

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

ESCUELA DE POSGRADO



**Síntesis y caracterización de resinas alquídicas largas en aceite de sachá inchi  
(*Plukeneteia volubilis L.*) aplicadas para pinturas artísticas**

**Tesis para optar el grado de Magíster en Química**

**AUTOR**

**Elizabeth Liz Verde Ramirez**

**ASESOR**

**Dr. Santiago Eleodoro Flores Merino**

**LIMA – PERÚ**

**2019**

## RESUMEN

La presente tesis trata sobre la síntesis y caracterización de resinas alquídicas largas, usando como materia prima el aceite de sachá inchi (70 % w/W). Las resinas fueron sintetizadas por poliesterificación con pentaeritritol y anhídrido ftálico o ácido isoftálico, mediante dos métodos; alcoholisis y acidólisis. Resinas alquídicas largas en aceite de linaza fueron sintetizadas por ambos métodos para fines comparativos. Fueron evaluadas propiedades fisicoquímicas de las resinas, tales como el número ácido, viscosidad, densidad y color. Además, la obtención de las resinas alquídicas se confirmó mediante técnicas espectroscópicas de FTIR y <sup>1</sup>H-RMN. Las resinas sintetizadas fueron aplicadas sobre vidrio y lienzo, y se estudió la influencia de la concentración del secante superficial de cobalto, sobre el tiempo de secado. Por último, las propiedades térmicas de las resinas alquídicas obtenidas fueron estudiadas mediante análisis termogravimétrico. Los resultados muestran que las resinas alquídicas largas en aceites de sachá inchi y linaza presentan propiedades fisicoquímicas similares. Sin embargo, se observa un efecto favorable del ácido isoftálico sobre el número ácido, la viscosidad y el color de las resinas, frente al anhídrido ftálico. Las resinas alquídicas largas en aceite de sachá inchi presentan colores más claros que sus similares a base aceite de linaza. Las películas que se obtienen a partir de las resinas sintetizadas presentan similares tiempos de secado. Las resinas a base de sachá inchi presentaron ligera mayor estabilidad térmica que las resinas a base aceite de linaza.

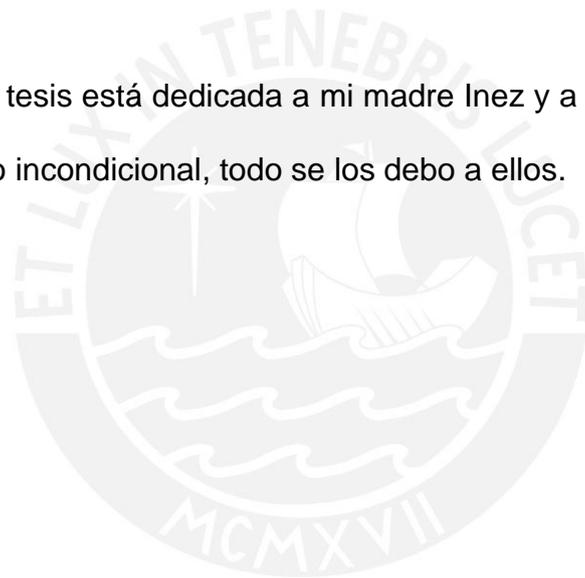
Palabras Claves: Resina alquídica, sachá inchi, óleo alquídico.

## ABSTRACT

This thesis deals with the synthesis and characterization of long alkyd resins, using as a raw material sacha inchi oil (70% w / W). The resins were synthesized by polyesterification with pentaerythritol and phthalic anhydride or isophthalic acid, by two methods; alcoholysis and acidolysis. Long alkyd resins in flaxseed oil were synthesized by both methods for comparative purposes. Physicochemical properties of the resins were evaluated, such as acid number, viscosity, density and color. In addition, the obtaining of alkyd resins was confirmed by spectroscopic techniques of FTIR and  $^1\text{H-NMR}$ . The synthesized resins were applied on glass and canvas, and the influence of the concentration of the cobalt surface secant on the drying time was studied. Finally, the thermal properties of the alkyd resins obtained were studied by thermogravimetric analysis. The results show that long alkyd resins in sacha inchi and flaxseed oils have similar physicochemical properties. However, a favorable effect of isophthalic acid on the acid number, viscosity and color of the resins, compared to phthalic anhydride, is observed. Long alkyd resins in sacha inchi oil have lighter colors than their similar ones based on flaxseed oil. Films obtained from synthesized resins have similar drying times. Sacha Inchi-based resins showed slightly greater thermal stability than flaxseed oil-based resins.

Key words: Alkyd resin, sacha inchi, alkyd-oil.

La presente tesis está dedicada a mi madre Inez y a mi padre Pedro por su motivación y apoyo incondicional, todo se los debo a ellos.



## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios quien me ha guiado y ha permitido finalizar esta etapa profesional. A mis amados padres y hermana Cristina, gracias por creer siempre en mí y apoyarme incondicionalmente en los momentos difíciles.

A mi asesor el Dr. Santiago Flores, por haberme brindado su apoyo y conocimiento para el desarrollo de la tesis, sin el cual no hubiese sido posible terminar.

Aprecio mucho el apoyo de la Magister Antonella Hadzich y el Licenciado Daniel Obregón por su aporte en los conocimientos previos relacionados a la síntesis y caracterización de resinas alquídicas desarrolladas en el Instituto de Corrosión y Prevención de la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP).

Al programa CIENCIA ACTIVA 2017 de CONCYTEC y al FONDECYT, convenio 231-2015, por haberme financiado mis estudios en el programa de Maestría en Química de la PUCP.

A la directora del Programa de Maestría de Química, Patricia Morales, por su constante preocupación y apoyo en el avance de la tesis, así como a todos los profesores que he conocido en transcurso de estos dos años.

Finalmente, agradezco la motivación y empuje constante de mis familiares y amigos más allegados, lo cual contribuyo mucho a que pueda culminar con la presente tesis.

## ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS .....	7
LISTA DE TABLAS.....	9
LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS.....	10
<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>11</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>13</b>
<b>2.1 Objetivo general.....</b>	<b>13</b>
<b>2.2 Objetivos específicos.....</b>	<b>13</b>
<b>3. HIPÓTESIS.....</b>	<b>14</b>
<b>4. MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>15</b>
<b>4.1 Resinas alquídicas.....</b>	<b>15</b>
4.1.1 Antecedentes .....	15
4.1.2 Clasificación .....	17
4.1.2.1 <i>Por el tipo de aceite.....</i>	17
4.1.2.2 <i>Por su contenido de aceite.....</i>	17
4.1.3 Materias primas .....	18
4.1.3.1 Aceites.....	18
4.1.3.2 <i>Polioles.....</i>	20
4.1.3.3 <i>Ácidos polibásicos .....</i>	21
4.1.4 Química de las resinas alquídicas .....	23
4.1.4.1 <i>Reacción de policondensación.....</i>	23
4.1.4.2 <i>Mecanismo de formación .....</i>	25
4.1.4.3 <i>Métodos de síntesis.....</i>	27
4.1.5 Aplicación en pinturas contemporáneas.....	29
4.1.5.1 <i>Mediums alquídicos.....</i>	30
4.1.5.2 <i>Óleo alquídicos de rápido secado .....</i>	31
<b>4.2 Sacha Inchi.....</b>	<b>32</b>
4.2.1 Generalidades .....	32
4.2.2 Composición química .....	33
4.2.3 Aplicaciones .....	35
<b>5. METODOLOGÍA .....</b>	<b>37</b>
5.1 Planteamiento experimental.....	37
<b>5.2 Reactivos y Materiales.....</b>	<b>38</b>
<b>5.3 Desarrollo experimental.....</b>	<b>42</b>
5.3.1 Síntesis.....	43
5.3.1.1 <i>Método de alcoholisis.....</i>	43
5.3.1.2 <i>Método de acidólisis.....</i>	44

5.3.2 Ensayos y técnicas de caracterización.....	45
5.3.2.1 Determinación del número de acidez.....	45
5.3.2.2 Medición de la viscosidad de burbuja Gardner.....	46
5.3.2.3 Determinación de la densidad de copa Gardner.....	46
5.3.2.4 Determinación del color Gardner.....	47
5.3.2.5 Evaluación del tiempo de secado.....	48
5.3.2.6 Espectroscopía infrarrojo (FTIR).....	49
5.3.2.7 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear ( <sup>1</sup> H-RMN).....	50
5.3.2.8 Análisis termogravimétrico (TGA).....	51
<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>52</b>
<b>6.1 Caracterización fisicoquímica de las resinas alquídicas.....</b>	<b>52</b>
6.1.1 Número ácido.....	52
6.1.2 Viscosidad de burbuja Gardner.....	53
6.1.3 Densidad de copa Gardner.....	53
6.1.4 Color Gardner.....	54
6.1.5 Tiempo de secado.....	55
6.1.5.1 Evaluación del tiempo de secado sobre vidrio a diferentes concentraciones de secante.....	55
6.1.5.2 Evaluación del tiempo de secado sobre lienzo a diferentes concentraciones de secante.....	57
<b>6.2 Análisis estructural de las resinas alquídicas.....</b>	<b>60</b>
6.2.1 Infrarrojo (FTIR).....	60
6.2.2 Resonancia Magnética Nuclear ( <sup>1</sup> H-RMN).....	65
6.2.3 Termogravimetría (TGA).....	73
<b>7. CONCLUSIONES.....</b>	<b>77</b>
<b>8. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>79</b>
ANEXOS.....	88

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 4.1** Estructura química de los ácidos grasos del aceite de linaza.
- Figura 4.2** Principales polioles constituyentes de las resinas alquídicas.
- Figura 4.3** Estructura química de los isómeros del ácido ftálico.
- Figura 4.4** Reacción de policondensación.
- Figura 4.5** Mecanismo de esterificación entre el anhídrido ftálico y la glicerina.
- Figura 4.6** Reacción de poliesterificación para una resina alquídica.
- Figura 4.7** Representación de la reacción de alcoholisis.
- Figura 4.8** Representación de la reacción de acidólisis.
- Figura 4.9** Planta sacha inchi *Plukenetia volubilis* L. (Enciso J., 2013) a) Floración, b) Fruta verde y c) Fruta madura.
- Figura 5.1** Montaje del reactor de síntesis de las resinas alquídicas.
- Figura 5.2** Esquema de síntesis de las resinas alquídicas mediante el método de alcoholisis.
- Figura 5.3** Esquema de síntesis de las resinas alquídicas mediante el método de acidólisis.
- Figura 5.4** Montaje realizado para la titulación de las muestras.
- Figura 5.5** Ensayo para determina la viscosidad Gardner.
- Figura 5.6** Copa Gardner WG-SS-8,32 y llenado de resina para la medición de la densidad.
- Figura 5.7** Serie Gardner CL-CG-6724.
- Figura 5.8** Equipo de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

**Figura 5.9** Equipo de resonancia magnética nuclear (RMN).

**Figura 5.10** Equipo para análisis termogravimétrico (TGA).

**Figura 6.1** Resinas obtenidas a partir del aceite de Linaza y Sacha inchi.

**Figura 6.2** Muestras recién aplicadas sobre lienzo a diferentes concentraciones de secante de Co (1 %, 2 % y 3 %). a)RSI1, b)RSI2, c)RLZ1 y d)RLZ2.

**Figura 6.3** Muestras recién aplicadas sin secante de Co. a)RSI1, b)RSI2, c)RLZ1 y d)RLZ2.

**Figura 6.4** Muestras secadas, durante 2 semanas, sobre lienzo a diferentes concentraciones de secante de Co (1 %, 2 % y 3 %). a)RSI1, b)RSI2, c)RLZ1 y d)RLZ2.

**Figura 6.5** Espectro FTIR de a) RLZ1 y c) RSI1.

**Figura 6.6** Espectro FTIR de a) RLZ2 y b) RSI2.

**Figura 6.7** Posible ruta sintética y posible unidad de repetición de RS1.

**Figura 6.8** Posible ruta sintética y posible unidad de repetición de RS2.

**Figura 6.9** Espectros  $^1\text{H}$ -RMN de a) ASI, b) RSI1 y c) RSI2.

**Figura 6.10** Espectro  $^1\text{H}$ -RMN de a) RLZ1 b) RSI1.

**Figura 6.11** Espectro  $^1\text{H}$ -RMN de a) RLZ2 b) RSI2.

**Figura 6.12** Termogramas de ASI, RSI1 y RSI2.

**Figura 6.13** Termogramas de RLZ1 y RSI1.

**Figura 6.14** Termogramas de RLZ2 y RSI2.

## LISTA DE TABLAS

**Tabla 4.1** Clasificación y propiedades de las resinas.

**Tabla 4.2** Contenido de ácidos grasos en diferentes aceites vegetales (Prashantha et al., 2017).

**Tabla 4.3** Composición del *medium* Liquin Original.

**Tabla 4.4** Composición del óleo alquídicos Fast Drying Oil.

**Tabla 4.5** Propiedades y composición del aceite de sachá inchi (Sanchez, 2012).

**Tabla 4.6** Estructura química de ácidos grasos del aceite de sachá inchi.

**Tabla 5.1** Propiedades fisicoquímicas y composición del aceite de linaza.

**Tabla 5.2** Formulación para la resina alquídica RLZ1.

**Tabla 6.1** Valores de número ácido finales de las resinas alquídicas.

**Tabla 6.2** Viscosidad de las resinas alquídicas.

**Tabla 6.3** Densidad de las resinas alquídicas.

**Tabla 6.4** Color Gardner de las resinas alquídicas.

**Tabla 6.5** Tiempo de secado sobre vidrio.

**Tabla 6.6** Tiempo de secado al tacto (h) sobre lienzo.

**Tabla 6.7** Principales picos IR y grupos funcionales de la resina alquídica o-ftálica RSI1.

**Tabla 6.8** Temperaturas requeridas para alcanzar determinados porcentajes de pérdidas de peso.

## LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

ASI	Aceite de sachá inchi
ALZ	Aceite de linaza
PE	Pentaeritritol
PA	Anhídrido fáltico
IPA	Ácido isoftáltico
R	Resto alquídico de ácido graso
M1	Método de alcoholisis
M2	Método de acidólisis
RLZ1	Resina alquídica de linaza ortoftáltica
RLZ2	Resina alquídica de linaza isoftáltica
RSI1	Resina alquídica de sachá inchi ortoftáltica
RSI2	Resina alquídica de sachá inchi isoftáltica
NA	Número ácido
FTIR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
<sup>1</sup> H-RMN	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear
TGA	Análisis termogravimétrico

## 1. INTRODUCCIÓN

La química y el arte tienen una trascendental relación en la historia de la humanidad. La inspiración de los hombres se refleja en diversas obras, concretadas por esta ciencia, las cuales se han transformado en testimonios de historia y cultura de la sociedad. El arte no subsistiría sin la química, ya que este último provee al primero herramientas para su creación, conservación y restauración.

Desde el siglo XIX, las resinas alquídicas clasificadas como óleos alquídicos o resinas largas en aceite, son empleadas como aglutinantes en la formulación de pinturas artísticas. La característica principal de esta pintura es combinar muy bien las propiedades estéticas de las pinturas al óleo, con menores tiempos de secado comparadas con los óleos originales, siendo la linaza el aceite más usado para este tipo de pinturas.

La química moderna tiene como desafío ampliar el conocimiento en el campo de los polímeros, con mayor énfasis en los obtenidos por materia primas renovables, como las resinas alquídicas que son sintetizadas tradicionalmente con el aceite de linaza. Numerosas investigaciones se han orientado a la búsqueda de nuevos aceites y su uso en formulaciones alquídicas. No obstante, las películas obtenidas a partir de dichos aceites requieren mayor tiempo de secado que el obtenido con el aceite tradicional, propiedad atribuida a la alta proporción de ácidos grasos polinsaturados presente en la linaza.

La ventaja de usar un aceite originario del país, como el sachá inchi, es que respecto a otros aceites presenta una estructura química con un alto grado de poliinsaturación equivalente al aceite tradicional. De acuerdo a nuestra revisión de la literatura, hasta la fecha no se evidencian estudios de resinas óleo alquídicas

que hayan sido sintetizadas por modificación con aceite de sachá inchi, pentaeritritol, anhídrido ftálico y ácido isoftálico.

Por tal motivo, el presente trabajo propone la obtención de resinas de sachá inchi a partir de la poliesterificación del aceite sachá inchi, pentaeritritol y anhídrido ftálico o ácido isoftálico, que de ser evaluadas y presentar características similares o mejores que las resinas obtenidas con aceite de linaza, el sachá inchi podría convertirse en una nueva fuente de materia prima renovable para pinturas artísticas. Esto último muy importante porque lograría conferir mayor valor agregado al aceite originario del Perú.



## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar resinas alquídicas largas en aceite de sachá inchi con posibles aplicaciones para pinturas artísticas.

### 2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar resinas alquídicas largas en aceite de sachá inchi y linaza.
- Evaluar la influencia del tipo de poliácido utilizado, sobre las propiedades fisicoquímicas; número de acidez, viscosidad, densidad y color de las resinas sintetizadas.
- Evaluar la influencia de la concentración del secante de cobalto sobre el tiempo de secado de las películas obtenidas a partir de las resinas sintetizadas.
- Caracterizar estructuralmente mediante espectroscopía FTIR y <sup>1</sup>H-RMN las resinas sintetizadas.
- Analizar la estabilidad térmica mediante el análisis termogravimétrico de las resinas sintetizadas.

### 3. HIPÓTESIS

Es posible la obtención de resinas alquídicas largas en aceite de sachá inchi, con similares propiedades que las resinas alquídicas largas en aceite de linaza, mediante la poliesterificación del aceite de sachá inchi, pentaeritritol y anhídrido ftálico o ácido isoftálico,



## 4. MARCO TEÓRICO

### 4.1 Resinas alquídicas

#### 4.1.1 Antecedentes

La historia de las resinas alquídicas se origina en el año 1921, donde ya se conocía sobre la tecnología de producción de gliptales, obtenidos a partir de reacciones entre el glicerol con ácido tartárico, los cuales fueron sintetizados accidentalmente por Jons Berzelius en 1847. Pero la fragilidad de estos materiales limitó su uso comercial. Sin embargo, fue Kienle quien unificó esta tecnología con sus conocimientos empíricos sobre pinturas oleorresinosas y modificó los gliptales con ácidos grasos como el ácido oleico y aceites vegetales a las que llamó “alquidos” ('al' para alcohol y 'cid' para ácido, más tarde 'cid' fue alterado a 'kyd') por Roy Kienle (Karak, 2012).

Una década más tarde se implementó la producción comercial a gran escala que comenzó cuando Bayer en 1927 descubrió como los aceite podían reaccionar mediante reacciones de transesterificación y así poder usar los en reemplazo de los ácidos grasos, con la finalidad de reducir costos de producción. A partir del año 1935, las resinas alquídicas disfrutaron de un crecimiento explosivo, por presentar mejores propiedades a un mejor precio, comparadas con otras resinas. Su peculiaridad está en que, al cambiar la longitud del aceite y agregar otros aditivos a la formulación, se pueden diseñar resinas alquídicas con una amplia gama de aplicaciones. Es más, su gran versatilidad permite mezclarlas con una gran serie de polímeros debido a que es una resina muy compatible (Hofland, 2012).

Una década después en Estados Unidos se empezaron a comercializar masivamente pinturas decorativas, conocidas con el nombre de esmaltes

alquídicos. Seguido por Europa donde se incorporaron al mercado recién después de dos décadas. La obra de arte más antigua y famosa, *Mujer desnuda en sillón rojo*, pintada por Pablo Picasso en 1932 quien uso resinas alquídicas para plasmar su inspiración. Tiempo después, en la década de los sesenta, algunas empresas formularon diversos medios y pinturas, conocidos como óleo alquídicas o también llamadas resinas alquídicas largas en aceite. La principal ventaja de este tipo de pinturas artísticas es su rápido secado comparado con los óleos tradicionales y presentar mejores propiedades finales que las pinturas acrílicas. Fue así que muchos artistas comenzaron a incorporar estos materiales a sus obras de arte y hasta la fecha son los materiales pictóricos más populares (Espinosa, 2015).

El aceite vegetal más utilizado para la fabricación de las resinas óleo alquídicas es el aceite de linaza y en menor proporción el aceite de soya. No obstante, diversos científicos vienen investigando la aplicación de nuevos aceites para su uso como materia prima en la síntesis de este tipo de resinas. Entre ellos se encuentran los estudios con las plantas de karanja (Bora et al., 2014), karawila (De Silva et al., 2012; Prashantha et al., 2017), tung (Thanamongkollit et al., 2012), *H. crepitans* (Ezeh et al., 2012), jatrofa (Odetoye et al., 2012; Saalah et al., 2017), *R. Heudelotii* (Assanvo et al., 2015), *Camelina sativa* (Nosal et al., 2016), girasol refinado (Pranali & Amitoe, 2016), tabaco (Mukhtar et al., 2007; Ogunniyi & Odetoye, 2008) y palma (Uzoh et al., 2016). No obstante, las películas obtenidas a partir de estos aceites requieren mayor tiempo de secado que el obtenido con el aceite de linaza. Debido a que no presentan una proporción similar de ácidos grasos poliinsaturados, principal propiedad que influye en el tiempo de secado.

Recientemente, estudios sobre la semilla de sachá inchi (*Plukenetia volubilis L.*), planta oriunda de la amazonia peruana, revelan que son fuentes de ácidos grasos

poliinsaturados. Al respecto, el Instituto de Corrosión y Prevención, viene realizando estudios de aplicación del aceite de sachá inchi como fuente de materia prima para la síntesis de resinas alquídicas. Hasta la fecha se ha reportado un único estudio sobre la síntesis de resinas alquídicas cortas y medianas a partir del aceite de sachá inchi, glicerol y anhídrido ftálico. Cuyas propiedades y aplicación para pinturas anticorrosivas se compararon con las resinas sintetizadas a partir del aceite tradicional. El estudio concluye en que las resinas obtenidas con este aceite amazónico presentan similares propiedades semejantes a las obtenidas con este último aceite (Flores, 2018).

#### **4.1.2 Clasificación**

##### ***4.1.2.1 Por el tipo de aceite***

Las resinas alquídicas son poliésteres de polialcoholes y ácidos bifuncionales combinados químicamente con los ácidos de los aceites. Se pueden clasificar por el tipo de aceite, secante o no secante, utilizado como materia prima durante el proceso de síntesis. Entre ellas, las alquídicas secantes, o también llamadas oxidantes, presentan en su estructura ácidos grasos en suficiente cantidad como para permitir curar la película de la resina mediante reacciones de oxidación al ambiente. En cambio, las no secantes o no oxidantes presentan una cantidad muy baja de grasas insaturadas, disminuyendo la polimerización total de la película en presencia de oxígeno a temperatura ambiente (Barrios, 1997).

##### ***4.1.2.2 Por su contenido de aceite***

La clasificación tradicional y más ampliamente utilizada es por su contenido de aceite utilizado en la formulación, al cual se le conoce también como longitud de aceite, es decir, por el porcentaje en peso de aceite empleado en la síntesis.

En este sentido, las alquídicas clasificadas como “cortas en aceite” tienen entre 35 % -45 %, las “medias en aceite” tienen de 46 %-55 %, mientras que las “largas en aceite” van del 56 %-70 % y las “muy largas en aceite” presentan más del 70 % en peso de aceite, ver **Tabla 4.1**. La proporción de ácidos grasos presente en el aceite proporciona importantes propiedades a la resina, como el potencial de reticulación, flexibilidad, compatibilidad con los solventes y el control de la solubilidad (Ploeger et al., 2008).

**Tabla 4.1** Clasificación y propiedades de las resinas.

	<b>Contenido de aceite (%)</b>	<b>Curado normal</b>	<b>Aplicación</b>
Cortas	35-45	horno	soplete
Medianas	46-55	aire	soplete
Largas	56-70	aire	brocha, rodillo
Muy largas	> 70	aire	brocha, rodillo

#### **4.1.3 Materias primas**

Las resinas alquídicas se pueden formar por la combinación de tres componentes principales, el aceite natural o ácidos grasos, el poliol y el ácido polibásico. La mezcla de estos componentes reacciona mediante polimerización por condensación y las propiedades finales del producto depende de cada materia prima utilizada por lo que es mucha importancia su elección.

##### **4.1.3.1 Aceites**

Los aceites vegetales son triglicéridos químicos productos de la esterificación total de la glicerina con ácidos grasos de cadena larga (C12-C18). Los ácidos grasos contienen en su estructura enlaces etilénicos dobles (insaturados) y totalmente saturados. La proporción entre ambos determinan en gran parte las características de la resina y su aplicación. Tanto los aceites como

sus ácidos grasos pueden ser usados como equivalentes en peso al sintetizar las resinas alquídicas, sin embargo, los primeros son más económicos que los últimos.

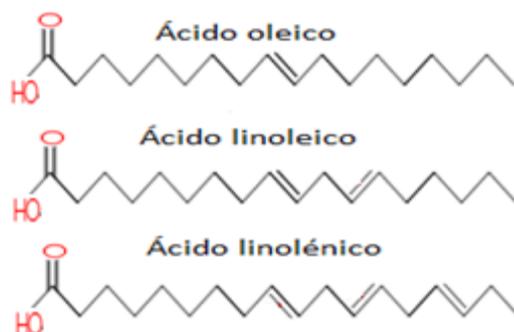
La **Tabla 4.2** presenta los aceites comúnmente usados como fuente renovable en la síntesis de resinas alquídicas. Los aceites vegetales presentan dos funciones importantes que deben ser tomadas en cuenta al momento de formular una resina alquídica, proporcionan un mecanismo por el cual la película seca y cura, además, cambian la solubilidad de las resinas (de solventes costosos como la acetona a solventes más económicos como el xileno).

**Tabla 4.2** Contenido de ácidos grasos en diferentes aceites vegetales (Prashantha et al., 2017).

	<b>Porcentaje de ácidos grasos (%)</b>				
	<b>Oleico (18:1)</b>	<b>Linoléico (18:2)</b>	<b>Linolénico (18:3)</b>	<b>Eleosteárico (18:3)</b>	<b>Palmítico (16:0)</b>
Linaza	18,51	17,25	53,23	-	6,58
Goma	24,6	39,6	16,3	-	10,2
Soya	22,75	54,45	6,9	-	11,2
Tabaco	34	8,9	0,4	-	28,9
Tung	4	8,5	-	82	5,5
Girasol	9,7	81	-	-	7,2
Palma	42,5	10,3	0,11	-	39,96

Los aceites secantes son usados en obras pictóricas desde el siglo XII y dan lugar a la técnica denominada pintura al óleo, también definida como el arte de aplicar pigmentos disueltos en aceites secantes, como la linaza, sobre un soporte adecuado para crear una obra artística. El secado de la pintura es lento y ocurre mediante el proceso de autooxidación (reacción con O<sub>2</sub>) de los ácidos grasos presentes en el aceite, específicamente en los dobles enlaces. El color se altera poco, lo que permite igualar, mezclar o degradar los tonos y hacer correcciones con facilidad (Peris, 2008).

La **Figura 4.1** muestra la estructura química de los ácidos grasos insaturados del aceite de linaza, aceite tradicionalmente usado en las pinturas al óleo, debido a que es el aceite secante por excelencia, con el cual es posible obtener resinas alquídicas con buenas propiedades de secado.



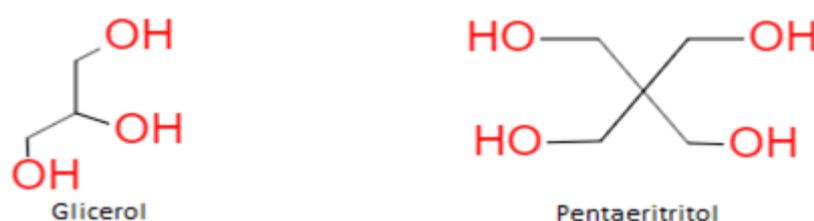
**Figura 4.1** Estructura química de los ácidos grasos del aceite de linaza.

#### 4.1.3.2 Polioles

Los polioles son alcoholes polihídricos que tienen en su estructura dos o más grupos hidroxilos, de donde se deriva la funcionalidad (número de grupos reactivos). En general, los polioles que tienen funcionalidades de 2 a 4 se usan principalmente en formulaciones de las resinas alquídicas (Mishra & Patel, 2015). La **Figura 4.2** muestra la estructura química de dos polioles comercialmente empleados en la producción de alquídicos, siendo el glicerol el poliol más utilizado. Cabe señalar que las resinas alquídicas obtenidas de polioles con tres o menos grupos hidroxilo forman polímeros unidireccionales o lineales, con menor capacidad de curado (Nosal et al., 2016).

Una alternativa al glicerol es el pentaeritritol de funcionalidad 4 y es la mejor opción tetrafuncional para la formar polímeros ramificados, el cual puede impartir alta viscosidad, secado rápido, mayor duración, mejor brillo, retención de brillo y resistencia superior al agua (Prashantha et al., 2017).

Las propiedades de este poliol se deben principalmente a su configuración molecular y funcionalidad. El pentaeritritol presenta cuatro grupos metilol ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ) distribuidos simétricamente y junto con el carbono central forman un tetraedro regular. Durante la esterificación, la estructura geométrica de poliol, le permite una rápida y fácil reacción lo que le permite superar en velocidad de reacción a la glicerina. La razón se debe principalmente porque la glicerina tiene dos alcoholes primarios y uno secundario. La relación de velocidad entre un alcohol primario con un alcohol secundario es de dos a tres veces superior (Cárpena, 2006).



**Figura 4.2** Principales polioles constituyentes de las resinas alquídicas.

#### 4.1.3.3 Ácidos polibásicos

El ácido de mayor uso es el ftálico por ser el de menor precio y tener mejor facilidad de manejo debido a la baja temperatura de fusión que tiene ( $131\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Generalmente, se emplea en su forma anhidra, lo que le permite esterificarse por reacción de apertura de anillo a menor tiempo y produciendo agua. No obstante, el ácido ftálico tiene otros dos isómeros, el ácido isoftálico y ácido tereftálico, ver **Figura 4.3**, los cuales también pueden emplearse para la síntesis de resinas alquídicas (Udayakumara & Gunapala, 2015).

El ácido isoftálico es el segundo ácido más usado por las buenas propiedades que imparte sobre las resinas alquídicas. Sin embargo, su alto punto de fusión de  $330\text{ }^{\circ}\text{C}$  requiere una temperatura mayor y un tiempo de reacción más prolongado. Mientras que el uso del ácido tereftálico no es recomendable durante

la obtención de alquídicos por su elevada temperatura de fusión y baja disolución (Mishra & Patel, 2015).

El uso del ácido isoftálico emplea el método de acidólisis, el cual no es aplicable para el anhídrido ftálico, porque se forman anhídridos y una excesiva volatilización de los componentes debido a las altas temperaturas empleadas durante todo el proceso (Patton, 1962). Las resinas hechas de ácido isoftálico son más resistentes a la hidrólisis que los del anhídrido ftálico a un pH de 4–8, el rango más importante para la durabilidad exterior de los productos terminados y son adecuados para recubrimientos resistentes, de secado rápido y altamente resistentes a químicos (Karak, 2012).

El ácido isoftálico reacciona más fácil que el ácido tereftálico, pero su velocidad inicial es más lenta que el anhídrido ftálico. Para formular alquídicos, la eficiencia funcional es un punto muy importante ya que muchas veces difiere de la funcionalidad de los componentes. Por ejemplo, la funcionalidad del anhídrido ftálico y ácido isoftálico es dos, pero la funcional del primero es menor que dos y del segundo es exactamente dos (Patton, 1962).



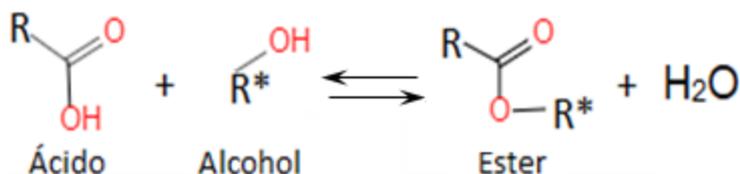
**Figura 4.3** Estructura química de los isómeros del ácido ftálico.

#### 4.1.4 Química de las resinas alquídicas

##### 4.1.4.1 Reacción de policondensación

Los polímeros de condensación engloban a una extensa categoría de materiales producidos mediante el ataque nucleofílico o electrofílico entre los monómeros generando un intermedio de reacción que se deshidrata para obtener el producto final (en general una molécula pequeña). Las reacciones de condensación más habituales son la esterificación, amidación, eterificación, aldólica, etc. Todas ellas están catalizadas en medio básico o ácido. La polimerización sólo es posible si los monómeros incluyen dos o más grupos reactivos en su estructura. El tipo de monómeros y reacciones de polimerización involucradas en la síntesis influyen directamente en las características del polímero final (Peris, 2008).

Las resinas alquídicas son polímeros poliéster de ácidos grasos, compuesto de un alcohol polihidroxiado y ácido policarboxílico que se combina químicamente con varios aceites en diferentes proporciones. La reacción básica involucrada en la preparación de la resina alquídica es la esterificación (Uzoh et al., 2013). Esquemáticamente la policondensación entre alcoholes monohidroxílicos con ácidos monocarboxílicos es sencilla, produce un polímero lineal, ver **Figura 4.4**, y se puede expresar mediante la siguiente ecuación elemental de esterificación:



**Figura 4.4** Reacción de policondensación.

La reacción de policondensación es un equilibrio entre los reactivos y la formación del éster más agua. Por tanto, para que la reacción prosiga es necesario

la remoción continua del agua y así alcanzar la mayor conversión posible. Ello se logra con ayuda del flujo de un gas inerte y un equipo de destilación, la aplicación de vacío o mediante el empleo de un solvente azeotrópico, como el xilol o tolueno.

Cuando los reactivos son polifuncionales, la policondensación tiene lugar en tres dimensiones posibilitando el entrecruzamiento (*crosslinkage*) dando como producto final poliésteres mucho más complejos. El uso de un componente trifuncional puede conducir a la gelificación (peso molecular infinito de solo una fracción de la masa polimérica) antes de que se complete la reacción de poliesterificación (Williams, 2000)

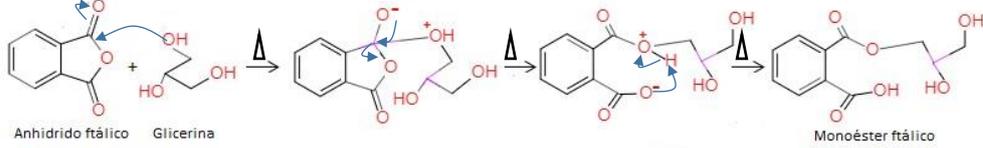
Respecto al comportamiento de reticulación en sistemas con más de dos grupos funcionales que reaccionan en la esterificación, Sandle, 1994 afirma que Carothers fue quien formuló por primera vez una explicación para dicho comportamiento y por medio de una ecuación simplificada indica que, a medida que el peso molecular se vuelve infinito,  $p = 2/f$  (donde  $p$  es la extensión de la reacción y  $f$  es el grado promedio de funcionalidad), se considera que solo interactúan los grupos funcionales equivalentemente estequiométricos. Por tanto, el exceso de grupos funcionales, como el hidroxilo, no es realmente reactivo, ya que no hay grupos carboxilo con los que puedan reaccionar. Además, en sistemas con una funcionalidad de 3 o más, se puede evitar la gelificación limitando el alcance de la reacción o utilizando proporciones que se desvíen de las proporciones estequiométricas. Este método se usa comúnmente con reactivos monofuncionales (ácidos grasos) para reducir la funcionalidad general, debido a que los ácidos grasos reducen los puntos de entrecruzamiento, haciendo que estos puntos se encuentren más distantes, evitando así la gelificación (Sandler & Karo, 1994).

#### 4.1.4.2 Mecanismo de formación

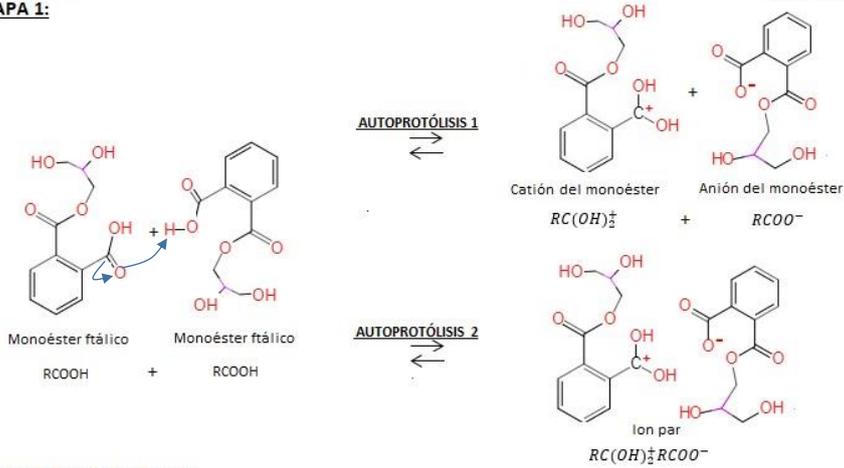
La formación de las resinas alquídicas se basa en las reacciones de esterificación. El mecanismo de esterificación de una resina alquídica a partir del anhídrido ftálico y la glicerina se describe en la Figura 4.5. La etapa cero se inicia con la apertura del anillo anhidro, para lo cual el  $-OH$  actúa como alcóxido. Al ser esta reacción muy rápida no gobierna la cinética del proceso de esterificación (Correa & Restrepo, 2007).

Salmi y colaboradores en el 2004 proponen un mecanismo de esterificación, que consiste en dos etapas. La primera etapa es la autoprotólisis 1 o ionización del ácido carboxílico del monoéster ftálico, formando cationes e iones de monoéster (en ausencia de catalizador, el ácido actúa como agente protolizante). Sin embargo, mientras la reacción procede y su entorno va siendo dominado por el polímero, se da la reacción de autoprotólisis 2 la cual produce un ion par. Ambas reacciones de protólisis son rápidas. La segunda etapa es la esterificación del glicerol con las especies formadas en la primera etapa. El mecanismo que gobierna la esterificación es el ataque nucleofílico del  $-OH$  (que actúa como base débil) al catión  $R(OH)_2^+$  o al ion par  $R(OH)_2^+RCOO^-$ . Para casos en las que se usan trioles, se asume el mismo mecanismo debido a que después de la apertura del anhidro se tienen los mismos grupos funcionales (Salmi et al., 2004).

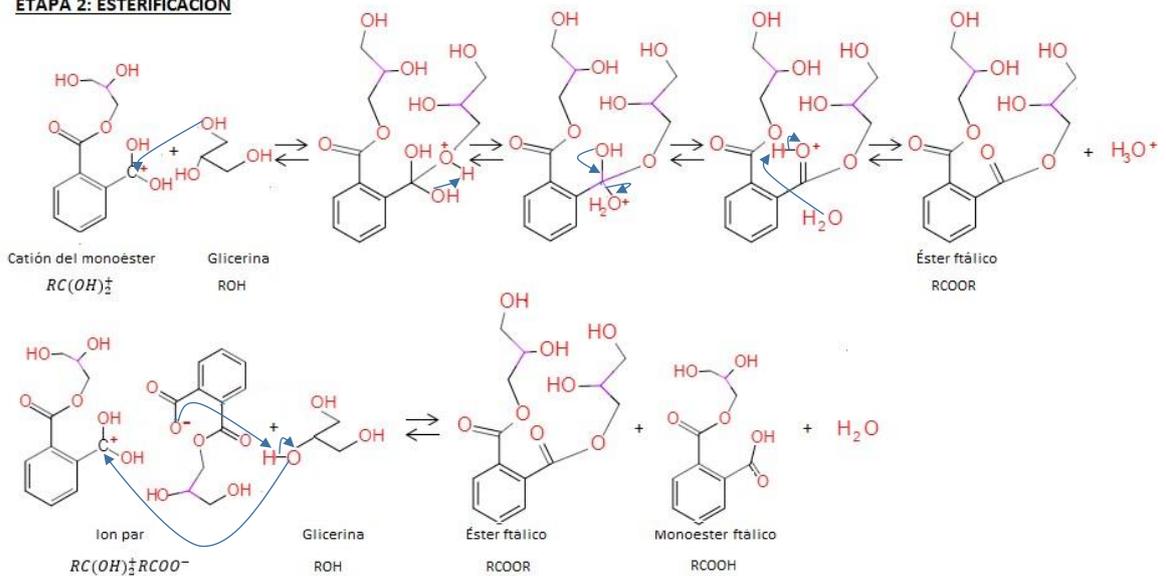
**ETAPA 0: ROMPIMIENTO DEL ANILLO ANHÍDRO**



**ETAPA 1:**



**ETAPA 2: ESTERIFICACION**

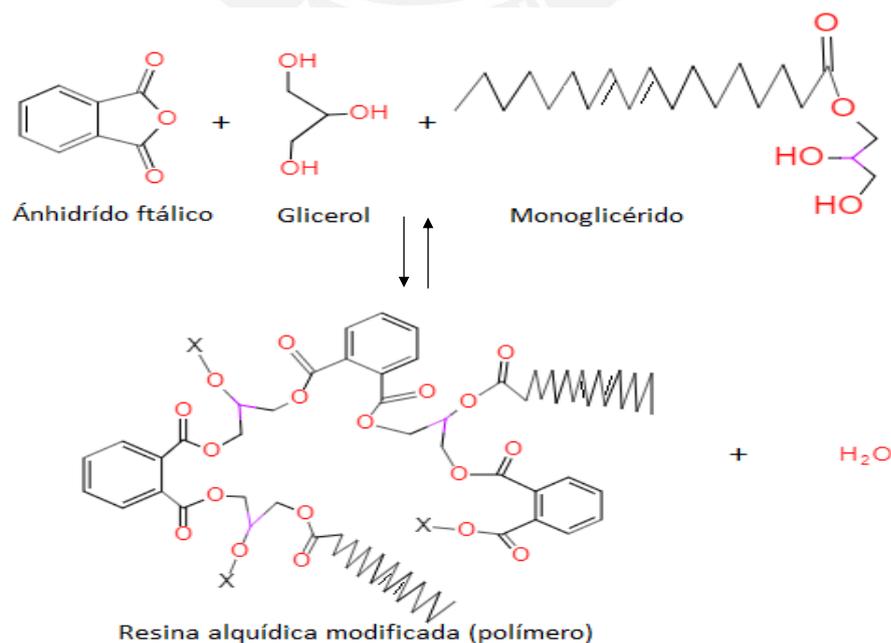


**Figura 4.5** Mecanismo de esterificación entre el anhidrido ftálico y la glicerina (Salmi et al., 2004).

### 1.4.3 Métodos de síntesis

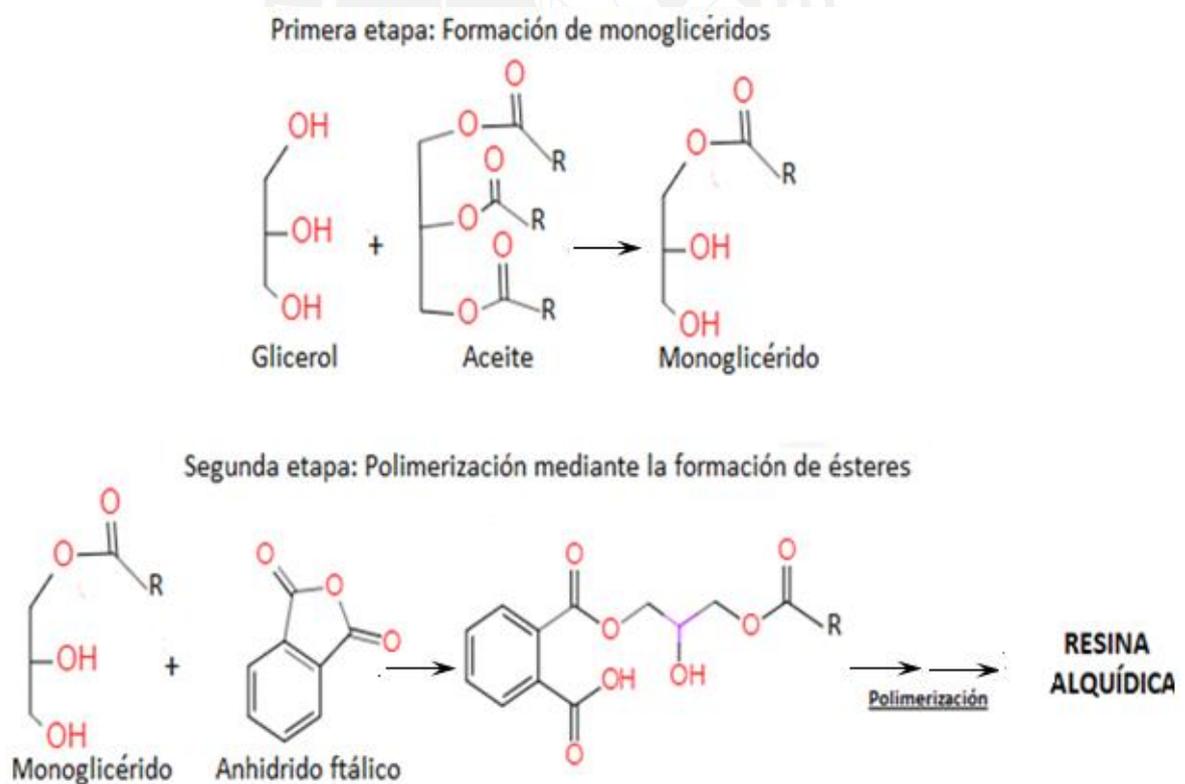
Los métodos más comunes para la producción de resinas alquídicas son tres, el ácido graso o reacción de esterificación, la alcoholisis y la acidólisis.

El método de esterificación emplea ácidos grasos provenientes de aceites vegetales, los cuales se cargan al reactor de síntesis junto con el polioliol y el diácido a temperaturas entre 230 °C y 250 °C. Los ácidos grasos presentan grupos carboxílicos capaces de reaccionar directamente con el polioliol, durante el proceso. De tal forma que la policondensación se inicia sin la necesidad de otra etapa como en la alcoholisis o la acidólisis. La mezcla se mantiene a dicha temperatura de reacción por un determinado tiempo hasta que la reacción se complete. La **Figura 4.6** muestra la reacción de poliesterificación entre el anhídrido ftálico, el glicerol y un monoglicérido proveniente del aceite vegetal, y se obtiene una posible estructura de la resina alquídica modifica (donde X simboliza las distintas estructuras que genera la secuencia polimérica). Los tres componentes pueden reaccionar juntos desde el inicio de la reacción y no requiere de un procedimiento previo.



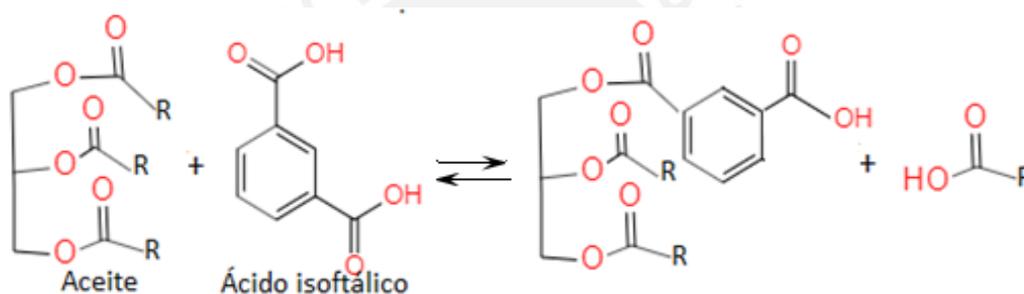
**Figura 4.6** Reacción de poliesterificación para una resina alquídica.

Cuando la resina alquídica se sintetiza a partir de aceites vegetales (triglicéridos) y no de ácidos grasos (monoglicéridos) se requiere de una reacción previa de modificación de los triglicéridos para que puedan intervenir en la esterificación, a este método se le conoce como alcoholisis, ver **Figura 4.7**. En la primera etapa, se incorpora un catalizador a la mezcla del aceite y el polialcohol, el cual se calienta con el fin de que dos de los grupos ésteres del triglicérido logren intercambiarse con el hidroxilo para producir el monoglicérido. Luego, en la segunda etapa el monoglicérido reacciona con el anhídrido ftálico, a través de reacciones de poliesterificación, y forma la resina alquídica (donde R significa el resto alquídico proveniente del aceite). A pesar de que realiza esta etapa adicional, al compararlo con el método de ácidos grasos, este método es más económico y el más empleado en la industria alquídica.



**Figura 4.7** Representación de la reacción de alcoholisis (Nicks, 1990).

La acidólisis es el tercer método de fabricación de resinas alquídicas que se da también en dos etapas. Primero se calienta el aceite junto con el ácido dibásico a alta temperatura para obtener una reacción de intercambio y la liberación de ácidos monobásicos del aceite, ver **Figura 4.8**, (Bat et al., 2005). La acidólisis es una reacción opuesta a la alcoholisis, pero tiene el mismo propósito, lo que implica, cambiar los aceites de triglicéridos neutros en compuestos que puedan esterificarse con los otros componentes alquídicos y formar una resina alquídica (Carlston, 1960). La acidólisis no es aplicable para el anhídrido ftálico, porque se forman anhídridos y una excesiva volatilización de los componentes debido a las altas temperaturas empleadas durante todo el proceso (Patton, 1962).



**Figura 4.8** Representación de la reacción de acidólisis (Bat, 2005).

#### 4.1.5 Aplicación en obras contemporáneas

En la pintura tipo caballete, las pinturas alquídicas, ocupan el tercer lugar de pinturas más utilizadas por artistas contemporáneos. Como se indicó anteriormente el componente principal de este tipo de pinturas son las resinas alquídicas (aglutinante sintético) y distribuye comercialmente en tres presentaciones, tales como esmalte alquídico, pinturas óleo alquídicas y *mediums* alquídicos. Cuya característica principal es combinar muy bien las propiedades estéticas de las pinturas óleo tradicionales, pero con menores tiempos de secado de las pinturas, volviéndose una alternativa muy atractiva para los artistas contemporáneos (Espinosa, 2015).

#### 4.1.5.1 Mediums alquídicos

La obtención de los *mediums* se da a partir de la mezcla de resinas alquídicas con un solvente adecuado, como la trementina, para alterar o realzar los colores. Ofreciendo al artista la opción de mejorar las características de la pintura como el incremento de brillo, de fluidez o de textura, con un secado más rápido.

Durante los años cincuenta los *mediums* empleados por los artistas eran los obtenidos a partir de resinas naturales como el dammar, copal y mastic, hasta que la empresa Winsor & Newton incorporo al mercado un producto llamado Liquin, que a base de resinas óleos alquídicas. La principal ventaja de este último, comparado con los tradicionales, es que reducían a la mitad el tiempo de secado de las pinturas al óleo. Actualmente el Liquin es el *medium* más empleado para pinturas al óleo.

La **Tabla 4.3** describe los componentes y valores respectivos del *medium* Liquin Original de la marca Winsor & Newton, ver ficha técnica en el Anexo 1. El antioxidante que se usa en la formulación es la 2-butanona oxima, cuya función es retardar el tiempo de secado de la pintura. Al contrario del carboxilato de cobalto y zinc, que actúa como agente secativo, acelerando el tiempo de secado de la pintura. Las diferentes concentraciones de ambos componentes influyen en la estabilidad superficial de las pinturas y en los tiempos de secado final de cada color.

**Tabla 4.3** Composición del *medium* Liquin Original.

Componente	Valor (%)
2-Butanona oxima	Menos 1
Carboxilato de cobalto	Menos 1
Disolvente	30-60
Resina óleo alquídica	30-60

El alto contenido de disolvente es necesario para tener la viscosidad adecuada que le permita mezclarse con el óleo (el cual tiene alto contenido de pigmento). La resina alquídica empleada es del tipo óleo alquídico, larga en aceite de linaza.

#### **4.1.5.2 Óleo alquídico de rápido secado**

El óleo alquídico de secado rápido es una pintura hecha de pigmento y resina alquídica modificada con aceite, clasificada como óleo alquídico por su alto contenido de aceite, lo que le permite asemejarse a las pinturas al óleo tradicionales. Particularmente esta pintura es comercializada con el nombre de Fast Drying Oil Griffin de la marca Winsor & Newton con una formulación única que le permite secar más rápido que la mayoría de los óleos (Winsor & Newton, 2017).

La **Tabla 4.4** describe los componentes y valores respectivos del óleo alquídico Fast Dry Oil Griffin, ver ficha técnica en el Anexo 2. Al igual que en el medium contiene el antioxidante 2-butanona oxima, el catalizador carboxilato de cobalto y zinc, destilados de petróleo como disolventes y la resina óleo alquídica. El alto contenido de disolvente es necesario en la formulación debido al alto porcentaje de pigmento y que se necesita disolver antes de su uso. Cabe mencionar que la diferencia para completar el 100 % lo compone el pigmento y carga específica utilizado en la formulación (Espinosa, 2013).

Investigaciones sobre pinturas de Winsor & Newton revelan que poliol utilizado es el pentaeritritol y los poliácidos son el anhídrido ftálico o el ácido isoftálico. Sin embargo, no se identifica del todo qué tipo de aceite se utilizó para su fabricación, linaza, soja, o una mezcla (Ploeger et al., 2008).

**Tabla 4.4** Composición del óleo alquídicos Fast Drying Oil.

<b>Componente</b>	<b>Valor (%)</b>
2-Butanona oxima	Menos 1
Carboxilato de cobalto y zinc	Menos 1
Disolventes	10-30
Resina óleo alquídica	10-30

La principal ventaja de las pinturas óleo alquídicas sobre las pinturas al óleo tradicional es que secan al tacto después de 18 a 24 horas de aplicación y generalmente estas pinturas se pueden barnizar después de 30 días. Esta peculiaridad permite realizar técnicas como empastes y esmaltado en menor tiempo. Otro factor que influye sobre el tiempo de secado es el espesor superficial de la pintura y la temperatura ambiental de exposición (Winsor & Newton, 2017).

## **4.2 Sacha Inchi**

### **4.2.1 Generalidades**

Numerosos estudios en los últimos años han evaluado el uso de diversos aceites vegetales como materia prima renovable y sostenible para la obtención de polímeros para aplicaciones industriales y tecnológicas. Las resinas alquídicas, por ser a base de aceite, su obtención y propiedades se encuentra en esta línea de investigación de gran interés

El sachá inchi o *Plukenetia volubilis L.*, tiene 19 especies distribuidas en todo el mundo 7 en África, 1 en Madagascar y 12 en el trópico americano, que va desde el territorio amazónico del Perú, Brasil, Ecuador, Bolivia y hasta Colombia. Es considerada una importante planta trepadora perteneciente a la familia *Euphorbiaceae*. (Sanchez, 2012). En la **Figura 4.9** se muestra la floración, el fruto

verde y maduro del sacha inchi, siendo este último el de interés, pues de ahí se extrae el aceite que se usará como materia prima para la síntesis de alquídicas.

En el Perú, el sacha inchi, es conocido como maní del inca, del monte, silvestre y como semilla nativa de la amazonia peruana. Antiguamente se cultivó en la costa peruana desde la época prehispánica, de igual forma se han encontrado semillas y representaciones de su fruto en cerámicos de las culturas Chimú y Mochica. Hoy en día, en las ruinas de Caral se viene estudiando la presencia de esta planta ancestral (Enciso, 2013).



**Figura 4.9** Planta sacha inchi *Plukenetia volubilis* L. (Enciso, 2013)  
a) Floración, b) Fruta verde y c) Fruta madura.

#### 4.2.2 Composición química

La **Tabla 4.5** describe las propiedades de la semilla de sacha inchi y composición del aceite. El alto índice de yodo, 198 g I<sub>2</sub>/100 g de aceite, representa un valor elevado de insaturación (los dobles enlaces reacción con el yodo) característico de un aceite secante, como el aceite de linaza cuyo valor de índice de yodo es 188,7 (Gorriti et al., 2010). El aceite de sacha inchi está constituido por

ácidos grasos insaturados, entre los que se destacan el ácido linoleico (C18:2) y el ácido linolénico (C18:3) que en conjunto significan más del 80 %. Se destaca también el contenido de tocoferoles, aproximadamente 2 %.

Los tocoferoles son las moléculas antioxidantes más importantes presente en los aceites vegetales, una molécula de tocoferol puede proteger de  $10^3$  a  $10^8$  moléculas de ácidos grasos poliinsaturados. Es decir, compiten con las grasas insaturadas por los radicales libres y reaccionan más rápido con ellos. Por tanto, su principal función es frenar el enranciamiento de las grasas y la degradación oxidativa de la vitamina A o carotenoides presentes. Por tal motivo, juegan un papel fundamental en el color y la protección de aceites comestibles (Sanchez, 2012).

**Tabla 4.5** Propiedades y composición del aceite de sachá inchi (Sanchez, 2012).

<b>Aceite crudo</b>	<b>Valor</b>
Índice de yodo	198
Índice de acidez	3
Índice de saponificación	193
<b>Composición de ácidos grasos (%)</b>	<b>Valor</b>
Ácido palmítico (C16:0)	4,24
Ácido esteárico (C18:0)	2,50
Ácido oleico (C18:1)	8,41
Ácido linoleico (C18:2)	34,08
Ácido linoleico (C18:3)	50,41
Tocoferoles totales %	2,39

La **Tabla 4.6** muestra la estructura química lineal de los ácidos grasos más representativos presentes en el aceite de sachá inchi. Es evidente que las propiedades del aceite dependen de la presencia de los dobles enlaces en la

cadena e influyen directamente en el tiempo de secado de las películas obtenidas a partir de este aceite.

**Tabla 4.6** Estructura química de ácidos grasos del aceite de sachá inchi.

Nombre común	Siglas	Símbolo numérico	Estructura química
Ácido esteárico	AE	18:0	
Ácido oleico	AO	18:1 $\Delta^9$	
Ácido linoleico	AL	18:2 $\Delta^9,12$	
Ácido linolénico	ALA	18:3 $\Delta^9,12,15$	

#### 4.2.3 Aplicaciones

El Perú es el primer productor de sachá inchi con un gran porcentaje de ácidos grasos insaturados, incluso superiores a los aceites de soya, girasol, palma y oliva, ha permitido que el sachá inchi incursione mundialmente en el sector cosmético, alimentos funcionales, suplementos herbales y productos fitofarmacéuticos (Gorriti et al., 2010; Vicente, 2015).

La mayoría de estudios están enfocados en la caracterización del aceite, concluyendo que el aceite de sachá inchi y el aceite de linaza presentan ácidos grasos con alto grado de poliinsaturación, aunque con ligeras variaciones en el contenido de cada tipo de ácido graso insaturado (Guillén, 2013). Estudios analíticos por FTIR y  $^1\text{H-RMN}$  muestran que el sachá inchi contiene 47,5 %-53,3 % de ácido linolénico, 33,7 %-39,3 % de ácido linoleico y 6,1 %-8,69 % de ácido oleico. Mientras que la linaza contiene 54,1 %-58,3 % de ácido linolénico, 14,2 %-18,9 %

de ácido linoleico y 17,1 %-21,7 % de ácido oleico (Enciso, 2013). Se ha demostrado también que el aceite de sachá inchi presentan mejor estabilidad oxidativa que los aceites de ajonjolí y linaza (Sánchez, 2012).

Por otro lado, otros investigadores vienen enfocando el uso del aceite de sachá inchi en novedosas aplicaciones. Por ejemplo, se han sintetizado nanopartículas de plata del rango de 4 nm-25 nm de tamaño de partícula usando el extracto de hoja del sachá inchi (Kumar et al., 2008) y nanopartículas de oro del rango de 5 nm-15 nm de tamaño de partícula a partir del aceite de sachá inchi (Kumar et al., 2016). Además, la biomasa de concha seca y el aceite de sachá inchi se utilizan en la fabricación de nanocatalizadores de plata para eliminar diferentes desechos de tintes sintéticos como el azul de metileno (Kumar et al., 2014).

Recientemente se ha sintetizado resinas alquídicas cortas y medianas a base del aceite de sachá inchi para usarlas como ligante en pinturas anticorrosivas, el producto obtenido presentó características similares a las resinas a base aceite de linaza (Flores, 2018). Es por ello que el estudio y aplicación del aceite de sachá inchi como nueva materia prima para la producción de resinas alquídicas largas en aceite podría ser de gran interés, al impactar favorablemente en la cadena de producción del aceite y contribuyendo con la diversificación de la agroindustria.

## 5. METODOLOGÍA

### 5.1 Planteamiento experimental

La presente investigación se desarrolló en el Laboratorio de Recubrimientos y Corrosión Acelerada del Instituto de Corrosión y Protección de la Pontificia Universidad Católica del Perú, la cual consistió en sintetizar y caracterizar resinas alquídicas largas en aceite de sachá inchi.

Primero se realizó una revisión bibliográfica sobre resinas alquídicas largas en aceite de linaza, como material de referencia. El porcentaje de aceite, el tipo de polialcohol y catalizador fueron seleccionados conforme a referencias bibliográficas relacionadas a la síntesis de resinas alquídicas largas en aceite aplicadas a pinturas artísticas. Fueron propuestos dos métodos de síntesis basados en el tipo de poliácido utilizado, es decir, al emplear anhídrido ftálico la síntesis procedió por el método de alcoholisis, mientras que al emplear ácido isoftálico la síntesis se desarrolló por el método de acidólisis; ambos se llevaron a cabo en dos etapas en el mismo sistema de síntesis.

Luego se realizaron ensayos previos para determinar las condiciones adecuadas de obtención de las resinas alquídicas largas en aceite de linaza usando pentaeritritol, anhídrido ftálico o ácido isoftálico; los datos sirvieron como base para la síntesis de las resinas alquídicas con aceite de sachá inchi. Después, se caracterizaron las resinas por FTIR,  $^1\text{H-RMN}$  y TGA, se evaluó el efecto de los poliácidos usados frente a las propiedades de número ácido, viscosidad, densidad y color. Finalmente se estudió la influencia de la concentración del agente secante frente al secado-curado de las películas aplicadas sobre vidrio y lienzo.

Las resinas alquídicas largas en aceite de sachá inchi se denominaron con las siglas RSI y las de linaza RLZ. Además, a la anterior codificación se adicionó la numeración 1 y 2, la cual significa que la síntesis se realizó utilizando anhídrido ftálico (M1: alcoholisis) y ácido isoftálico (M2: acidólisis) respectivamente. Por tanto, se tendrán cuatro resinas identificadas como RSI1, RSI2, RLZ1 y RLZ2.

## 5.2 Reactivos y Materiales

El aceite de Sachá Inchi utilizado fue provisto por la empresa Starseed-Amazon Health productos S.A.C, mientras que el aceite de linaza extra virgen, por la empresa Gatti de Productos Naturales comercializada por Arsenna S.A.C.

La **tabla 5.1** describe las propiedades fisicoquímicas y composición química del aceite de sachá inchi con sus respectivas normas de determinación estandarizadas. La apariencia de este aceite vegetal es de color amarillo claro y olor característico.

Los ácidos polibásicos utilizados fueron el anhídrido ftálico ( $C_8H_4O_3$ ) y el ácido isoftálico ( $C_8H_6O_4$ ), además se empleó pentaeritritol ( $C_5H_{12}O_4$ , ACS) como poliol, todos fueron provistos por la empresa Merck Millipore (Damstadt, Alemania). El primero es de apariencia escamosa y de color blanco, mientras que los dos últimos son como polvo blanco granulado.

El carbonato de litio ( $Li_2CO_3$ , ASC) fue provisto por Merck Millipore (Damstadt, Alemania) y su aspecto es como polvo blanco. El  $Li_2CO_3$  es el catalizador básico empleado en la alcoholisis y acidólisis, su función es catalizar la reacción de reesterificación.

**Tabla 5.1** Propiedades fisicoquímicas y composición del aceite de linaza.

Propiedad	Valor	Norma
Índice de refracción 20 °C	1,4808	AOCS Cc 7-25, 6 th edition 2000
Densidad 20 °C	0,9257 g/mL	ISO 6883 (2007) Animal and vegetable fats and oils
Número ácido (expresado como ácido oleico)	0,31 %	AOCS 5a-40, 6 th edition 2009
Índice de saponificación	191,37 mg KOH/g	AOCS Cd 3-25, 6 th edition 2009
Índice de yodo	189,82 g/100g	AOCS Cd 1d-92 6th edition 2009
Valor de peróxido	No detectable	AOCS Cd 8b-90, 6 th edition 2009
<b>Composición de ácidos grasos</b>	<b>Valor (%)</b>	<b>Norma</b>
Ácido oleico C18:1	11,27	ISO 5808 (E) 1990 Animal and Vegetable fats and oils, AOCS.
Ácido linoleico C18:2	37,07	
Ácido linolénico C18:3	43,49	
Ácido palmítico	4,36	
Ácido esteárico	3,23	
Ácidos saturados	7,59	
Ácidos monoinsaturados	11,46	
Ácidos poliinsaturados	80,75	
Tocoferoles	1900 ppm	ISO 9936 AOAC 971.30.

El xilol ( $C_6H_4(CH_3)_2$ , ASC) fue provisto por Merck Millipore y es usado como solvente en la reacción de esterificación. Al ser un disolvente azeotrópico proporciona ciertas ventajas, entre ellas se vaporiza, pero se mantiene en el sistema mediante un condensador de reflujo, que permite que salga el agua de la

reacción, pero no el disolvente. Por tanto, reduce el tiempo de reacción y posibilita que el tamaño del polímero sea más uniforme. Además, se emplea para la preparación de la solución neutra con el metanol para la titulación.

La trementina destilada o aguarrás vegetal fue de la marca Winsor & Newton provisto por Faber-Castell. Es un aceite transparente muy refinado y se empleó como diluyente por ser el más recomendado para pinturas al óleo.

El agente secante utilizado fue octoato de cobalto ( $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COO}]_2\text{Co}$ ), grado técnico, fue provisto por la empresa LAR Representaciones SAC; su apariencia es líquida de color azul violeta y con olor a disolvente. Es un agente secativo superficial que cataliza la formación y/o descomposición de peróxidos durante el proceso radicalario de secado.

El reactor de síntesis utilizado consistió en un balón de fondo redondo de cuatro cuellos, con una capacidad de 500 mL, una manta de calentamiento, un agitador mecánico con una paleta plegable, una trampa tipo Dean Stark, condensador de bolas, termómetro, un sistema de reflujo y una entrada para el nitrógeno gaseoso, el cual mantendrá una atmósfera inerte a la mezcla de reacción, ver **Figura 5.1**.



**Figura 5.1** Montaje del reactor de síntesis de las resinas alquídicas.



### 5.3 Desarrollo experimental

La síntesis de las resinas alquídicas se llevó a cabo mediante la mezcla de las materias primas descritas en la sección anterior. En la **Tabla 4.2** se recogen las cantidades empleadas en la formulación de la resina alquídica larga en aceite de linaza usando anhídrido ftálico (RLZ1), usando como referencia una formulación de Patton, 1962. Dicha fórmula se replicó para la obtención de RLZ2, RSI1 y RSI2. Los diferentes reactivos se pesaron en una balanza analítica con sensibilidad de 0,1 mg y capacidad máxima de 120 g.

**Tabla 5.2** Formulación para síntesis de una resina alquídica.

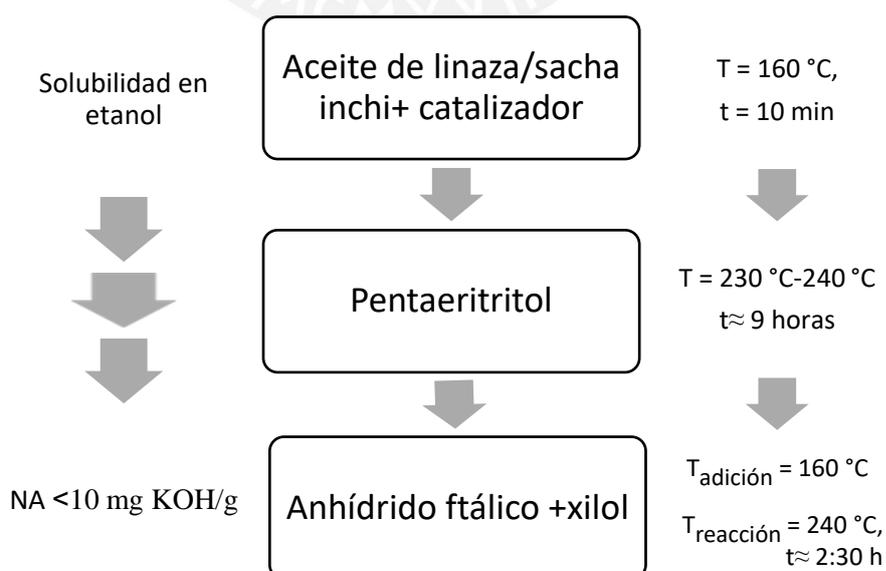
	<b>Componentes</b>	<b>Peso (g)</b>
	Linaza/Sacha inchi	70
	Anhídrido ftálico/ácido isoftálico	12
	Pentaeritritol	18
<b>1 % w/W aceite</b>	Carbonato de litio	0,7
<b>9 % w/W total</b>	Xilol	10

### 5.3.1 Síntesis

#### 5.3.1.1 Método de alcoholisis

Primera etapa: Se pesó el aceite y se calentó hasta 180°C. El sistema se mantuvo a una velocidad de agitación de 350 rpm bajo atmósfera de N<sub>2</sub>. A esas condiciones se agregó el carbonato de litio y se homogenizó por 15 minutos. Luego se agregó el pentaeritritol y se calentó hasta 230 °C-240 °C. El fin de esta etapa se determinó con el ensayo de solubilidad, el cual consistió en hacer una dilución volumétrica de la mezcla en etanol, a una proporción de 1:3 respectivamente, hasta obtener una solución transparente, libre de partículas.

Segunda etapa de esterificación: La mezcla de la primera etapa se enfrió hasta 180 °C-190 °C y se agregó el anhídrido ftálico e inmediatamente después el xilol. El sistema se mantuvo a una velocidad de 350 rpm, bajo atmósfera de N<sub>2</sub> y a una temperatura de 230 °C -240 °C. El término de la reacción se verificó al alcanzar un número ácido menor de 10mg KOH/g. En la **Figura 5.2** se describe el procedimiento realizado durante la síntesis por el método de alcoholisis.

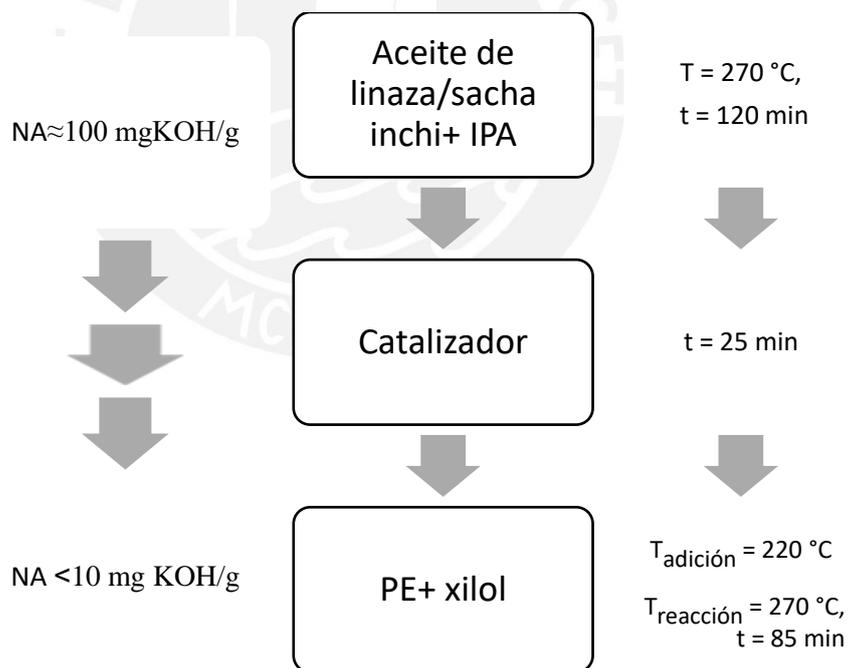


**Figura 5.2** Esquema de síntesis de las resinas alquídicas mediante el método de alcoholisis.

### 5.3.1.2 Método de acidólisis

Primera etapa: Se calentó el aceite con el ácido isoftálico hasta 270 °C. El sistema se mantuvo a una velocidad de agitación de 430 rpm y atmósfera de N<sub>2</sub>. Para continuar con la siguiente etapa, se realizó la titulación y se verificó que el número ácido de la mezcla sea menor de 100 mg KOH/g.

Segunda etapa: A la mezcla anterior se agregó el carbonato de litio y se homogenizó por 15 min. Después, se enfrió hasta aproximadamente 200 °C y así se agregó el pentaeritritol y 20 mL de xilol, el sistema se mantuvo a 260 °C-270 °C. El término de la reacción se verificó al alcanzar un número ácido menor de 10 mg KOH. En la **Figura 5.3** se describe el procedimiento realizado durante la síntesis por el método de acidólisis.



**Figura 5.3** Esquema de síntesis de las resinas alquídicas mediante el método de acidólisis.

### 5.3.2 Ensayos y técnicas de caracterización

#### 5.3.2.1 Determinación del número de acidez

El avance de la reacción de esterificación se monitorea mediante la determinación del número de acidez o índice de acidez. Es decir, cuantifica los grupos ácidos libres presentes en la mezcla, el cual va disminuyendo mientras la reacción de esterificación avanza, formando grupos éster provenientes de la reacción entre los grupos hidroxilos y carbonilos. El ensayo se basó en la norma ASTM D3644-06 AOAC 1984 y consistió en extraer 1 g de la mezcla la cual se disolvió en 25 mL de solución neutra (50 % xileno-50 % metanol). Luego se adicionó de 2 a 3 gotas de fenolftaleína y se tituló con una solución alcohólica de KOH 0,084 N, ver **Figura 4.4**. La solución se tornó ligeramente rosada y mantuvo por lo menos 30 segundos. Finalmente, se anotó el volumen gastado de KOH con el cual se determina el número ácido, según la siguiente ecuación:

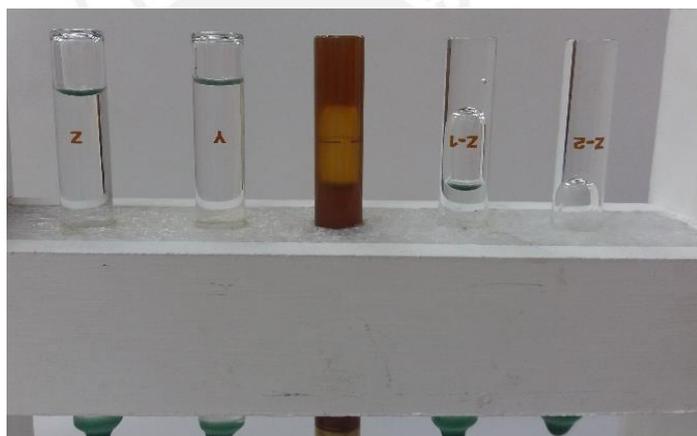
$$\text{Número de acidez} = \frac{V \text{ mL KOH} \times N \text{ KOH} \times 56,1}{W \text{ g muestra}}$$



**Figura 5.4** Montaje realizado para la titulación de las muestras.

### 5.3.2.2 Medición de la viscosidad de burbuja Gardner

El ensayo se basó en la norma ASTM D1545 y se realizó mediante el método de Gardner, el cual consistió en comparar la viscosidad de la muestra con valores estándar, ver **Figura 5.5**. Primero la muestra se adicionó en un tubo estándar, dejando un volumen vacío y se dejó reposar. Luego se invirtió el tubo y el volumen vacío en forma de burbuja de aire fue ascendiendo a través de la resina a una determinada velocidad; la velocidad de ascenso es dependiente de la viscosidad de la resina y es comparada con los estándares de viscosidad para obtener el rango adecuado.



**Figura 5.5** Ensayo para determinar la viscosidad Gardner.

### 5.3.2.3 Determinación de la densidad de copa Gardner

El ensayo se basó en la norma ASTM D1475-13 y se utilizó una copa Gardner WG-SS-8,32 de volumen específico. Primero se pesó la copa con tapa sin muestra (seca y limpia). Luego se llenó la copa con la muestra eliminando toda burbuja que se pudiese formar, ver **Figura 5.6** y finalmente se pesó. La densidad se reportó en kg/galón y se calculó mediante la siguiente ecuación:

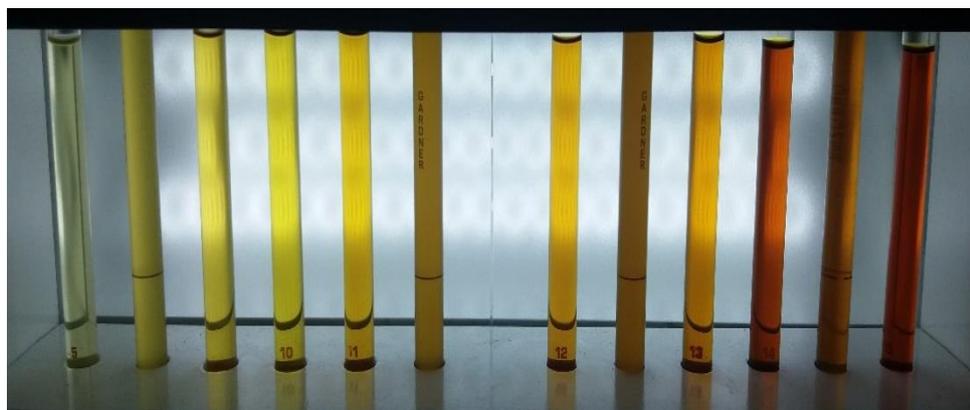
$$\text{Densidad} = \frac{W \text{ g bruto} - W \text{ g tara}}{\text{Volumen del envase mL}}$$



**Figura 5.6** Copa Gardner WG-SS-8,32 y llenado de resina para la medición de la densidad.

#### **5.3.2.4 Determinación del color Gardner**

El ensayo se basó en la norma ASTM D1544-04 y se utilizaron estándares líquidos que van desde el #1 hasta el #18 según la serie Gardner CL-CG-6724, ver **Figura 5.7**. El procedimiento consiste en comparar visualmente la muestra de resina con estándares de color Gardner, en un equipo con un sistema de iluminación adecuado. La escala de los estándares de color va de 1 a 18, donde el color 1 equivale al más transparente y el 18 al más oscuro y rojizo.



**Figura 5.7** Serie Gardner CL-CG-6724.

### 5.3.2.5 Evaluación del tiempo de secado

Las muestras se prepararon utilizando 2 gramos de cada resina sintetizada y se mezclaron con diferentes proporciones 0 %, 1 %, 2 % y 3 % del agente secante de cobalto. La proporción de secativo/resina que se utilizó, se encuentra entre el rango de cantidades utilizadas por los artistas y recomendadas por los fabricantes (máximo 5 %).

#### **a) Aplicación sobre vidrio**

El ensayo se basó en la norma ASTM D1640 y consistió en colocar una pequeña cantidad de muestra sobre un área delimitada por un aplicador de acero inoxidable. La muestra líquida fue extendida sobre una placa de vidrio mediante un movimiento uniforme y haciendo presión sobre el vidrio con el aplicador, obteniendo así una película homogénea, sin pliegues.

Mientras la película seca, se realizó la primera evaluación de secado al tacto (*set to touch*), tocando ligeramente la película con la punta de un dedo, el cual luego se toca sobre un área del vidrio limpio sin resina. Se consideró el secado al tacto de la película, al tiempo necesario para que la resina no sea transferida a la superficie del vidrio aun existiendo pegajosidad, pero no adherencia en el dedo.

La segunda evaluación de secado duro (*Dry hard time*) consistió en tocar la película con el extremo del pulgar ejerciendo una presión sobre el vidrio (sin giro). Se consideró el secado duro de la película, al tiempo necesario para que la huella del pulgar sea completamente eliminada con la acción del frote con un paño suave.

#### **b) Aplicación sobre lienzo**

La aplicación se realizó siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente, pero se evaluó solo el secado al tacto (*set to touch*), En el ensayo

se utilizó un lienzo comercial, con el fin de asemejar el ensayo a la aplicación artística de las resinas óleo alquídicas. Los lienzos fueron de lino, con una preparación tradicional para pinturas al óleo, la cual consistió en una primera capa de cola y tres capas posteriores de pintura acrílica blanca.

### **5.3.2.6 Espectroscopía infrarrojo (FTIR)**

La espectroscopía infrarroja es una técnica analítica que se basa en parámetros fisicoquímicos, la cual en los últimos años se viene aplicando en la industria de materiales artísticos. Se basan en la detección y comparación de las absorciones vibracionales características de grupos funcionales específicos obtenidos en cada una de las reacciones químicas realizadas durante el proceso de síntesis, proporcionando datos útiles relacionados con las variaciones estructurales experimentadas.

Los espectros infrarrojos fueron obtenidos del espectrofotómetro Perkin Elmer FTIR modelo Spectrum Two del Instituto de Corrosión y Protección (ICP-PUCP), ver **Figura 5.8**, dentro del rango de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $550\text{ cm}^{-1}$ , con una resolución de  $1\text{ cm}^{-1}$ . La muestra se depositó sobre una pastilla de KBr dejando evaporar el disolvente.



**Figura 5.8** Equipo de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

### 5.3.2.7 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$ -RMN)

Se utilizó la Resonancia Magnética Nuclear de Protón ( $^1\text{H}$ -RMN) para caracterizar la estructura química de las resinas sintetizadas. Los cuales fueron medidos en el espectrómetro Bruker Avance III-HD Ascend que trabaja a 500 MHz del laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear de la Sección de Química, ver **Figura 5.9**. Las muestras se disolvieron en  $\text{CDCl}_3$  (0,5 mg de muestra en 700  $\mu\text{L}$  solvente), usándose tetrametilsilano (TMS) como referencia interna.



**Figura 5.9** Equipo de resonancia magnética nuclear (RMN).

### 5.3.2.8 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra (pérdida o ganancia de masa) frente a un calentamiento continuo y en una atmósfera controlada.

Los termogramas fueron medidos en un equipo analizador termogravimétrico marca Linseis modelo STAPT 1600 de la facultad de Física de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, ver **Figura 5.10**. Las mediciones se efectuaron a una velocidad de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en atmósfera de aire en el rango de 25  $^{\circ}\text{C}$ -600  $^{\circ}\text{C}$  en un crisol de alúmina y cantidad de 20 mg-25 mg de muestra.



**Figura 5.10** Equipo para análisis termogravimétrico (TGA).



## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las resinas alquídicas sintetizadas se analizaron para caracterizarlas estructuralmente y determinar su número ácido, viscosidad, densidad, color y tiempo de secado.

### 6.1 Caracterización fisicoquímica de las resinas alquídicas

#### 6.1.1 Número ácido

Para todas las resinas sintetizadas, las reacciones fueron detenidas cuando el número ácido era aproximadamente 8 mg KOH/g resina, lo que es un buen indicativo para la reacción química entre el pentaeritritol, anhídrido ftálico o ácido isoftálico y los ácidos grasos del aceite. Sin embargo, después de una semana dicho valor se redujo debido a que la ramificación de la resina siguió su curso incluso a baja temperatura. Por tal motivo, se volvió a determinar el número ácido de las resinas después de una semana de ser sintetizadas y se registraron en la **Tabla 6.1**. En dicha tabla se observa que el número ácido de RLZ1 y RSI1 es 6 y 7 respectivamente, por el contrario, para RLZ2 y RSI2 es 4. La diferencia se debe a que las primeras resinas fueron sintetizadas por el método de alcoholisis usando anhídrido ftálico donde el proceso de esterificación genera mayor número de grupos carboxilos libres, en comparación con los obtenidos por el método de acidólisis.

**Tabla 6.1** Valores de número ácido finales de las resinas alquídicas.

	<b>Peso resina (g)</b>	<b>Volumen KOH (mL)</b>	<b>*Número ácido</b>
<b>RLZ1</b>	1,05	1,20	6
<b>RSI1</b>	1,00	1,42	7
<b>RLZ2</b>	1,01	0,82	4
<b>RSI2</b>	1,00	0,88	4

\*Número ácido final después de una semana de preparación de las resinas alquídicas.

### 6.1.2 Viscosidad de burbuja Gardner

Se ajustó la proporción de resinas y solvente con el fin de obtener los valores de viscosidad característicos de resinas comerciales alquídicas largas en aceite, cuyo rango va desde Y-Z1 (Patton, 1962). En la **Tabla 6.2** se muestra la comparación de los valores de viscosidad entre las resinas sintetizadas a base de sachá inchi y linaza. Las resinas a base de aceite de sachá inchi (RSI1 y RSI2) presentaron menores viscosidades que sus pares base aceite de linaza (RLZ1 y RLZ2); dichas resinas requirieron menor cantidad de solvente para alcanzar la viscosidad adecuada dentro del rango. Asimismo, las resinas con anhídrido ftálico necesitaron solo un 10 % de dilución para alcanzar los rangos de viscosidad deseados.

**Tabla 6.2** Viscosidad de las resinas alquídicas.

	<b>Peso resina (g)</b>	<b>Peso solvente (g)</b>	<b>Porcentaje sólidos (%)</b>	<b>Viscosidad Gardner</b>	<b>Viscosidad Stokes</b>
<b>RLZ1</b>	13,01	1,49	90	Z-1	29,1
<b>RSI1</b>	13,00	1,49	90	Y	17,4
<b>RLZ2</b>	13,01	7,01	65	Z-1	29,1
<b>RSI2</b>	13,01	6,97	65	Z	22,9

### 6.1.3 Densidad de copa Gardner

La **Tabla 6.3** muestra la comparación de densidades entre las resinas RSI y RLZ. De manera general, el valor de densidades es similar para las cuatro resinas, con una ligera variación. Siendo RLZ2 y RSI2 los que presentan menores valores de densidad, debido a que contienen menor porcentaje de sólidos (65 %).

**Tabla 6.3** Densidad de las resinas alquídicas.

	Sólidos (%)	Peso total (g)	Peso resina (g)	Densidad (g/mL)	Densidad (kg/galón)
<b>RLZ1</b>	90	46,0289	8,3289	1,0011	3,79
<b>RSI1</b>	90	46,0085	8,3085	0,9986	3,78
<b>RLZ2</b>	65	45,7813	8,0813	0,9713	3,68
<b>RSI2</b>	65	45,7359	8,0359	0,9659	3,66

#### 6.1.4 Color Gardner

La Figura 6.1 muestran las resinas alquídicas largas sintetizadas a base de aceite de linaza y sacha inchi cuyos colores difieren notoriamente entre sí. Las resinas a base de sacha inchi presentaron colores más claros, que las resinas a base de aceite de linaza. Estos datos concuerdan con los resultados obtenidos por Nosal y colaboradores quienes encontraron una relación directa entre la proporción de ácidos grasos libre y el aumento del valor del color en la escala Gardner (Nosal et al., 2015).



**Figura 6.1** Resinas obtenidas a partir del aceite de Linaza y Sacha inchi.

La **Tabla 6.4** resume los valores de color de la escala Gardner de las resinas RLZ1, RLZ2, RSI1 y RSI2, estas últimas presentaron mejor retención del color compradas con las primeras. Particularmente, las resinas sintetizadas con IPA, presentaron menores valores de color, debido a que este ácido polibásico aumenta la funcionalidad de la reacción, lo que resulta en la obtención de polímeros más ramificados y de mejor estabilidad térmica, como se explica en la sección correspondiente al TGA.

**Tabla 6.4** Color Gardner de las resinas alquídicas.

<b>Color Gardner</b>	
<b>RLZ1</b>	15
<b>RSI1</b>	12
<b>RLZ2</b>	11
<b>RSI2</b>	9

### 6.1.5 Tiempo de secado

#### 6.1.5.1 *Evaluación del tiempo de secado sobre vidrio a diferentes concentraciones de secante.*

El secado químico de las películas se lleva a cabo de forma auto-oxidativa. Ello significa que los átomos de hidrógenos doblemente alílico pueden extraerse fácilmente de la cadena de ácidos grasos insaturados no conjugados, dando como resultado la formación de radicales. El oxígeno molecular atmosférico reacciona con el radical, formando hidroperóxidos cuya composición y otras reacciones posteriores conducen a estructuras de red reticuladas (Rämänen & Munu, 2014).

La **Tabla 6.5** muestra la comparación de los tiempos de secado al tacto y duro para las resinas RLZ1, RLZ2, RSI1 y RSI2, las cuales fueron mezcladas con el secante de cobalto, a concentraciones del 2 % y 3 %. Estas cantidades se utilizaron debido a la bibliografía consultada recomienda usar el secante de cobalto a concentraciones menores del 5 %, ver ficha técnica en el Anexo 3.

**Tabla 6.5** Tiempo de secado sobre vidrio.

	Secado al tacto		Secado al duro	
	(h)		(h)	
	2%	3%	2%	3%
<b>RLZ1</b>	20	9	22	11
<b>RSI1</b>	21	9	23	11
<b>RLZ2</b>	27	11	29	13
<b>RSI2</b>	28	11	30	13

Al analizar los valores de la **Tabla 6.5** se tiene que los tiempos de secado para RLZ1 y RSI1 son similares, al igual que entre RLZ2 y RSI2. Además, al aumentar la concentración del secante de cobalto (de 2 % a 3 %), el tiempo de secado se reduce notoriamente, debido a que una mayor concentración de cobalto, favorece la mayor cantidad de oxígeno durante las reacciones de polimerización radicalaria, favoreciendo la auto-oxidación de los dobles enlaces de los ácidos grasos incorporado en la estructura polimérica de las resinas (Llamas, 2012).

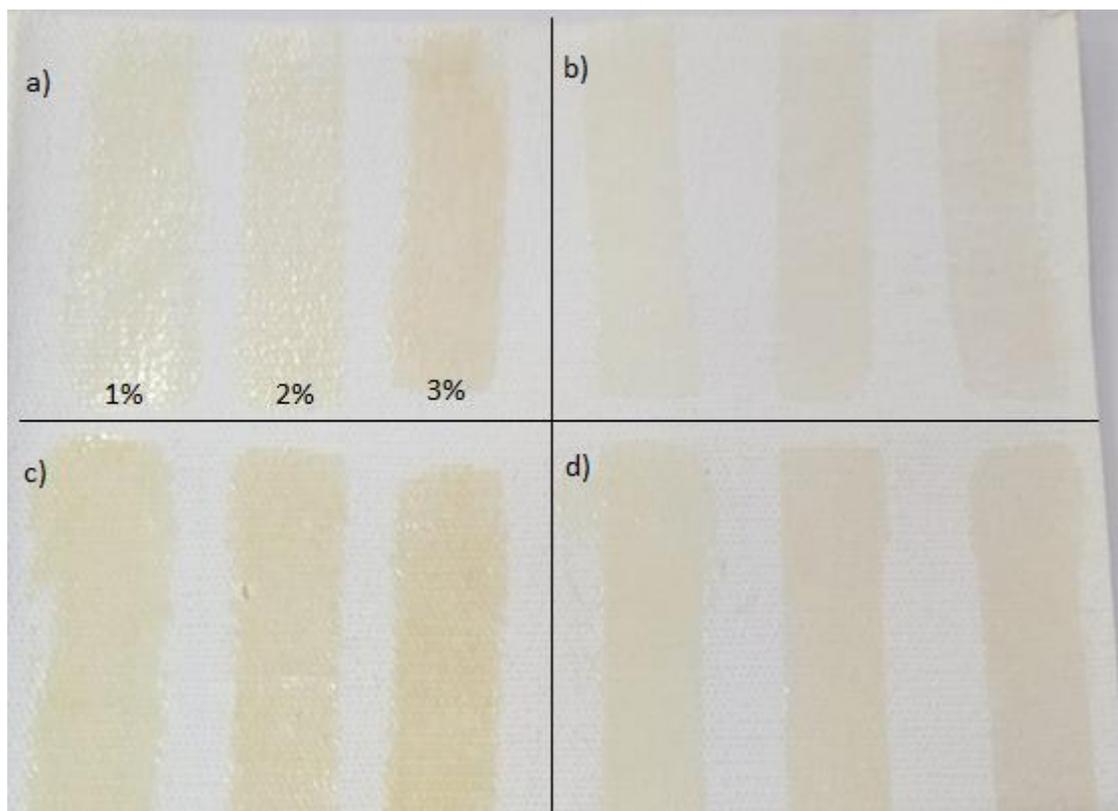
El mayor tiempo de secado de las resinas RSI2 y RLZ2 (sintetizadas por acidólisis con IPA) puede deberse a que el IPA puede producir resinas alquídicas más ramificadas debido a que su funcionalidad ha sido estimada ser mayor que para el PA. El octoato de cobalto, al ser un secativo superficial, puede favorecer el

entrecruzamiento de una resina más ramificada bloqueando el ingreso de oxígeno y aumentando, por tanto, el tiempo de secado.

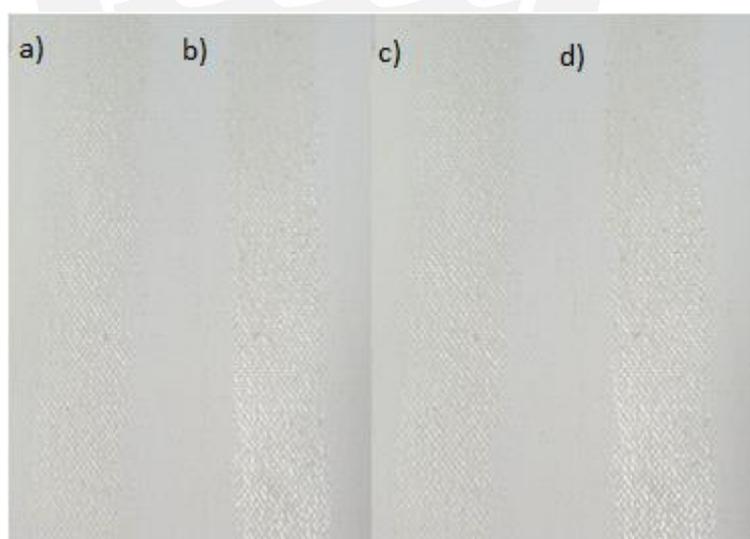
#### **6.1.5.2 Evaluación del tiempo de secado sobre lienzo a diferentes concentraciones de secante.**

En esta sección se estudió el comportamiento de secado de las resinas sintetizadas, SI1, RSI2, RLZ1 y RLZ2, frente a diferentes concentraciones del secante de cobalto (1 %, 2 % y 3 %). Los distintos recuadros obtenidos de las películas óleo alquídicas aplicadas al tiempo cero de secado, se observan en la **Figura 6.2**. Los cuales pueden ser comparados con el comportamiento de secado de las resinas sintetizadas sin secante de cobalto, que se observa en la **Figura 6.3**.

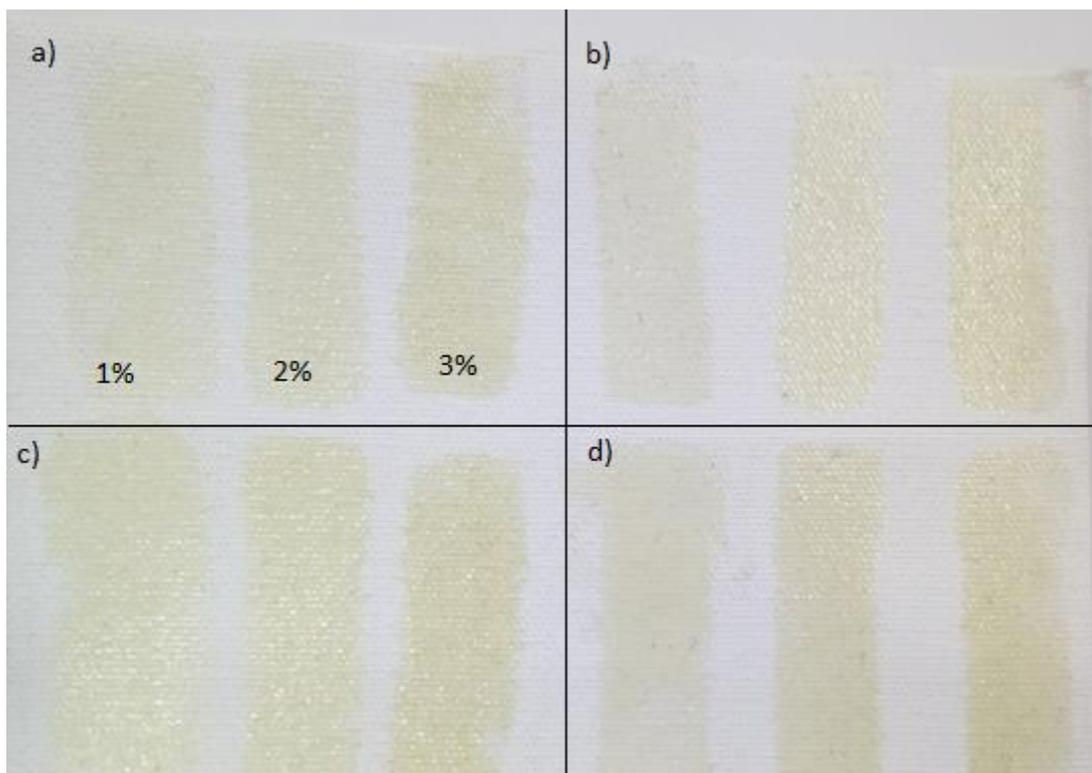
Dado que la apariencia es un punto de vital importancia para la intensidad artística de las resinas, el estudio se ha centrado en el análisis de los cambios de apariencia superficial de las películas por un periodo de dos semanas, como se observa en la **Figura 6.4**. Después de la evaluación visual de las probetas secadas por dos semanas, se observó que el amarillamiento de todas las películas aumenta proporcionalmente con la concentración del agente secativo, efecto que no se observa cuando no se usa el secante de cobalto (Llamas, 2012).



**Figura 6.2** Muestras recién aplicadas sobre lienzo a diferentes concentraciones de secante de Co (1 %, 2 % y 3 %). a)RSI1, b)RSI2, c)RLZ1 y d)RLZ2.



**Figura 6.3** Muestras recién aplicadas sin secante de Co. a) RSI1, b)RLZ1, c)RSI1 y d)RLZ2.



**Figura 6.4** Muestras secadas, durante 2 semanas, sobre lienzo a diferentes concentraciones de secante de Co (1 %, 2 % y 3 %). a)RSI1, b)RSI2, c)RLZ1 y d)RLZ2.

La **Tabla 6.6** detalla los tiempos de secado al tacto sobre lienzo de las películas obtenidas a partir de las resinas sintetizadas, RSI1, RSI2, RLZ1 RLZ2. Los tiempos de secado de las resinas RLZ1 y RSI1 son similares, y menores a las resinas RLZ2 y RSI2. Por otro lado, al aumentar la concentración del secante de cobalto de 1 % al 2 % se reduce el tiempo de secado de todas las resinas. Se observa también, que el tiempo de secado de todas las resinas es similar para 2 % y 3 % de secativo. Por tanto, no sería necesario usar 3 % de secante de cobalto.

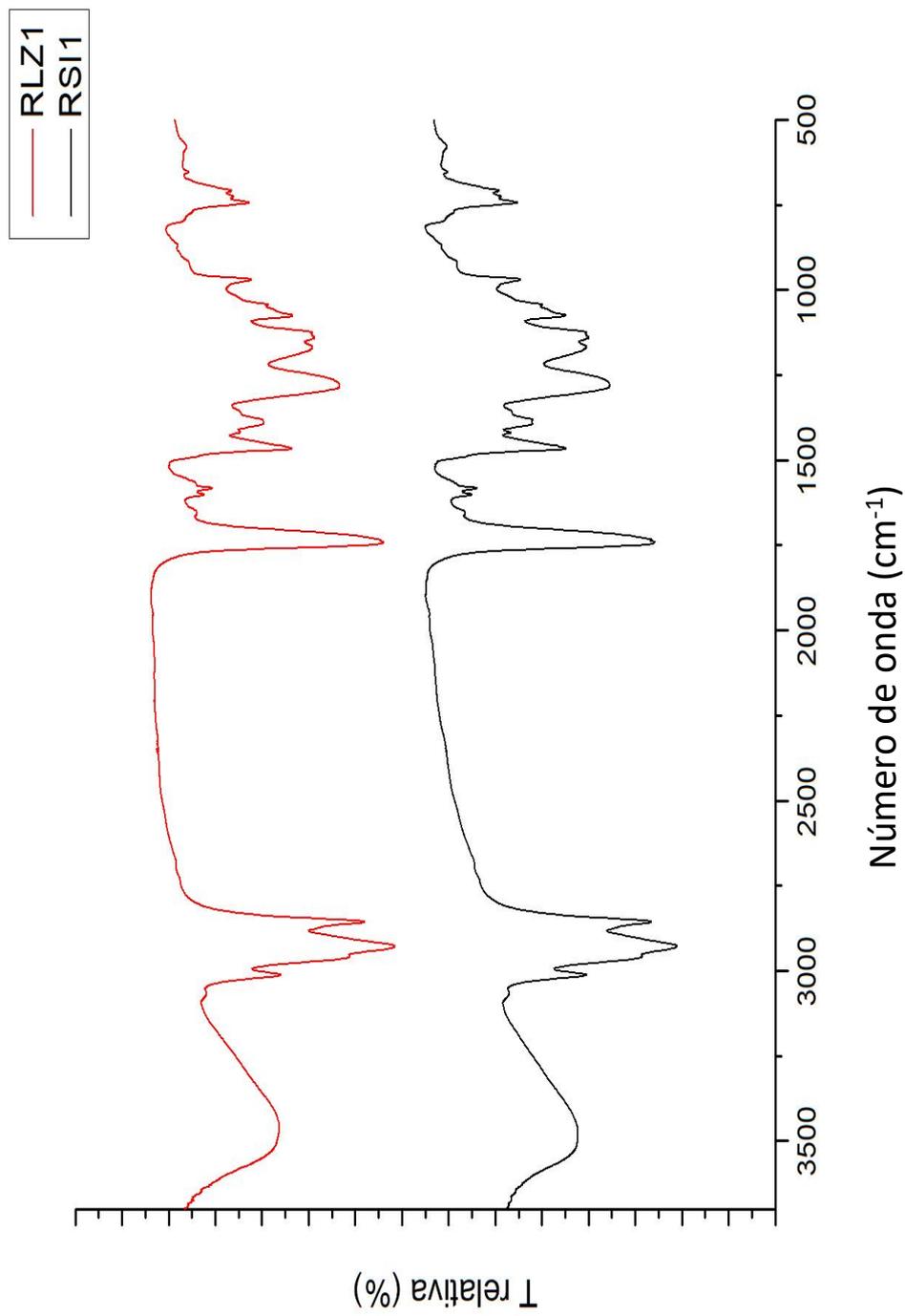
**Tabla 6.6** Tiempo de secado al tacto sobre lienzo.

	<b>Secado al tacto (h)</b>			
	0%	1%	2%	3%
<b>RLZ1</b>	143	25	17	17
<b>RSI1</b>	144	26	18	17
<b>RLZ2</b>	528	100	62	62
<b>RSI2</b>	528	101	63	62

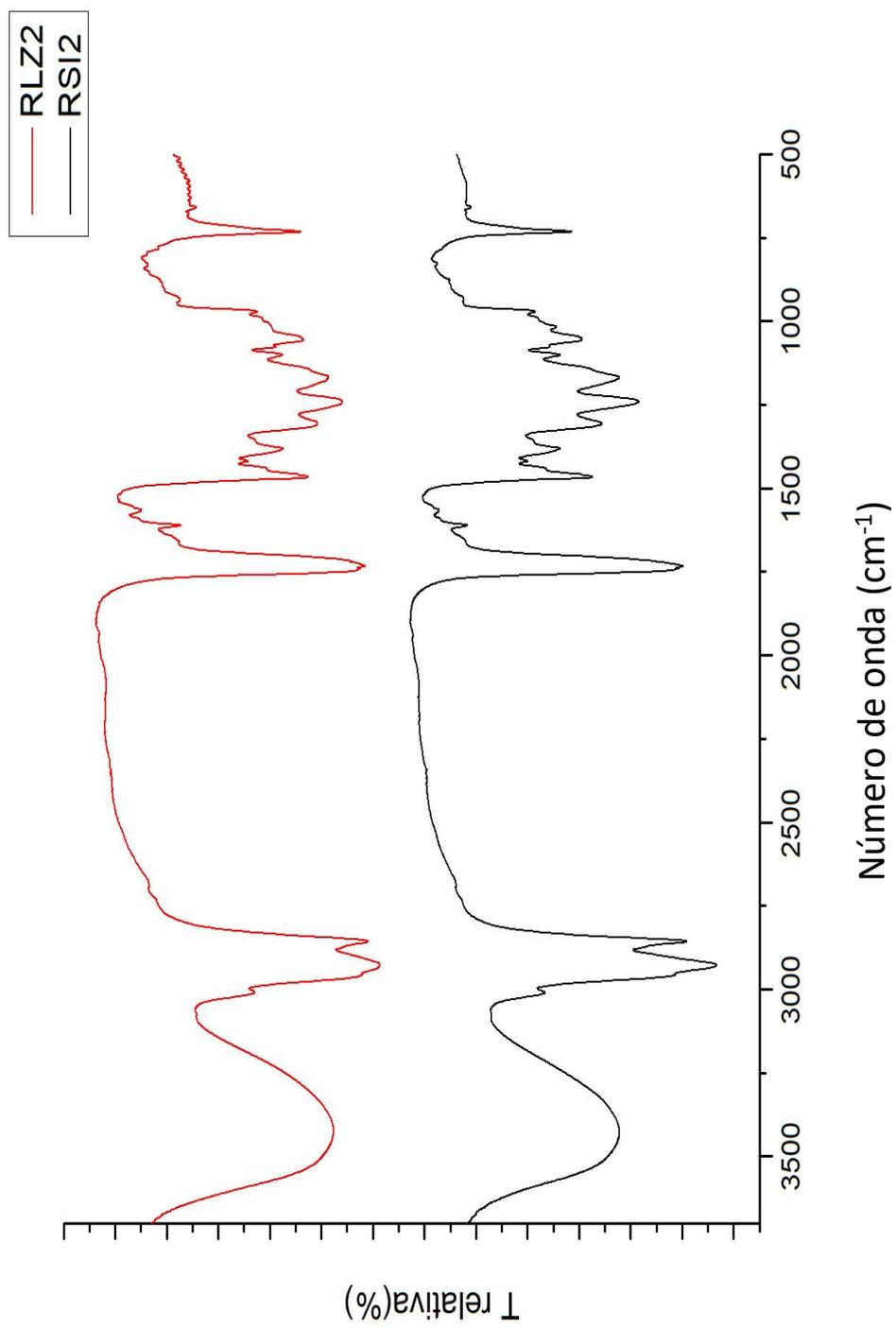
## **6.2 Análisis estructural de las resinas alquídicas**

### **6.2.1 Análisis mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)**

En esta sección es discutido el análisis FTIR de las resinas alquídicas largas en aceite de sachá inchi, obtenidas a partir de anhídrido ftálico (RSI1) y ácido isoftálico (RSI2), las cuales son comparadas con los espectros infrarrojos de las resinas alquídicas largas en aceite de linaza (RLZ1 y RLZ2).



**Figura 6.5** Espectros FT-IR de a) RLZ1 b) RSI1.



**Figura 6.6** Espectros FT-IR de a) RLZ2 y b) RSI2.

Los valores del número de onda y grupos funcionales obtenidos de los espectros FTIR de la **Figura 6.5**, se resumen en la **Tabla 6.7** y confirman la obtención de resinas alquídicas sintetizadas a base de aceite de sacha inchi (RSI1) o linaza (RLZ1), mediante proceso de alcoholisis-esterificación con anhídrido ftálico. El principal hallazgo que confirma la formación de una resina alquídica (poliéster) es la formación del enlace éster indicado por la presencia del pico intenso en  $1739\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la frecuencia de estiramiento C=O (Chiplunkar & Pratao, 2016).

También se observan dos bandas simples entre  $1279\text{ cm}^{-1}$ - $1074\text{ cm}^{-1}$  para la frecuencia de estiramiento del oxígeno C-O-C unido al resto alifático y aromático del grupo éster (Boruah et al., 2012). Además, las frecuencias de estiramiento del enlace C=C aromático, presentes en el rango de  $1580$ - $1599\text{ cm}^{-1}$  formando un doblete indican la presencia del sistema ftálico en la estructura del polímero (Chiplunkar & Pratap, 2016; Patton, 1962). Las bandas entre  $2855\text{ cm}^{-1}$ - $2927\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a los grupos alifáticos simétricos y asimétricos  $-\text{CH}(\text{CH}_2)$  (Ploeger et al., 2008). Finalmente, se tiene una amplia banda de absorción en  $3503\text{ cm}^{-1}$  atribuida al enlace O-H y una banda en  $1042\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al enlace C-O, ambas bandas características de los alcoholes (Pranali & Anito, 2016; Patton, 1962).

**Tabla 6.7** Principales picos IR y grupos funcionales de resinas alquídicas

Nº. de onda $\text{cm}^{-1}$	Origen de la banda	Referencia
3503	O-H	Pranali
3010	C-H olefínico	Nosal
2855-2927	C-H alifática simétrica y asimétrica	Ploeger
1739	C=O éster	Chiplunkar
1581-1599	C=C aromático	Chiplunkar
1464	C-H alqueno	Nosal
1042	C-O (O-H)	Patton
1074-1279	C-O-C oxígeno unido a resto alifático y aromático	Boruah
742	CH <sub>2</sub>	Pranali

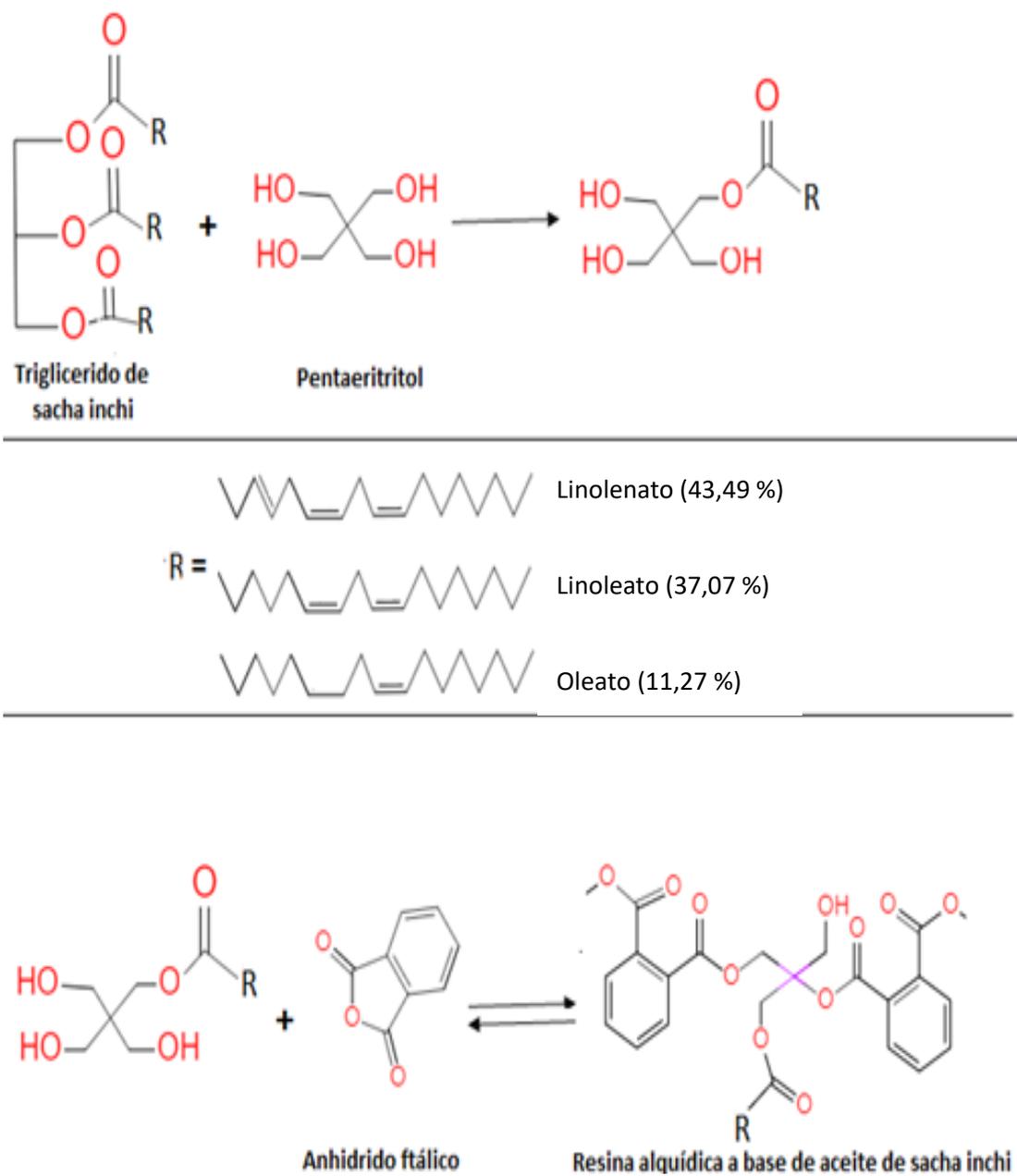
La **Figura 6.6** muestra los espectros FTIR de las resinas alquídicas isoftálicas sintetizadas a base de aceite de sachá inchi (RSI2) o linaza (RLZ2). En ambos espectros se observan doblete entre  $1581 \text{ cm}^{-1}$  y  $1599 \text{ cm}^{-1}$ , ligeramente más intenso comparado con el doblete que aparece para RSI1 y RLZ1. Además, aparece una banda de absorción intensa en  $730 \text{ cm}^{-1}$ . Finalmente, las bandas simples que aparecen entre  $1279 \text{ cm}^{-1}$  y  $1074 \text{ cm}^{-1}$  para RSI1 y RLZ1 en la **Figura 6.5** dan paso a dobletes en las resinas alquídicas isoftálicas y se observan entre  $1306 \text{ cm}^{-1}$  y  $1239 \text{ cm}^{-1}$ , y  $1100 \text{ cm}^{-1}$  y  $1050 \text{ cm}^{-1}$  (Patton, 1962).

### 6.2.2 Resonancia Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$ -RMN)

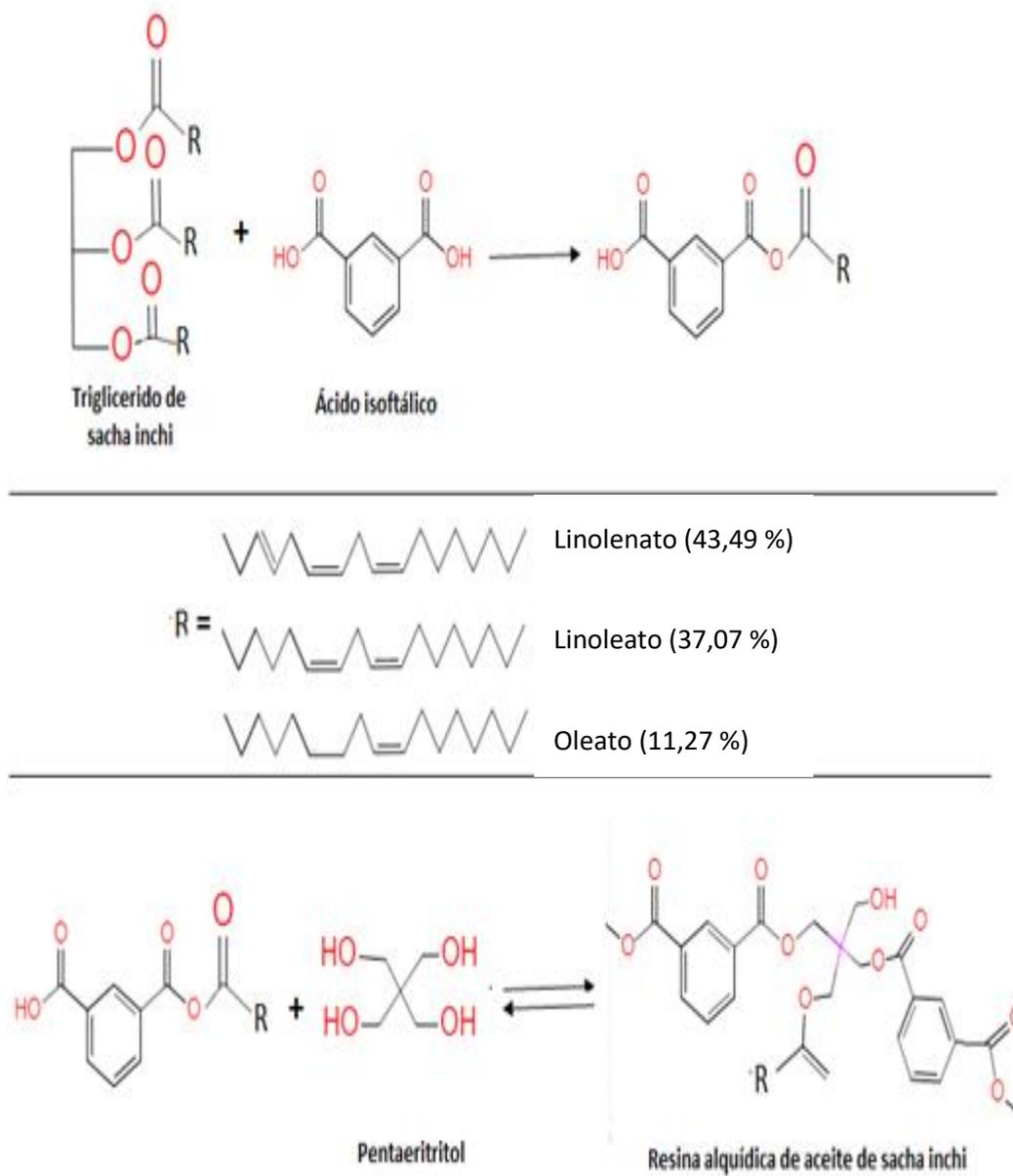
Una estructura simplificada de la resina alquídica de sachá inchi se presenta en las **Figuras 6.7 y 6.8**, donde se muestra la esterificación entre el pentaeritritol (PE), anhídrido ftálico (PA) y/o ácido isoftálico (IPA) y los ácidos grasos del aceite de sachá inchi (ASI), siendo este último el componente de interés de este trabajo. Cabe mencionar que todas las resinas alquídicas sintetizadas son típicamente muy ramificadas y se presenta una posible unidad de repetición de dichos polímeros.

El grado de ramificación se ve afectado por el PE, quien tiene cuatro grupos OH en su estructura y puede haber una a tres moléculas IPA y/o PA con ácidos grasos incorporados en varias combinaciones. Los triglicéridos del aceite de sachá inchi utilizado están compuestos principalmente por tres ácidos grasos insaturados, 43,49 % de ácido linolénico, 37,07 % de ácido linoleico y 11,27 % de ácido oleico, denominado en forma general como R (ver ficha técnica en Anexo 4).

Algunos grupos OH sin reaccionar pueden permanecer en el PE, lo que permite una amplia variedad de estructuras presentes en el producto final. Adicionalmente las diferentes proporciones de los dobles enlaces presentes en los ácidos grasos del aceite reaccionan con el PE de forma variable. Por último, siempre hay algunos ácidos grasos libres y sin reaccionar presentes en el sistema alquídico. Esto es una consecuencia del aumento de la viscosidad mientras que avanza la reacción, lo que impide la finalización de la reacción (Rämänen & Maunu, 2014).



**Figura 6.7** Posible ruta sintética y posible unidad de repetición para RS11.



**Figura 6.8** Posible ruta sintética y posible unidad de repetición para RS12.

La **Figura 6.9** ilustra los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de las resinas alquídicas obtenidas del aceite de sacha inchi con diferentes ácidos polibásicos PA (**Figura 6.9b**) e IPA (**Figura 6.9c**). En ambos casos, la señal 1 entre  $\delta\text{H}$  0,84 ppm-1,05 ppm se deben a los protones metílicos ( $-\text{CH}_3$ ) de los grupos acilo saturado, oleico n-9 y linoleico n-6, junto con otros grupos potenciales acilo n-6 ( $\delta\text{H}$  0,81 ppm-0,93 ppm) y los protones metílicos de los grupos acilo linolenico n-3 ( $\delta\text{H}$  0,93 ppm-1,05 ppm) (Guillen et al., 2012).

La señal 2 que aparece entre  $\delta\text{H}$  1,22 ppm-1,45 ppm se atribuyen a los protones de metileno, la intensidad de esta señal puede relacionarse con los grupos internos  $-\text{CH}_2-$  presentes en los grupos acilo. La señal 3 del protón ubicado en la posición  $\beta$  del carbonilo se observaron con cambios químicos de  $\delta\text{H}$  1,54 ppm-1,80 ppm. La señal 5 del protón ubicado en la posición  $\alpha$  del carbonilo se observaron entre  $\delta\text{H}$  2,28 ppm-2,38 ppm, como lo observó Vicente y sus colaboradores (Vicente et al., 2015).

La señal 4 que aparece entre  $\delta\text{H}$  1,92 ppm-2,15 ppm se atribuye a los protones en relación con un solo enlace, también llamado protones alílicos  $-\text{CH}_2-$  (señal múltiple de trilinolenina). La señal 6 que aparece entre  $\delta\text{H}$  2,75 ppm-2,95 ppm corresponde a los protones alílicos dobles  $-\text{CH}_2$  de  $\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}$  (Guillen et al., 2003; Barison et al., 2010). Los picos que aparecen entre  $\delta\text{H}$  4,10 ppm-4,36 ppm, señal 7 de la **Figura 6.11a**, se atribuyen a los protones de los grupos glicerilo ( $\text{CH}_2\text{OCOR}$ ) en las posiciones 1,3. La señal 8 entre  $\delta\text{H}$  5,24 ppm-5,45 ppm, es atribuible a los protones del doble enlace, lo que confirma la presencia de insaturación en la estructura polimérica formada (Vicente et al., 2015). También representa los protones de los grupos glicerilo  $-\text{CH}=\text{CH}$  en la posición 2.

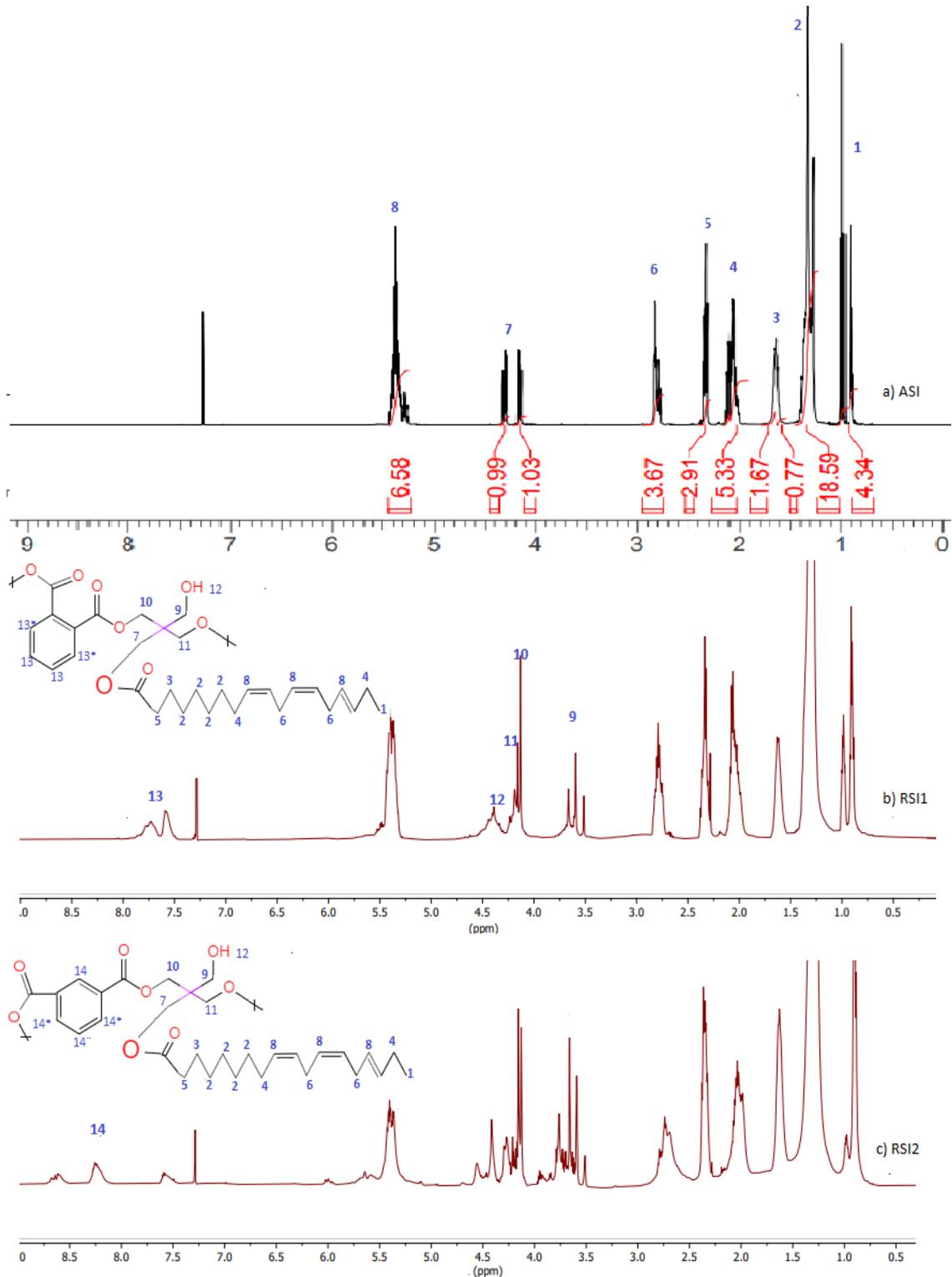
La señal 13 y 14 que se muestran en los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de las RSI1 y RSI2, ver **Figuras 6.9b y 6.8c** respectivamente, aparecen en la región de campo bajo ( $\delta\text{H}$  6,5 ppm-9,0 ppm). La aparición de estas señales se debe a las propiedades aromáticas originadas a partir de los fragmentos de los esteres ftálicos e isoftálico de las resinas alquídicas sintetizadas. La resonancia de los protones  $-\text{CH}_2-$  para el PA aparece entre  $\delta\text{H}$  7,50 ppm-7,80 ppm (dos picos) y del IPA aparecen en  $\delta\text{H}$  7,50 ppm-8,75 ppm (tres picos), estas observaciones concuerdan con los resultados de Rämänen & Maunu, 2014.

Las señales 9 y 11 se atribuyen a los protones del grupo  $-\text{CH}_2$  del PE que forman la red polimérica, el pico del grupo  $-\text{CH}_2\text{-OH}$  aparece en  $\delta\text{H}$  3,7ppm y del  $-\text{CH}_2\text{-O-}$  aparece en  $\delta\text{H}$  4,2 ppm. Alrededor de  $\delta\text{H}$  4,0 ppm, aparece la señal 10, atribuida a los protones metilénicos unidos a grupos ésteres ( $-\text{CH}_2\text{OOR}$ ), ello confirma la viabilidad de la poliesterificación entre el PE y PA o IPA (Spyros, 2003; Rämänen & Maunu, 2014).

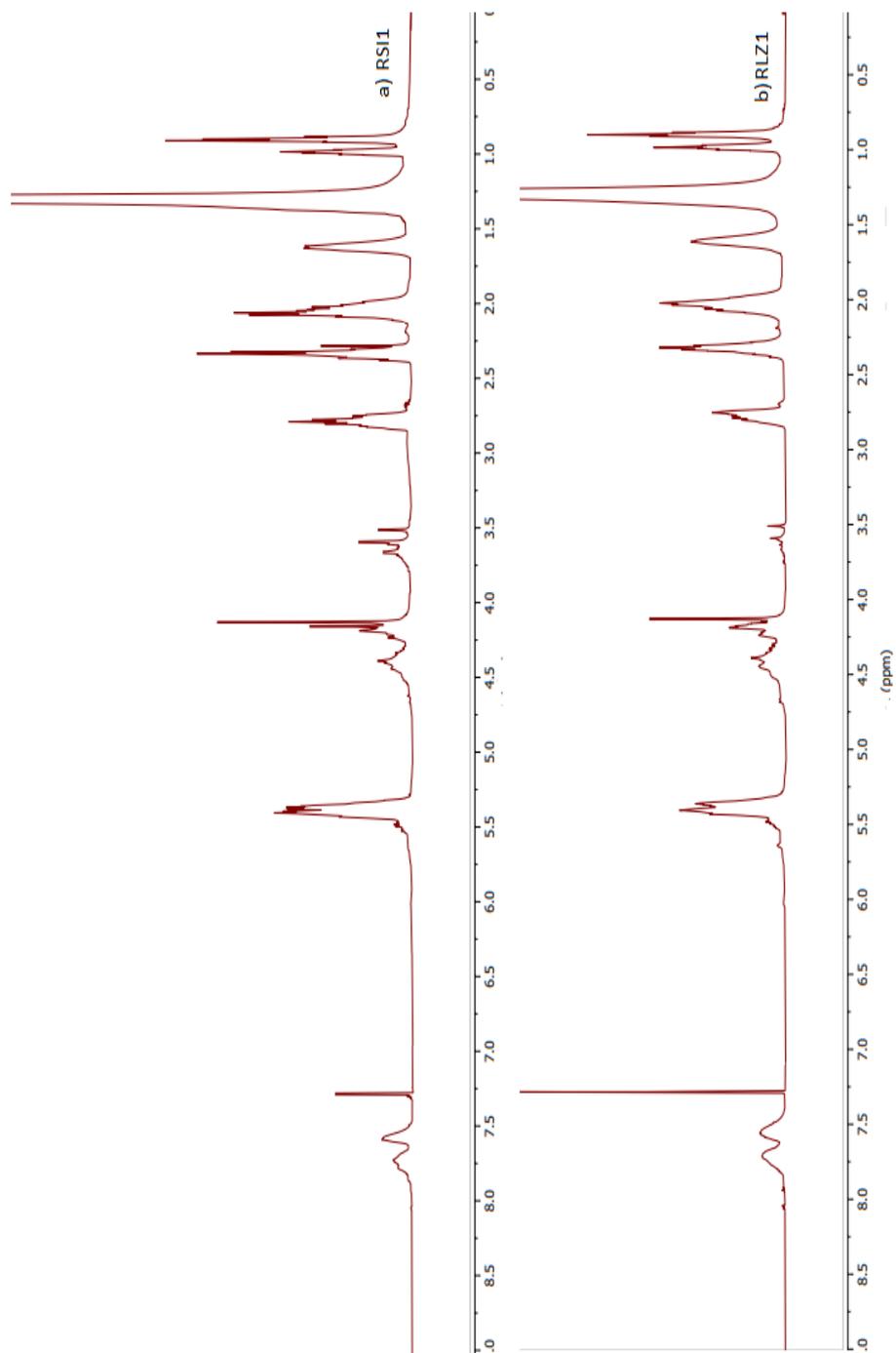
El número de picos que aparece en la región media para RSI1 es menor en comparación con RSI2, probablemente debido a que uno o más grupos OH sin reaccionar podrían haber estado presentes entre la estructura de los polímeros. Sin embargo, la mayor cantidad de picos se atribuye a una mayor variedad de estructuras formadas a partir de los polímeros más ramificados obtenidos a partir de la reacción del PE con IPA. Ello se debe, principalmente porque el IPA presenta una mayor funcionalidad comparado con el PA (Rämänen & Maunu 2014; Patton, 1962).

Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de las resinas alquídicas de aceite de sacha inchi, RSI1 y RSI2, se compararon con los espectros de las resinas alquídicas a base de aceite de linaza, RLZ1 y RLZ2. Como se muestra en la **Figuras 6.10 y 6.11**, las

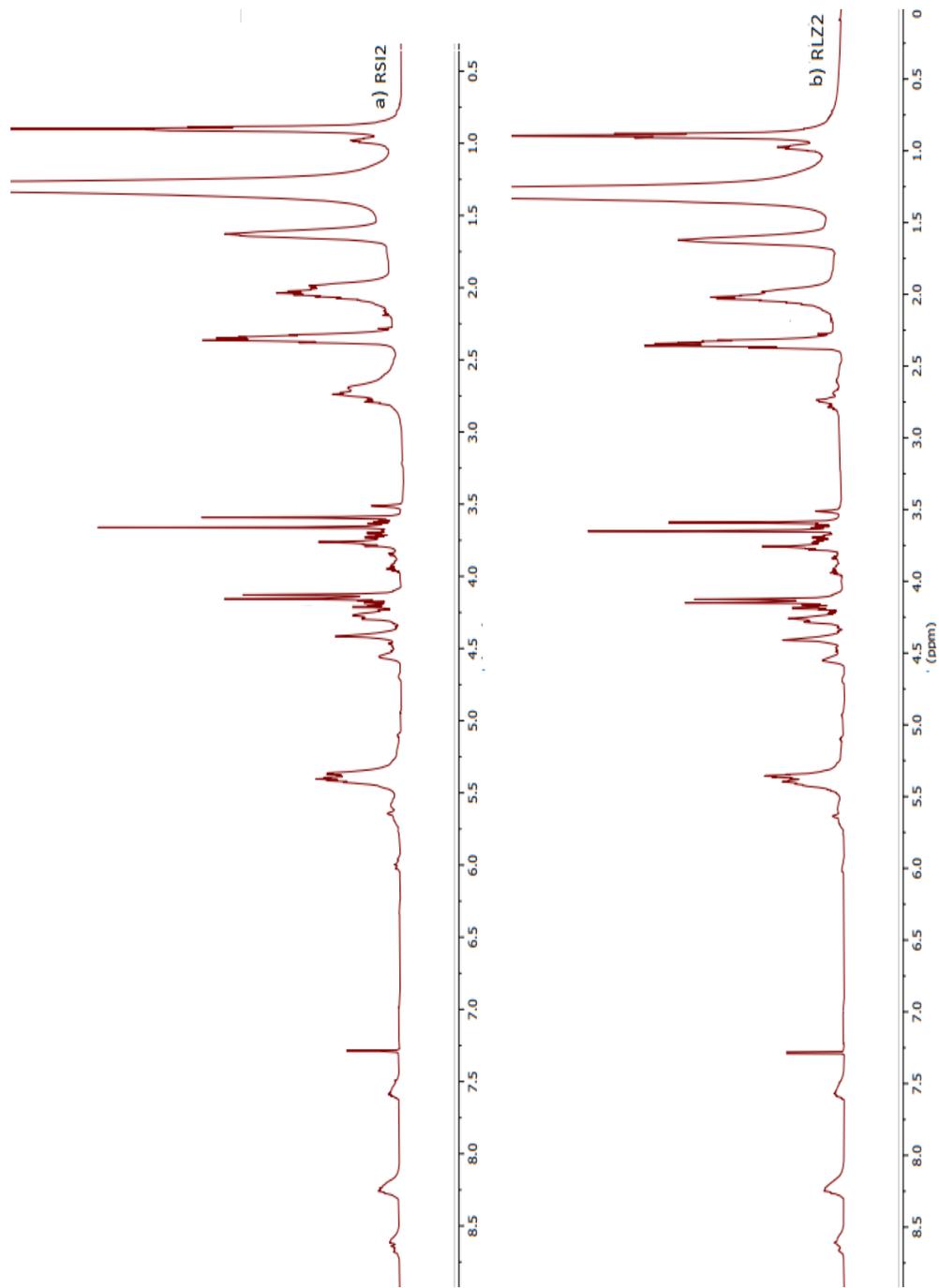
señales de ambos espectros son muy parecidas y en base a las señales ya identificadas para RS11 y RS12, se confirma la obtención de las resinas alquídicas orto-ftálica (RLZ1) e iso-ftálica (RLZ2) a base de aceite de linaza.



**Figura 6.9** Espectros RMN-<sup>1</sup>H de a) ASI, b) RS11 y c) RS12.



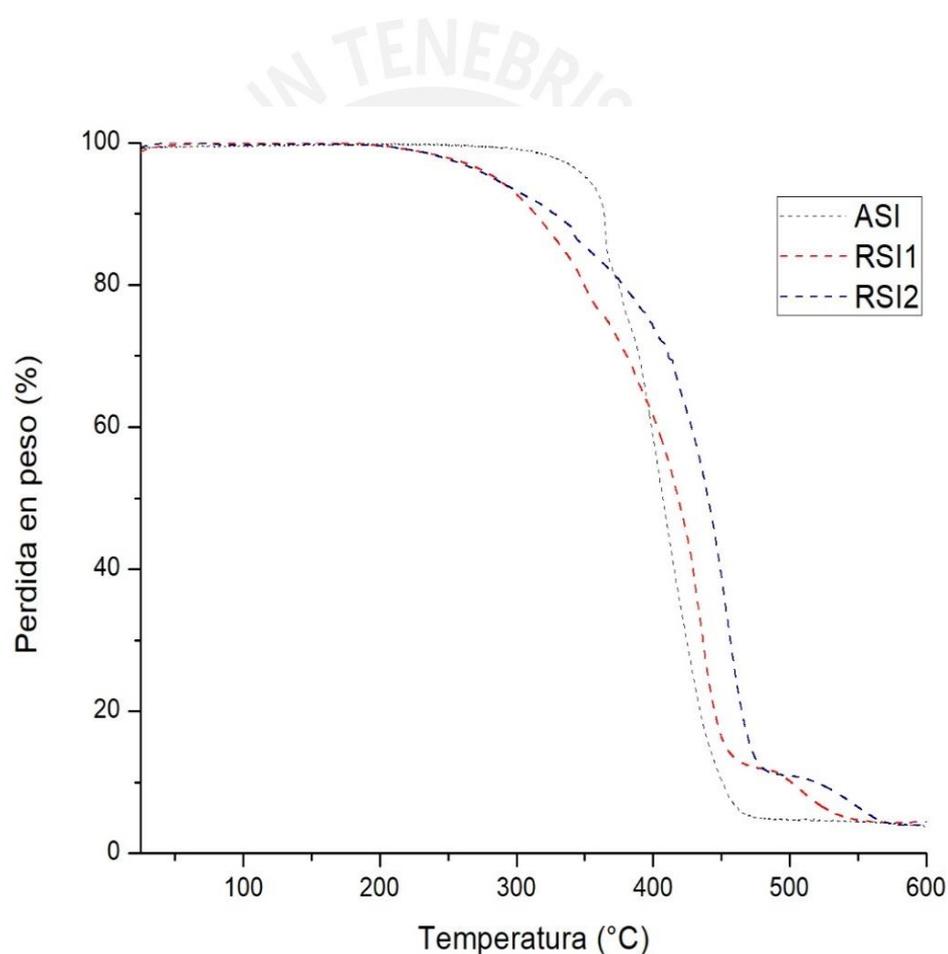
**Figura 6.10** Espectro <sup>1</sup>H-RMN de a) RLZ1 b) RSI1.



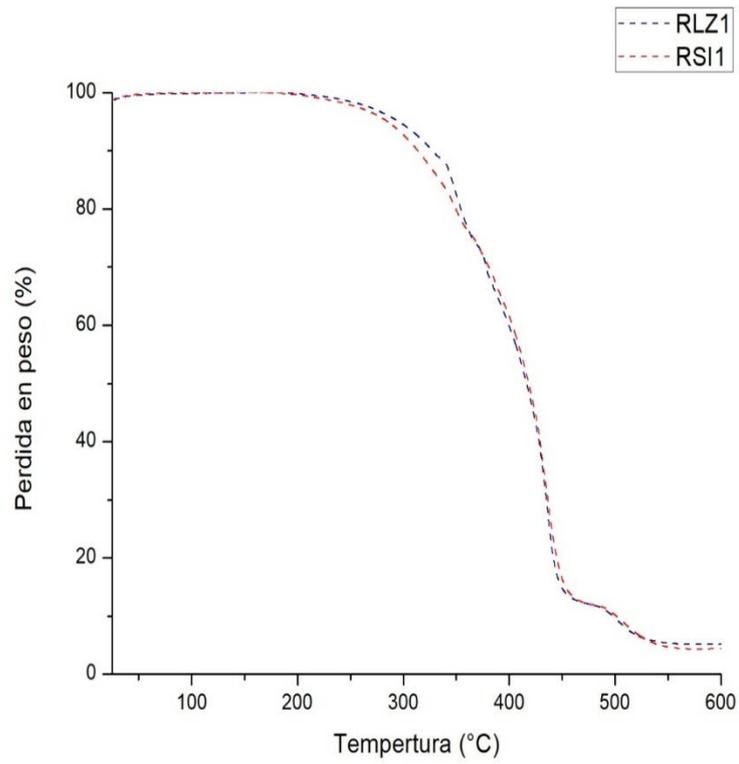
**Figura 6.11** Espectro <sup>1</sup>H-RMN de a) RLZ2 b) RSI2.

### 6.2.3 Termogravimetría (TGA)

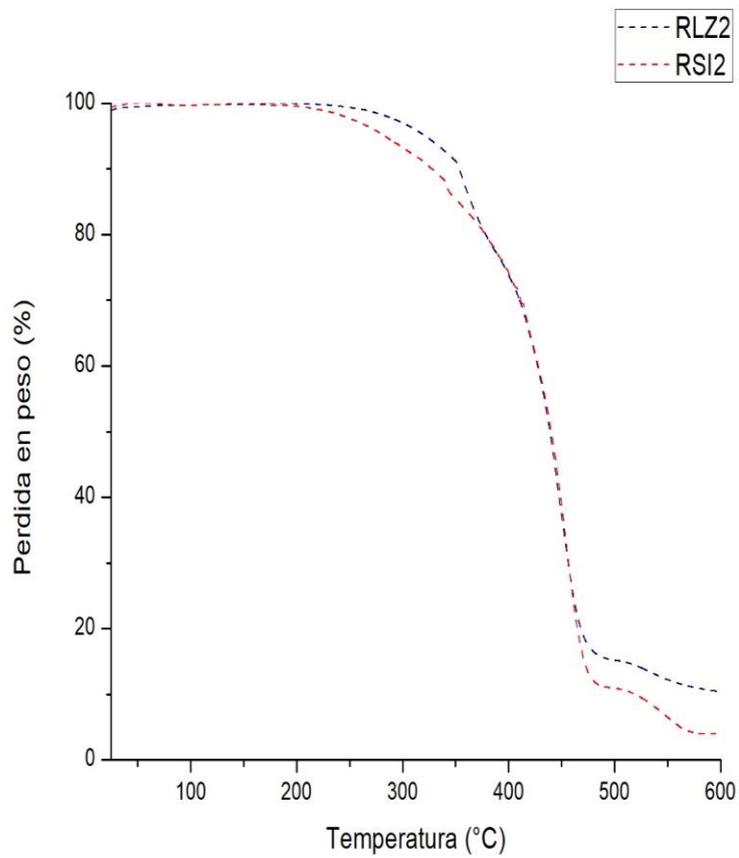
El análisis termogravimétrico se realizó para caracterizar la degradación térmica de las resinas sintetizadas; la **Figura 6.12** muestra las curvas de análisis TGA del aceite de sacha inchi (ASI) y sus respectivas resinas alquídicas con diferentes ácidos poliácidos, RSI1 con PA y RSI2 con IPA. Además, la **Figura 6.13** y **Figura 6.14** ilustran las curvas TGA de las resinas obtenidas por el método de alcoholisis (RSI1 y RLZ1) y acidólisis (RSI2 y RLZ2), respectivamente.



**Figura 6.12** Termogramas de ASI, RSI1 y RSI2.



**Figura 6.13** Termogramas de RLZ1 y RSI1.



**Figura 6.14** Termogramas de RLZ2 y RSI2.

**Tabla 6.8** Temperaturas requeridas para alcanzar determinados porcentajes de pérdidas de peso.

	T5 % (°C)	T10 % (°C)	T25 % (°C)	T50 % (°C)	T90 % (°C)
ASI	350	364	382	407	450
RLZ1	295	327	365	417	497
RSI1	283	314	366	418	501
RLZ2	320	354	397	439	600
RSI2	285	326	397	440	520

Los valores de temperatura requeridos para alcanzar porcentajes de pérdidas de peso, entre el rango del 5 %-90 %, obtenidas de las curvas TGA de las **Figuras 6.12, 6.13 y 6.14**, son presentados en la Tabla 6.8.

Al analizar los datos se observa que la reacción de esterificación entre el PE, IPA y/o PA y los ácidos grasos de los aceites (sacha inchi y linaza) han reaccionado exitosamente, consiguiendo formar una estructura polimérica ramificada, lo cual se puede evidenciar a través del cambio del perfil de degradación a partir de 350 °C-400 °C (**Figura 6.12**). La presencia de un anillo aromático rígido, de los ácidos polibásicos, contribuye a una mayor estabilidad térmica (Bora et al., 2014) y, como se mencionó anteriormente, el IPA aumenta la densidad reticular, lo que contribuye a una mejor la estabilidad térmica de la resina (curva RSI2 de la **Figura 6.12**).

Asimismo, como se observa en la **Figura 6.12** no existe diferencia significativa en los termogramas, hasta 200 °C aproximadamente. Las pérdidas de peso entre 40 °C a 120 °C pueden ser atribuidas a la pérdida de humedad (Rangel et al., 2018). Luego, al alcanzar una pérdida de peso del 5 %, las temperaturas de degradación para el ASI, RSI1 y RSI2, son 350 °C, 283 °C y 285 °C. Esta primera etapa puede ser asociada a la escisión de las cadenas de la resina alquídica y la

degradación de la cadena larga alifática de los ácidos grasos presentes, ya que son el punto más débil de la estructura del polímero (Linga et al., 2014). La degradación termo-oxidativa tiene lugar en una segunda etapa a temperaturas más elevadas, con porcentajes de pérdidas mayores. En la **Tabla 6.8**, se puede observar que, para perder un 50 % de peso inicial, la temperatura requerida para el ASI es 407 °C, mientras que para RSI1 es 418 °C y para RSI2 es 440 °C. Por tanto, la resina RSI2 presentó mayor estabilidad térmica, debido a que, probablemente, forma una estructura polimérica más entrecruzada comparada con la resina RSI1 (Patton, 1962). Finalmente, cuando el ASI, RSI1 y RSI2 pierden el 90 % de su peso inicial, los valores de temperaturas de degradación son 450 °C, 501 °C y 520°C, respectivamente, y a partir de esas temperaturas el aceite y los polímeros se degradan por completo.

Las curvas TGA de la **Figura 6.13** y **Figura 6.14** presentan comportamientos de degradación equivalentes, patrón que puede atribuirse a su similitud en estructura. Sin embargo, las resinas RSI1 y RSI2 demostraron ser ligeramente más estables que RL1 y RLZ2, ver **Tabla 6.8**.

## 7. CONCLUSIONES

1. Se obtuvieron nuevas resinas alquídicas largas en aceite de sachá inchi, RSI1 y RSI2, aplicando el método de acidólisis y alcoholisis. Esta nueva resina presenta similares y hasta mejores propiedades que las resinas alquídicas largas en aceite de linaza RLZ1 y RLZ2.
2. El IPA influyó positivamente en las propiedades fisicoquímicas de las resinas alquídicas RSI2 y RLZ2, de tal manera que disminuye el NA hasta 4, aumenta la viscosidad hasta Z1 y Z y disminuye el color, a valores 11 y 9, respectivamente.
3. Las resinas a base de sachá inchi presentaron colores más claros, que las resinas a base de aceite de linaza. Esta puede ser una ventaja importante frente al aceite de linaza relacionada a la aplicación de las resinas alquídicas como medios de pintado artístico.
4. El tiempo de secado para las resinas RSI1 y RSI2 fueron muy parecidos a las resinas RLZ1 y RLZ2. Al aumentar la concentración del secante de cobalto, hasta un 2 %, se reduce considerablemente el tiempo de secado de 143 h a 17 h para RLZ1 y RSI1, mientras que para RLZ2 y RSI2 se redujo de 528 h a 62 h.
5. Los espectros FTIR y <sup>1</sup>H-RMN confirmaron que las nuevas resinas RSI1 y RSI2, basadas en aceite de sachá inchi, se sintetizaron con éxito mediante el método de alcoholisis y acidólisis, las cuales presentan estructuras similares a las resinas RLZ1 y RLZ2.

6. Las resinas RSI1 y RSI2 presentaron mayores estabilidades térmicas comparadas con las resinas RLZ1 y RLZ2. El empleo de IPA aumenta la temperatura de degradación de las resinas.



## 8. BIBLIOGRAFÍA

**Anghelone, M., Jembrih-Simbürger, D., & Schreiner, M.** (2016). Influence of phthalocyanine pigments on the photo-degradation of alkyd artist´ paint under different conditions of artificial solar radiation. *Polymer Degradation and Stability*, 134, 157-168.

**Assanvo, E., Gogo, P., Swapan, K., & Shashi, 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.

**Ataei, S., Yahya, R., Gan, S.** (2011). Palm Oleic Acid Based Alkyds: Effect of the Fatty Acid Content on the Polyesterification Kinetics. *Journal of Polymers and the Environment*, 19(2), 540–545.

**Barrios, F.A.** (1997). *Síntesis de ésteres poliméricos a partir de: ácidos grasos, ácidos polibásicos y alcoholes polihídricos* (Tesis de licenciatura, Universidad de San Carlos, Guatemala). Recuperada de <https://biblioteca-farmacia.usac.edu.gt/library/index.php>.

**Barison, A., Silva, C., Campos, F., Simonelli, F., Lenz, C., & Ferreira, A.** (2010). A simple methodology for the determination of fatty acid composition in edible oils through <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy, *Magnetic Resonance in Chemistry*, 48(8), 642-650.

**Bat, E., Gunduz, G., Kisakurek, D., & Akhmedov, I.** (2006). Synthesis and characterization of hyperbranched and air drying fatty acid based resins, *Progress in Organic Coating*, 55(4), 330-336.

**Bora, M., Deka, R., Ahmed, N., & Dilip, 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.

**Boruah, M., Pronob, G., Adhikari, B., & Kumar, S.** (2012). Preparation and characterization of Jatropha Curcas oil based alkyd resin suitable for surface coating. *Progress in Organic Coatings*, 74(3), 596–602.

**Carlston, E.** (1961). *EE.UU. Patente N°US2991259*. San Francisco, California: California Research Corporation.

**Chiplunkar, P. & Pratap, A.** (2016). Utilization of sunflower acid oil for synthesis of alkyd resin. *Progress in Organic Coatings*, 93, 61–67.

**Chirinos, R., Zuloeta, G., Pedreschi, R., Mignolet, E., Larondelle, Y., & Campos, D.** (2013). Sacha inchi (*Plukenetia volubilis*): a seed source of polyunsaturated fatty acids, tocopherols, phytosterols, phenolic compounds and antioxidant capacity. *Food Chemistry*, 141(3), 1732-1739.

**Cárpena, I.** (2006). *Fabricación de resinas alquídicas para la elaboración de pinturas* (Tesis de licenciatura, Universidad Nacional de Ingeniería, Perú). Recuperada de [cybertesis.uni.edu.pe/handle/uni/1039](http://cybertesis.uni.edu.pe/handle/uni/1039).

**Correa, J., & Restrepo, E.** (2007). *Análisis de alternativas en las condiciones de procesos y su efecto en el tiempo de esterificación y el consumo energético en la producción de una resina alquídica* (Tesis de licenciatura, Universidad EAFIT, Colombia). Recuperada de <https://repository.eafit.edu.co/handle/10784/358?show=full>.

**De Silvaa, U., Amarasinghea, A., Premachandraa, B., & Prashanthab, B.** (2012), Effect of karawila (*Momordica charantia*) seed oil on synthesizing the alkyd resins based on soya bean (*Glycine max*) oil. *Progress in Organic Coatings*, 74(1), 228–232.

**Enciso, J.** (2013). *Evaluación de ácidos grasos y propiedades fisicoquímicas de los aceites crudos de Plukenetia volubilis L. (sacha inchi) de la selva central del Perú y determinación de su actividad antiinflamatoria.* (Tesis de maestría, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú). Recuperada de <http://cybertesis.unmsm.edu.pe/handle/cybertesis/3825>.

**Espinosa, M.** (2013). Los óleos alquídicos Griffin: Composición, propiedades y aplicación. *Revista Bellas Artes*, 11, 127-157.

**Espinosa, M.** (2015). Los alquídicos en la pintura contemporánea. *Revista Bellas Artes*, 13, 183-212.

**Ezeh, I., Umoren, S., Essien, E., & Udoh, A.** (2012). Studies on the utilization of *Hura crepitans* L. seed oil in the preparation of alkyd resins. *Industrial Crops and Products*, 36, 94–99.

**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.

**Flores, A.** (2018). *Síntesis y caracterización de resinas alquídicas a partir del ácido graso vegetal proveniente del sachá inchi (plukenetia volubilis)* (Tesis de Maestría inédita). Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima- Perú.

**Gorriti, A., Arroyo, J., Quispe, F., Cisneros, B., Condorhuamán, M., Almora, Y., & Chumpitaz, V.** (2010). Oral toxicity at 60-days of sachá inchi oil (*Plukenetia volubilis L.*) and linseed (*Linum usitatissimum L.*), and determination of lethal dose 50 in rodents. *Revista peruana de medicina experimental y salud pública*, 27(3), 352-360.

**Guillén, M., Ruiz, A., Cabo, N., Chirinos, R., & Pascual, G.** (2003). Characterization of Sachá Inchi (*Plukenetia Volubilis L.*) oil by FTIR spectroscopy and <sup>1</sup>H-MNR comparison with linseed oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 80(8), 755-762.

**Hofland, A.** (2012). Alkyd resins: From down and out to alive and kicking. *Progress in Organic Coatings*, 73(4), 274-282.

**Ibanga, I., & Edet, N.** (2013). Influence of Polybasic Acid Type on the Physicochemical and Viscosity Properties of Cottonseed oil Alkyd Resins. *The International Journal of Engineering and Science*, 2(5), 01-14.

**Karak, N.** (2012). *Vegetable Oil-Based Polymers: Properties, processing and Applications* (1<sup>st</sup> ed.). Philadelphia, USA: Woodhead Publishing Limited.

**Kumar, B., Smita, K., Cumbal, L., & Debut, A.** (2014). Synthesis of silver nanoparticles using Sachá inchi (*Plukenetia volubilis L.*) leaf extracts. *Saudi Journal of Biological Science*, 21(6), 605-209.

**Kumar, B., Smita, K., Cumbal, L., & Debut, A.** (2014). Sachá inchi (*Plukenetia volubilis L.*) shell biomass for synthesis of silver nanocatalyst. *Journal of Saudi Chemical Society*. 21(1), S293-S298.

**Kurt, I., Acar, I., & Güçlü, G.** (2014). Preparation and characterization of water reducible alkyd resin/colloidal silica nanocomposite coatings. *Progress in Organic Coatings*, 77(5), 949-956.

**Linga, J., Mohammed, I., Ghazalia A., Khairuddea, M.** (2014). Novel poly(alkyd-urethane)s from vegetable oils: Synthesis and properties *Industrial Crops and Products*, 52, 74– 84.

**Llamas, R., & Torrente A.** (2012). Medios y secativos en la pintura al óleo actual; una revisión de su uso y comportamiento. *Conserva*, 7, 79-93.

**La Nasa, J., Degano, I., Modugno, F., & Colombini, M.** (2013). Alkyd paints in art: Characterization using integrated mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 797(3), 64–80.

**Mishra, V., & Patel, K.** (2015). Synthesis and Characterization of Soya Fatty Acid-Based Self-Emulsifiable Alkyds. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 36(7), 1036-1046.

**Mukhtar, A., Ullah, H., & Mukhtar, H.** (2007). Fatty acid composition of Tobacco seed oil and synthesis of Alkyd resin. *Chinese Journal of Chemistry*, 25(5), 705-708.

**Nicks, P.** (1990). Utilización de aceites vegetales en la fabricación de pinturas. *Revista Palmas*, 11(3), 21-23.

**Nosal, H., Nowicki, J., Warzaa, M., Nowakowska, E., & Zarebska, M.** (2016). Synthesis and characterization of alkyd resins based on *Camelina sativa* oil, glycerol and selected epoxidized vegetable oils as functional modifiers. *Progress in Organic Coatings*, 101, 553-568.

**Odetoeyea, T., Ogunniya, D., & Olatunjib, G.** (2012). Improving *Jatropha curcas Linnaeus* oil alkyd drying properties. *Progress in Organic Coatings*, 73(4), 374–381.

**Odetoeyea, T., Ogunniyi, D., & Olatunji, G.** (2013). Studies on the preparation of *Parinari polyandra* benth seed oil alkyd resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 127(6), 4610–4616.

**Ogunniyi, D., & Odetoeye, T.** (2008). Preparation and evaluation of tobacco seed oil-modified alkyd resins. *Bioresource Technology*, 99(5), 1300–1304.

**Patton, T.** (1962). *Alkyd resin technology; Formulating Techniques and Allied calculations*. New York, USA: Interscience Publishers.

**Peris, J.** (2008). *Estudio analítico de materiales empleados en barnices, aglutinantes y consolidantes en obras de arte mediante métodos cromatográficos y espectrométricos* (Tesis doctoral, Universidad de Valencia, España). Recuperada de <http://hdl.handle.net/10803/10257>.

**Ploeger, R., Scalarone, D., & Chiantore, O.** (2008). The characterization of commercial artists' alkyd paints. *Journal of Cultural Heritage*, 9(4), 412-419.

**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.

**Pranali, Ch., & Amitp, P.** (2016). Utilization of sunflower acid oil for synthesis of alkyd resin. *Progress in Organic Coatings*, 93, 61–67.

**Prashantha, M., Premachandra, B., & Amaraasinghe, A.** (2017). Synthesis of fast drying long oil alkyd resins using seed oil of Karawila (*Momordica charantia*). *Indian Journal of Chemical Technology*, 24(1), 47-54.

**Rangel, R., Percino, M., & Murillo, E.** (2018). Resinas alquídicas altamente ramificadas obtenidas sin compuestos orgánicos volátiles. *Revista Respuestas*, 23(1), 19-26.

**Rämänen, P., & Maunu, S.** (2014). Structure of tall oil fatty acid-based alkyd resins and alkyd–acrylic copolymers studied by NMR spectroscopy. *Progress in Organic Coatings*, 77(2), 361–368.

**Saalah, S., Abdullah, L., Aung, M., Biak, D., Basri, M., Jusoh E. & Mamat, S.** (2017). Physicochemical properties of Jatropha oil-based polyol produced by a two steps method. *Molecules*, 22(4), 551-568.

**Salmi, T., Paatero, E., & Nyholm, P.** (2004). Kinetic model for the increase of reaction order during polyesterification. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43(12), 1487-1493.

**Sanchez, G.** (2012). *Caracterización y cuantificación de los ácidos grasos omega 3 y omega 6 presentes en el aceite de sacha inchi (Plukenetia volubilis L.)* (Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia, Colombia. Recuperada de <http://bdigital.unal.edu.co/9141/>).

**Sandler, S., & Karo, W.** (1994). *Polymer Syntheses: Volumen II* (2<sup>nd</sup>. ed.). San Diego, USA: Academic Press, Inc.

**Spyros, A.** (2003). Characterization of Unsaturated Polyester and Alkyd Resins Using One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 88(7), 1881–1888.

**Thanamongkollit, N., Miller, K., & Soucek, M.** (2012). Synthesis of UV-curable tung oil and UV-curable tung oil based alkyd. *Progress in Organic Coatings*, 73(4), 425–434.

**Udayakumara, S., & Gunapala, O.** (2015). Development of Suitable Methodology to Synthesize Terephthalic Acid Based Alkyd Resin. *International Journal of Engineering Reserch and Reviews*, 3(1), 87-91.

**Uzoh, C., Obodo, N., & Onukwuli, O.** (2013). Optimization of polyesterification process for production of palm oil modified alkyd resin using response surface methodology. *Journaol of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 777-785.

**Uzoh, C., Obodo, N., & Onukwuli, O.** (2016). Exploring the effect of styrene and anhydride ratio on the coating properties of non-drying vegetable oil based alkyd resin. *Journal of King Saud University-Engineering Sciences*, 30(1), 12-21.

**Uzoh, C., Obodo, N., & Onukwuli, O.** (2016). Investigating the optimum unsaturated fatty acid content and oil length for auto-oxidative drying of palm-stearin-based alkyd resin. *Progress in Organic Coating*, 101, 71-80.

**Vicente, J., Geraldo, M., & Garcia, E.** (2015). Fatty acids profile of Sacha Inchi oil and blends by <sup>1</sup>H-NMR and GC-FID. *Food Chemistry*, 181, 215–221.

**Vicente, J., Cappato, L., Araujo, V., Carvalho, M., & Garcia E.** (2017). Thermal and oxidative stability of Sacha Inchi oil and capsules formed with biopolymers analysed by DSC and <sup>1</sup>H-NMR. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 131(3), 2093-2104.

**Wei, S., Pintus, V., & Schreiner, M.** (2013). A comparison study of alkyd resin used in art work by Py-GC/MS and GC/MS. The influence of aging. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 441–447.

**Williams R.** (2000). Advances in Alkyd Resins. En C. Craver & Ch. Carraher (Eds), Applied Polymer Science 21<sup>st</sup> Century (1<sup>st</sup> ed., pp 471-481). Oxford, UK: Elsevier science Ltd.

**Winsor & Newton** (n.d). *Óleo alquídicos de secado rápido Griffin* [pdf]. Recuperada de <https://www.winsornewton.com/assets/Leaflets/Spanish/griffinspdf>.



# ANEXO 1

REVISION DATE: 21/01/2010

## SAFETY DATA SHEET WINSOR & NEWTON LIQUIN ORIGINAL

### 1 IDENTIFICATION OF THE SUBSTANCE/ PREPARATION AND COMPANY UNDERTAKING

PRODUCT NAME WINSOR & NEWTON LIQUIN ORIGINAL

APPLICATION Medium for oil painting

SUPPLIER ColArt America Inc.  
11 Constitution Avenue  
Piscataway  
New Jersey  
08855-1396

Emergency telephone number 1-800-628-3385  
Tel. number for information 732-562-0770

### 2 COMPOSITION INFORMATION ON INGREDIENTS

COMPOSITION COMMENTS

Hazardous Components	CAS Number	Content	OSHA PEL	TLV
2-Butanone Oxime	96-29-7	<1%	No data	No data
Cobalt Carboxylate	No data	<1%	No data	No data
Distillates (petroleum), hydrotreated light	64742-47-8	30-60%	No data	No data
Oil Modified alkyl resin	No data	30-60%	No data	No data

### 3 HAZARD IDENTIFICATION

CLASSIFICATION

Not regarded as a health or environmental hazard under the Consumer Chemicals and Containers Regulations (CCCR) 2001

### 4 FIRST AID MEASURES

INHALATION

Remove victim immediately from source of exposure. Provide rest, warmth and fresh air. Get medical attention if any discomfort continues.

INGESTION

DO NOT INDUCE VOMITING! Immediately raise mouth and provide fresh air. Get medical attention.

SKIN CONTACT

Remove affected person from source of contamination. Remove contaminated clothing. Wash the skin immediately with soap and water. Get medical attention if any discomfort continues.

EYE CONTACT

Make sure to remove any contact lenses from the eyes before rinsing. Promptly wash eyes with plenty of water while lifting the eye lids. Continue to rinse for at least 15 minutes and get medical attention. Get medical attention if any discomfort continues.

#### **5. FIRE FIGHTING MEASURES**

##### EXTINGUISHING MEDIA

This product is not flammable. Use fire-extinguishing media appropriate for surrounding materials.

#### **6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES**

##### SPILL CLEAN UP METHODS

Ventilate well. Wear necessary protective equipment. Absorb in vermiculite, dry sand or earth and place into containers.

#### **7. HANDLING AND STORAGE**

##### USAGE PRECAUTIONS

Avoid spilling, skin and eye contact. Ventilate well, avoid breathing vapours. Use approved respirator if air contamination is above accepted level. Persons susceptible for allergic reactions should not handle this product.

##### STORAGE PRECAUTIONS

Store in closed original container in a dry place. Store in a cool and well-ventilated place. Keep separate from food, feedstuffs, fertilisers and other sensitive material.

#### **8. EXPOSURE CONTROLS/ PERSONAL PROTECTION**

##### INGREDIENT COMMENTS

OES = Occupational Exposure Standard.

##### PROTECTIVE EQUIPMENT



##### ENGINEERING MEASURES

Provide adequate general and local exhaust ventilation.

##### RESPIRATORY EQUIPMENT

No specific recommendation made, but respiratory protection must be used if the general level exceeds the Recommended Occupational Exposure Limit

##### HAND PROTECTION

Use suitable protective gloves if risk of skin contact.

#### EYE PROTECTION

If risk of splashing, wear safety goggles or face shield.

#### OTHER PROTECTION

Wear appropriate clothing to prevent any possibility of liquid contact and repeated or prolonged vapour contact.

#### HYGIENE MEASURES

Wash at the end of each work shift and before eating, smoking and using the toilet. Promptly remove any clothing that becomes contaminated.

Wash promptly with soap & water if skin becomes contaminated. When using do not eat, drink or smoke.

### **9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES**

APPEARANCE	Liquid
COLOR	Lightly Colored
ODOR	Hydrocarbon
SOLUBILITY	N/A
BOILING POINT (°C)	150 - 200 °C 760 mm Hg
FLASH POINT (°C)	70 °C
RELATIVE DENSITY	0.89 20
VAPOR DENSITY (air=1)	N/A
pH-VALUE CONC. SOL. .	Not applicable

### **10. STABILITY AND REACTIVITY**

#### STABILITY

Stable under normal temperature conditions.

#### CONDITIONS TO AVOID

Avoid contact with acids and oxidising substances. Avoid excessive heat for prolonged periods of time.

#### HAZARDOUS DECOMPOSITION PRODUCTS

High temperatures generate: Toxic gases/vapours/fumes of: Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), Carbon monoxide (CO).

### **11. TOXICOLOGICAL INFORMATION**

#### INHALATION

May cause sensitisation by inhalation.

#### INGESTION

May cause discomfort if swallowed.

#### SKIN CONTACT

May cause sensitisation by skin contact.

#### EYE CONTACT

Spray and vapour in the eyes may cause irritation and smarting.

### **12. ECOLOGICAL INFORMATION**

#### ECOTOXICITY

Dangerous for the environment: May cause long-term adverse effects in the aquatic environment.

#### WATER HAZARD CLASSIFICATION

1

### **13. DISPOSAL CONSIDERATIONS**

#### DISPOSAL METHODS

Dispose of waste and residues in accordance with local authority requirements.

### **14. TRANSPORT INFORMATION**

Not classified.

### **15. REGULATORY INFORMATION**

Not classified as a dangerous or hazardous product under the Consumer Chemicals and Containers Regulations (CCCR) 2001

### **16. OTHER INFORMATION**

#### INFORMATION SOURCE

Material Safety -Data Sheet, Misc. manufacturers.

#### REVISION DATE

21/01/10

## ANEXO 2

### SAFETY DATA SHEET WINSOR & NEWTON GRIFFIN ALKYD FAST DRYING OIL COLOUR

#### 1 IDENTIFICATION OF THE SUBSTANCE/ PREPARATION AND COMPANY/ UNDERTAKING

PRODUCT NAME:	WINSOR & NEWTON GRIFFIN ALKYD FAST DRYING OIL COLOUR
PRODUCT NO.:	1900000
APPLICATION:	Fine Art Painting
SUPPLIER:	Colart Fine Art & Graphics Limited Whitefriars Avenue Harrow Middlesex HA3 5RH +44 (0) 208 4274343 44 (0) 208 42433217

#### 2 COMPOSITION/ INFORMATION ON INGREDIENTS

Name	EC No.	CAS-No.	Content	Classification
2-butanone oxime	202-496-6	96-29-7	< 1%	Xn,R21. Carc 3,R40. Xi,R41. R43.
cobalt zirconium carboxylate in aliphatic hydrocarbon solution			< 1%	Xn,R65,R22. Xi,R38. R43.
dilutates (petroleum), hydrotreated light	265-149-8	64742-47-8	10-30%	Xn,R65. R66.
Oil modified alkyd resin			10-30%	R66.

The Full Text for all R-Phrases are Displayed in Section 16

#### 3 HAZARDS IDENTIFICATION

Not regarded as a health or environmental hazard under current legislation.

##### HUMAN HEALTH

The product contains a sensitising substance which may provoke an allergic reaction among sensitive individuals.

#### 4 FIRST-AID MEASURES

##### INHALATION

Remove victim immediately from source of exposure. Provide rest, warmth and fresh air. Get medical attention if any discomfort continues.

##### INGESTION

DO NOT INDUCE VOMITING! Immediately rinse mouth and provide fresh air. Get medical attention.

##### SKIN CONTACT

Remove affected person from source of contamination. Remove contaminated clothing. Wash the skin immediately with soap and water. Get medical attention if any discomfort continues.

##### EYE CONTACT

Promptly wash eyes with plenty of water while lifting the eye lids. Make sure to remove any contact lenses from the eyes before rinsing. Continue to rinse for at least 15 minutes. Get medical attention if any discomfort continues.

#### 5 FIRE-FIGHTING MEASURES

##### EXTINGUISHING MEDIA

This product is not flammable. Use fire-extinguishing media appropriate for surrounding materials.

#### 6 ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

##### SPILL CLEAN UP METHODS

Ventilate well. Wear necessary protective equipment. Absorb in vermiculite, dry sand or earth and place into containers.

#### 7 HANDLING AND STORAGE

##### USAGE PRECAUTIONS

Avoid spilling, skin and eye contact. Ventilate well, avoid breathing vapours. Use approved respirator if air contamination is above accepted level. Persons susceptible for allergic reactions should not handle this product.

##### STORAGE PRECAUTIONS

Store in closed original container in a dry place. Store in a cool and well-ventilated place. Keep separate from food, feedstuffs, fertilisers and other sensitive material.

## WINSOR & NEWTON GRIFFIN ALKYD FAST DRYING OIL COLOUR

### 8 EXPOSURE CONTROL&PERSONAL PROTECTION

#### PROTECTIVE EQUIPMENT



#### ENGINEERING MEASURES

Provide adequate general and local exhaust ventilation.

#### RESPIRATORY EQUIPMENT

No specific recommendation made, but respiratory protection must be used if the general level exceeds the Recommended Occupational Exposure Limit

#### HAND PROTECTION

Use suitable protective gloves if risk of skin contact.

#### EYE PROTECTION

If risk of splashing, wear safety goggles or face shield.

#### OTHER PROTECTION

Wear appropriate clothing to prevent any possibility of liquid contact and repeated or prolonged vapour contact.

#### HYGIENE MEASURES

DO NOT SMOKE IN WORK AREA! Wash at the end of each work shift and before eating, smoking and using the toilet. Promptly remove any clothing that becomes contaminated. Wash promptly with soap & water if skin becomes contaminated. When using do not eat, drink or smoke.

### 9 PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

APPEARANCE	Paste	MELTING POINT (°C)	<0
COLOUR	Misc. colours	VAPOUR PRESSURE	2. mm Hg 15 C
ODOUR	Hydrocarbon	FLASH POINT (°C)	70 CC (Closed cup).
BOILING POINT (°C)	150-200 760 mm Hg	FLAMMABILITY LIMIT - LOWER(%)	0.9
RELATIVE DENSITY	1.2 -1.9 20.		
VOLATILE BY VOL. (%)	20.		
AUTO IGNITION TEMPERATURE (°C)	>250		
FLAMMABILITY LIMIT - UPPER(%)	6.0		

### 10 STABILITY AND REACTIVITY

#### STABILITY

Stable under normal temperature conditions.

#### CONDITIONS TO AVOID

Avoid excessive heat for prolonged periods of time.

#### HAZARDOUS DECOMPOSITION PRODUCTS

High temperatures generate: Toxic gases/vapours/fumes of: Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), Carbon monoxide (CO).

### 11 TOXICOLOGICAL INFORMATION

#### INHALATION

May cause sensitisation by inhalation.

#### INGESTION

May cause discomfort if swallowed.

#### SKIN CONTACT

May cause sensitisation by skin contact.

#### EYE CONTACT

Spray and vapour in the eyes may cause irritation and smarting.

### 12 ECOLOGICAL INFORMATION

---

## WINSOR & NEWTON GRIFFIN ALKYD FAST DRYING OIL COLOUR

### ECOTOXICITY

Dangerous for the environment. May cause long-term adverse effects in the aquatic environment.

---

### 13 DISPOSAL CONSIDERATIONS

---

#### DISPOSAL METHODS

Dispose of waste and residues in accordance with local authority requirements.

---

### 14 TRANSPORT INFORMATION

---

ROAD TRANSPORT NOTES	Not Classified.
RAIL TRANSPORT NOTES	Not Classified.
SEA TRANSPORT NOTES	Not Classified.
AIR TRANSPORT NOTES	Not Classified.

---

### 15 REGULATORY INFORMATION

---

#### RISK PHRASES

NC Not classified.

#### SAFETY PHRASES

P14 Contains 2-butanone oxime, cobalt/zirconium carboxylate in aliphatic hydrocarbon solution. May produce an allergic reaction.

#### EU DIRECTIVES

Dangerous Substance Directive 67/548/EEC. Dangerous Preparations Directive 1992/45/EC. System of specific information relating to Dangerous Preparations. 2001/58/EC.

---

### 16 OTHER INFORMATION

---

DATE 1/10/2007

#### RISK PHRASES IN FULL

R21	Harmful in contact with skin.
R22	Harmful if swallowed.
R38	Irritating to skin.
R40	Limited evidence of a carcinogenic effect.
R41	Risk of serious damage to eyes.
R43	May cause sensitisation by skin contact.
R65	Harmful: may cause lung damage if swallowed.
R66	Repeated exposure may cause skin dryness or cracking.

#### DISCLAIMER

This information relates only to the specific material designated and may not be valid for such material used in combination with any other materials or in any process. Such information is, to the best of the company's knowledge and belief, accurate and reliable as of the date indicated. However, no warranty guarantee or representation is made to its accuracy, reliability or completeness. It is the user's responsibility to satisfy himself as to the suitability of such information for his own particular use.

## ANEXO 3

### SECATIVO COBALTO



Código de producto : 091 0021

#### Descripción

Acelera el secado de los colores al óleo. De acción rápida y enérgica.

#### Campos Aplicación

Colores al óleo.

#### Datos técnicos

Acabado	Líquido oscuro
Densidad (UNE EN ISO 2811-1)	0,78 - 0,80 Kg/l
Diluyente	Esencia de trementina o Esencia de petróleo
Presentación	1 l, 250 ml. y 100 ml.

#### Modo de empleo

##### RECOMENDACIONES GENERALES:

Mezclar bien con el color al óleo en pequeñas proporciones de 0,5 - 5%.

#### Precauciones

Antes de usar el producto leer atentamente las instrucciones del envase. Para más información consultar Ficha de Seguridad.

Fecha de actualización: 2015-03

Toda Ficha Técnica queda anulada automáticamente por otra de fecha posterior o a los cinco años de su edición. Conocemos la calidad de nuestros productos pero declinamos toda responsabilidad debido a factores ajenos a la pintura o a una utilización inadecuada de la misma. Ante cualquier duda consulte a nuestros servicios técnicos a priori.



**TITAN**

091 0021 - SECATIVO COBALTO

INDUSTRIAS TITAN S.A.U.

España: R. I. Platero, c/ 34, 1º-B - 09600 D. Poz de Llobregat - T. +34 03 470 34 94

Portugal: Rua Ponte Cova, 81 - 4470-031 Maia  
Endereço Postal: Apartado 2003 - 4479-909 Casal do Mar  
T. +351 229 840 460 - F. +351 229 840 754



## ANEXO 4

### Amazon Health Products

#### Quality Certificate/Certificado de Calidad

No. 17023\_SIAEV\_CC91

Product / Producto	Storseed Sacha Inchi Oil
Code and Lot Numbers / Código y Número de Lote	SIAEV 17023
Quantity / Cantidad	1736,55 L
Packaging Date / Fecha de Envasado	January, 23, 2017
Expiration Date / Fecha de Vencimiento	22/01/19 (dd/mm/yy)

#### A. ORGANOLEPTIC ANALYSIS / ANALISIS ORGANOLEPTICO

ANALYSIS / ANALISIS <sup>1</sup>	RESULT / RESULTADO	SPECIFICATION / ESPECIFICACION
Appearance	Characteristic	Clear
Color	Characteristic	Clean, clear yellow
Smell	Characteristic	Characteristic
Taste	Characteristic	Characteristic

#### B. PHYSICOCHEMICAL ANALYSIS / ANALISIS FISICO-QUIMICO (\*)

ANALYSIS / ANALISIS	RESULT / RESULTADO	SPECIFICATION / ESPECIFICACION
Acid value (expressed as oleic acid) <sup>2</sup>	0.31 % expressed as oleic acid.	< 1.0 % expressed as oleic acid.
Peroxide value <sup>3</sup>	No detectable m.e.q. O <sub>2</sub> / Kg of oil	< 10.0 m.e.q. O <sub>2</sub> / Kg of oil
Moisture and Volatile Matter <sup>4</sup>	0.06 %	Maximum 0.14 %
Refractive Index to 20 °C <sup>5</sup>	1.4808	[ 1.4797 – 1.4817]
Density to 20 °C <sup>6</sup>	0.9257 g/cm <sup>3</sup>	[0.9230 – 0.9290] g/cm <sup>3</sup>
Iodine Index <sup>7</sup>	189.82 g/100 g	[144.35 – 198] g/100 g
Saponification Index <sup>8</sup>	191.37 mg KOH/g	[191 -197] mg KOH/g

Amazon Health Products SAC  
 RUC 2945097294  
 Calle Uno-Mi, O Lote, 1 Cto. Colación de los volcanes de la batalla de Lurin  
 Villa El Salvador Lima 42 - PERU  
 Tel.: (511) 2597735  
 Fax: (511) 434 1427  
 www.amazonhealth.com  
 info@amazonhp.com

## Amazon Health Products

### C. MICROBIOLOGICAL ANALYSIS / ANÁLISIS MICROBIOLÓGICO

ANALYSIS / ANALISIS	RESULT / RESULTADO	SPECIFICATION / ESPECIFICACION
Molds <sup>9</sup>	< 10 UFC/g	< 10 <sup>2</sup> UFC/g
Yeast <sup>9</sup>	< 10 UFC/g	< 10 <sup>2</sup> UFC/g
E. Coli <sup>10</sup>	Absence	Absence / 1 g
Aerobic Plate Count <sup>11</sup>	< 10 UFC/g	< 10 <sup>3</sup> UFC/g
Salmonella <sup>12</sup>	Absence	Absence / 25 g

### D. FATTY ACID COMPOSITION / COMPOSICIÓN DE ACIDOS GRASOS

ANALYSIS / ANALISIS <sup>13</sup>	RESULT / RESULTADO	SPECIFICATION / ESPECIFICACION
C 18:1 n9c Oleic Acid (Omega 9)	11.27 %	≥ 8.4
C 18:2 n6c Linoleic Acid (Omega 6)	37.07 %	≥ 32.0
C18:3n3 Linolenic Acid (Omega 3)	43.49 %	≥ 42.0
Saturated	7.59 %	[6.50 – 7.70]
Monounsaturated	11.46 %	[8.2 – 13.6]
Polyunsaturated	80.75 %	[80.0 – 84.2]

Referencia: NTP 151.400.2014 Aceite de Sacha Inchi, Requisitos, 2<sup>a</sup> Edición

ES-AHP 003-2014 Sacha Inchi Oil, Specification AMAZON HEALTH PRODUCTS, 3<sup>rd</sup> Edition

Amazon Health Products SAC  
 RUC: 20402987294  
 Calle Uno Mz. O Lote 3 Coo. Colonizadora de las vertientes de la sabana de Lurín  
 Valle El Salvador Lima-42 - PERÚ  
 Tel: (511) 2581735  
 Fax: (511) 434 1427  
 www.amazonhp.com  
 info@amazonhp.com