el polialcohol que más ha sido utilizado en las formulaciones es el pentaeritritol (Ploeger 2008). Poliácidos encontrados son el ácido isoftálico y el anhídrido ftálico (Ploeger 2008). Los ácidos grasos identificados corresponden a los del aceite de linaza, soya o una mezcla de ambos (Ploeger, 2008; la Nasa *et al.* (2013)).

Un polialcohol que ha sido utilizado en la síntesis de resinas alquídicas con otras aplicaciones (no artísticas), es el trimetilolpropano. Por ejemplo, se ha usado en la preparación de lubricantes, en la que le confiere a la resina estabilidad oxidativa (Samarth & Mahanwar, 2015), y en la fabricación de recubrimientos protectores (Weiss, 1997). En la investigación realizada por Obregón *et al.* (2021) y Toledo (2020), se encontró que resinas alquídicas medias, sintetizadas con trimetilolpropano, tenían una tendencia a presentar baja viscosidad, mayor estabilidad oxidativa y menor tiempo de secado que las sintetizadas con pentaeritritol.

Asimismo, se han explorado aceites vegetales alternativos para la fabricación de las resinas alquídicas durante los últimos años, aunque no constituyen un reemplazo de los aceites de linaza y soya por su baja proporción de insaturaciones. Por ejemplo, Bora, Deka, *et al.* (2014) reportaron el uso de aceite de karanja (*Millettia pinnata*), que tuvo que ser mezclado con resinas epóxicas para el curado. Bora, Gogoi, *et al.* (2014) reportaron el uso de aceite de adelfa, pero el curado se tuvo que realizar a más de 100 °C. Una alternativa a los aceites de linaza y soya que sí puede resultar viable la constituye el aceite del sacha inchi (*Plukenetia volubilis* L.), del que el Perú es un importante productor y exportador. Los reportes de Fanali *et al.* (2011) y Wang *et al.* (2018) indican que contiene un número elevado de insaturaciones,

similar al del aceite de linaza. Adicionalmente, los estudios realizados por Flores *et al.* (2020) y Obregón *et al.* (2021) destacan el color más claro de las resinas obtenidas con el aceite de sacha inchi respecto al aceite de linaza, lo cual sería deseable en aplicaciones artísticas.

La caracterización de las resinas alquídicas se realiza para determinar sus propiedades fisicoquímicas y sus estructuras, las que permiten evaluar su viabilidad como componentes de medios de pintado artísticos: la determinación del número ácido se relaciona con el grado de polimerización (Atimuttigul *et al.*, 2006); la determinación del color y la viscosidad son importantes en cuanto se desea que se altere lo menos posible la coloración que brinda el pigmento y que no se requiera una cantidad considerable de solvente para su dilución y posterior aplicación; y el tiempo de secado debe ser lo suficientemente corto como para que la resina alquídica ofrezca una ventaja significativa respecto a los medios de pintado artísticos más convencionales. La caracterización estructural de los aceites vegetales y las resinas alquídicas se realiza a través de técnicas como espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y resonancia magnética nuclear de protón ($^1\text{H-NMR}$).

En conclusión, existe a la fecha muy poca información respecto a la formulación de las resinas alquídicas largas por parte de los fabricantes. En este sentido, el uso del aceite de sacha inchi como componente de resinas alquídicas no ha sido explorada para aplicaciones artísticas, a pesar de tener un contenido similar de insaturaciones que los aceites vegetales utilizados con mayor frecuencia. De igual manera, el uso de trimetilolpropano en la síntesis de resinas alquídicas con fines artísticos tampoco ha sido evaluada, pudiendo presentar ciertas ventajas de acuerdo con lo referido anteriormente.

En esta tesis se pretende explorar la viabilidad del uso del aceite de sacha inchi como materia prima para la síntesis de resinas alquídicas largas (al 60 % en masa de aceite) con fines artísticos. Esto se logrará mediante la evaluación y comparación de sus propiedades con las de resinas obtenidas a partir de aceite de linaza. La síntesis se realizará por dos metodologías usuales (alcoholisis y acidólisis) y con dos polialcoholes (el pentaeritritol y el trimetilolpropano). Este último podría presentar propiedades ventajosas como una menor viscosidad, lo que facilitaría el proceso de aplicación, entre otras posibles ventajas.

El demostrar la viabilidad del aceite de sachá inchi en la fabricación de resinas alquídicas largas con pentaeritritol y trimetilolpropano, podría generar que un bien producido y exportado en grandes cantidades por el Perú adquiriera un valor añadido y contribuya con el desarrollo industrial y económico del país, sin contar con la contribución al estado del arte de este tipo de materiales poliméricos.



2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

Hipótesis

Las resinas alquídicas largas sintetizadas con aceite de sachá inchi tienen propiedades similares a las resinas con aceite de linaza para aplicaciones artísticas; comprobadas mediante caracterizaciones fisicoquímicas y espectroscópicas. Asimismo, las resinas alquídicas largas sintetizadas con trimetilolpropano tienen propiedades fisicoquímicas superiores a las sintetizadas con pentaeritritol para aplicaciones artísticas; comprobadas mediante caracterizaciones fisicoquímicas.

Objetivo general

Sintetizar resinas alquídicas largas en aceite de sachá inchi, mediante alcoholisis y acidólisis, con el uso trimetilolpropano y pentaeritritol; y caracterizarlas para evaluar su aplicación en la formulación de medios de pintado artísticos.

Objetivos específicos

1. Sintetizar resinas al 70 % en aceite de sachá inchi y linaza, por acidólisis y alcoholisis, utilizando trimetilolpropano y pentaeritritol.
2. Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de las resinas sintetizadas: número ácido, densidad, viscosidad, color y tiempo de secado.
3. Caracterizar las estructuras de las resinas a través de espectroscopía infrarroja y resonancia magnética nuclear.
4. Evaluar el efecto del tipo aceite, de la metodología de síntesis y del polialcohol en las propiedades fisicoquímicas y estructurales de las resinas.

3. MARCO TEÓRICO

3.1. Estructura y características de las resinas alquídicas

3.1.1. Estructura general

Las resinas alquídicas son poliésteres modificados, sintetizados por la condensación de polioles, poliácidos y una fuente de ácidos grasos (figura 1) (Schilling *et al.*, 2004). De acuerdo con Deligny & Tuck (2000), el término fue creado en 1914 por Kienle, y corresponda a la contracción de las palabras alcohol y ácido. El crédito por el desarrollo de las resinas alquídicas en pinturas les corresponde a los químicos del laboratorio Bayer, quienes en 1927 descubrieron el proceso de transesterificación de los aceites que permitió utilizarlos como materias primas sin tener que recurrir a ácidos grasos. Uno de los primeros productos de pinturas alquídicas fue la serie DuLux, comercializada por DuPont en 1931 (la Nasa *et al.*, 2013).

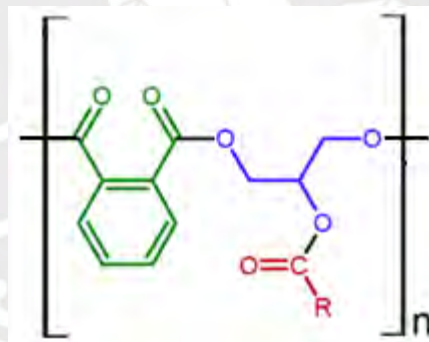


Figura 1. Estructura básica de un polímero alquídico. Se muestran en colores las estructuras que provienen de las materias primas: en verde, la estructura que proviene del anhídrido ftálico; en azul, la estructura que proviene del glicerol; en rojo, los grupos acilo que provienen de los ácidos grasos de un aceite vegetal.

El esqueleto de poliéster es, por su cuenta, altamente ramificado y frágil, pero la inclusión de las cadenas laterales de ácidos grasos le provee flexibilidad. Son polímeros biodegradables por tener entre 60 % y 70 % de materias primas de origen biológico; y son ecológicos en comparación con los polímeros tradicionales derivados del petróleo (Hofland, 2012).

3.1.2. Clasificación

Por su contenido de aceite vegetal

De acuerdo con el contenido de aceite en las resinas alquídicas, estas pueden clasificarse como cortas (35 – 45 % en masa), medias (46 – 55 % en masa), largas (56 – 70 % en masa); y muy largas (mayor a 70 % en masa (Schilling *et al.*, 2004). De acuerdo con Schilling *et al.* (2004), a medida que aumenta el contenido de aceite y, por tanto, las cadenas hidrocarbonadas comienzan a constituir la mayor proporción de la resina, esta es más soluble en hidrocarburos alifáticos. Por el contrario, resinas con menor contenido de aceite son más solubles en hidrocarburos aromáticos.

De acuerdo con Zhang *et al.* (2017), las resinas alquídicas largas tienen propiedades superiores en cuanto a la dispersión de pigmentos (estos permanecen dispersos por más tiempo y no floculan debido al mayor contenido de aceite), propiedades reológicas (dada la baja viscosidad intrínseca y la mayor flexibilidad de las resinas) y estabilidad de almacenamiento (ya que hay una menor tendencia a la sedimentación, así como una limitación en la penetración del oxígeno, lo que retrasa la autooxidación). Son estas resinas largas las utilizadas para fines artísticos, y constituyen uno de los grupos importantes de medios para pintura de caballete, junto con óleos y acrílicos (la Nasa *et al.*, 2013). Los óleos alquídicos tienen propiedades similares a los óleos tradicionales, pero ofrecen una ventaja: un tiempo menor de secado. Por esto, han atraído gran interés en el campo del arte (Espinosa, 2013), incluso en procesos de restauración y conservación por sus excelentes propiedades físicas. Son, además, materiales útiles como medios de unión y retoque, aglutinantes, adhesivos, barnices, etc.

Por su carácter secante

Según la forma en la que se curan, las resinas alquídicas pueden clasificarse como oxidantes (secantes) y no oxidantes (no secantes). Las primeras contienen insaturaciones en las cadenas laterales que

proviene de los ácidos grasos, por lo que se autooxidan al igual que los aceites secantes. Las resinas no oxidantes se entrecruzan por la adición de resinas como de úrea-formaldehído o entrecruzadores de isocianato; y se utilizan como plastificantes y resinas con funcionalidad polihidroxilada (Jones *et al.*, 2017). La cantidad de insaturaciones de las cadenas de los ácidos grasos es cuantificable a través del valor de yodo: una resina alquídica es no secante cuando el valor de yodo es menor a 90; semisecante, si se encuentra entre 90 y 130; y secante, si el valor de yodo es superior a 130 (Zhang *et al.*, 2017).

3.1.3. Formulación y características de las pinturas alquídicas

Las resinas alquídicas constituyen el aglutinante de las pinturas alquídicas, pudiendo constituir hasta el 30 % de su masa (van Gorkum & Bouwman, 2005). De acuerdo con estos autores, los otros componentes de las pinturas alquídicas son los pigmentos, que proveen el color; los extensores (12 %), utilizados para ajustar la consistencia de la pintura; los aditivos (2 %), que incluyen catalizadores para el secado de la pintura como jabones metálicos o compuestos de coordinación; el agua; y el solvente orgánico.

Los solventes orgánicos constituyen una preocupación medioambiental debido a la emisión de compuestos orgánicos volátiles, por lo que se han realizado esfuerzos para reducir esta emisión (van Gorkum & Bouwman, 2005). Una forma es utilizar productos con un mayor contenido de sólidos, esto es, utilizar productos que contengan una menor cantidad de solvente (van Gorkum & Bouwman, 2005).

Dado que en la estructura de las resinas alquídicas están presentes las cadenas que provienen de aceites vegetales, las pinturas alquídicas se asemejan a las pinturas grasas tradicionales. De acuerdo con Espinosa (2013), en comparación con las pinturas al óleo, las pinturas alquídicas son un poco más fluidas, tienen un brillo similar y presentan mayor flexibilidad (que se reduce con el transcurso de los

años). Tienen gran plasticidad y pueden ser más transparentes que los óleos.

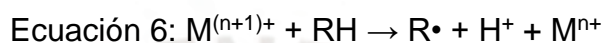
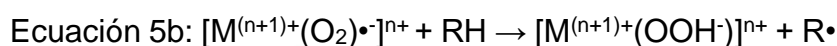
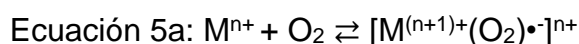
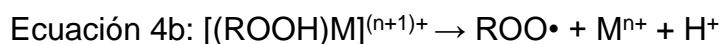
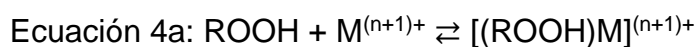
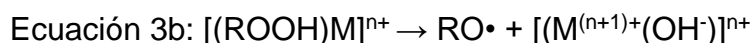
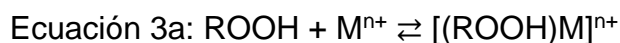
3.1.4. Secado de las pinturas alquídicas

La ventaja más prominente de las resinas alquídicas es la velocidad de su secado, la cual es mayor a la de la mayoría de los óleos, pero menor que los acrílicos (Winsor & Newton, 2000). Por ejemplo, Winsor & Newton (2000) mencionan que sus pinturas alquídicas permiten completar una figura en una fracción de tiempo que la requerida en la pintura al óleo tradicional, especialmente al utilizar técnicas como veladura o *impasto*. Según indican, sus pinturas alquídicas son trabajables en la paleta entre cuatro y ocho horas, pero se seca al tacto entre 18 y 24 horas, dependiendo del grosor de la pintura y la temperatura del ambiente.

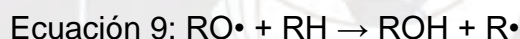
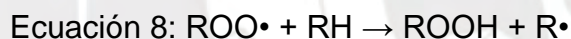
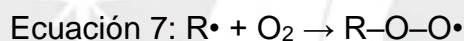
El secado de las pinturas alquídicas se produce en dos etapas: un secado físico por evaporación del solvente; y un secado químico por la autooxidación de las insaturaciones en las cadenas laterales de la resina alquídica (van Gorkum & Bouwman, 2005). Esta autooxidación entrecruza las cadenas poliméricas, lo que “cura” a la resina (secado oxidativo), siendo requerida solamente la presencia de oxígeno y un iniciador. Dada la elevada masa molecular de la resina, se requiere un bajo número de entrecruzamientos para formar una película uniforme (Ploeger & Chiantore, 2012). La reacción procede por un mecanismo radicalario, que consta de una iniciación, propagación y terminación.

De acuerdo con van Gorkum & Bouwman (2005), las etapas que generan el entrecruzamiento podrían ser las siguientes:

- i. **Iniciación:** puede darse por alguna especie iniciadora sin identificar (ecuación 1), por descomposición térmica radicalaria (ecuación 2) o por la acción de un agente secante metálico (ecuaciones 3a y 3b; 4a y 4b; 5a y 5b; o 6):



- ii. **Propagación:** se da principalmente por la formación de hidroperóxidos, siendo la ecuación 7 extremadamente rápida; y la ecuación 8 la más lenta (por lo que determina la velocidad de la reacción).



- iii. **Terminación:** ocurre por la recombinación radicalaria que resulta en entrecruzamientos del tipo peroxi (ecuación 10 y 11), carbono-carbono (ecuación 12) o éter (ecuación 13).



En la figura 2 se muestra un esquema simplificado de autooxidación y polimerización a partir de una insaturación (Soucek *et al.*, 2012).

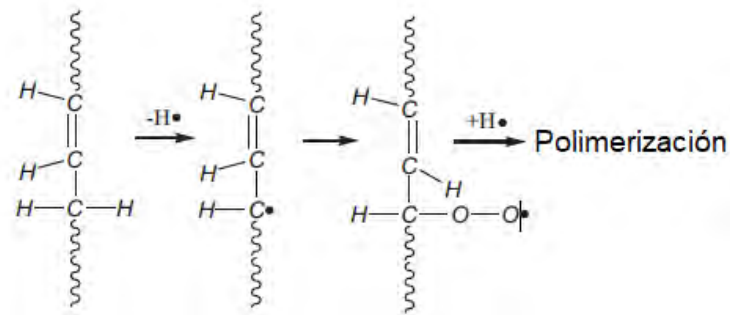


Figura 2. Esquema de autooxidación y polimerización de un ácido insaturado. Imagen extraída del estudio realizado por Soucek et al. (2012).

Los ácidos grasos con insaturaciones en las resinas alquídicas son comúnmente el ácido linolénico y el ácido linoleico (van Gorkum & Bouwman, 2005). De acuerdo con van Gorkum & Bouwman (2005), las insaturaciones no conjugadas de estos ácidos vuelven susceptible al hidrógeno bis-aliílico, dado que su abstracción está estabilizada por resonancia (figura 3).

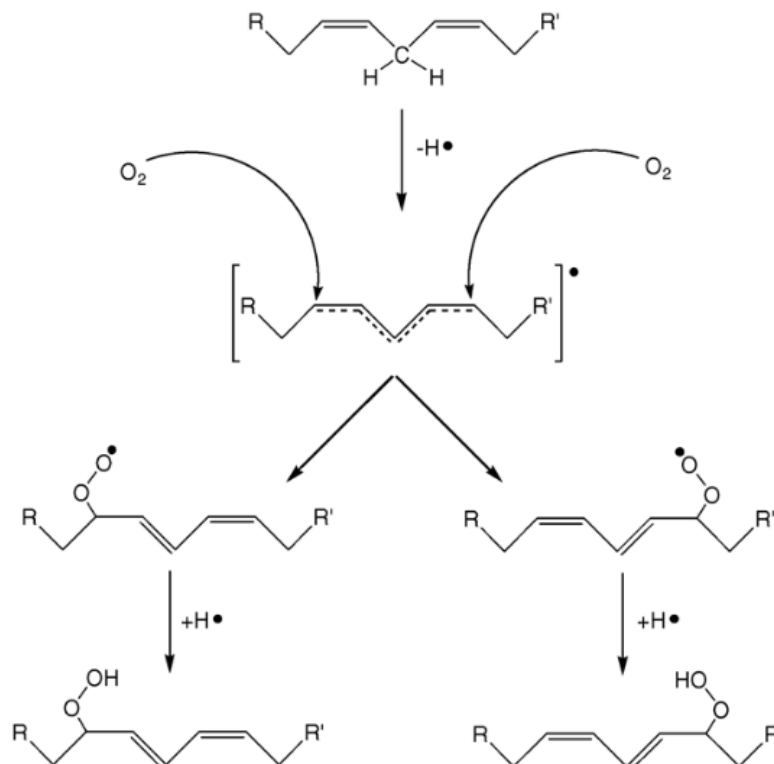


Figura 3. Abstracción del hidrógeno bis-aliílico en un ácido graso poliinsaturado no conjugado y adición del oxígeno. La especie resultante, estabilizada por resonancia, puede conllevar a la formación de hidroperóxidos (van Gorkum & Bouwman, 2005).

3.2. Síntesis de las resinas alquídicas

3.2.1. Materias primas

3.2.1.1. Aceites vegetales

Los ácidos grasos constituyen un componente fundamental de las resinas alquídicas en cuanto determinan muchas de sus propiedades, tales como la capacidad de entrecruzamiento, tendencia al amarillamiento y compatibilidad con diferentes solventes (la Nasa *et al.*, 2013).

Según la Nasa *et al.* (2013), el tipo de aceite y la cantidad utilizada es muy importante al definir la tendencia de secado de la pintura y el tiempo del secado. Por ejemplo, los triglicéridos que contienen un elevado número de insaturaciones en sus grupos acilo, experimentan un entrecruzamiento oxidativo por radicales y son responsables del curado de la resina.

Los aceites vegetales tradicionalmente utilizados son los que provienen de las semillas de linaza, soja, ricino, girasol, etc.; todos con una cantidad considerable de grupos acilo insaturados (Zhang *et al.*, 2017). En la tabla 1, se indica la composición de algunos aceites vegetales comunes en función del contenido de ácidos grasos saturados e insaturados. El aceite de linaza destaca por su elevado grado de insaturaciones.

Tabla 1. Composición de aceites vegetales importantes. Basado de Juita et al. (2012).

Fuente	Tipo de ácido graso					Otro
	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	
Maíz	13	3	31	52	1	-
Semilla de algodón	27	2	18	51	Traza	2
Linaza	6-7	3-6	14-24	14-19	48-60	-
Oliva	10	2	78	7	1	2
Palma	44	4	40	10	Traza	2
Soya	11	4	22	53	8	2
Girasol	6	5	20	69	Traza	-
Pino	5	3	46	41	3	2

La figura 4 muestra las estructuras del ácido oleico, linoleico y linolénico. Estos son ácidos grasos que tienen una, dos y tres insaturaciones, respectivamente; y que son constituyentes de los triglicéridos en los aceites vegetales.

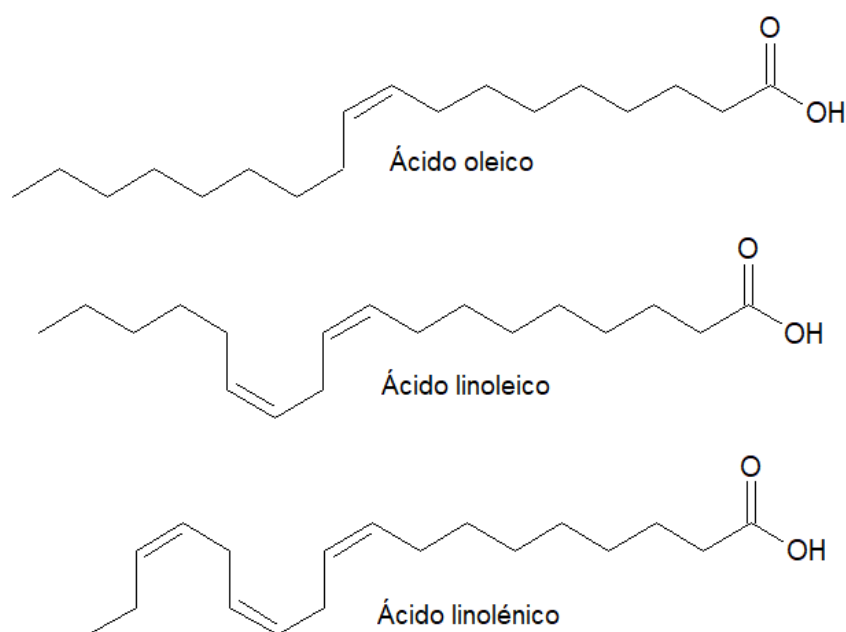


Figura 4. Estructuras de un ácido graso representativo mono, di y triinsaturado; respectivamente. Se observan insaturaciones no conjugadas en el ácido linoleico y en el ácido linolénico.

En el 2011, Fanali *et al.* reportaron que el aceite de sacha inchi tiene un contenido de 9 % ácido oleico, 36 % de ácido linoleico y 47 % de ácido linolénico, aproximadamente. En otro

estudio realizado por Wang *et al.* (2018), se indica que el porcentaje de ácido oleico está entre 8,4 % y 10,4 %; el porcentaje de ácido linoleico, entre 32,7 % y 36,8 %; y el porcentaje de ácido linolénico, entre 45,2 % y 50,4 %. Por tanto, puede decirse que el contenido de ácidos grasos insaturados en el aceite de sacha inchi es elevado, similar al contenido de estos ácidos en el aceite de linaza.

Tabla 2. Comparación de los porcentajes de ácidos grasos insaturados presentes en el aceite de linaza y el de sacha inchi.

Aceite	Porcentaje de ácido oleico (18:1)	Porcentaje de ácido linoleico (18:2)	Porcentaje de ácido linolénico (18:3)
Linaza	14 – 24	14 – 19	48 – 60
Sacha inchi	8,4 – 10,4	32,7 – 36,8	45,2 – 50,4

3.2.1.2. Polialcoholes

Consisten en moléculas con dos o más grupos funcionales hidroxilo. La cantidad y distribución de estos grupos es de suma importancia en las propiedades finales de la resina, las que incluye el tiempo de secado (Nosal *et al.*, 2015).

Según Schilling *et al.* (2004), el pentaeritritol es un poliol importante en la síntesis de las resinas alquídicas debido a sus cuatro grupos hidroxilo primarios (figura 5). Al presentar un núcleo neopentílico, tiene gran estabilidad contra el calor, la luz y la humedad; por lo que suelen ser superiores a las resinas preparadas con glicerol en cuanto a su viscosidad, propiedades de secado, dureza de la película, retención de brillo, etc. El pentaeritritol, al presentar cuatro grupos funcionales, producirá un mayor entrecruzamiento en el curado de las resinas (Jones *et al.*, 2017). Además, les imparte a las resinas alquídicas una mayor viscosidad, menor tiempo de secado, mayor dureza y más brillo (Prashantha *et al.*, 2017).

El glicerol es el triol más utilizado en las formulaciones de las resinas alquídicas debido a su bajo costo. Dado que los aceites vegetales son triglicéridos, el glicerol formará parte de la resina alquídica siempre que estos sean utilizados como materias primas. Este polialcohol fue utilizado casi exclusivamente hasta 1960, en que se introdujo el pentaeritritol (Schilling *et al.*, 2004). Para estos autores, el glicerol es utilizado con mayor frecuencia en resinas alquídicas cortas y medias debido a que el pentaeritritol tiende a producir geles. Adicionalmente, el glicerol puede deshidratarse durante la síntesis de las resinas alquídicas con lo que se reduce la cantidad de glicerina disponible para la reacción; sumado a que la deshidratación produce acroleína, una sustancia irritante (Deligny & Tuck, 2000).

El trimetilolpropano es un polialcohol que presenta un núcleo neopentílico y tres grupos hidroxilo primarios, por lo que produce resinas alquídicas con mejor resistencia al calor, la luz, la humedad y las bases respecto al glicerol (Schilling *et al.*, 2004). Sin embargo, la presencia de este núcleo impide estéricamente a los grupos hidroxilos primarios, por lo que la velocidad de esterificación con trimetilolpropano es menor que con el glicerol (Jones *et al.*, 2017). Según Jones *et al.* (2017), las resinas sintetizadas con trimetilolpropano tienen una distribución de masa molecular más angosta y una menor viscosidad respecto a las resinas sintetizadas con glicerol. Para resinas alquídicas medias formuladas con trimetilolpropano, estas presentan una mayor viscosidad y estabilidad térmica en comparación con las de glicerol (Deligny & Tuck, 2000).

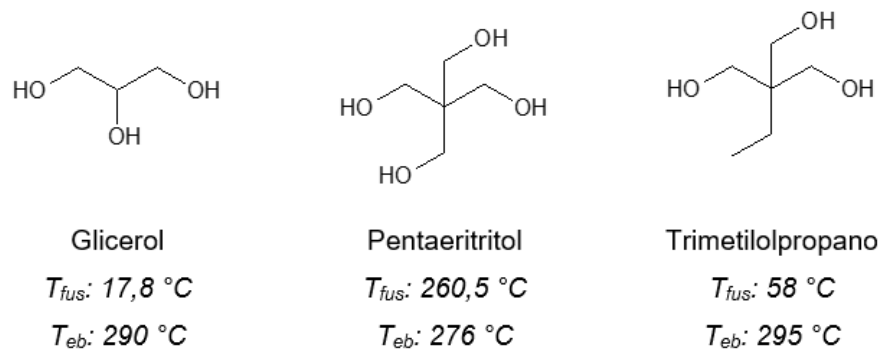


Figura 5. Estructuras y puntos de fusión y ebullición normal (Haynes et al., 2017) de los polioles glicerol, pentaeritritol y trimetilolpropano.

3.2.1.3. Diácidos y dianhidridos

Los diácidos empleados con frecuencia son los aromáticos, debido a que la rigidez del anillo incrementa la temperatura de transición vítrea (Jones *et al.*, 2017). De acuerdo con Jones *et al.* (2017), el más utilizado es el anhídrido ftálico, el cual reacciona inicialmente de manera rápida por la adición nucleofílica de los grupos hidroxilo y la apertura de su anillo. Tiene un punto de fusión relativamente bajo. El anhídrido ftálico proporciona a las resinas alquídicas dureza y resistencia química por la rigidez del grupo fenilo, aunque tiene la desventaja de que suelen tornarse amarillas con el tiempo (Deligny & Tuck, 2000). Además, tiende a sublimar; y la posición orto de los grupos carboxilos en el anillo bencénico permite que se originen estructuras cíclicas (Howe-Grant, 1993).

Según Jones *et al.* (2017), también se suele emplear el ácido isoftálico, el cual produce resinas con mayor estabilidad ante la hidrólisis; aunque su mayor punto de fusión hace que requiera mayores temperaturas y tiempos de reacción. Esto incrementa la dimerización de los ácidos grasos en la síntesis de las resinas, por lo que presentan mayor viscosidad que las sintetizadas con anhídrido ftálico. De acuerdo con Deligny & Tuck (2000), también evita que se torne amarilla con el tiempo y mejora su tiempo de secado, aunque imparte una mayor coloración a la

resina por el tiempo de reacción y reduce su compatibilidad. La posición meta de los grupos carboxilo disminuyen la probabilidad de que se formen estructuras cíclicas, con lo que permiten obtener masas moleculares más grandes (Howe-Grant, 1993).

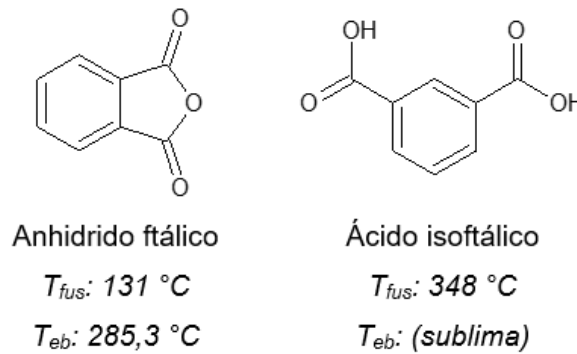


Figura 6. Estructuras y propiedades físicas (Haynes et al., 2017) del anhidrido ftálico y del ácido isoftálico, componentes utilizados en la síntesis de resinas alquídicas.

3.2.2. Métodos de síntesis

Las resinas alquídicas se sintetizan por la policondensación de poliácidos y polioles modificados con ácidos grasos, que provienen del aceite vegetal. Si no se desea realizar la previa saponificación del aceite, el método de síntesis debe, necesariamente, comprender dos etapas, ya que los componentes no son compatibles entre sí (Howe-Grant, 1993; Jones *et al.*, 2017; Soucek *et al.*, 2012).

De acuerdo con Jones *et al.* (2017), la manufactura de las resinas alquídicas por etapas es realizada generalmente a temperaturas mayores a 200 °C. Las condiciones de estos procesos deben ser ajustadas para evitar que se produzca la gelación de las resinas -el proceso por el que se forma una estructura macromolecular infinita que se extiende a través de todo el sistema-, puesto que el trabajo de limpieza no es sencillo. La gelación de las resinas alquídicas puede deberse a distintas razones: la condensación de los polialcoholes en éteres y su deshidratación posterior en aldehídos volátiles; la dimerización u oligomerización de los ácidos grasos poliinsaturados;

entre otros. Se ha recomendado que la relación molar del diácido o dianhidrido respecto al polialcohol sea menor a 1 (Jones *et al.*, 2017).

Según Howe-Grant (1993), dado que las síntesis de las resinas alquídicas comprenden reacciones en equilibrio, es necesario reducir el agua que se forma como subproducto para favorecer sus procesos de formación. La forma más usual de conseguirlo es añadiendo un solvente que forme un azeótropo con el agua, típicamente el xileno (Howe-Grant, 1993).

Para la síntesis con anhídrido ftálico, la alcoholólisis es el método más frecuente, también conocida como el proceso por monoglicérido (Jones *et al.*, 2017). En la primera etapa, se añade el polioliol al aceite vegetal en presencia de un catalizador básico y se hace reaccionar a una temperatura entre 230 °C y 250 °C bajo una atmósfera inerte para evitar la oxidación, decoloración y dimerización de los aceites. De esta manera, se produce la transesterificación del aceite vegetal, lo cual redistribuye las cadenas insaturadas del triglicérido entre las moléculas añadidas del polialcohol (Jones *et al.*, 2017; Soucek & Salata, 2014). De acuerdo con Deligny & Tuck (2000), el monoglicérido obtenido es una mezcla de monoésteres (no más del 40 %), diésteres, triésteres y glicerol. La reacción es monitoreada por el ensayo de solubilidad del medio de reacción en etanol: cuando una cantidad suficiente de monoglicéridos se ha formado, la solubilidad es total (Deligny & Tuck, 2000).

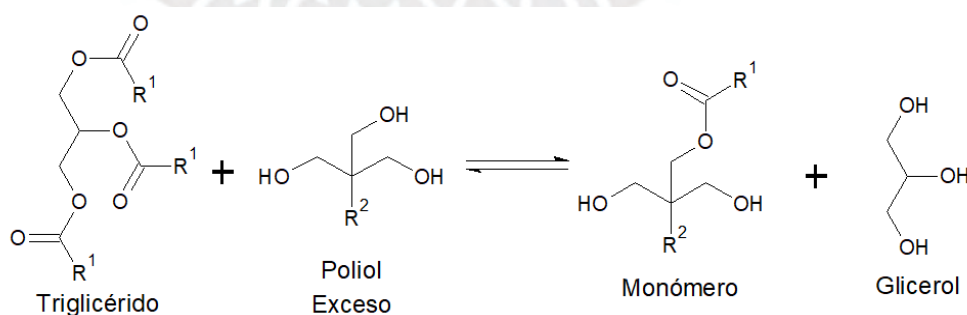


Figura 7. Reacción global en la primera etapa del proceso de monoglicérido por alcoholólisis. Se produce la transesterificación del triglicérido con el polioliol añadido en exceso para producir uno de los monómeros que se utilizarán en la siguiente etapa (polioliol modificado con la cadena insaturada R²).

En la segunda etapa, se añade el anhídrido ftálico y se produce la esterificación directa entre el monoglicérido y el poliácido, a una temperatura entre 200 °C y 240 °C, y monitoreada por el descenso del número ácido (Deligny & Tuck, 2000). Según Jones *et al.* (2017), esta segunda etapa es necesaria porque el anhídrido ftálico no es soluble en aceite, pero sí en glicerol; de lo contrario se formarías partículas de glicerol-ftalato muy pronto en la reacción.

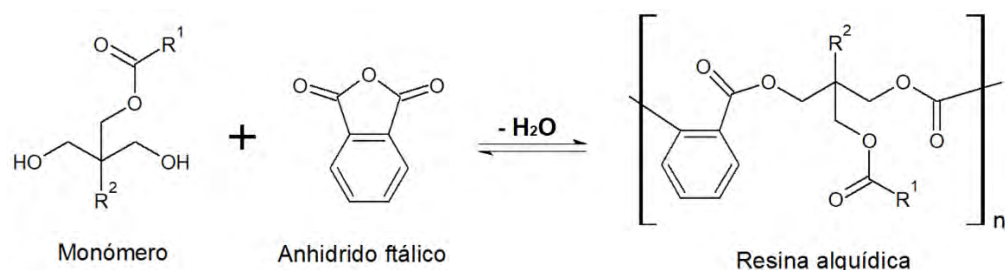


Figura 8. Reacción global en la segunda etapa del proceso de monoglicérido por alcoholísis. Se produce la esterificación entre el monómero de poliál modificada con la cadena insaturada R^2 y el anhídrido ftálico.

Para casos en que el poliácido no sea soluble en la mezcla de reacción o tenga un alto punto de fusión, como el ácido isoftálico, se preferirá el proceso por monoglicérido a través de una acidólisis: a una temperatura entre 270 °C y 290 °C, se realiza una primera reacción entre el triglicérido y el poliácido (Deligny & Tuck, 2000). El poliácido reemplaza una cadena de ácido graso en el triglicérido, una reacción autocatalizada por el medio ácido (Howe-Grant, 1993), lo que resulta en un acidolisato que significativamente más soluble, con lo que se reduce el tiempo de reacción (Soucek & Salata, 2014). Posteriormente, se realiza la policondensación por la adición del poliál. De acuerdo con Soucek & Salata (2014), la compleción de la acidólisis se puede establecer al analizar el contenido de ácido graso a través de una titulación.

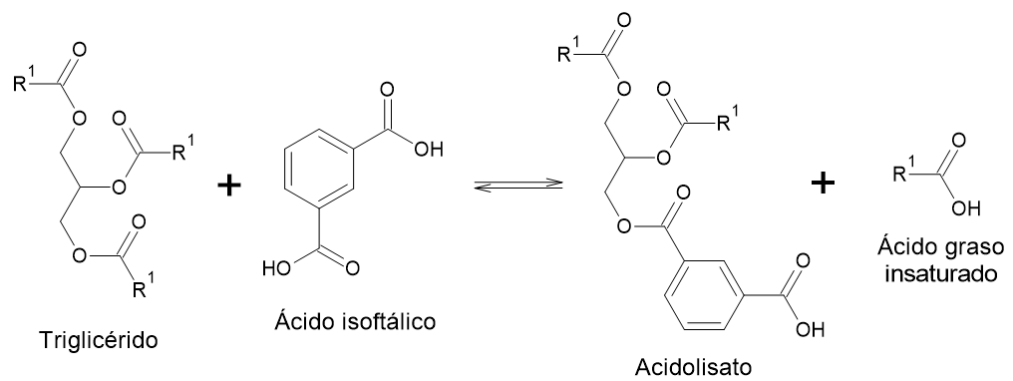


Figura 9. Reacción en la primera etapa del proceso por monoglicérido por acidólisis. Se produce un acidolisato y la liberación de un ácido graso.

Tanto en el proceso por alcoholólisis como por acidólisis, la policondensación (segunda etapa) se lleva a cabo en presencia de un solvente como el xileno. Este solvente forma un azeótropo con el agua, por lo que puede retirarla del medio durante la reacción en forma de una vaporización y posterior condensación en una trampa Dean-Stark (Deligny & Tuck, 2000; Jones *et al.*, 2017).

3.3. Técnicas de caracterización fisicoquímica

3.3.1. Número ácido

El número ácido se define como los miligramos de hidróxido de potasio que se requieren para neutralizar 1 g de resina (Bult *et al.*, 1973). De acuerdo con Bult *et al.* (1973), es una medida de los grupos carboxilos libres en la resina alquídica, aunque también determina parcialmente la presencia de grupos anhídrido. Según Jones *et al.* (2017), la determinación del número ácido permite establecer la compleción de la síntesis de las resinas alquídicas al medir el consumo de los ácidos grasos en la mezcla de la reacción; por tanto, es deseable obtener números ácidos bajos al finalizar la síntesis, típicamente en el rango de 5-10 mg de KOH por gramo de resina.

El procedimiento para determinar el número ácido (NA) consiste en la titulación de una alícuota de resina disuelta en una mezcla etanol-tolueno con una solución metanólica de hidróxido de potasio (0,1 N),

utilizando fenolftaleína como indicador (Bult *et al.*, 1973). El cálculo se realiza con la siguiente fórmula:

$$NA\left(\frac{mg}{g}\right) = \frac{56,1\left(\frac{mg}{meq}\right) \times V_{gastado\ de\ KOH}(mL) \times N_{KOH}\left(\frac{meq}{mL}\right)}{m_{resina}(g)}$$

3.3.2. Color

Según van Gorkum & Bouwman (2005), el color de las pinturas alquídicas es provisto por los pigmentos. Sin embargo, la coloración de la resina alquídica, que constituye hasta un 30 % en masa de la pintura, podría alterar la coloración final. Entonces, es deseable que la resina tenga la coloración con la menor intensidad posible.

El color de las resinas alquídicas se evalúa por medio de la comparación con los colores de soluciones estándar Gardner, que van del 1 (amarillo pálido) al 18 (anaranjado oscuro) (Atimuttigul *et al.*, 2006) (figura 10).



Figura 10. Escala de color Gardner (GARDCO, 2020).

3.3.3. Viscosidad

La viscosidad de las resinas alquídicas es una consecuencia del grado de polimerización en su síntesis (que es evaluado mediante la determinación del número ácido); y este, a su vez, es consecuencia de la funcionalidad del polialcohol utilizado (Deligny & Tuck, 2000). La viscosidad también depende de los ácidos grasos empleados en la síntesis: mientras mayor es la insaturación, mayor es la viscosidad debido a la formación de dímeros (Jones *et al.*, 2017).

Jones *et al.* (2017) mencionan también que el uso de ácido isoftálico en la síntesis de las resinas alquídicas dan lugar a un producto más viscoso que al utilizar anhídrido ftálico. Esto se debe a que, al tener

el ácido isoftálico un mayor punto de fusión que el anhídrido ftálico, las síntesis con el primero requieren de mayor temperatura y mayor tiempo de reacción.

Es deseable que la viscosidad de la resina en una pintura sea baja teniendo una elevada cantidad de sólidos debido a que requiere una dilución con una menor cantidad de solvente, facilitando así la aplicación de la pintura y reduciendo el impacto ambiental (Stoye & Freitag, 1998).

Los viscosímetros de burbuja pueden ser utilizados para determinar la viscosidad aproximada de las resinas (Jones *et al.*, 2017). Según Jones *et al.* (2017), esta medición se basa en el tiempo que tarda en subir una burbuja de aire dentro de un tubo con el líquido: a mayor viscosidad, mayor tiempo de ascenso. El tubo se llena hasta una marca y se sella, de tal manera que una cantidad fija de aire es encerrada; y luego se invierte. El tiempo de ascenso de la burbuja es comparado con estándares, designados del menos viscoso al más viscoso como A, B, C, etc.; y luego de Z, se designan como Z₁, Z₂, etc (figura 11).



Figura 11. Tubos de estándares de viscosidad Gardner.

3.3.4. Densidad

La densidad de las resinas, esto es, la relación entre su masa y su volumen, es determinante para algunas de sus propiedades como la resistencia a la radiación UV o la resistencia a sustancias químicas

(Grundmeier & Simões, 2007). Además, puede influenciar el comportamiento en la sedimentación de los pigmentos o los rellenos en la pintura (Brock *et al.*, 2010).

El método más sencillo para determinar la densidad consiste en utilizar un picnómetro, el cual es pesado con precisión estando vacío y lleno con la resina (Brock *et al.*, 2010) (figura 12).



Figura 12. Picnómetro de acero inoxidable GARDCO de aproximadamente 8,32 mL de capacidad.

3.3.5. Secado al tacto

Según Deligny & Tuck (2000), para acelerar el periodo de secado oxidativo, que incluye la adsorción de oxígeno y el entrecruzamiento, se añaden agentes secantes a la resina. Estos son derivados carboxilados de metales que tienen los efectos de reducir el tiempo en que la resina comienza a absorber oxígeno; incrementar la velocidad de absorción de oxígeno; promover la formación y descomposición de los peróxidos; y reducir la cantidad de oxígeno necesaria (Deligny & Tuck, 2000). Sin el uso de secantes, el tiempo de secado de una pintura alquídica sería superior a las 24 horas (van Gorkum & Bouwman, 2005).

De acuerdo con (Deligny & Tuck, 2000), los secantes pueden ser clasificados en varios grupos, entre los que se encuentran los catalizadores de oxidación (o secantes primarios), lo cuales promueven la absorción de oxígeno, la formación de peróxidos y su descomposición. Por esto, controlan el secado superficial de la resina y contienen cobalto, manganeso, cerio, vanadio o hierro; siendo el primero el más eficiente. Sin embargo, esta sustancia presenta efectos carcinogénicos, lo que sumado a una mayor conciencia sanitaria y

medioambiental del mercado llevará a la búsqueda de alternativas verdes y menos tóxicas (Greimel *et al.*, 2013).

Otro grupo de secantes lo constituyen los catalizadores de polimerización (o secantes secundarios), los cuales ayudan a que se seque la película de resina en todo su espesor. Estos incluyen principalmente al plomo, zirconio, tierras raras, aluminio y bismuto; siendo el primero el mejor, pero su uso está altamente restringido por su alta toxicidad (Deligny & Tuck, 2000).

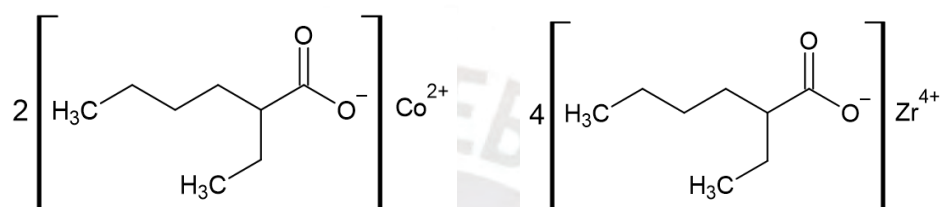


Figura 13. Estructuras de un secante primario (octoato de cobalto) y un secante secundario (octoato de zirconio), respectivamente.

3.3.6. Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)

De acuerdo con Denolf *et al.* (2011), este dispositivo utiliza un disco de cristal de cuarzo al que se le aplica un voltaje oscilante a través de su espesor. Dado que el cuarzo es un material piezoeléctrico, el voltaje aplicado induce oscilaciones transversales, generando una onda de corte (onda S) que se transmite hacia la muestra depositada en la cara opuesta del cristal. La fuerza ejercida por la masa adherida es contrarrestada por la onda de corte generada (Johannsmann, 2008) (figura 14), lo que permite que la microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) se utilice en microgravimetría.

Cuando se utiliza con estos fines, la QCM permite determinar el cambio de masa asociado a la adsorción de una película sobre el electrodo mediante la ecuación de Sauerbrey, válida bajo ciertas condiciones (películas delgadas, rígidas y uniformemente distribuidas):

$$\Delta f = \frac{2f_0^2 \Delta m}{A \sqrt{\mu_q \rho_q}}$$

Donde Δf es el cambio de frecuencia medido al depositar la película sobre el electrodo. En la ecuación, además, f_0 es la frecuencia fundamental del cristal de cuarzo, A es el área del electrodo, μ_q es el módulo de corte del cuarzo y ρ_q es la densidad. Dado que estos parámetros son constantes para un sistema determinado, la ecuación permite cuantificar con alta sensibilidad la masa de película acumulada sobre la superficie.

Según Hellgren *et al.* (2001), los cristales comúnmente utilizados en estas mediciones están contruidos a partir de α -cuarzo con corte AT, presentando una determinada frecuencia de resonancia. Al depositar una masa sobre uno de los electrodos del cristal (habitualmente de oro), esta frecuencia disminuye en proporción directa a la masa adherida. Para que esta proporcionalidad se mantenga, es necesario que la película sea delgada en comparación con la masa del cristal, esté distribuida de manera uniforme y se encuentre firmemente adherida (Hellgren *et al.*, 2001).

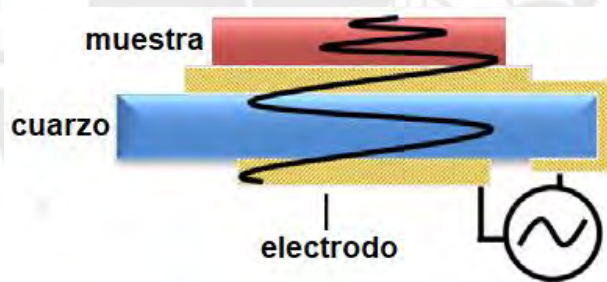


Figura 14. Representación de la microbalanza de cristal de cuarzo. Imagen adaptada de Sturdy *et al.* (2016).

3.4. Técnicas de caracterización estructural

3.4.1. Espectroscopía infrarroja (FTIR)

La espectroscopía infrarroja se basa en la absorción de radiación infrarroja debido a las vibraciones moleculares de los grupos funcionales contenidos en las cadenas poliméricas (Koenig, 1984). De acuerdo con Skoog *et al.* (2007), para poder absorber radiación infrarroja, una molécula debe cambiar su momento dipolar mientras vibra o rota: solo así la radiación causa un cambio en la amplitud de uno de sus

movimientos. Las vibraciones pueden darse de dos formas básicas: estiramientos y flexiones. Las primeras involucran un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del enlace que une a esos átomos; mientras que las segundas involucran un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos (*scissoring*, *rocking*, *wagging* y *twisting*) (Skoog *et al.*, 2007).

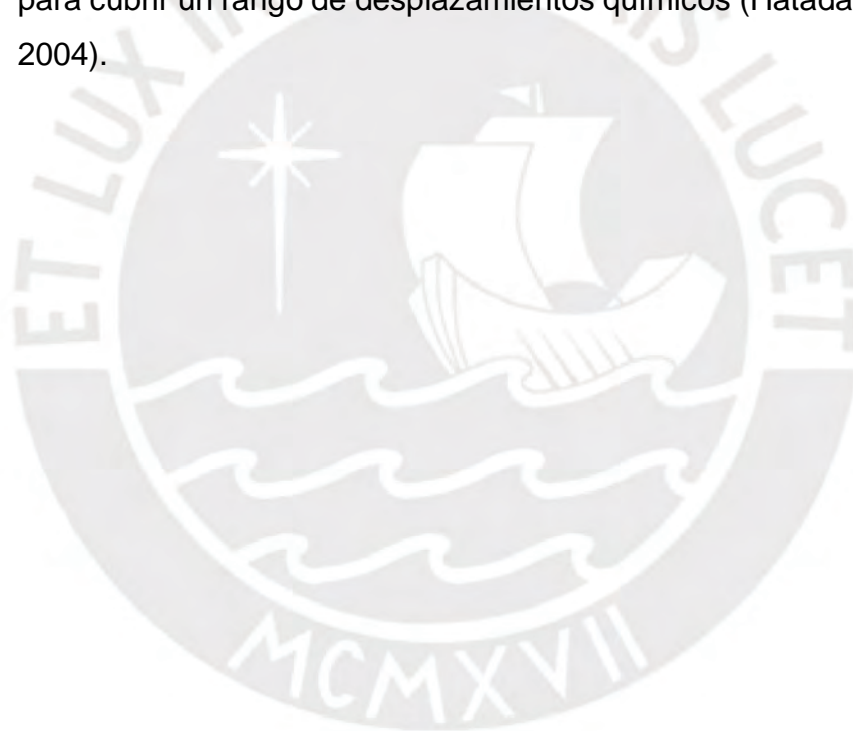
3.4.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear ^1H y ^{13}C

De acuerdo con Hatada & Kitayama (2004), el espín nuclear es la propiedad fundamental de los núcleos atómicos que permiten llevar a cabo la resonancia magnética nuclear; y pueden tener valores de 0, 1/2, 1, 3/2, etc. El espín nuclear depende del número de masa y el número atómico del núclido. Núclidos que tienen un espín nuclear de 0 no tienen momento angular de espín y, por tanto, tampoco un momento magnético, por lo que no se pueden emplear en esta técnica. Ejemplos de núclidos con un espín nuclear de 1/2 son el ^1H , y ^{13}C . Estos núclidos, en presencia de un campo magnético uniforme, se orientan de forma paralela o antiparalela a él.

Cuando una molécula que contiene los núcleos en observación se coloca en un campo magnético, los electrones de la molécula los escudan del campo externo al generar un campo magnético secundario que se opone al primero. Entonces, los núcleos experimentan un campo total menor que el aplicado, por lo que la frecuencia de resonancia observada del núcleo es menor a la esperada. Se define así al desplazamiento químico como la diferencia entre el campo magnético aplicado (que se mide a partir de una referencia) y el campo magnético en el núcleo en observación, respecto al campo magnético aplicado. El desplazamiento químico es una función del núcleo en observación y de su entorno químico; así como de las condiciones de medición como el solvente, la concentración y la temperatura, pero no del campo magnético o de la frecuencia aplicada (Hatada & Kitayama, 2004).

Según Hatada & Kitayama (2004), las señales en el espectro de resonancia magnética no son solo líneas individuales, sino grupos de líneas denominados multipletes. La división de un pico en multipletes se debe a la interacción entre núcleos que causa el desdoblamiento de los niveles de energía, por lo que ocurren diversas transiciones energéticas en lugar de solo una.

En los equipos de resonancia magnética nuclear se requiere de una fuente de radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias, así como de una fuente de campo magnético. Se colocan los tubos que contienen las muestras en el campo magnético y se hacen rotar. Luego, se varía el campo magnético o la radiofrecuencia para cubrir un rango de desplazamientos químicos (Hatada & Kitayama, 2004).



4. METODOLOGÍA

4.1. Planteamiento experimental

La síntesis de las resinas alquídicas se llevó a cabo en el Laboratorio de Recubrimientos y Corrosión Acelerada del Instituto de Corrosión y Protección de la Pontificia Universidad Católica del Perú. La caracterización posterior se realizó, en su mayor parte, en las mismas instalaciones. Los ensayos de resonancia magnética nuclear fueron realizados por el Centro de Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (CERMN-PUCP). Los ensayos de microbalanza de cristal de cuarzo se realizaron en el Departamento de Ingeniería Electrónica y Tecnología de la Información, y en el Centro de Micro y Nanotecnologías de la Technische Universität Ilmenau en Alemania.

Se sintetizaron resinas alquídicas al 70 % en aceite de linaza (Li) y de sachá inchi (Si) con pentaeritritol (01) y trimetilolpropano (02) mediante las técnicas de acidólisis (Aci) y alcoholólisis (Alc), cuyas descripciones y codificaciones se indican en la tabla 3.

Tabla 3. Descripción y codificación de los componentes de las resinas alquídicas sintetizadas.

Método de síntesis	Descripción de la resina alquídica al 70 % de aceite
Acidólisis	Resina a base de sachá inchi en la que se utilizó ácido isoftálico y pentaeritritol (Si70Aci-01)
	Resina a base de sachá inchi en la que se utilizó ácido isoftálico y trimetilolpropano (Si70Aci-02)
	Resina a base de linaza en la que se utilizó ácido isoftálico y trimetilolpropano (Li70Aci-02)
Alcoholólisis	Resina a base de sachá inchi en la que se utilizó anhídrido ftálico y pentaeritritol (Si70Alc-01)
	Resina a base de sachá inchi en la que se utilizó anhídrido ftálico y trimetilolpropano (Si70Alc-02)
	Resina a base de linaza en la que se utilizó anhídrido ftálico y trimetilolpropano (Li70Alc-02)

Esta combinación de aceites, polioles y métodos de síntesis permitió evaluar, en primer lugar, la viabilidad de las resinas largas en aceite de sachá inchi para aplicaciones artísticas. Permitted, además, evaluar los efectos que tiene utilizar sachá inchi en lugar de linaza y trimetilolpropano en lugar de

pentaeritritol, según los dos métodos de síntesis. A partir de la caracterización fisicoquímica y estructural de estas resinas se pudo comparar a las resinas obtenidas con las diferentes materias primas para su aplicabilidad en la formulación de medios de pintado artísticos.

Además de las seis resinas alquídicas sintetizadas, se seleccionaron dos resinas comerciales empleadas como medios de pintado artísticos para ser caracterizadas fisicoquímicamente bajo las mismas condiciones descritas en este trabajo. Si bien no se dispone de información detallada sobre su composición o método de síntesis, estos productos se incluyeron con el propósito de servir como referencias comparativas. La información obtenida de su caracterización permitió contextualizar las propiedades observadas en las resinas desarrolladas experimentalmente, sin que ello implique una comparación directa de formulaciones.

La caracterización de las resinas comprendió técnicas para evaluar el número ácido, el color, la viscosidad, la densidad, el tiempo de secado; propiedades relevantes para aplicaciones artísticas. También se emplearon técnicas espectroscópicas como espectroscopía infrarroja y resonancia magnética nuclear de protón y carbono para la caracterización estructural de las resinas.

4.2. Materiales, equipos y reactivos

En cuanto a las síntesis de las resinas, el aceite de linaza extra virgen utilizado fue de la empresa Gatti Productos Naturales, comercializada por Arsenna S.A.C. El aceite de sacha inchi fue provisto por la empresa Starseed-Amazon Health Products S.A.C. El ácido isoftálico, anhídrido ftálico y carbonato de litio fueron comprados de la empresa Merck Peruana S. A. El trimetilolpropano y el pentaeritritol fueron comprados de Sigma-Aldrich. El xilol (p-xileno) fue comprado de Avantor Performance Materiales S. A. de C. V. Se utilizó nitrógeno gaseoso de la marca Linde Gas Perú S. A. En cuanto al sistema de reacción, se utilizó un balón de fondo redondo de capacidad 500 mL, una trampa Dean-Stark y condensador de bolas con uniones

esmeriladas. Se utilizó un agitador digital aéreo Caframo (modelo BDC2010) y una manta eléctrica de calentamiento Electrothermal (modelo EM0500/CE).

Las dos resinas comerciales seleccionadas fueron Galkyd y Galkyd Lite, de la empresa Gamblin Artists Colors.

Para la determinación del número ácido, el xilol, propan-2-ol, fenolftaleína, biftalato de potasio, hidróxido de potasio y metanol fueron comprados de la empresa Merck Millipore.

Para la determinación de color, se utilizaron estándares Gardner de la marca GARDCO del número 3 al 18. Para la determinación de la viscosidad mediante viscosímetro de burbuja, se utilizaron estándares Gardner del U al Z-9. Para la determinación de la densidad, se utilizó una copa de densidad GARDCO que acomoda 8,3205 g de agua a 25,0 °C.

En la determinación del secado al tacto, se utilizó octoato de cobalto y octoato de zirconio de Arc Chemicals Private Limited, India. Se utilizó un aplicador manual de 30 μm de la marca Erichsen (modelo 360). La trementina fue comprada de Winsor & Newton. Se utilizó médium para óleo de la marca Van Dyck, Perú.

Para el análisis por microbalanza de cristal de cuarzo, se utilizó un oscilador QCM100 de Stanford Research Systems, ubicado en la Technische Universität Ilmenau (Alemania). Se utilizó un cristal de cuarzo con corte AT y frecuencia de 10 MHz con electrodos de oro (KVG Quartz Crystal Technology, Neckarbischofsheim, Alemania).

Los ensayos de FTIR se realizaron en un espectrofotómetro Spectrum Two de Perkin Elmer. El bromuro de potasio fue comprado de Sigma-Aldrich.

Para los ensayos de RMN, estos fueron llevados a cabo en el Centro de Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (CERMN-PUCP) en un espectrómetro Bruker Avance III HD de 500 MHz. Se utilizó como solvente cloroformo deuterado (CDCl_3), y tetrametilsilano (TMS) como referencia interna.

4.3. Desarrollo experimental

4.3.1. Síntesis de las resinas alquídicas

En la síntesis, tanto por acidólisis como por alcoholólisis, se utilizó un sistema de reacción que consistió en un balón de cuatro bocas calentado por una manta eléctrica (figura 15). A través de la boca central se realizó la agitación mecánica mediante un agitador vertical digital. Dado que la reacción debe realizarse bajo una atmósfera inerte para evitar la oxidación de la resina y las materias primas, una de las bocas del balón sirvió como entrada de nitrógeno gaseoso, cuyo flujo fue controlado por un rotámetro. Otra de las bocas del balón se conectó a una trampa Dean-Stark con condensador, lo que permitió retirar los solventes y los subproductos del medio de reacción. La última boca del balón fue utilizada para el ingreso de las materias primas; la extracción de alícuotas de la mezcla de reacción para el control de solubilidad y acidez; y para el control de la temperatura con un termómetro.



Figura 15. Sistema de reacción para la síntesis de resinas alquídicas por acidólisis y por alcoholólisis.

En la tabla 4 se indica los porcentajes en masa de las materias primas para obtener resinas alquídicas al 70 % en masa de aceite.

Tabla 4. *Porcentaje en masa de las materias primas para la síntesis de las resinas alquídicas.*

Materia prima	Porcentaje en masa
Aceite de linaza o sacha inchi	70 %
Pentaeritritol o trimetilolpropano	18 %
Ácido isoftálico o anhídrido ftálico	12 %

En la síntesis de las resinas se utilizó como catalizador al carbonato de litio con una masa correspondiente al 1 % de la masa de aceite. Para la segunda etapa, tanto por acidólisis como por alcoholólisis, se utilizó xilol como solvente, el cual fue destilado a medida que progresó esta etapa. Se agregó una masa de xilol que correspondió al 9 % respecto a todas las materias primas empleadas en la síntesis.

4.3.1.1. Síntesis por acidólisis

La síntesis de resinas alquídicas por acidólisis consistió en dos etapas. En la primera etapa, para obtener un aproximado de 200 gramos de resina, se añadió en el balón de cuatro bocas 140 gramos de aceite de linaza o sacha inchi. Se calentó con la manta hasta 100 °C con agitación a 200 rpm bajo flujo de nitrógeno. Alcanzada esta temperatura, se añadió 24 gramos de ácido isoftálico, regulando el flujo de nitrógeno para minimizar el desprendimiento del sólido. Se incrementó la agitación hasta 400 rpm y se llevó la temperatura hasta 270 °C. Una vez alcanzada esta temperatura, se extrajeron alícuotas (entre 0,5 mL y 1,0 mL) de la mezcla de reacción para hacer la determinación del número ácido. La estabilización de este parámetro indicó el fin de la primera etapa.

En la segunda etapa se disminuyó la temperatura hasta 200 °C y se adicionó 1,40 gramos de carbonato de litio, con agitación a 250 rpm. Al cabo de 10 minutos, se agregó 36 gramos de pentaeritritol o trimetilolpropano y 20 mL de xilol. Esta adición se realizó de manera alternada. Se incrementó la temperatura

hasta 270 °C, la agitación a 350 rpm y se determinó el número ácido de manera periódica. La segunda etapa finalizó cuando el número ácido alcanzó un valor menor a 10, tras lo cual se retiró el balón de la manta y se vertió su contenido en un frasco hermético previamente pesado. Al frasco se le introdujo nitrógeno gaseoso antes de cerrarlo para desplazar el aire sobre la resina.

4.3.1.2. Síntesis por alcoholísis

Al igual que por acidólisis, la síntesis de resinas alquídicas por alcoholísis consistió en dos etapas. En la primera, para obtener un aproximado de 200 gramos de resina, se añadió en el balón de cuatro bocas 140 gramos de aceite de linaza o sacha inchi. Se calentó con la manta hasta 200 °C con agitación a 200 rpm bajo flujo de nitrógeno. Alcanzada esta temperatura, se añadió 1,40 gramos de carbonato de litio y, al cabo de 10 minutos, 36 gramos de pentaeritritol o trimetilolpropano, regulando el flujo de nitrógeno para minimizar el desprendimiento del sólido. Se incrementó la velocidad a 350 rpm y se llevó la temperatura hasta 240 °C. Una vez alcanzada esta temperatura, se extrajeron alícuotas (1,0 mL) de la mezcla de reacción para hacer el análisis de solubilidad. La disolución completa indicó el fin de la primera etapa.

En la segunda etapa, se disminuyó la temperatura hasta 185 °C y se adicionó 24 gramos de anhídrido ftálico y 20 mL de xilol, de manera alternada y a una velocidad de 200 rpm. Una vez mezclados los componentes, se incrementó la velocidad hasta 300 rpm y se llevó la temperatura entre 190 y 200 °C. El número ácido se determinó en alícuotas (entre 0,5 y 1 mL) extraídas periódicamente hasta que alcanzó un valor ligeramente superior a 10, tras lo cual se retiró el balón de la manta y se vertió su contenido en un frasco hermético, previamente pesado. Al frasco se le introdujo nitrógeno gaseoso antes de cerrarlo.

Ensayo de solubilidad

Este ensayo se utilizó en la alcoholólisis para determinar el fin de la primera etapa. Se extrajo una alícuota de 1,0 mL de la mezcla de reacción y se colocó en un vaso de precipitados de 25,0 mL. Se adicionó 3,0 mL de etanol y se agitó vigorosamente con una bagueta. Después de dejar reposar por unos minutos, se observó la apariencia física de la mezcla. Se consideró que la mezcla fue soluble cuando no hubo presencia de sólidos o no hubo mucha turbidez, lo que indica que se ha formado un aproximado de 40 % de monoésteres solubles (Oil and Colour Chemists Association of Australia St., 1983).

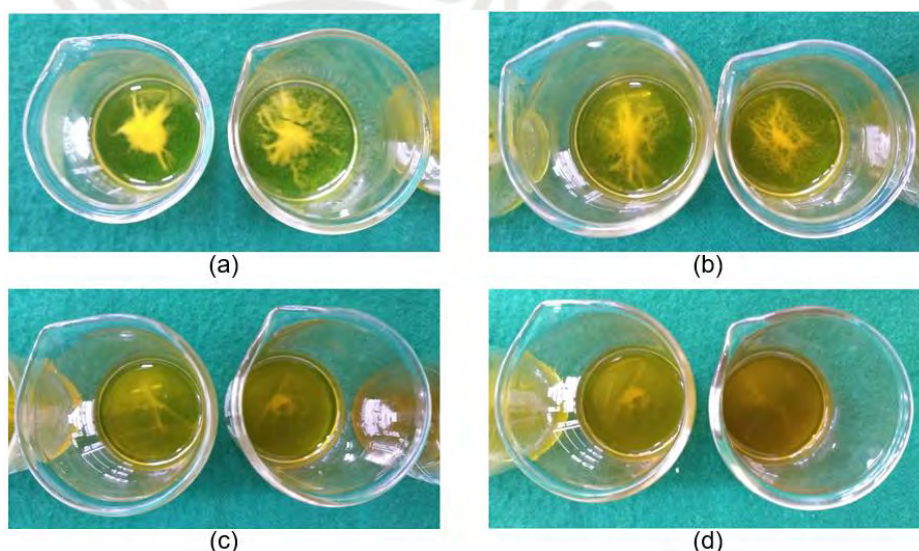


Figura 16. Ensayo de solubilidad para la primera etapa de una alcoholólisis. Se observa progresivamente (figuras (a) hasta (d)) la disminución de material insoluble en etanol.

4.3.2. Caracterización fisicoquímica

4.3.2.1. Número ácido

Tanto en la acidólisis como en la alcoholólisis, la determinación del número ácido fue una parte importante del procedimiento, pues indicó el fin de una o las dos etapas. También constituye un ensayo de caracterización de las resinas obtenidas. El procedimiento se basó en la norma ASTM D3644-06.

Se extrajo una alícuota de la mezcla de reacción entre 0,5 mL y 1,0 mL, y se introdujo en un matraz de Erlenmeyer de 125 mL previamente pesado. El matraz fue enfriado bajo un chorro de agua y se pesó para determinar la masa de la alícuota extraída ($m_{alíc}$) por diferencia con la masa del matraz. A continuación, se añadió 25,0 mL de una solución de xilol / propan-2-ol (1:1) y se agitó con una bagueta hasta lograr la disolución completa. Se añadió tres gotas de fenolftaleína y se tituló con una solución valorada de hidróxido de potasio en metanol (aproximadamente 0,1 N) hasta el primer cambio de color persistente por 30 segundos.

Estandarización de la solución valorante

Para la preparación de la solución de hidróxido de potasio en metanol que se utilizó en la determinación del número ácido, se pesó 2,8 gramos de hidróxido de potasio y, con ayuda de un agitador magnético, se disolvió en 500 mL de metanol.

Se calentó hidrógeno ftalato de potasio (KHP) en una estufa a 110 °C por dos horas, tras lo cual se dejó enfriar en un desecador de sílica. Se pesó entre 0,7 g y 0,9 g del biftalato de potasio seco y frío en una balanza analítica; y se disolvió con 25 mL de agua destilada. Se añadió tres gotas de fenolftaleína y se tituló con la solución de hidróxido de potasio en metanol hasta el primer tono rosa. La valoración se realizó por duplicado y se promedió la normalidad obtenida mediante la siguiente ecuación:

$$N_{KOH} = \frac{m_{KHP(g)}}{204,22 \times V_{KOH(L)}} \text{ eq/L}$$

4.3.2.2. Color

Se realizó la determinación del color en las resinas sin diluir de acuerdo con la norma ASTM D1544-04 para líquidos transparentes, comparándolas visualmente con una serie de estándares de color Gardner. Para esta determinación se llenó un

tubo estándar con la resina y se tapó con un corcho. Luego se introdujo en una cámara iluminada para la comparación visual con los estándares Gardner.

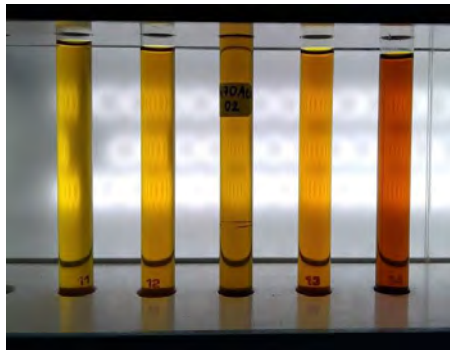


Figura 17. Determinación del color Gardner por comparación visual con estándares.

4.3.2.3. Viscosidad

Se realizó la determinación del rango de viscosidad por el método de tiempo de burbuja basada en la norma ASTM D1545 para líquidos transparentes. Para esta determinación se llenó un tubo estándar con la resina y se tapó con un corcho, de tal manera de asegurar una burbuja de tamaño adecuado y uniforme con respecto a los estándares. El tubo con la muestra y los estándares se colocaron en un soporte y se invirtieron, tras lo cual se produjo el ascenso de las burbujas. La velocidad de ascenso es dependiente de la viscosidad y de la temperatura, por lo que se comparan los tiempos de ascenso para determinar el rango de viscosidad. Durante el procedimiento, la temperatura del ambiente se encontró entre 20,1 °C y 21,9 °C.



Figura 18. Determinación del rango de viscosidad. (a) Los tubos con los estándares y el tubo con la resina se colocan en un soporte a una misma altura. (b) Se invierte el soporte y se compara los tiempos de ascenso de las burbujas con ayuda de un cronómetro.

4.3.2.4. Densidad

La densidad se determinó con ayuda de una copa Gardner según la norma ASTM D1475-13. Se determinó el volumen de la copa llenándola con agua destilada y determinando su masa, dado que su densidad es conocida a la temperatura a la que se realizó el análisis. Luego de limpiar la copa, se introdujo la resina y se determinó su masa, con lo cual se calculó la densidad en g/mL.

4.3.2.5. Secado al tacto

Se evaluó el secado al tacto de las disoluciones de las resinas sintetizadas en trementina, un solvente frecuente en aplicaciones artísticas. Cada resina fue disuelta con trementina hasta igualar la viscosidad del médium al óleo comercial.

Este ensayo se basó en la norma ASTM D1640 para el secado, curado o formación de películas de recubrimientos orgánicos. Sobre un lienzo soportado en vidrio, se aplicaron capas de las soluciones de las resinas con ayuda de un aplicador manual (figura 19).

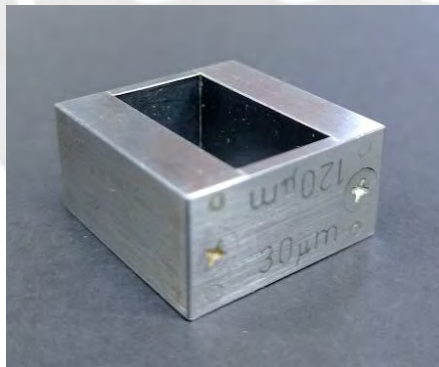


Figura 19. *Aplicador manual Erichsen 360 de 30 μm.*

Para cada solución de resina se hizo tres aplicaciones: una sin secante; una con 0,5 % de octoato de cobalto y 0,5 % de octoato de zirconio respecto a la masa de la resina en la solución; y la última con 0,5 % de octoato de cobalto y 1,0 % de octoato de zirconio respecto a la masa de la resina en la solución (ejemplo en la figura 20). Estas concentraciones fueron escogidas luego de un ensayo preliminar en la que mostraron una disminución

significativa del tiempo de secado en relación con la solución de resina sin secante, teniendo en cuenta que una mayor concentración conlleva a riesgos sanitarios y medioambientales por la alta toxicidad de los secantes.

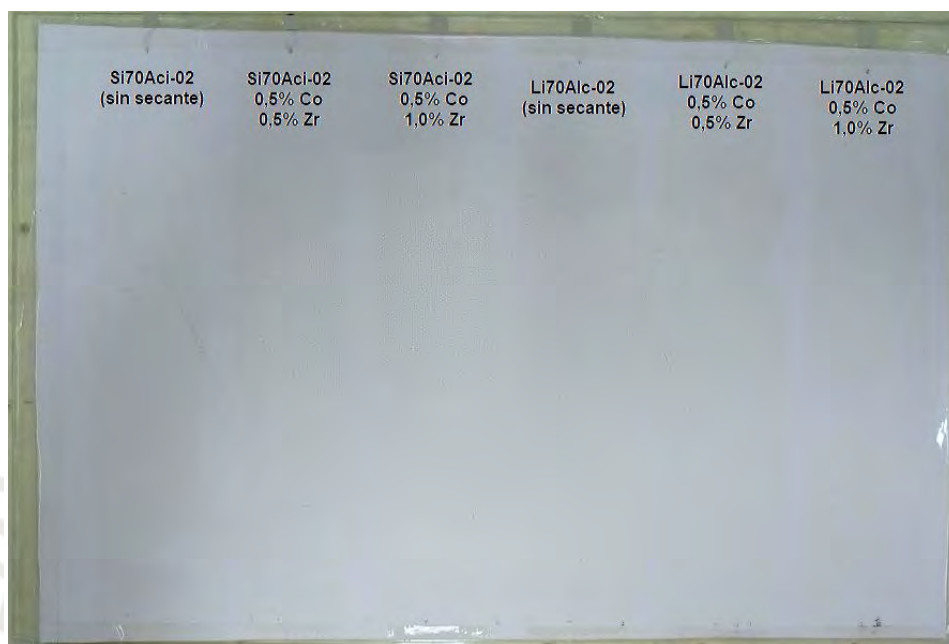


Figura 20. Aplicación sobre lienzo de soluciones de las resinas Si70Aci-01 y Li70Alc-02.

El secado al tacto se evaluó haciendo un toque ligero con la punta de un dedo a la capa de resina y luego tocando un vidrio limpio. Cuando no se transfirió material con el dedo a esta placa limpia, se consideró que la resina estaba seca al tacto, incluso si estaba pegajosa. Se evaluó también la coloración de las resinas aplicadas sobre los lienzos luego de un tiempo prolongado.

4.3.2.6. Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)

Para poder realizar las mediciones de la microbalanza de cristal de cuarzo se debía aplicar una película sobre el disco de cristal cuarzo que tuviese un espesor de 1,0 μm – 3,0 μm . Se preparó soluciones de las resinas en trementina con la misma concentración que en la prueba de secado al tacto; y se añadió 0,5 % de octoato de cobalto y 0,5 % de octoato de zirconio

respecto a la masa de la resina en la solución. Las mezclas fueron aplicadas sobre portaobjetos de vidrio con ayuda de un *spin coater* (figura 21) a distintas velocidades mantenidas por distintos tiempos; y se determinó las condiciones óptimas luego de analizar el espesor de las resinas secas mediante un perfilómetro. Estas condiciones fueron 2400 rpm y 30 segundos, respectivamente. Las mediciones en el perfilómetro fueron realizadas por el Centro de Micro y Nanotecnologías de la Technische Universität Ilmenau en Alemania.

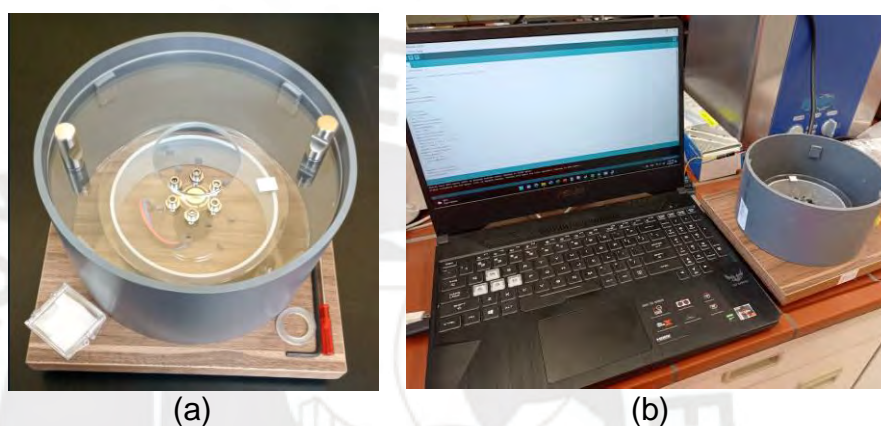


Figura 21. (a) Spin coater utilizado para la aplicación de las soluciones de resinas sobre los portaobjetos de vidrio y los discos de cristal de cuarzo para las mediciones por microbalanza de cristal de cuarzo. (b) Spin coater conectado a una computadora portátil con el programa para controlarlo.

Posteriormente, se midió la frecuencia de resonancia del disco de cristal de cuarzo en la microbalanza de cristal de cuarzo. Luego, utilizando el *spin coater*, se aplicó las soluciones de las resinas en trementina con 0,5 % de octoato de cobalto y 0,5 % de octoato de zirconio respecto a la masa de la resina en la solución. Se limpió el disco de cristal de cuarzo con acetona para que la muestra estuviese depositada solo en el electrodo de oro; y se colocó en la microbalanza de cristal de cuarzo (figura 22). Una vez que se alcanzó una frecuencia de oscilación constante para una muestra, se detuvo el ensayo.



Figura 22. Disco de cristal de cuarzo en el soporte de la microbalanza de cristal de cuarzo. Se ha depositado una muestra en el disco con ayuda del spin coater.

4.3.3. Caracterización estructural

4.3.3.1. Espectroscopía infrarroja (FTIR)

Se secó bromuro de potasio (KBr) en una estufa a 110 °C por una hora. Posteriormente, se trituró el KBr en un mortero de ágata (figura 23), se prepararon las pastillas con ayuda de una prensa y se secaron a 100 °C por una hora. Las resinas fueron disueltas en xilol hasta obtener una concentración al 10 % en masa de resina. Se homogeneizaron las disoluciones y se aplicó 10 μ L de cada una en las pastillas de KBr con ayuda de una micropipeta. Las pastillas con las muestras se secaron a 50 °C por 25 minutos y, luego de dejarlas enfriar en un desecador, se midieron en el FTIR.



Figura 23. Mortero de ágata con bromuro de potasio.

4.3.3.2. Resonancia magnética nuclear ^1H y ^{13}C

Para preparar las muestras, se pesó 150 mg de las resinas y se disolvieron en cloroformo deuterado hasta obtener una masa de 3,0 g (5 % en masa de muestra). Luego, se transfirió 1 mL de la muestra en un tubo de RMN, el cual fue analizado por el Centro de Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (CERMN-PUCP) con un espectrómetro Bruker Avance III HD de 500 MHz.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Síntesis de las resinas alquídicas

Se sintetizó las seis resinas alquídicas propuestas en el planteamiento experimental. Sus codificaciones y descripciones se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Codificación y descripción de las resinas alquídicas sintetizadas.

Código de la resina	Descripción
Si70Aci-01	Resina alquídica a base de sachá inchi al 70 %, sintetizada por acidólisis (con ácido isoftálico) con pentaeritritol.
Si70Aci-02	Resina alquídica a base de sachá inchi al 70 %, sintetizada por acidólisis (con ácido isoftálico) con trimetilolpropano.
Li70Aci-02	Resina alquídica a base de linaza al 70 %, sintetizada por acidólisis (con ácido isoftálico) con trimetilolpropano.
Si70Alc-01	Resina alquídica a base de sachá inchi al 70 %, sintetizada por alcoholólisis (con anhídrido ftálico) con pentaeritritol.
Si70Alc-02	Resina alquídica a base de sachá inchi al 70 %, sintetizada por alcoholólisis (con anhídrido ftálico) con trimetilolpropano.
Li70Alc-02	Resina alquídica a base de linaza al 70 %, sintetizada por alcoholólisis (con anhídrido ftálico) con trimetilolpropano.

En la tabla 6 se indica las cantidades utilizadas de materias primas en la síntesis de las resinas, así como la masa de la resina obtenida.

Tabla 6. Cantidades de las materias primas y masas de las resinas sintetizada.

Resina	Acidólisis			Alcoholólisis		
	Si70Aci-01	Si70Aci-02	Li70Aci-02	Si70Alc-01	Si70Alc-02	Li70Alc-02
m_{aceite} (g)	141,0	140,4	140,1	140,8	141,3	141,0
m_{poliol} (g)	36,0	38,5	38,0	37,5	37,5	37,2
$m_{\text{diácido/anhidrido}}$ (g)	24,0	26,0	26,0	25,2	25,8	25,1
$m_{\text{catalizador}}$ (g)	1,42	1,47	1,44	1,40	1,40	1,40
V_{xilol} (mL)	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
m_{resina} (g)	164,5	169,3	173,4	168,0	179,0	182,7
Rendimiento	81,2%	82,1%	84,3%	82,0%	86,9%	89,2%

Se observó un rendimiento promedio de 84,3 % en las síntesis de las resinas alquídicas (sin tener en cuenta la masa del xilol dado que se vaporiza por completo). Esto puede deberse a varios factores, tales como:

1. la vaporización del agua que se forma en las reacciones de condensación durante las síntesis de las resinas,
2. la extracción de alícuotas para los ensayos de número ácido o solubilidad, dependiendo del método de síntesis,
3. el desprendimiento y deposición de las materias primas sólidas en las paredes del balón de reacción por estar finamente pulverizadas, por estar sometidas a una elevada velocidad de agitación y por el burbujeo constante de nitrógeno gaseoso (figura 24),
4. la vaporización de las materias primas (aceites, polioles, diácidos o dianhidridos) por la elevada temperatura,
5. la presencia de humedad en las materias primas y,
6. la imposibilidad de transferir completamente los contenidos del balón de reacción al recipiente hermético dado que no se utilizó ningún solvente en esta transferencia.



Figura 24. *Presencia de materias primas sólidas en el sistema de reacción.*

En la tabla 7 se indican los tiempos de reacción para las dos etapas de las síntesis de las seis resinas alquídicas, así como las temperaturas alcanzadas en las etapas y la última determinación del número ácido.

Para la primera etapa, el tiempo total es el tiempo transcurrido desde la adición de los reactivos al balón y el inicio del calentamiento, hasta el fin de esta etapa, indicada por la determinación del número ácido (para las síntesis por acidólisis) o la prueba de solubilidad (para las síntesis por alcoholólisis). Para la segunda etapa, el tiempo total es el tiempo transcurrido entre el fin de la primera etapa (en el que se redujo la temperatura) hasta el final de la síntesis, indicada por la determinación del número ácido. El tiempo efectivo es el tiempo transcurrido desde que se alcanzó la temperatura deseada hasta que culminó la etapa. Para etapas muy cortas, este tiempo solo fue considerado desde la adición de los reactivos.

Tabla 7. *Tiempos de reacción, temperatura de las etapas y número ácido (NA) de las resinas al finalizar el proceso de síntesis.*

Resina		Acidólisis			Alcoholólisis		
		Si70Aci-01	Si70Aci-02	Li70Aci-02	Si70Alc-01	Si70Alc-02	Li70Alc-02
Primera etapa	Tiempo total (h)	2,0	3,0	4,0	11,3	12,3	13,0
	Tiempo efectivo (h)	1,0	1,0	1,0	9,2	9,0	11,0
	Temperatura (°C)	275	275	275	245	245	245
Segunda etapa	Tiempo total (h)	1,3	1,5	2,0	2,3	1,7	2,2
	Tiempo efectivo (h)	1,3*	1,0*	1,3*	2,3	1,0	1,3
	Temperatura (°C)	270	270	270	195	200	200
Número ácido (NA) (mg/g)		8,1	7,3	8,8	11,4	13,2	11,9

*Tiempo considerado desde la adición de los reactivos.

Se observó un mayor tiempo de reacción en la primera etapa para las resinas sintetizadas por alcoholólisis respecto a las sintetizadas por acidólisis, lo que puede deberse a la menor temperatura y a las reacciones en equilibrio que ocurren en la alcoholólisis (Howe-Grant, 1993). Hay un equilibrio entre las cantidades del poliol agregado, del glicerol hidrolizado y de los monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos; mientras que la formación del acidolisato soluble en la acidólisis ocurre rápidamente dadas las mayores temperaturas de reacción. Es también importante mencionar que para las resinas Si70Alc-02 y Li70Alc-02, ambas sintetizadas con trimetilolpropano, no se observó la disolución total de los sólidos en la prueba de solubilidad al final de la primera etapa: la cantidad de sólido permaneció constante (figura 25).



Figura 25. *Tres últimas pruebas de solubilidad para la primera etapa de la síntesis de Li70Alc-02. Luego de 11 horas no se observó la disminución en la cantidad de sólidos.*

Es posible que el sólido consistiera en trimetilolpropano sin reaccionar, ya que los monoglicéridos son solubles en etanol y constituyen la sustancia mayoritaria en el equilibrio (Deligny & Tuck, 2000; Howe-Grant, 1993). Es también posible que el equilibrio se haya alcanzado antes, con lo que el tiempo de la primera etapa sería menor para estas resinas.

Respecto a la segunda etapa, a pesar de que en la alcoholólisis se emplea anhídrido ftálico, el cual reacciona rápidamente por la apertura del anillo y produce una menor cantidad de agua como subproducto (Howe-Grant, 1993), el tiempo de reacción es ligeramente superior respecto a la acidólisis. Esto también puede ser explicado por las mayores temperaturas a las que se llevó a cabo la acidólisis, lo que incrementa la velocidad de reacción. La alcoholólisis no se llevó a cabo a mayores temperaturas debido a la tendencia del anhídrido ftálico a sublimar (Howe-Grant, 1993), así como a la gelación de las primeras resinas que se intentaron sintetizar.

En relación con el número ácido final en las síntesis por acidólisis, pudo conseguirse un valor entre 5,0 mg/g a 10 mg/g relativamente similar para las tres resinas. Esto no se consiguió con las alcoholólisis ya que, debido a que los primeros intentos de síntesis culminaron con la gelación de las resinas, se optó por no reducir tanto el número ácido. Dado que las resinas se retiran del balón de reacción a temperaturas elevadas, fue de esperar que el número ácido final sería menor, por lo que se volvió a realizar la determinación del número ácido varios días después de las síntesis.

En la figura 26 se observa la variación del número ácido (mg/g) respecto al tiempo (minutos) en la segunda etapa de las acidólisis. Se tomó como tiempo inicial al momento en que se agregó el poliol y el xilol. El número ácido inicial corresponde al número ácido determinado al final de la primera etapa, en que se mantuvo constante. Dado el corto tiempo de reacción, el número de mediciones fue bajo.

La figura 27 corresponde a la variación del número ácido (mg/g) respecto al tiempo (minutos) en la segunda etapa de las alcoholólisis. Se realizó un mayor número de determinaciones debido a la elevada posibilidad de una gelación al alcanzar números ácidos bajos. Se tomó como tiempo cero a aquel

en el que se agregó el anhídrido ftálico y el xilol. Dado que el fin de la primera etapa es indicado por la prueba de solubilidad, no se cuenta con el número ácido al inicio de la segunda etapa.

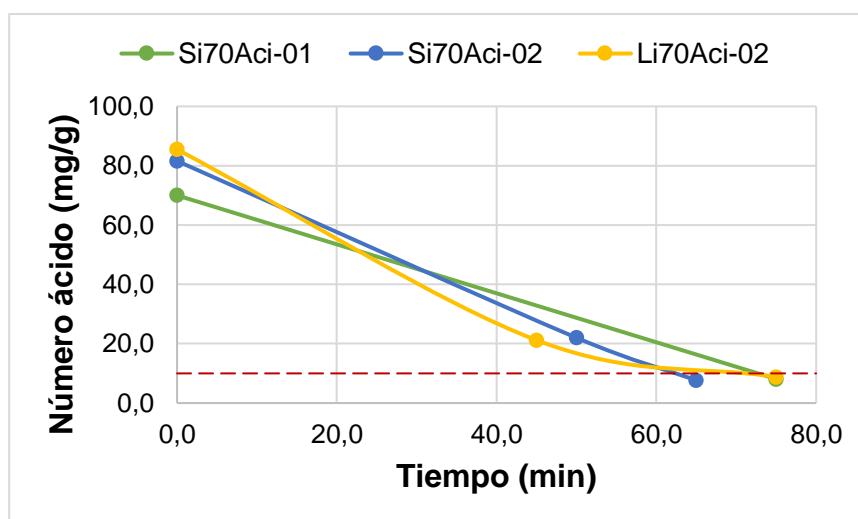


Figura 26. Reducción del número ácido en la segunda etapa de la acidólisis respecto al transcurso de la reacción. La última medida del número ácido estuvo por debajo de 10 mg/g.

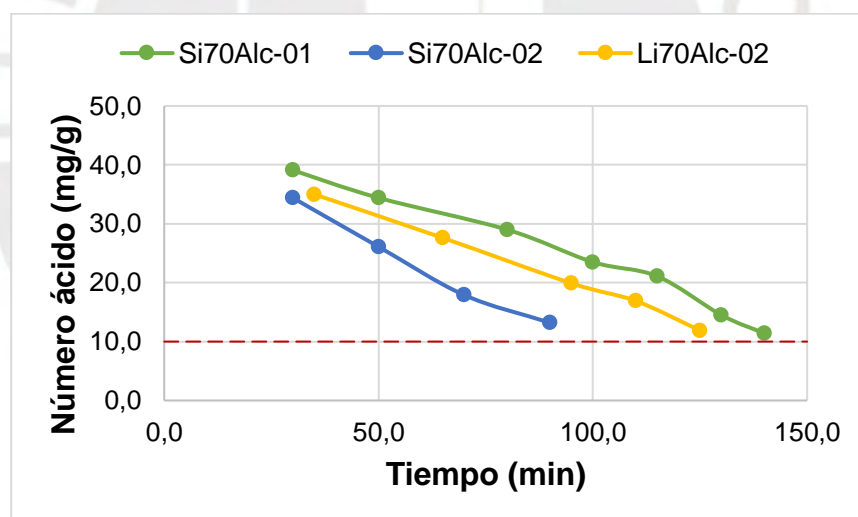


Figura 27. Reducción del número ácido en la segunda etapa de la alcoholólisis respecto al transcurso de la reacción. La última medida del número ácido fue superior a 10 mg/g.

Tanto para las resinas sintetizadas por acidólisis como por alcoholólisis se observó que las que fueron preparadas con aceite de sacha inchi y con trimetilolpropano presentaron un menor tiempo de reacción en la segunda etapa. Esto puede deberse a que, al presentar menor viscosidad las resinas sintetizadas con trimetilolpropano (Jones *et al.*, 2017), se favorecen las colisiones entre las moléculas de los reactantes.

En la figura 28 se ha representado las estructuras esperadas de dos resinas alquídicas, una sintetizada por acidólisis y otra sintetizada por alcoholólisis. El grupo acilo representado proviene del ácido linolénico, el ácido graso más común tanto en el aceite de linaza como en el de sachá inchi (Fanali *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2018). El grupo A representa a un grupo metilo para las resinas sintetizadas con trimetilolpropano; o a un grupo hidroxilo para las resinas sintetizadas con pentaeritritol. En este último caso, la funcionalidad adicional le permitiría presentar un mayor número de ramificaciones y entrecruzamientos.

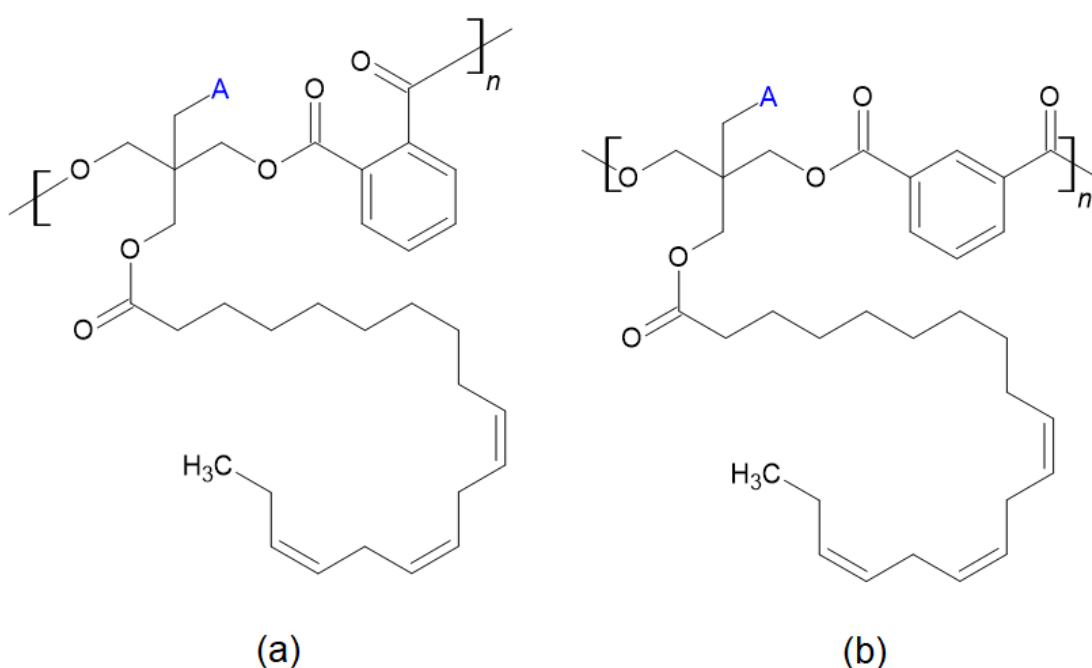


Figura 28. Estructuras representativas de una resina alquídica sintetizada por acidólisis (a) y por alcoholólisis (b). El grupo acilo proviene del ácido linolénico. A es un grupo metilo para las síntesis con trimetilolpropano; o un grupo hidroxilo para las síntesis con pentaeritritol.

5.2. Caracterización fisicoquímica

5.2.1. Número ácido

En la tabla 8 se muestran los números ácidos de las resinas sintetizadas y de las resinas comerciales. Hubo un descenso pronunciado de los números ácidos en las sintetizadas mediante acidólisis debido a que se alcanzó valores menores en la segunda etapa y debido a que la reacción se detuvo cuando el sistema se encontraba a una mayor temperatura, por lo que la polimerización continuó por más

tiempo luego de detener el calentamiento. Para las resinas sintetizadas por alcoholisis hubo un leve descenso en el número ácido, por lo que se asume que la polimerización transcurrió brevemente luego de detener el calentamiento. Dado que el número ácido de la resina se correlaciona con el grado de polimerización (Jones *et al.*, 2017), se debió tener en cuenta esta diferencia al comparar las características de las resinas sintetizadas por ambos métodos. Se encontró que los números ácidos de las resinas sintetizadas por acidólisis alcanzaron valores cercanos a las resinas comerciales Galkyd (GA) y Galkyd Lite (GL).

Tabla 8. *Números ácidos (mg/g) de las resinas sintetizadas al finalizar la segunda etapa y luego de varios días, y de las resinas comerciales.*

Resina	Número ácido al final de la segunda etapa (mg/g)	Número ácido de la resina fría (mg/g)
Si70Aci-01	8,1	1,4
Si70Aci-02	7,3	2,1
Li70Aci-02	8,8	3,4
Si70Alc-01	11,4	10,3
Si70Alc-02	13,2	12,3
Li70Alc-02	11,9	11,5
GA	-	4,0
GL	-	1,3

5.2.2. Color

En la figura 29 se presenta la comparación entre los colores Gardner de las resinas sintetizadas y de las resinas comerciales.

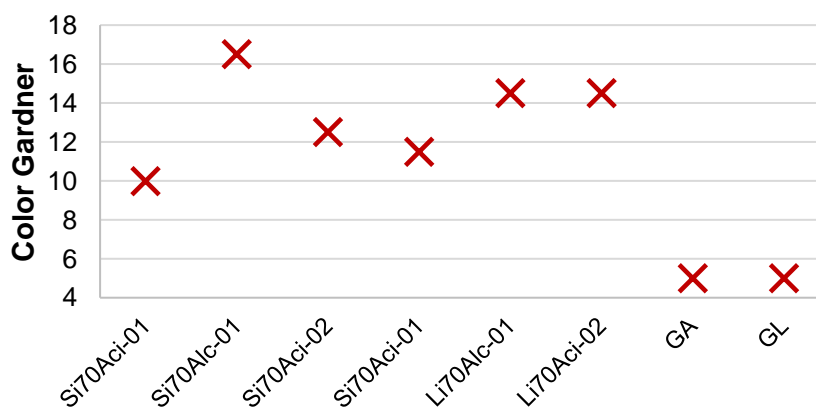


Figura 29. *Comparación de color Gardner para las resinas sintetizadas y las comerciales.*

Se observó que, en términos generales, las resinas sintetizadas con aceite de sachá inchi tienen una menor coloración que las sintetizadas con linaza, lo cual puede deberse a la menor coloración del aceite de sachá inchi en comparación el de linaza o al mayor contenido de tocoferoles en el primero (Hadzich *et al.*, 2020). La excepción a esta tendencia la constituye la resina de sachá inchi sintetizada con pentaeritritol, que presentó el menor número ácido de las alcoholisis al finalizar las síntesis.

Se pudo observar también que al utilizar pentaeritritol, la resina sintetizada por acidólisis tuvo un color significativamente más claro que la sintetizada por alcoholisis. Al utilizar trimetilolpropano, no hubo un efecto significativo del método de síntesis en el color. Se observó que el polialcohol utilizado no tuvo un efecto significativo en el color de la resina obtenida.

Finalmente, las resinas comerciales presentaron una coloración significativamente menor que las resinas sintetizadas.

5.2.3. Viscosidad

Durante la determinación del rango de viscosidad, la temperatura se encontró entre 20,1 °C y 21,9 °C. En la tabla 9 se muestran los resultados de la medición de la viscosidad Gardner.

Tabla 9. Rangos de viscosidad Gardner para las resinas sintetizadas y las comerciales.

Resina	Si70Aci-01	Si70Aci-02	Li70Aci-02	Si70Aic-01	Si70Aic-02	Li70Aic-02	GA	GL
Viscosidad Gardner	Z-7 a Z-8	Z-1 a Z-2	Z-5	Z-9	W a X	X a Y	Menor a U	Menor a U

Se observó un efecto significativo en el uso de trimetilolpropano para la obtención de resinas con menor viscosidad, así como lo indican Jones *et al.* (2017) y Toledo (2020). Entre las resinas sintetizadas con trimetilolpropano, aquellas preparadas por alcoholisis presentaron una

viscosidad significativamente menor que las sintetizadas por acidólisis. Esto puede deberse al menor grado de polimerización, evidenciado por el mayor número ácido (Deligny & Tuck, 2000), o a la formación de estructuras cíclicas en las redes poliméricas por la posición orto de los grupos carboxilos en el anhídrido ftálico (Howe-Grant, 1993). El aceite vegetal utilizado en la síntesis no tuvo un efecto significativo en la viscosidad de las resinas obtenidas, lo que se puede explicar por la similitud de sus estructuras químicas.

Las resinas comerciales presentaron una viscosidad significativamente menor que las resinas sintetizadas, siendo menos viscosas que el estándar U de menor viscosidad en la escala Gardner.

5.2.4. Densidad

Las determinaciones de densidad se realizaron a 22,0 °C. A esta temperatura, la densidad del agua es 0,99777 g/mL (Haynes *et al.*, 2017). En la tabla 10 se muestran los resultados para la determinación del volumen del picnómetro por duplicado.

Tabla 10. Resultados para la determinación por duplicado del volumen del picnómetro.

Ensayo	m _{picnómetro} (g)	m _{total} (g)	m _{agua} (g)	V _{picnómetro} (mL)	V _{promedio} (mL)
1	37,69085	45,98793	8,29708	8,31562	8,31315
2	37,69078	45,98293	8,29215	8,31068	

En la tabla 11 se encuentran los resultados para la determinación de la densidad de las resinas sintetizadas y de las resinas comerciales. La temperatura durante las mediciones fue cercana a 22,0 °C.

Tabla 11. Determinación de la densidad (g/mL) de las resinas sintetizadas y las comerciales.

Resina	$m_{\text{picnómetro}}$ (g)	m_{total} (g)	m_{resina} (g)	Temperatura (°C)	Densidad (g/mL)
Si70Aci - 01	37,69070	46,23284	8,54214	21,7 °C	1,02755
Si70Aci - 02	37,69072	46,14887	8,45815	22,0 °C	1,01744
Li70Aci - 02	37,69051	46,16605	8,47554	21,7 °C	1,01953
Si70Alc - 01	37,69154	46,24017	8,54863	22,0 °C	1,02833
Si70Alc - 02	37,69075	46,04164	8,35089	22,0 °C	1,00454
Li70Alc - 02	37,69087	46,06859	8,37772	21,7 °C	1,00777
GA	37,69057	44,86918	7,17861	22,0 °C	0,86352
GL	37,69069	44,81189	7,1212	22,0 °C	0,85662

Se observó que las densidades de las resinas sintetizadas con pentaeritritol fueron ligeramente superiores a las sintetizadas con trimetilolpropano. Esto puede deberse a una mayor interacción intermolecular por el mayor número de grupos hidroxilo que presenta el primero (cuatro grupos hidroxilo). El grupo etilo en el trimetilolpropano podría estar reduciendo el grado de compactación de las cadenas poliméricas debido a su tamaño, lo que se traduce en una menor densidad.

También se observó que para las resinas sintetizadas con trimetilolpropano, aquellas preparadas por alcoholísis presentaron una menor densidad que las preparadas por acidólisis. Es posible que la presencia del anhídrido ftálico en las cadenas de las resinas sintetizadas por alcoholísis pueda producir un menor grado de compactación por la formación de estructuras cíclicas debido a la posición orto de sus grupos carboxilo (Howe-Grant, 1993). En cambio, en las resinas sintetizadas por acidólisis está presente el ácido isoftálico: debido a la posición meta de sus grupos carboxilo, se podría estar produciendo cadenas más lineales y con mayor capacidad de empaquetamiento.

Finalmente, se observó que las resinas comerciales tuvieron una menor densidad (g/mL) que las resinas sintetizadas.

5.2.5. Secado al tacto

Para la prueba de secado al tacto, las resinas sintetizadas fueron diluidas con trementina hasta que todas tuviesen la misma viscosidad que el médium al óleo comercial (menor al estándar Gardner U). Los porcentajes en masa de las resinas en las disoluciones se muestran en la tabla 12.

Tabla 12. Porcentaje en masa de las resinas en las disoluciones en trementina (% m). Se alcanzó la misma viscosidad para todas las resinas con las concentraciones indicadas.

Resina	% m
Si70Aci-01	20 %
Si70Aci-02	30 %
Li70Aci-02	25 %
Si70Alc-01	20 %
Si70Alc-02	35 %
Li70Alc-02	30 %

Debido a que las resinas sintetizadas con pentaeritritol tuvieron una mayor viscosidad, se requirió una mayor cantidad de solvente para igualar la viscosidad del médium comercial. Para aplicaciones artísticas es ideal utilizar la menor cantidad de solvente (van Gorkum & Bouwman, 2005), por lo que se aprecia una ventaja en el uso de trimetilolpropano para sintetizar resinas alquídicas.

En la tabla 13 se indica el tiempo en el que las soluciones de resinas, sin catalizadores y con catalizadores, secaron al tacto al aplicarlas sobre un lienzo con un aplicador manual de 30 μm de espesor. Es importante considerar que la baja viscosidad de las disoluciones de las resinas en trementina no permitió la aplicación de una capa uniforme con un espesor determinado sobre el lienzo. También se debe considerar que el ensayo se realizó en condiciones ambientales en el laboratorio.

Tabla 13. Tiempo de secado al tacto en horas para las soluciones de resinas sin secantes y con distintas concentraciones de secantes, así como para las resinas comerciales.

Resina	% m	Tiempo de secado al tacto (h)		
		Sin secante	0,5 % Co 0,5 % Zr	0,5 % Co 1,0 % Zr
Si70Aci-01	20 %	264,0	64,0	61,0
Si70Aci-02	30 %	108,0	7,0	6,0
Li70Aci-02	25 %	115,0	36,0	36,0
Si70Alc-01	20 %	118,0	31,0	29,0
Si70Alc-02	35 %	115,0	29,0	27,0
Li70Alc-02	30 %	96,0	4,0	4,0
GA	100 %	11,0	3,0	-
GL	100 %	13,0	4,0	-

Con estos resultados se constató la drástica reducción en el tiempo de secado al tacto con el uso de los secantes: los iones metálicos son catalizadores que fomentan la formación de radicales libres y el entrecruzamiento de las cadenas (Deligny & Tuck, 2000; Greimel *et al.*, 2013; van Gorkum & Bouwman, 2005).

Es importante destacar que no hubo una diferencia muy significativa entre utilizar 1,0 % de octoato de zirconio con 0,5 % de octoato de cobalto, respecto a utilizar 0,5 % de ambos octoatos en los ensayos de secado al tacto. Esto puede deberse a la muy baja viscosidad de las soluciones de las resinas en trementina que no permitió la aplicación de una película uniforme con un espesor determinado. Ya que el octoato de zirconio es un secante secundario que fomenta el entrecruzamiento a lo largo del espesor de la resina (Deligny & Tuck, 2000), probablemente no tuvo un efecto significativo.

Es también notable resaltar que tanto para la acidólisis como para la alcoholólisis, el pentaeritritol presentó el mayor tiempo de secado. Hadzich *et al.* (2020) reportaron que esto se podría deber al mayor grado de entrecruzamiento debido a la presencia del grupo hidroxilo adicional, la red polimérica más entrecruzada estaría dificultando la difusión del oxígeno. Se debe tener en cuenta también que el oxígeno no solo debe

difundir en la red polimérica, sino también en las fibras del lienzo en el que se aplicaron las soluciones de las resinas.

Se observó una diferencia significativa en el tiempo de secado al tacto al comparar las resinas de sachá inchi con las de linaza sintetizadas con trimetilolpropano al utilizar secantes. Para las síntesis por acidólisis, la de sachá inchi secó en menor tiempo; mientras que para las síntesis por alcoholólisis, fue la de linaza. Es posible que esté ocurriendo un efecto combinado al utilizar sachá inchi y trimetilolpropano en las síntesis por acidólisis; y al utilizar linaza y trimetilolpropano en las síntesis por alcoholólisis.

Las resinas comerciales Galkyd y Galkyd Lite presentaron tiempos de secado al tacto sin secante considerablemente menores a todas las resinas sintetizadas. El uso de secantes redujo aún más el tiempo de secado para ambas resinas, menor incluso al de la resina sintetizada con sachá inchi y trimetilolpropano por el método de acidólisis (Si70Aci-02).

Se observó que, en la aplicación de las soluciones de las resinas, el uso de secantes les impartió una ligera coloración amarillenta que se observó tanto en la preparación de la mezcla como en la aplicación sobre el lienzo. Se observó también que, para las soluciones de resinas sin secantes, las de sachá inchi no presentaron una coloración apreciable sobre el lienzo, mas sí las de linaza (ligera coloración amarillenta). Al finalizar la prueba del secado al tacto se evaluó el cambio en el color de las soluciones de las resinas aplicadas. Utilizando una escala cualitativa del 0 al 4 (en la que 0 = sin cambios, 1 = cambios muy leves, 2 = cambios leves, 3 = cambios moderados y 4 = cambios considerables) se elaboró la tabla 14.

Tabla 14. Cambios en los colores de las soluciones de las resinas aplicadas sobre el lienzo para los ensayos de secado al tacto. La mayoría presentó sobre el lienzo una ligera coloración amarillenta al inicio de los ensayos.

Resina	% m	Cambio en la coloración		
		Sin secante	0,5 % Co 0,5 % Zr	0,5 % Co 1,0 % Zr
Si70Aci-01	20 %	1*	1	1
Si70Aci-02	30 %	1*	2	3
Li70Aci-02	25 %	1	2	2
Si70Alc-01	20 %	1*	1	1
Si70Alc-02	35 %	2*	3	3
Li70Alc-02	30 %	1	3	3

*Soluciones de resinas sin una coloración apreciable inicial

Se pudo observar que las resinas sintetizadas con pentaeritritol presentaron un menor cambio de coloración en comparación con las de trimetilolpropano. Esto puede deberse a la mayor estabilidad química que presentan las resinas sintetizadas con pentaeritritol en comparación con las sintetizadas con trioles como el trimetilolpropano, según lo indicado por Deligny & Tuck (2000). No hubo un efecto significativo del aceite empleado en el cambio de color, pero se debe recalcar que las resinas sintetizadas con sacha inchi presentaron una menor coloración inicial (por tanto, una menor coloración final). Se observó, además, la tendencia de las resinas sintetizadas por acidólisis a presentar cambios de coloración más ligeros respecto a las sintetizadas por alcoholólisis.

5.2.6. Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)

En el ensayo preliminar se aplicó sobre portaobjetos de vidrio una solución de resina a base de sacha inchi con secantes mediante un *spin coater* operado a distintas condiciones (velocidad de giro del *spin coater* de 2400 rpm o 3400 rpm y tiempo de giro del *spin coater* de 30 s o 60 s). Luego de dejarlas secar, el Centro de Micro y Nanotecnologías (TU-Ilmenau) realizó las mediciones con un perfilómetro. Los resultados se muestran en la figura 30.

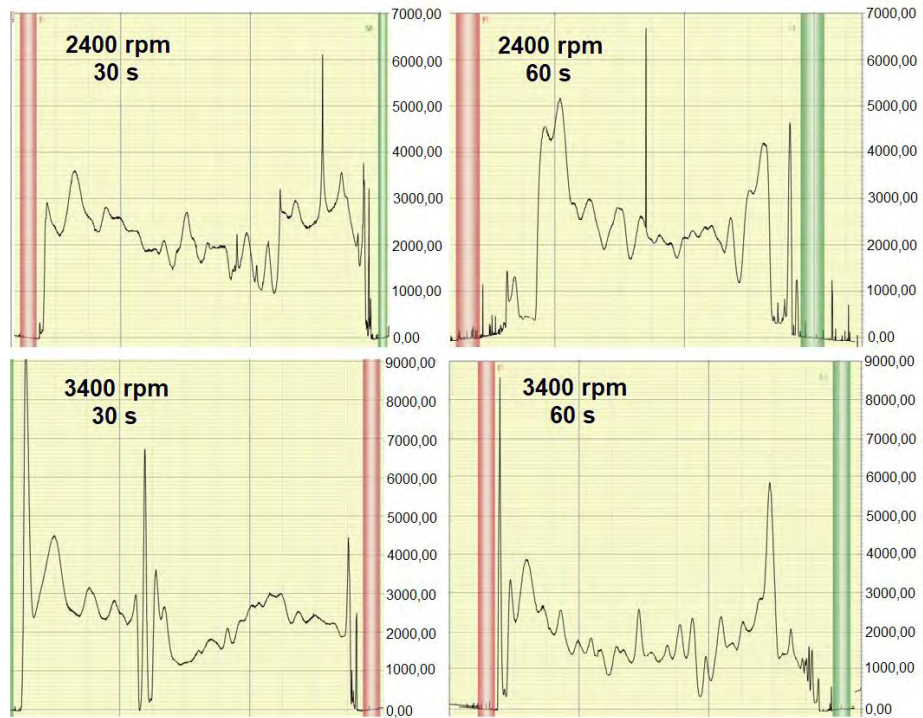


Figura 30. Mediciones en el perfilómetro de la resina seca a distintas condiciones. El eje Y muestra la altura en nanómetros.

Se escogió 2400 rpm y 30 s como las condiciones óptimas de operación del *spin coater* para aplicar las resinas en los discos de cristal de cuarzo para las mediciones en la microbalanza de cristal de cuarzo, debido a que se observó que el perfil de la resina seca con estas condiciones era la más uniforme. El espesor no fue completamente uniforme en ninguno de los ensayos, posiblemente debido a la formación de burbujas por la rápida rotación del *spin coater*, considerando que no se trabajó en condiciones de vacío.

La figura 31 muestra los resultados de las mediciones mediante la microbalanza de cristal de cuarzo de las masas normalizadas de las soluciones de las resinas mezcladas con los secantes, esto es, la masa medida dividida entre la masa inicial al comienzo del ensayo.

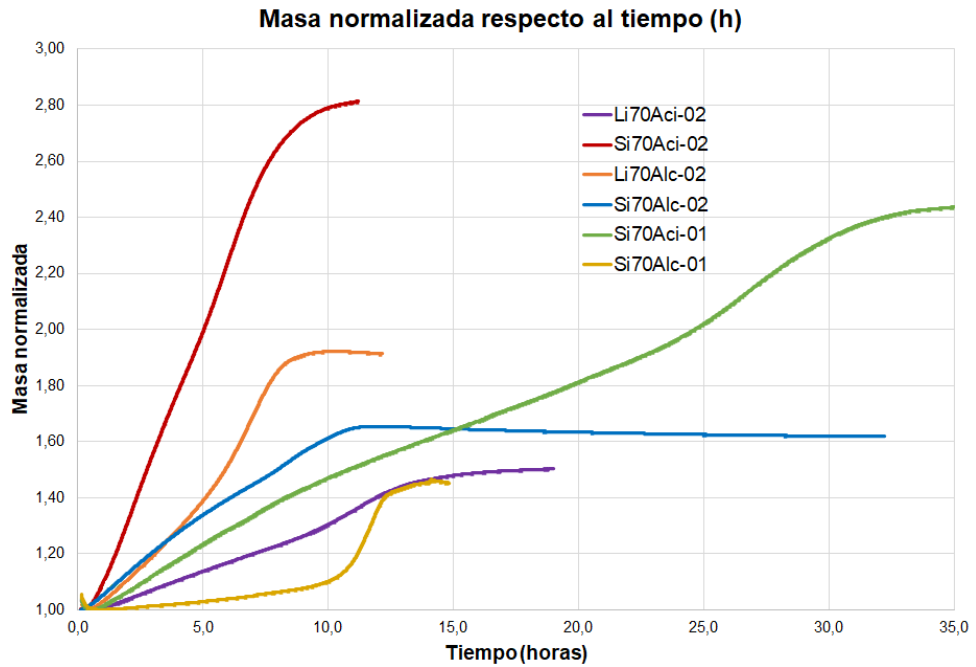


Figura 31. Variación en la masa normalizada de las soluciones de las resinas con secantes respecto al tiempo en horas.

En la figura 32 se observa la variación en la masa normalizada de la resina comercial Galkyd respecto al tiempo en horas.

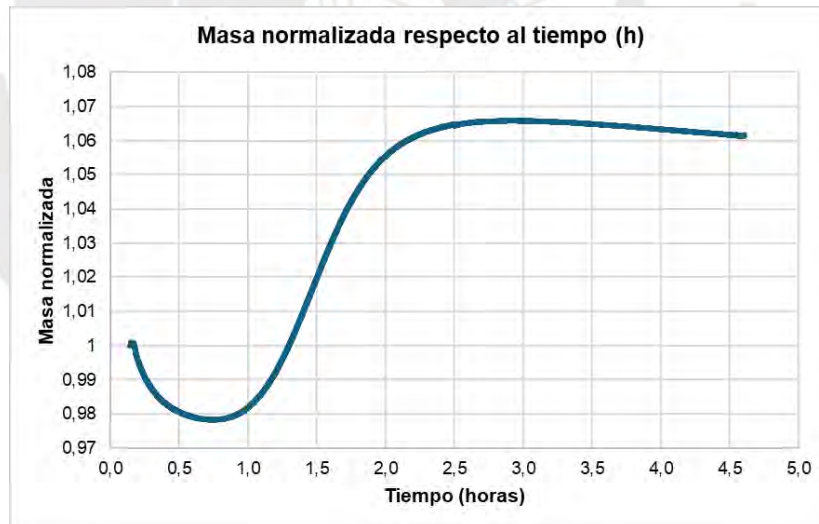


Figura 32. Variación en la masa normalizada de la resina comercial Galkyd con secantes respecto al tiempo en horas.

En la figura 33 se muestra la masa normalizada respecto al tiempo en horas de la solución de la resina Si70Aci-02 como muestra representativa para apreciar mejor el perfil de la curación. Se distinguen tres regiones en este perfil. En la región (I) se produjo un descenso de

la masa debido a la evaporación del solvente. En la región (II) hay un incremento gradual de la masa debido a la adición del oxígeno gaseoso para la formación de peróxidos y el posterior entrecruzamiento. En la región (III) la masa se mantiene constante debido a que concluyó el proceso de curación de la resina (Sturdy *et al.*, 2016).

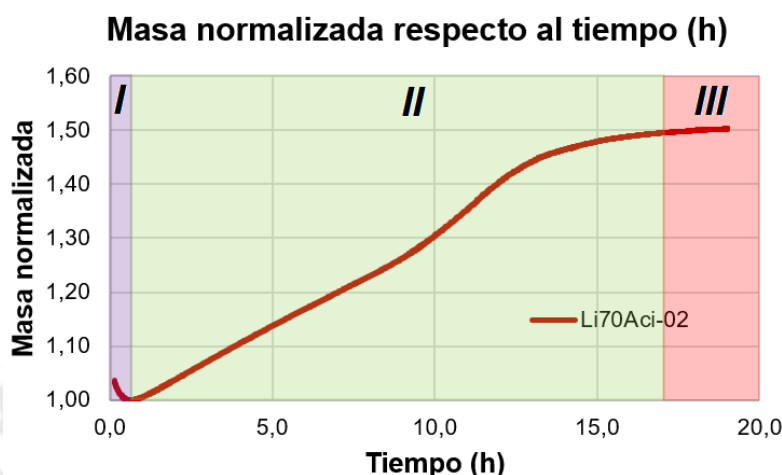


Figura 33. Perfil de curado de la resina Li70Aci-02. Se distinguen tres regiones según el comportamiento de la masa respecto al tiempo.

Estas tres regiones estuvieron presentes también en las otras resinas sintetizadas, aunque en distintas medidas (figuras 31 y 32). Dado que la aplicación de las resinas y su análisis por la microbalanza de cristal de cuarzo se realizaron en condiciones atmosféricas normales, durante la evaporación del solvente también se está produciendo la incorporación de oxígeno, con lo que son dos fenómenos que compiten simultáneamente (Sturdy *et al.*, 2016). De acuerdo con Sturdy *et al.* (2016), es durante la región (II) que la resina seca al tacto.

En la tabla 15 se indica para cada solución de resina, el tiempo en que la masa alcanza un valor mínimo, esto es, cuando culmina la evaporación del solvente y, el tiempo en que la masa se vuelve constante, es decir, cuando culmina el proceso de curado. En la tabla se ha incluido también el porcentaje en masa de la resina y el tiempo obtenido en el ensayo de secado al tacto (de la tabla 13). Se pudo apreciar una buena correlación entre los resultados del secado al tacto con el tiempo de curado obtenido del ensayo por microbalanza de cristal de cuarzo. También se observó un mayor tiempo de evaporación del

solvente en las resinas con menor porcentaje en masa de resina (por tanto, con mayor porcentaje en masa de solvente). Para todas las resinas, la evaporación del solvente se llevó a cabo durante la primera hora, lo cual coincide con lo reportado por Sturdy *et al.* (2016). Se puede apreciar que las resinas Si70Aci-02 y Li70Alc-02 presentaron los menores tiempos de curado de las resinas sintetizadas. La resina comercial Galkyd presentó uno de los mayores tiempos de evaporación, lo que indicaría una proporción considerable de solvente, pero el menor tiempo de curado, consistente también con su menor tiempo de secado al tacto.

Tabla 15. *Tiempos de evaporación de solvente y tiempos de curado en horas obtenidos del ensayo con microbalanza de cristal de cuarzo.*

Resina	% m	Tiempo de evaporación del solvente (horas)	Tiempo de curado (horas)	Tiempo de secado al tacto (horas)
Si70Aci-01	20 %	0,6	35,00	64,0
Si70Aci-02	30 %	0,2	9,50	7,0
Li70Aci-02	25 %	0,7	17,50	36,0
Si70Alc-01	20 %	0,9	13,70	31,0
Si70Alc-02	35 %	0,1	11,80	29,0
Li70Alc-02	30 %	0,4	8,90	4,0
GA	100 %	0,75	2,75	3,0

Se observó en los perfiles de curación de las resinas Li70Alc-02 y Si70Alc-02 (figura 32) que la masa normalizada, luego de alcanzar el valor máximo, decrece gradualmente. De acuerdo con Mallégol *et al.* (2002), esto puede deberse a la formación de aldehídos o ácidos carboxílicos volátiles a partir de la descomposición de las cadenas de los ácidos grasos en la oxidación de las resinas posterior al curado. En la última resina sintetizada por alcoholisis (Si70Alc-01) no se logró observar si también se produjo este decrecimiento en la masa normalizada debido a la conclusión del ensayo. Es posible que las resinas sintetizadas por alcoholisis exhiban una tendencia mayor a la oxidación, aunque tampoco se observó el comportamiento a largo plazo

de las resinas sintetizadas por acidólisis en la microbalanza de cristal de cuarzo.

Para las resinas sintetizadas con sachá inchi, el incremento de masa normalizada es considerablemente mayor para la acidólisis como método de síntesis (figura 32). Esto es consecuencia del mayor consumo de oxígeno, con lo que podría estarse formando un mayor número de peróxidos (por consiguiente, un mayor grado de entrecruzamiento).

5.3. Caracterización estructural

5.3.1. Espectroscopía infrarroja (FTIR)

En la figura 34 se encuentran los espectros obtenidos por FTIR de las resinas alquílicas sintetizadas. Se pudo observar una gran coincidencia entre los espectros de las tres resinas obtenidas por acidólisis y entre los espectros de las tres resinas obtenidas por alcoholólisis, lo cual es esperable por las siguientes razones:

1. Las resinas sintetizadas por acidólisis presentan un anillo aromático con dos grupos funcionales en una posición relativa orto; en cambio, las sintetizadas por alcoholólisis presentan los grupos funcionales en la posición relativa meta. Esto constituye una diferencia estructural significativa.
2. La diferencia entre usar trimetilolpropano y pentaeritritol, en cuanto a grupos funcionales se refiere, no es evidente en un espectro FTIR: el trimetilolpropano presenta un grupo metilo que también se encuentra en los extremos de las cadenas laterales que provienen de los ácidos grasos; mientras que el pentaeritritol presenta un grupo hidroxilo que se encuentra en forma de un enlace tipo éster, abundante en las cadenas poliméricas, luego de las síntesis.
3. El aceite de linaza y de sachá inchi son muy similares en cuanto a la identidad de sus componentes: ambos aceites son ricos en ácido linolénico, ácido linoleico y ácido oleico (Fanali *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2018).

sintetizadas por alcoholisis se presentó una señal alrededor de 775 cm^{-1} , que corresponde a las flexiones C-H en un anillo aromático orto disustituido.

En la figura 35 se encuentran los espectros FTIR de las resinas comerciales Galkyd y Galkyd Lite.

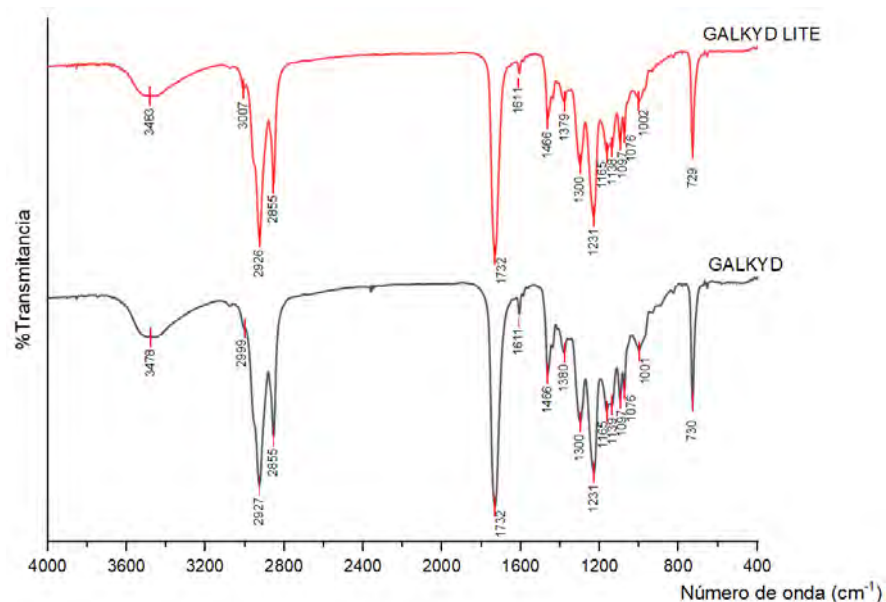


Figura 35. Espectros FTIR de las resinas alquídicas comerciales Galkyd y Galkyd Lite.

Las señales de máxima absorbancia para las comerciales tuvieron una gran coincidencia. Estas señales fueron: $\sim 3480\text{ cm}^{-1}$ (estiramiento O-H); $2997\sim 3007\text{ cm}^{-1}$ (estiramiento =C-H); 2927 cm^{-1} y 2855 cm^{-1} (estiramiento C-H); 1732 cm^{-1} (estiramiento C=O de un éster aromático); 1611 cm^{-1} (estiramiento C=C aromático); 1466 cm^{-1} (estiramiento C-H aromático); 1380 cm^{-1} (flexión C-H); 1300 cm^{-1} y 1231 cm^{-1} (estiramientos O=C-O-C de un éster aromático); 1165 cm^{-1} (estiramiento O=C-O-C de un éster alifático); 1139 cm^{-1} , 1098 cm^{-1} y 1076 cm^{-1} (estiramientos C-O de alcoholes); 1001 cm^{-1} (flexión =C-H en un alqueno *trans*); 730 cm^{-1} (flexión C-H de un aromático *m*-disustituido).

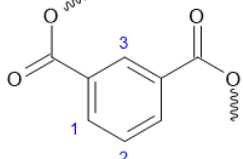
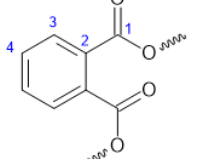
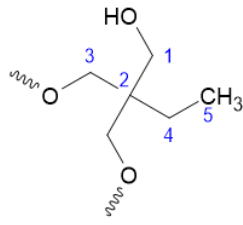
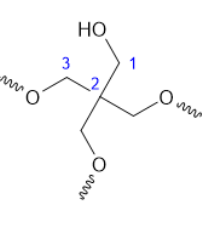
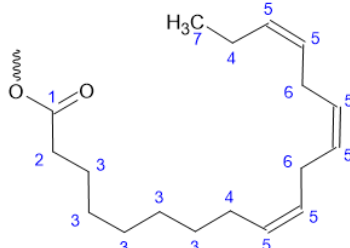
Es interesante notar la mayor coincidencia en las señales de absorción que presentan las resinas comerciales Galkyd y Galkyd Lite en relación con las resinas sintetizadas por acidólisis, lo que implicaría que las resinas comerciales fueron sintetizadas utilizando este procedimiento.

5.3.2. Resonancia magnética nuclear ^1H y ^{13}C

En la tabla 16 se representan los protones característicos en diversos grupos de estructuras que se presentaron en las resinas alquídicas sintetizadas; y se indican sus desplazamientos químicos (ppm) (Bartolozzi *et al.*, 2014; Spyros, 2002; Stamatakis *et al.*, 2010). Estas señales pudieron ser identificadas en los espectros RMN ^1H y ^{13}C (figuras 36 y 37, respectivamente).

Se observó una gran coincidencia entre los espectros de las resinas Si70Aci-02 y Li70Aci-02, así como una gran coincidencia entre las resinas Si70Alc-02 y Li70Alc-02. Esto se debió a que el aceite de linaza y el de sacha inchi son muy similares en cuanto a los ácidos grasos insaturados que contienen, el ácido linolénico, el ácido linoleico y el ácido oleico (Fanali *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2018).

Tabla 16. Desplazamientos químicos en RMN ^1H y ^{13}C para los grupos de átomos característicos en las resinas alquídicas.

Grupos en las resinas alquídicas	Desplazamientos químicos (ppm)	Grupos en las resinas alquídicas	Desplazamientos químicos (ppm)
<i>Para resinas sintetizadas por acidólisis</i>		<i>Para resinas sintetizadas por alcoholólisis</i>	
	C1 = 132,3 C2 = 134,7 C3 = 131,3 H1 = 7,63 H2 = 8,26 H3 = 8,67		C1 = 166,8 C2 = 132,2 C3 = 131,0 C4 = 129,0 H3 = 7,55 H4 = 7,75
<i>Para resinas sintetizadas con trimetilolpropano</i>		<i>Para resinas sintetizadas con pentaeritritol</i>	
	C1 = 64,2 C2 = 41,5/42,7 C3 = 66,0 C4 = 23,5 C5 = 7,5 H1 = 3,6 H3 = 4,2 H4 = 1,6 H5 = 1,0		C1 = 61,1 C2 = 43,0 C3 = 63,2 H1 = 3,7 H3 = 4,2
		<i>Para resinas sintetizadas tanto con aceite de sacha inchi como con aceite de linaza</i>	
		C1 = 172,5 – 173,9 C2 = 34,1 C3 = 28,8 – 31,5 C4 = 27,2 C5 = 127,8 – 129,9 C6 = 25,6 C7 = 14,2	H2 = 2,30 H3 = 1,20 – 1,37 H4 = 2,00 H5 = 5,31 H6 = 2,76 H7 = 0,87 – 0,91

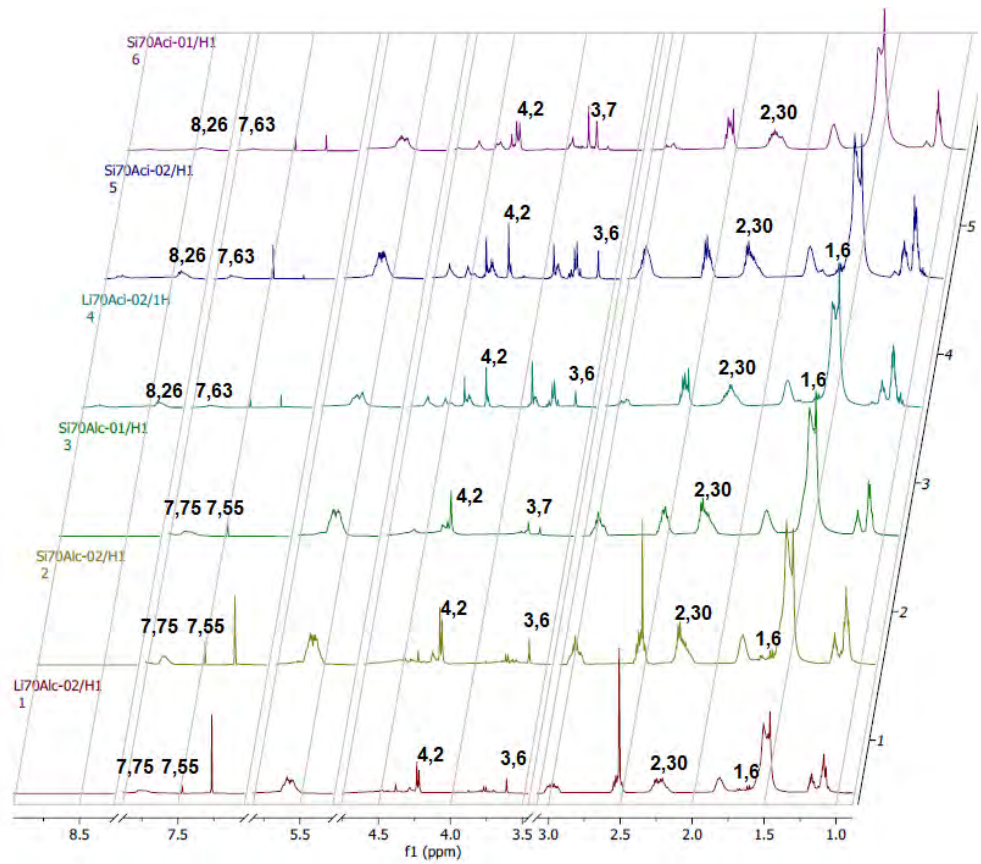


Figura 36. Espectros RMN ^1H de las resinas alquídicas sintetizadas.

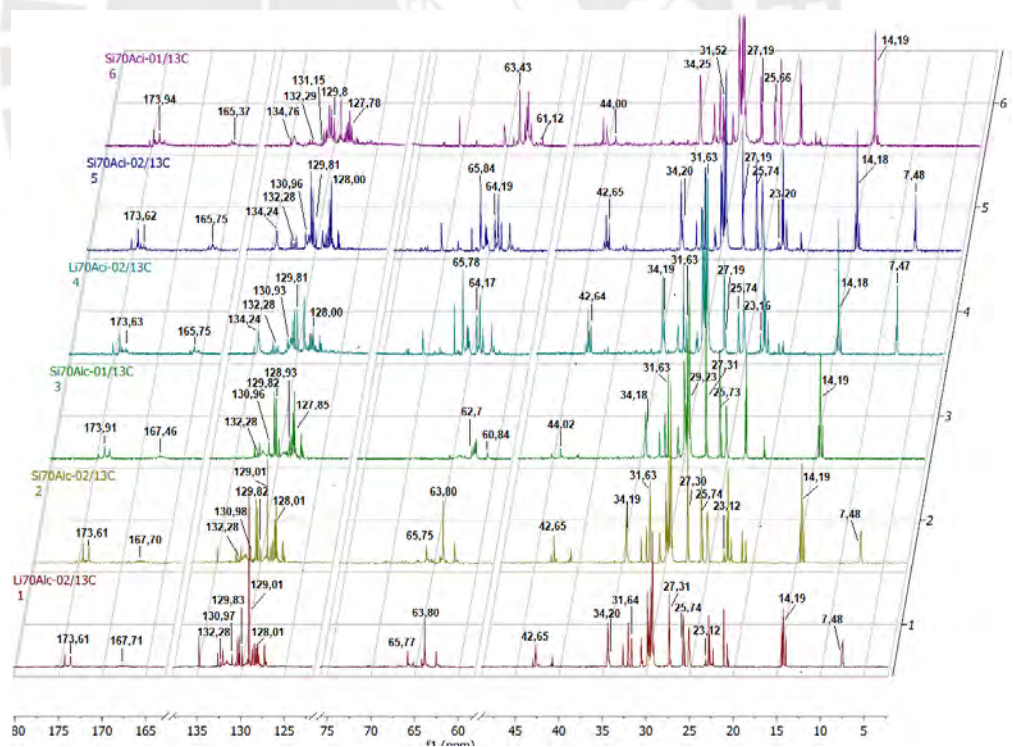


Figura 37. Espectros RMN ^{13}C de las resinas alquídicas sintetizadas.

Las señales características de los átomos de carbono en los ésteres aromáticos se encuentran alrededor de 166,8 ppm (Spyros, 2002). Para las tres resinas alquídicas sintetizadas por alcoholisis, estas señales se pudieron apreciar con un ligero desplazamiento al incrementar sus intensidades en los espectros RMN ^{13}C (figura 38).

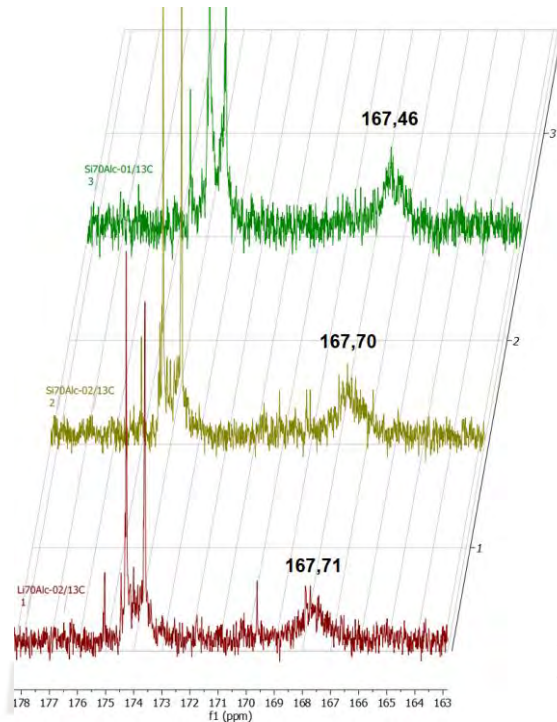


Figura 38. Señales características de los átomos de carbono en los ésteres aromáticos en las resinas alquídicas sintetizadas por alcoholisis.



6. CONCLUSIONES

Se logró sintetizar y caracterizar resinas alquídicas largas con un 70 % de aceite de sacha inchi mediante las metodologías de acidólisis y alcoholólisis, utilizando trimetilolpropano (TMP) y pentaeritritol como polioles. Asimismo, se sintetizaron resinas alquídicas largas al 70 % de aceite de linaza con fines comparativos.

Las resinas formuladas con aceite de sacha inchi presentaron una menor coloración inicial en comparación con aquellas basadas en aceite de linaza. Adicionalmente, la metodología de acidólisis permitió obtener resinas de menor coloración que la alcoholólisis, especialmente cuando se empleó pentaeritritol.

La acidólisis condujo a la obtención de resinas con menores números ácidos finales en comparación con las obtenidas por alcoholólisis, lo que indica una mayor eficiencia en la esterificación de los grupos carboxilo.

En la primera etapa de síntesis, la alcoholólisis presentó tiempos de reacción más prolongados que la acidólisis. Sin embargo, en la segunda etapa, los tiempos fueron similares entre ambas metodologías.

El uso de trimetilolpropano permitió obtener resinas de menor viscosidad respecto a las formuladas con pentaeritritol, una característica deseable para disminuir la cantidad de solvente requerido durante su aplicación como medio de pintado artístico.

Las resinas sintetizadas con pentaeritritol mostraron una menor variación de color con el paso del tiempo tras su aplicación sobre lienzo, en comparación con aquellas formuladas con trimetilolpropano. De igual forma, las resinas sintetizadas por acidólisis evidenciaron una menor tendencia a cambiar de color en el tiempo respecto a las sintetizadas por alcoholólisis.

La resina sintetizada con aceite de sacha inchi y trimetilolpropano por el método de acidólisis, junto con la resina sintetizada con aceite de linaza y trimetilolpropano por el método de alcoholólisis, presentaron el menor tiempo de secado y curado de acuerdo con los resultados de secado al tacto y la microbalanza de cristal de cuarzo.

La incorporación de una mezcla de octoato de cobalto y octoato de zirconio al 0,5 % en masa demostró ser efectiva para reducir significativamente los tiempos de secado de las resinas aplicadas sobre lienzo.

El análisis del proceso de curado mediante microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) permitió identificar las etapas de evaporación del solvente y absorción de oxígeno. Los resultados obtenidos mostraron buena concordancia con los tiempos de secado determinados por la prueba de secado al tacto.

El análisis estructural mediante espectroscopía FTIR, RMN¹H y RMN¹³C confirmó que los productos obtenidos corresponden a estructuras consistentes con resinas alquídicas, validando así la eficacia de las rutas de síntesis empleadas.

La caracterización de las dos resinas alquídicas comerciales permitió contar con una referencia práctica para contextualizar los resultados obtenidos en las resinas sintetizadas. Los resultados confirman que las resinas sintetizadas presentan propiedades comparables en ciertos aspectos a las comerciales, aunque aún existen diferencias importantes en cuanto a color, viscosidad y tiempo de secado que podrían ser optimizadas en trabajos futuros.

Con base en los resultados obtenidos, para aplicaciones artísticas se recomienda el uso de resinas alquídicas largas sintetizadas mediante acidólisis, empleando aceite de sacha inchi y trimetilolpropano, debido a su menor coloración inicial, buena estabilidad y menor viscosidad, lo que permite reducir la cantidad de solvente requerido. Asimismo, la adición de octoato de cobalto y zirconio al 0,5 % en masa demostró ser efectiva para optimizar los tiempos de secado en condiciones de aplicación sobre lienzo.

7. RECOMENDACIONES

Se presenta a continuación algunas recomendaciones para investigaciones futuras basadas en este trabajo de tesis:

1. Se recomienda realizar síntesis replicadas de cada formulación, en lugar de una única síntesis prolongada, con el objetivo de evaluar la reproducibilidad del procedimiento y reducir el impacto de variaciones accidentales en las condiciones de operación. Esta estrategia permitiría obtener un volumen mayor de resina, del cual se pueda extraer una muestra representativa para caracterizaciones posteriores, favoreciendo la estandarización del proceso de síntesis.
2. Dado que las resinas alquídicas son materiales poliméricos cuyas propiedades dependen de la distribución de la masa molecular, se recomienda realizar esta determinación mediante técnicas como la cromatografía de permeación en gel (GPC).
3. Para profundizar en el estudio del efecto de diferentes materias primas y metodologías de síntesis sobre la evolución estructural de las resinas, se sugiere incorporar caracterización espectroscópica durante el proceso de curado y tras la curación completa, por ejemplo, mediante espectroscopía FTIR en función del tiempo.
4. En las síntesis por alcoholisis con trimetilolpropano se observó la presencia de un sólido sin disolver en la primera etapa. Se recomienda optimizar la proporción de materias primas y condiciones de reacción (como temperatura y agitación) para evitar esta situación y reducir el tiempo total de síntesis.
5. Se recomienda realizar caracterizaciones fisicoquímicas adicionales en las resinas curadas, tales como resistencia química, dureza y adhesión, que permitan evaluar su desempeño frente a los requerimientos específicos del uso artístico.
6. Se sugiere realizar la prueba de secado al tacto sobre lienzo utilizando una pintura formulada con la resina sintetizada, con una viscosidad adecuada para aplicar películas de espesor controlado. Esto permitiría también determinar el tiempo de secado duro y comparar la evolución del curado con mayor precisión.
7. En el análisis de curado mediante QCM, se sugiere extender significativamente el tiempo de medición, más allá del punto de masa máxima, con el fin de observar el

comportamiento del sistema en la fase de estabilización y consolidación estructural.

8. Asimismo, en los ensayos con QCM, se recomienda medir el espesor final de la película seca, lo cual permitiría establecer relaciones entre la masa depositada, las propiedades fisicoquímicas y el grado de curación de la resina.



8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Assanvo, E. F., Gogoi, P., Dolui, S. K., & Baruah, S. D. (2015). Synthesis, characterization, and performance characteristics of alkyd resins based on Ricinodendron heudelotii oil and their blending with epoxy resins. *Industrial Crops and Products*, 65, 293–302. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.11.049>
- Atimuttigul, V., Damrongsakkul, S., & Tanthapanichakoon, W. (2006). Effects of oil type on the properties of short oil alkyd coating materials. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 23(4), 672–677. <https://doi.org/10.1007/BF02706813>
- Bartolozzi, G., Marchiafava, V., Mirabello, V., Peruzzini, M., & Picollo, M. (2014). Chemical curing in alkyd paints: An evaluation via FT-IR and NMR spectroscopies. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 118, 520–525. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.09.017>
- Bora, M. M., Deka, R., Ahmed, N., & Kakati, D. K. (2014). Karanja (*Millettia pinnata* (L.) Panigrahi) seed oil as a renewable raw material for the synthesis of alkyd resin. *Industrial Crops and Products*, 61, 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.06.048>
- 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>
- Brock, T., Groteklaes, M., & Mischke, P. (2010). Test methods and measuring techniques. In *European Coatings Handbook* (2nd ed., pp. 353–398). Vincentz Network GmbH & Co KG.
- Bult, R., Hochweber, M., Raaschou, H. K., Fink-Jensen, P., Hemberg, B., Toussaint, A., & O'Neill, L. (1973). *Recommended Methods for the Analysis of Alkyd Resins*.
- Deligny, P., & Tuck, N. (2000). *Resins for Surface Coatings: Vol. II* (P. K. T. Oldring, Ed.; Second). John Wiley and Sons, Inc.
- Denolf, G. C., Haack, L., Holubka, J., Straccia, A., Blohowiak, K., Broadbent, C., & Shull, K. R. (2011). High frequency rheometry of viscoelastic coatings with the quartz crystal microbalance. *Langmuir*, 27(16), 9873–9879. <https://doi.org/10.1021/la200646h>
- Espinosa, M. (2013). Los Óleos Alquídicos Griffin: Composición, Propiedades y Aplicación. In *Revista bellas aRtes: Vol. iSSn*.
- Fanali, C., Dugo, L., Cacciola, F., Beccaria, M., Grasso, S., Dachà, M., Dugo, P., & Mondello, L. (2011). Chemical characterization of Sacha inchi (*Plukenetia volubilis* L.) oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(24), 13043–13049. <https://doi.org/10.1021/jf203184y>

- Flores, S., Flores, A., Calderón, C., & Obregón-Valencia, D. (2019). *Synthesis and characterization of sacha inchi (Plukenetia volubilis L.) oil-based alkyd resin*. *Progress in Organic Coatings*, 147, 105289. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105289>
- GARDCO. (2020). *Gardner Liquid Color Standards*. https://gardco.com/pages/color/liquidcolor_stds.cfm
- Greimel, K. J., Perz, V., Koren, K., Feola, R., Temel, A., Sohar, C., Herrero Acero, E., Klimant, I., & Guebitz, G. M. (2013). Banning toxic heavy-metal catalysts from paints: Enzymatic cross-linking of alkyd resins. *Green Chemistry*, 15(2), 381–388. <https://doi.org/10.1039/c2gc36666e>
- Grundmeier, G., & Simões, A. (2007). Corrosion Protection by Organic Coatings. In A. J. Bard (Ed.), *Encyclopedia of Electrochemistry (Online)* (pp. 500–566). Wiley-VCH.
- Hadzich, A., Gross, G. A., Leimbach, M., Ispas, A., Bund, A., & Flores, S. (2020). Effect of polyalcohols on the anticorrosive behaviour of alkyd coatings prepared with drying oils. *Progress in Organic Coatings*, 145. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105671>
- Hatada, K., & Kitayama, T. (2004). NMR Spectroscopy of Polymers. In H. G. Barth & H. Pasch (Eds.), *NMR Spectroscopy of Polymers*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-08982-8>
- Haynes, W. M., Lide, D. R., & Bruno, T. J. (Eds.). (2017). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (97th ed.). CRC Press.
- Hellgren, A.-C., Wallin, M., Weissenborn, P. K., McDonald, P. J., Glover, P. M., & Keddie, J. L. (2001). New techniques for determining the extent of crosslinking in coatings. In *Progress in Organic Coatings* (Vol. 43).
- 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>
- Howe-Grant, M. (Ed.). (1993). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (4th ed., Vol. 2). John Wiley & Sons.
- Işeri-Çağlar, D., Baştürk, E., Oktay, B., & Kahraman, M. V. (2014). Preparation and evaluation of linseed oil based alkyd paints. *Progress in Organic Coatings*, 77(1), 81–86. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.08.005>
- Johannsmann, D. (2008). Viscoelastic, mechanical, and dielectric measurements on complex samples with the quartz crystal microbalance. In *Physical Chemistry Chemical Physics* (Vol. 10, Issue 31, pp. 4516–4534). <https://doi.org/10.1039/b803960g>
- Jones, F. N., Nichols, M. E., & Pappas, S. P. (2017). *Organic coatings : Science and Technology* (4th ed.). John Wiley & Sons Inc.

- Juita, Długogorski, B. Z., Kennedy, E. M., & Mackie, J. C. (2012). Low temperature oxidation of linseed oil: a review. *Fire Science Reviews*, 1(1). <https://doi.org/10.1186/2193-0414-1-3>
- Kobayashi, S., & Müllen, K. (Eds.). (2015). *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*. Springer-Verlag.
- Koenig, J. L. (1984). Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Polymers. In *Spectroscopy: NMR, Fluorescence, FT-IR* (pp. 87–154). Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- La Nasa, J., Degano, I., Modugno, F., & Colombini, M. P. (2013). Alkyd paints in art: Characterization using integrated mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 797, 64–80. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.08.021>
- Mallégo, J., Barry, A. M., Ciampi, E., Glover, P. M., McDonald, P. J., Kedde, J. L., Wallin, M., Motiejauskaite, A., & Weissenborn, P. K. (2002). Influence of Drier Combination on Through-Drying in Waterborne Alkyd Emulsion Coatings Observed with Magnetic Resonance Profiling. *Journal of Coatings Technology*, 74(933), 113–124.
- 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., Toledio, C., Hadzich, A., & Flores, S. (2021). Low viscosity alkyd resins based on trimethylolpropane and Peruvian oil. *Journal of Polymer Research*, 28(203). <https://doi.org/10.1007/s10965-021-02570-6>
- Ploeger, R., & Chiantore, O. (2012). *Characterization and Stability Issues of Artists' Alkyd Paints*.
- 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>
- Ploeger, R., Scalarone, D., & Chiantore, O. (2009). Thermal analytical study of the oxidative stability of artists' alkyd paints. *Polymer Degradation and Stability*, 94(11), 2036–2041. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.07.018>
- Prashantha, M. A. B., Premachandra, J. K., & Amarasinghe, U. S. (2017). Synthesis of fast drying long oil alkyd resins using seed oil of Karawila (*Momordica charantia*). In *Indian Journal of Chemical Technology* (Vol. 24).
- Samarth, N. B., & Mahanwar, P. A. (2015). Modified Vegetable Oil Based Additives as a Future Polymeric Material—Review. *Open Journal of Organic Polymer Materials*, 05(01), 1–22. <https://doi.org/10.4236/ojopm.2015.51001>
- Schilling, M. R., Keeney, J., & Learner, T. (2004). Characterization of Alkyd Paint Media by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Studies in Conservation*, 49(sup2), 197–201. <https://doi.org/10.1179/sic.2004.49.s2.043>

- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2007). *Principles of Instrumental Analysis* (6th ed.). Thomson Brooks/Cole.
- 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>
- Soucek, M. D., & Salata, R. R. (2014). Alkyd Resin Synthesis. In *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials* (pp. 1–6). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-36199-9_278-1
- Spyros, A. (2002). *Characterization of Unsaturated Polyester and Alkyd Resins Using One-and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*.
- Stamatakis, G., Knuutinen, U., Laitinen, K., & Spyros, A. (2010). Analysis and aging of unsaturated polyester resins in contemporary art installations by NMR spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 398(7–8), 3203–3214. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-4233-3>
- Stoye, D., & Freitag, W. (1998). *Paints, Coatings and Solvents* (2nd ed.). Wiley-VCH.
- Sturdy, L. F., Yee, A., Casadio, F., & Shull, K. R. (2016). Quantitative characterization of alkyd cure kinetics with the quartz crystal microbalance. *Polymer*, 103, 387–396. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.09.063>
- Toledo, C. (2020). *Síntesis y caracterización de resinas alquídicas de alto contenido de sólidos a partir del aceite de sacha inchi* [Tesis para optar el título de Licenciada en Química]. Pontificia Universidad Católica del Perú.
- 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>
- Wang, S., Zhu, F., & Kakuda, Y. (2018). Sacha inchi (*Plukenetia volubilis* L.): Nutritional composition, biological activity, and uses. In *Food Chemistry* (Vol. 265, pp. 316–328). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.05.055>
- Weiss, K. D. (1997). Paint and Coatings: A Mature Industry in Transition. In *Pergamon Prog. Polym. Sci* (Vol. 22).
- Winsor & Newton. (2000). *Alkyd Fast Drying Oil Colour*.
- Zhang, C., Garrison, T. F., Madbouly, S. A., & Kessler, M. R. (2017). Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites. In *Progress in Polymer Science* (Vol. 71, pp. 91–143). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.12.009>