

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“BIOCOMPÓSITOS A BASE DE CELULOSA Y NPs DE ZnO
CON ALTA PROTECCIÓN A LA RADIACIÓN UV:
OBTENCIÓN, CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL,
MORFOLÓGICA Y ELEMENTAL”**

PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE:
INGENIERO FÍSICO

ELABORADA POR:

WALTER BRYAN POMA NAVARRO

ASESORA:

Dra. MÓNICA MARCELA GÓMEZ LEÓN

LIMA – PERÚ

2022

DEDICATORIA

Esta tesis está dedicada a mi familia por haber sido mi apoyo a lo largo de mi carrera universitaria y a lo largo de mi vida. A todas las personas especiales que me acompañaron en esta etapa, aportando a mi formación tanto profesional como en aspectos de mi día a día.

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría mostrar mi más sincero agradecimiento, en primer lugar, a la Dra. Mónica Marcela Gómez León por su labor como tutora durante todo el desarrollo del presente trabajo, en la que demostró no solo un gran conocimiento, sino también una comprensión y empatía, sin las que el trabajo no hubiera sido posible.

Al Dr. José Luis Solís Veliz por su tiempo, asesoramiento y ayuda brindada en el proceso de escritura de la presente tesis.

Al Dr. Francisco Paraguay Delgado por su interés y apoyo en el proceso de caracterización de las muestras realizadas, debo agradecer también su amabilidad y disponibilidad durante mi estancia en su grupo, durante el cual tuve todo el soporte profesional y logístico para alcanzar los objetivos perseguidos.

También el agradecimiento a mis compañeras de laboratorio Esmeralda Román y Cleny Villalva, por sus consejos y ayuda en el proyecto de investigación.

A la Oficina de Gestión de la Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería OGI-UNI por la financiación FORMATIVA 2021-UNI para la realización de la pasantía en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV).

A la fábrica de textil Tejidos San Jacinto, que donó el tejido de algodón PPT para la realización de las pruebas en el presente proyecto.

RESUMEN

El presente trabajo de tesis consistió en obtener y caracterizar biocompuestos de celulosa con nanopartículas de óxido de zinc (NPs de ZnO) que presenten excelente protección contra la radiación ultravioleta (UVR). Los biocompuestos se obtuvieron a partir del método de teñido textil por agotamiento, empleando la máquina de teñido por alta temperatura, ECO DYER-24. Se mejoró el proceso de funcionalización añadiendo un proceso de prelavado al biocompuesto. Luego, durante la misma funcionalización, se evaluaron parámetros como, la dosificación, concentración de reactivos, temperatura del proceso, velocidad de rotación de la máquina, entre otros. Los biocompuestos, de celulosa y NPs de ZnO, fueron sometidos a pruebas de resistencia de 15 lavados, usando la norma AATCC 61-1996. Su caracterización estructural se realizó mediante difracción rayos X (DRX) y patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED); su caracterización morfológica se desarrolló por microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM); y la caracterización elemental se desarrolló por análisis termogravimétrico (TGA), espectrometría de absorción atómica (AAS), espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS). Finalmente, se desarrollaron mediciones del factor de protección ultravioleta (UPF) de los biocompuestos obtenidos.

Palabras clave: Biocompuestos, celulosa, NPs de ZnO, UPF.

ABSTRACT

This thesis consisted in obtaining and characterizing cellulose biocomposites with zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) that present excellent protection against ultraviolet radiation (UVR). The biocomposites were obtained from the textile dye method by exhaustion, using the ECO DYER-24 high-temperature dyeing machine. The functionalization process was improved by adding a prewash process to the textile. Then, during the functionalization process, some parameters such as dosage and concentration of reagents, temperature, and homogenization speed, were evaluated. The biocomposites, made of cellulose and ZnO NPs, were subjected to resistance tests of 15 washes, using the AATCC 61-1996 standard. The structural characterization of the biocomposites was performed by X-ray diffraction (XRD) and select area electron diffraction pattern (SAED); the morphological characterization was developed by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM); and elemental characterization was performed by thermogravimetric analysis (TGA), atomic absorption spectrometry (AAS), inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES), and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Finally, and ultraviolet protection factor (UPF) measurements were performed on the biocomposites.

Keywords: Biocomposites, cellulose, ZnO NPs, UPF.

PREFACIO

La elaboración de la presente tesis surgió del interés de profundizar en los temas sobre ciencia de los materiales, precisamente, de la interacción entre las nanopartículas y la fibra de algodón. De esta manera uno de los principales retos en esta investigación fue precisamente obtener el biocompósito de celulosa y NPs de ZnO y su respectiva caracterización. Esta tesis se ha desarrollado en el Grupo de Investigación de Materiales Funcionales, Energías Renovables y Eficiencia Energética (MAFERE), donde se viene realizando desde hace más de una década, trabajos con materiales textiles y la síntesis de compósitos de celulosa-NPs de óxidos metálicos, algunos de dichos trabajos, se han presentado como tesis de título profesional¹.

¹“Estudio experimental del acabado antimicrobiano textil con nanopartículas: obtención, aplicación y control” por Román, Luz (2014).

“Obtención de textiles antimicrobianos funcionalizados in situ con nanopartículas de óxido de cobre por el método de agotamiento” por Amézquita, Manuel (2016).

“Incorporación de nanopartículas de óxido de cobre en tejidos de algodón para mejorar la solidez al sudor a partir de diferentes métodos textiles: agotamiento, impregnación y agotamiento-impregnación” por Villalva, Cleny (2021).

ÍNDICE

DEDICATORIA	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
RESUMEN	iv
ABSTRACT.....	v
PREFACIO	vi
Lista de Acrónimos y Símbolos	ix
Lista de Figuras.....	x
Lista de Tablas	xiii
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Planteamiento del Problema.....	1
1.2 Antecedentes	2
1.2.1 Antecedentes Internacionales	3
1.2.2 Antecedentes Nacionales.....	4
1.3 Objetivos.....	5
1.3.1 Objetivo General	5
1.3.2 Objetivos Específicos	5
1.4 Hipótesis	6
Capítulo 2. Marco Teórico	7
2.1 Efecto de la Radiación Ultravioleta en la Piel	7
2.2 Biocompósitos A Base de Celulosa	10
2.2.1 Tejidos Textiles.....	11
2.2.2 Fibra de Algodón.....	13
2.3 Nanotecnología	15
2.3.1 Nanotecnología y la Fibra Textil	17
2.3.2 Nanopartículas de Óxido de Zinc	19
2.4 Proceso de Obtención de Biocompósitos por Medio de Métodos de Teñido.....	20
2.5.1 Factor de Protección UV (UPF)	24
2.5.2 Normas de Evaluación del UPF.....	25
2.5.3 Clasificación del UPF.....	25
Capítulo 3. Procedimientos Experimentales.....	27
3.1 Obtención de Biocompósitos de Celulosa y NPs de Óxido de Zinc	27
3.2 Resistencia al Lavado.....	28

3.3 Técnicas de Caracterización	28
3.3.1 Determinación del Factor de Protección Ultravioleta (UPF)	28
3.3.2 Difracción de Rayos X (DRX)	30
3.3.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)	33
3.3.4 Espectrometría de Absorción Atómica (AAS).....	34
3.3.5 Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)	36
3.3.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	37
3.3.7 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	40
Capítulo 4. Resultados y Discusiones	43
4.1 Funcionalización <i>in situ</i> de Tejidos Textiles	43
4.2 Caracterización Estructural	45
4.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)	45
4.2.2 Patrón de Difracción de Electrones de Área Selecta (SAED).....	49
4.3 Caracterización Morfológica.....	49
4.3.1 Microscopía Óptica	49
4.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	50
4.3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	53
4.4 Caracterización Elemental.....	55
4.4.1 Análisis Termogravimétricos (TGA).....	56
4.4.2 Espectrometría de Absorción Atómica (AAS).....	58
4.4.3 Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)	59
4.4.4 Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS).....	62
4.4.5 Mediciones de UPF	63
Conclusiones y Recomendaciones	67
Conclusiones	67
Recomendaciones.....	68
Bibliografía	69
ANEXOS	82
Anexo 1: Listado de Normas Técnicas.....	82
Anexo 2: Hojas Técnicas de los Reactivos.....	83
Anexo 3: Figuras Complementarias	85

Lista de Acrónimos y Símbolos

AAS:	<i>Atomic absorption spectroscopy</i>
AATCC:	<i>American Association of Textile Chemists and Colourist</i>
Ar:	Argón
CEMAT:	Centro para el Desarrollo de Materiales Avanzados y Nanotecnología
CIE:	<i>Commission internationale de l'éclairage</i>
CIMAV:	Centro de Investigación de Materiales Avanzados
CO:	Monóxido de carbono
CO ₂ :	Dióxido de carbono
CuO:	Óxido de cobre
DEM:	Dosis eritemal mínima
DRX:	Difracción de rayos X
EDS:	<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>
FESEM:	<i>Field emission scanning electron microscopy</i>
FWHM:	<i>Full width at half of the maximum</i>
ICP-OES:	<i>Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy</i>
IR:	Infrarrojo
LaB ₆ :	Hexaboruro de lantano
N ₂ :	Nitrógeno molecular
NaOH:	Hidróxido de sodio
NASA:	<i>National Aeronautics and Space Administration</i>
NPs:	Nanopartículas
O ₂ :	Oxígeno molecular
s.p.f.:	Sobre el peso de la fibra
SAED:	<i>Selected area electron diffraction</i>
SEM:	<i>Scanning electron microscope</i>
SPF:	<i>Sun protection factor</i>
T:	Transmitancia
TEM:	<i>Transmission electron microscope</i>
TGA:	<i>Termogravimetric analysis</i>
UPF:	<i>Ultraviolet protection factor</i>
UV:	Ultravioleta
UVR:	<i>Ultraviolet radiation</i>
Vis:	Visible
W:	Tungsteno
WHO:	<i>World Health Organization</i>
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O:	Nitrato de zinc hexahidratado
ZnO:	Óxido de zinc
ZnO ₂ :	Peróxido de zinc

Lista de Figuras

Figura 1. Espectro solar que muestra la irradiancia solar en función de la longitud de onda del fotón. (Modificado de Ref. [54]).	7
Figura 2. Presentación del índice UV. Código internacional de colores (Fuente WHO [58]).	9
Figura 3. Casos nuevos de cáncer de piel para el período 2000-2018 (Fuente: Instituto Nacional de Enfermedades Neoplásicas 2018).	10
Figura 4. Ilustración esquemática de un biocompósito a base de celulosa y NPs.	11
Figura 5. Estructuras básicas de los tejidos.	12
Figura 6. Clasificación gráfica de las fibras textiles (Modificado de Ref. [66]).	12
Figura 7. Imágenes del algodón: a) fotografía de la planta de algodón [72], b) micrografía electrónica de barrido de las fibras de algodón [73].	13
Figura 8. Unidades de Glucosa [75].	14
Figura 9. Estructura de celulosa. (Modificado de Ref. [79]).	15
Figura 10. Representación esquemática de la escala de comparación de tamaño del mundo macro al mundo nano. (Modificado de Ref.[82]).	16
Figura 11. Algunos materiales nanoestructurados. (Modificado de Ref. [88]).	18
Figura 12. Esquema de la estructura wurtzita hexagonal del ZnO (Tomado de Ref. [99]).	20
Figura 13. Esquema de las fases generales del teñido.	22
Figura 14. Esquema de un Foulard (Modificado de Ref. [101]).	23
Figura 15. Curva de funcionalización por el método de agotamiento [53].	28
Figura 16. Esquema del espectrofotómetro UV-vis Spectronic Camspec para un instrumento de doble haz (Modificado de Ref. [116]).	29
Figura 17. Condición geométrica para la difracción de planos cristalinos (Modificado de Ref. [122]).	31
Figura 18. Diagrama esquemático del tamaño de partícula y cristalito de una muestra de polvos cristalinos. (Modificado de Ref. [123]).	31
Figura 19. Esquema de funcionamiento de un difractor método de polvo (Modificado de Ref. [120]).	32
Figura 20. Esquema del equipo de análisis termogravimétrico Q500 TGA [129].	34
Figura 21. Diagrama de bloques de AAS de un solo haz(a) y de doble haz(b) espectrofotómetros de absorción atómica (Modificado de Ref. [134]).	35
Figura 22. Instrumentación para ICP-OES (Modificado de Ref. [136]).	36
Figura 23. Posibles interacciones de un haz de electrones con una muestra. Color negro: electrones provenientes del cañón. Color verde: electrones provenientes de la muestra. Color rojo: electrones provenientes del choque frontal del haz con el núcleo de un átomo de la muestra. Color naranja: onda electromagnética generada por la transición de electrones.	38
Figura 24. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido. (Modificado de Ref. [141]).	38
Figura 25. Diagrama esquemático del microscopio electrónico de transmisión. (Modificado de Ref.[145]).	41
Figura 26. Disposición típica del detector EDS en un SEM bajo un ángulo de despegue (a) de 35°. (Modificado de Ref. [74]).	42
Figura 27. Curva de funcionalización modificada para la obtención de biocompósitos por el método de agotamiento.	44

Figura 28. Patrón de DRX del tejido textil funcionalizado con NPs de ZnO a 10% s.p.f. de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.	46
Figura 29. Patrón de DRX del biocompósitos obtenidos a concentraciones diferentes (2, 5 y 10 % s.p.f.) de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.	47
Figura 30. a) Área selecta para obtener el patrón de difracción de electrones. b) Patrón SAED.	49
Figura 31. Biocompósitos a base de celulosa y NPs de ZnO obtenidos para diferentes porcentajes de la sal de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.	50
Figura 32. Biocompósito a base de celulosa y NPs de ZnO a 10 % s.p.f. de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.	50
Figura 33. Imágenes obtenidas por el SEM Hitachi SU3500 del tejido 0%, 2%, 5% y 10% s.p.f. de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.	51
Figura 34. Imágenes obtenidas por el microscopio electrónico de barrido, método de gentle beam, del tejido a 0%, 2%, 5% y 10% s.p.f. de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.	53
Figura 35. Filamento de celulosa funcionalizado con NPs de ZnO a partir de 10% s.p.f. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.	54
Figura 36. Imágenes TEM de los aglomerados extraídos del biocompósito a 10 % s.p.f. de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.	55
Figura 37. Imágenes TEM de los aglomerados extraídos del biocompósito a 5 % s.p.f. de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.	55
Figura 38. Curvas TGA de la matriz celulósica y del biocompósito a 2, 5 y 10% s.p.f. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.	56
Figura 39. Curva TGA del la matriz celulósica sin funcionalizar y funcionalizada a partir de: a) 5, 10, 15, 20, 25 y 30 % s.p.f. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y, b) 5 % s.p.f. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ analizado cuatro veces.	57
Figura 40. Curvas TGA de la matriz celulósica sin funcionalizar y funcionalizada con NPs de ZnO, luego de ser sometida a 15 ciclos de lavado doméstico.	58
Figura 41. Concentración de Zn en ppm en el biocompósito de celulosa y NPs ZnO a distintas concentraciones s.p.f. por AAS.	59
Figura 42. Concentración del metal Zn en ppm de los biocompósitos obtenidos de celulosa y NPs ZnO a distintas concentraciones por ICP-OES.	60
Figura 43. Concentración del metal Zn en ppm de los biocompósitos a 15 y 20 % s.p.f. del $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.	61
Figura 44. Determinación elemental de Zn en ppm de los biocompósitos obtenidos.	62
Figura 45. Mapeo elemental energía dispersiva de rayos X del biocompósito de celulosa y NPs de ZnO a 10 % s.p.f.	63
Figura 46. Valores de UPF de los biocompósitos de celulosa y NPs de ZnO a 2, 5 y 10 % s.p.f. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.	64
Figura 47. Valores UPF promedio de distintas funcionalizaciones.	65
Figura 48. Valores de UPF de los biocompósitos de celulosa y NPs de ZnO al ser sometidos a la prueba de resistencia al lavado doméstico.	66
Figura 49. Imágenes obtenidas por SEM del tejido sin funcionalizar y funcionalizado.	85
Figura 50. Imágenes obtenidas por SEM de las hilos sin funcionalizar y funcionalizado.	85
Figura 51. Imagen SEM del biocompósito después de 15 ciclos de lavado doméstico.	86
Figura 52. Patrón SAED de los aglomerados de NPs extraídos del biocompósito de 10 % s.p.f.	86

Figura 53. Patrón SAED de los aglomerados de NPs extraídos del biocompósito de 5% s.p.f.	87
Figura 54. Imágenes TEM de las NPs extraídas del biocompósito de 10 % s.p.f.	87
Figura 55. Imágenes TEM de las NPs extraídas del biocompósito de 10 % s.p.f.	88
Figura 56. Imágenes TEM de las NPs extraídas del biocompósito de 2 % s.p.f.	88
Figura 57. Mapeo elemental energía dispersiva de rayos X del textil funcionalizado con NPs de ZnO.	89

Lista de Tablas

Tabla 1. Características de la radiación solar que incide en la superficie terrestre [55].	8
Tabla 2. Composición de la fibra de algodón americano [75].	14
Tabla 3. Clasificación de UPF, según Norma AS/NZ 4399:1996 [114].	25
Tabla 4. Determinación del tamaño del cristalito para 5% s.p.f. de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.	48
Tabla 5. Determinación del tamaño del cristalito para 10 % s.p.f de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.	48

Capítulo 1. Introducción

Los materiales que nos rodean han sido fabricados para satisfacer las necesidades del ser humano y mejorar su calidad de vida: vestimenta [1]–[3], vehículos[4], [5], aparatos electrodomésticos [6], [7], teléfonos [8], etc. Todos estos objetos se fabrican con una gran variedad de materiales cuya elección es fundamental si se desea que el producto cumpla una función específica. El uso de materiales compuestos ha aumentado con el paso de los años [9], así pues, los materiales tradicionales como la madera o el acero van cediendo ante ciertas aplicaciones a materiales avanzados llamados compósitos [9], con lo que se consigue mejorar sus propiedades [10]. Los materiales compuestos de matriz polimérica presentan mejores propiedades mecánicas [11] lo que los hace idóneos para determinados sectores de producción, estos productos también se pueden llamar biocompósitos [12]. Particularmente hablando de la vestimenta, esta ha sido establecida como un factor importante en el desarrollo del ser humano [13]–[15] de tal manera que existen prendas características que ilustran cada etapa del ser humano [16]. Actualmente, se estudia la implementación de nanopartículas (NPs) de óxidos metálicos a materiales textiles para desarrollo de tejidos funcionales con propiedades novedosas y mejoradas [17]–[20].

En este capítulo se presentará todo lo relacionado a los antecedentes y al planteamiento del problema.

1.1 Planteamiento del Problema

En cantidades pequeñas, la incidencia de la radiación ultravioleta (UVR) en la piel es beneficiosa ya que genera la fotosíntesis de vitamina D, que es crucial para el desarrollo de la masa ósea [21], pero una exposición intensa e intermitente puede causar efectos agudos y crónicos en la piel, los ojos y al sistema inmunológico [22]–[24]. La UVR se relaciona epidemiológica y molecularmente con los 3 tipos más comunes de cáncer de piel, el carcinoma basocelular, el carcinoma escamocelular y melanoma maligno [25].

A nivel mundial, la incidencia de los cánceres de piel ha ido en aumento en las últimas décadas, en el 2017, entre 2 y 3 millones de cánceres de piel no melanoma y 132 000

cánceres de piel melanoma ocurren cada año [26]. El cáncer de melanoma es prevalente en Australia y Nueva Zelanda, pero también es común en Asia, África y América Latina. Uno de los datos más preocupantes es que, de los cánceres notificados en un año son cáncer a la piel en Estados Unidos, Europa y Australia, el 25 %, 20 % y 45%, respectivamente [27].

En el caso del Perú para el período del 2014-2019 se reportó un total de 5 343 casos de cáncer de piel, esto representa el 10,8 % de los cánceres reportados en ese período, y solo en el 2020 se reportaron 1 282 casos nuevos de cáncer de piel tipo melanoma [28], [29].

Una de las principales causas es la exposición solar ocupacional, esta tiene una asociación significativa con el cáncer de piel. Por lo tanto, los trabajadores al aire libre, son vulnerables al cáncer de piel pues están expuestos a más UVR durante períodos prolongados realizando sus actividades diarias [22]. Ese también es el caso para los niños en edad escolar, que están expuestos por periodos largos al aire libre y para los cuales la UVR produce un daño acumulativo [25], [30].

1.2 Antecedentes

La implementación de la nanotecnología en la industria textil permitió el desarrollo de nuevos nanomateriales alcanzando una considerable importancia en la última década [31], consiguiendo textiles con nuevas propiedades como los textiles hidrófobos [32], [33], hidrófilos [34], [35], ignífugos [34], antimicrobianos [17], [36], [37], con protección a la UVR [38], [39]. De esta manera se pueden obtener materiales completamente innovadores, a este tipo de materiales se les llama textiles inteligentes o funcionales, dado que responden satisfactoriamente a condiciones y estímulos del entorno, y podrían procesar la información para su uso en distintas aplicaciones [40].

Las NPs de óxidos, especialmente las de óxido de zinc (ZnO) vienen siendo investigadas por sus distintas aplicaciones en muchos campos, como la industria automotriz, para su uso en neumáticos [41], en el desarrollo de materiales cerámicos [42], en la industria farmacéutica y cosmética [43], en la industria agricultura [44], en la industria textil [45] y para su uso en materiales fotocatalizadores [46].

Existen distintos métodos de aplicación para depositar ZnO en los sustratos textiles, principalmente son dos: (i) el *ex situ*, donde el ZnO se tiene como una suspensión y se incorpora en el sustrato textil con distintos métodos de recubrimientos como por inmersión, sol-gel, electrodeposito, etc., y (ii) donde el ZnO es sintetizado de forma *in situ* con los métodos de hidrotermales, ultrasónicos, de precipitación y técnicas de teñidos convencionales [47], [48].

1.2.1 Antecedentes Internacionales

A nivel internacional uno de los primeros trabajos sobre funcionalización con NPs de ZnO se presentó en el 2009, donde las muestras usadas fueron algodón y poliéster, el método de funcionalización fue la inmersión del textil en una dispersión de las NPs de ZnO para luego remover el exceso de solución en un Foulard [49] y ser secado. Los resultados mostraron que las NPs de ZnO presentaron un tamaño entre 10 nm y 20 nm dependiendo del medio usado, además la formación de estas NPs en los textiles no solo le dieron características de absorción del ultravioleta (UV) sino también agrega dos funciones más: la actividad antibacterial y la de autolimpieza.

Trabajos más recientes en el ámbito internacional como el de Souza en el año 2018, muestran la funcionalización mediante la síntesis *in situ* de nanoestructuras de ZnO, por el proceso soloquímico², en muestras de tejido de algodón usando como materiales precursores el nitrato de zinc hexahidratado y el hidróxido de potasio, los tejidos de algodón recubiertos con nanoestructuras de ZnO mostraron un tamaño promedio de NPs de 23 nm y un buen comportamiento antibacteriano frente a *Pseudomonas aeruginosa*, y *Staphylococcus aureus* [50].

R. Borda D'Água *et al.* en el año 2016 detalló un método práctico y económico para la producción de textiles de algodón usando acetato de zinc dihidratado e hidróxido de sodio, dando como resultado cristalitos del tamaño de 37 nm, los análisis mostraron una eficiente y uniforme formación de las NPs en las fibras de algodón, además presentaron una alta actividad antibacterial contra *Staphylococcus epidermidis* y *Propionibacterium acnés* [36]. Anja Verbič (2019) elabora una revisión de las

² Método basado en reacciones químicas que involucran un material alcalino y un precursor de zinc a temperatura controlada y con una mezcla lenta [50].

publicaciones que trabajan con las NPs de ZnO aplicado en textiles. Para procesos de síntesis *in situ* se observó NPs con formas parecidas a estrellas, barras, esféricas, elípticas, platos, hexagonales [47].

Por el método de impregnación, se documentó por Muñoz *et al.* (2021), un trabajo con NPs de ZnO sintetizadas con el uso de extractos de *Azadirachta indica*, *Aloe vera*, y acetato de zinc. El tamaño de las NPs varió entre 200 nm y 300 nm, esto sumado a la formación de aglomerados impidió una fijación duradera de las NPs en el textil. Los textiles funcionalizados a partir de extractos presentaron actividad antibacteriana contra *Staphylococcus aureus*, aun luego de ser sometido a cinco ciclos de lavados [51].

1.2.2 Antecedentes Nacionales

A nivel nacional existen trabajos de investigación enfocados en la obtención de biocompuestos por medio de la funcionalización de textiles con NPs. El primero de estos trabajos lo desarrolló Román (2014), a través de la tesis de título profesional: “Estudio experimental del acabado antimicrobiano textil con NPs: obtención, aplicación y control”, este estudio contempla una investigación sobre nanomateriales con función antimicrobiana, específicamente NPs de peróxido de zinc (ZnO_2), en el desarrolla la síntesis y caracterización de dicho material. El modo de aplicación al textil fue realizado por el proceso de impregnación sobre tejido seco, los resultados mostraron que los textiles funcionalizados con la suspensión de NPs de ZnO_2 , a concentraciones mayores a 40 g/l, reducen 100 % el crecimiento de las bacterias *Pseudomonas aeruginosa* y *Escherichia coli* [52].

Amézquita (2016) realizó el primer trabajo con NPs por el método de agotamiento *in situ* en el Perú, en su tesis de título profesional: “Obtención de textiles antimicrobianos funcionalizados *in situ* con nanopartículas de óxido de cobre por el método de agotamiento”, su trabajo desarrolla el método de síntesis *in situ* de NPs de óxido de cobre (CuO), partiendo de una sal de cobre, en presencia de un tejido textil 100 % de algodón, con este procedimiento se logra que los tejidos textiles presenten una actividad antimicrobiana de 99,9 %, evaluado con la cepa *Escherichia coli* [53].

Enfocado a la protección UV existen trabajos más recientes como “*Blocking erythemally weighted UV radiation using cotton fabrics functionalized with ZnO nanoparticles in situ*”, donde se realiza la síntesis por precipitación del nitrato de zinc hexahidratado con hidróxido de sodio usando un equipo de teñido de alta temperatura, los resultados mostraron que las NPs de ZnO en forma de polvo y las sintetizadas *in situ* sobre el tejido exhibían una estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita. El tejido de algodón funcionalizado exhibió un factor de protección UV entre muy bueno y excelente [22].

En otra investigación presentada por Román (2020) se hace un estudio sobre la funcionalización de NPs de CuO sobre textiles de algodón por el método de agotamiento. Los textiles fueron evaluados microbiológicamente, con pruebas de lavados y fue determinado su UPF. Los resultados determinaron que los textiles funcionalizados tienen porcentaje de reducción bacteriana contra la *Escherichia coli* entre 89,7 % y 99,7 %, además de un UPF de 7 a 32 [17].

1.3 Objetivos

En esta sección se presenta el objetivo general de la tesis, así como los objetivos específicos propuestos:

1.3.1 Objetivo General

Obtener biocompuestos a base de celulosa (tejidos de algodón) y NPs de ZnO por el proceso de funcionalización textil por agotamiento *in situ* y caracterizar sus propiedades morfológicas, estructurales, elementales y de protección a la radiación UV.

1.3.2 Objetivos Específicos

Obtener biocompuestos a base de celulosa y NPs ZnO por el proceso de funcionalización textil por agotamiento *in situ* para matrices celulósicas.

Caracterizar estructural, morfológica y elementalmente los biocompuestos a base de celulosa y NPs de ZnO.

Determinar el factor de protección a la radiación UV (UPF) de los biocompuestos a base de celulosa y NPs de ZnO mediante la norma técnica AATCC TM 183.

1.4 Hipótesis

Es posible obtener biocompósitos de celulosa y NPs de ZnO, crecidas *in situ*, que presenten una excelente protección a la UVR y que mantengan esta propiedad luego de decenas de ciclos de lavado.

Capítulo 2. Marco Teórico

En este capítulo se presentan los fundamentos teóricos relacionados a los materiales compósitos, así como los fundamentos físicos que gobiernan la nanotecnología haciendo enfoque en las propiedades y características de las NPs de ZnO. Además, se presenta el proceso de obtención de los biocompósitos, las técnicas empleadas para su caracterización entre las que destaca la determinación del UPF.

2.1 Efecto de la Radiación Ultravioleta en la Piel

La radiación solar que incide en la superficie terrestre está compuesta por ondas de luz con longitudes de onda de tres regiones espectrales, ultravioleta (UV), visible (Vis) e infrarrojo (IR), como se muestra en la Figura 1 [54].

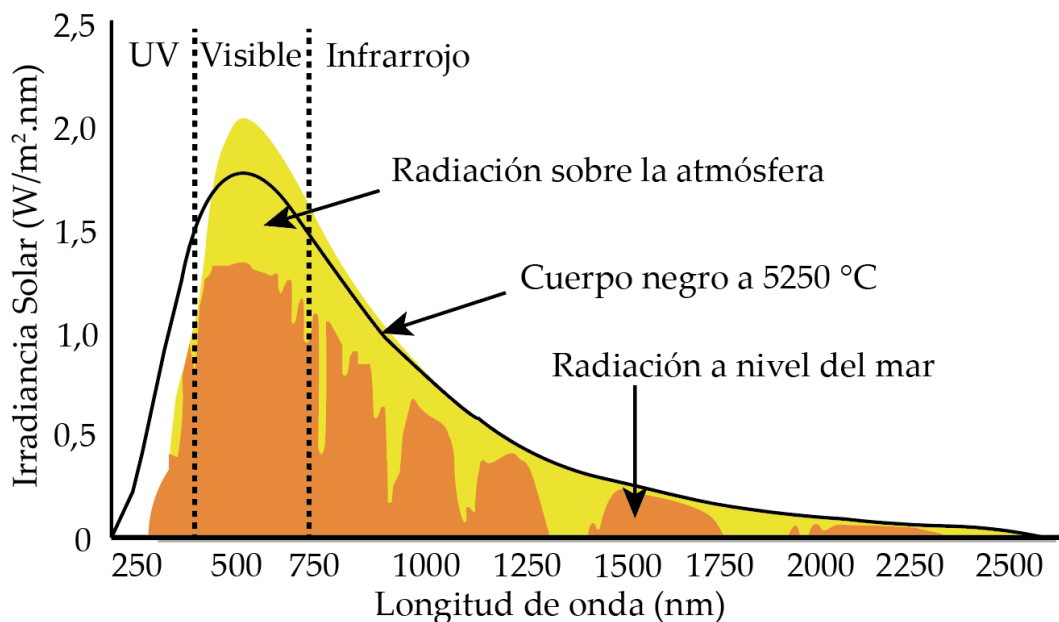


Figura 1. Espectro solar que muestra la irradiancia solar en función de la longitud de onda del fotón. (Modificado de Ref. [54]).

A medida que la radiación solar alcanza la superficie terrestre su intensidad y distribución espectral cambia como consecuencia de la atenuación, la mayor parte de radiación solar que llega a la Tierra está compuesta por IR y Vis, solo una pequeña cantidad de UV alcanza la superficie. De la radiación que llega a la superficie de la Tierra, la radiación IR constituye el 42,1 %, mientras que la luz Vis proporciona el

51,8 %. La radiación UV constituye un poco más del 6 % de la radiación total solar que incide sobre la superficie terrestre, en la Tabla 1 se muestran las longitudes de onda, las intensidades relativas y las energías fotónicas promedio de esta radiación [55].

Tabla 1. Características de la radiación solar que incide en la superficie terrestre [55].

Clasificación	Longitud de onda (nm)	Intensidad relativa (%)	Energía fotónica promedio (kJ mol ⁻¹)
Radiación UV-B	280-320	0,5	400
Radiación UV-A ₁	320-360	2,4	350
Radiación UV-A ₂	360-400	3,2	315
Radiación visible	400-800	51,8	200
Radiación infrarroja	800-3000	42,1	63

Pruebas hechas en la atmósfera superior por la Administración Nacional de Aeronáutica y del Espacio (NASA de los términos en inglés *National Aeronautics and Space Administration*) muestran que la capa de ozono está siendo erosionada más rápido de lo que se había predicho [56]. Esta disminución de la capa de ozono estratosférica ha provocado un aumento de la radiación solar UV-B, en la superficie de la Tierra, con muchas consecuencias para la salud humana [24].

Con el objetivo de adoptar medidas de protección y a la vez dar a conocer la cantidad de UVR al público, investigadores canadienses crearon el índice UV en 1992. Este índice fue adoptado por la Organización Mundial de Salud (WHO de los términos en inglés *World Health Organization*) en el año 2000 [57]. El índice UV proporciona el nivel máximo diario de UV, que ocurre durante el período de 4 h alrededor del mediodía solar, se presenta como una escala numérica adimensional, mostrado en la Figura 2, que representa el nivel de radiación y el peligro potencial de la exposición del Sol [57], [58].

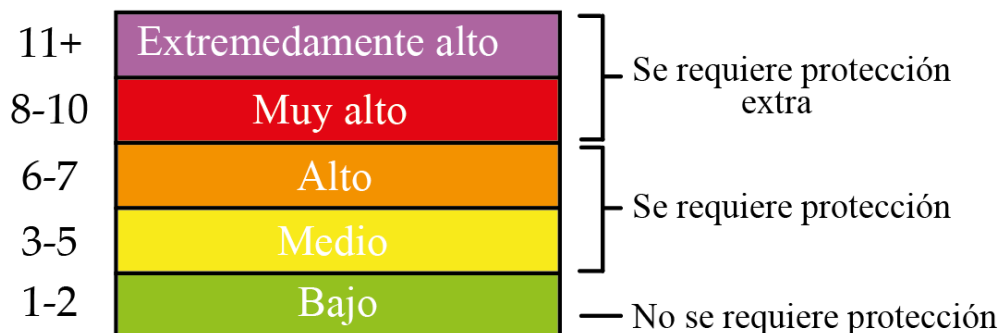


Figura 2. Presentación del índice UV. Código internacional de colores (Fuente WHO [58]).

El Perú al estar en una zona geográfica cerca de la línea ecuatorial, se encuentra a mayor exposición de la UVR, estudios mostraron que a lo largo del año en las ciudades de Ica, Tacna, Moquegua, Arequipa y Cajamarca el índice UV en horas cercanas al mediodía se encuentra entre 6 y 7, en todas las localidades, en todas las estaciones del año, y para la localidad de Marcapomacocha (Junín) el índice UV mostró valores superiores a 20 en todo el año. Estos valores superan en muchas unidades el límite considerado extremo de daño a la salud determinado por la WHO [57].

Una mayor exposición a la UVR aumenta la incidencia de cánceres de piel al desarrollar células cancerosas como consecuencia a la exposición de agentes que dañan el ADN [59], si bien el aumento en la incidencia de cánceres de piel se han atribuido en gran medida a cambios en el comportamiento que aumenta la exposición a la UVR, esto muestra que tan susceptibles son algunas poblaciones al continuo desgaste del ozono estratosférico [60].

El cáncer de piel es uno de los cánceres más comunes en los países con predominancia de poblaciones con piel más clara [23]. El cáncer de piel tipo melanoma tiene una tasa de mortalidad mucho mayor a los otros cánceres de piel, aun cuando representa menos del 5 % de los cánceres de piel, y representa alrededor de 60 000 muertes en todo el mundo cada año [60]. En el Perú, para el período del 2000-2018 se ha visto un incremento de casos de cánceres de piel (mostrado en la Figura 3) [61], si bien para el año 2016 en adelante se observa una disminución de la aparición de nuevos casos, esto se puede deber a las continuas campañas de prevención y detección temprana del cáncer de piel organizadas por el gobierno.

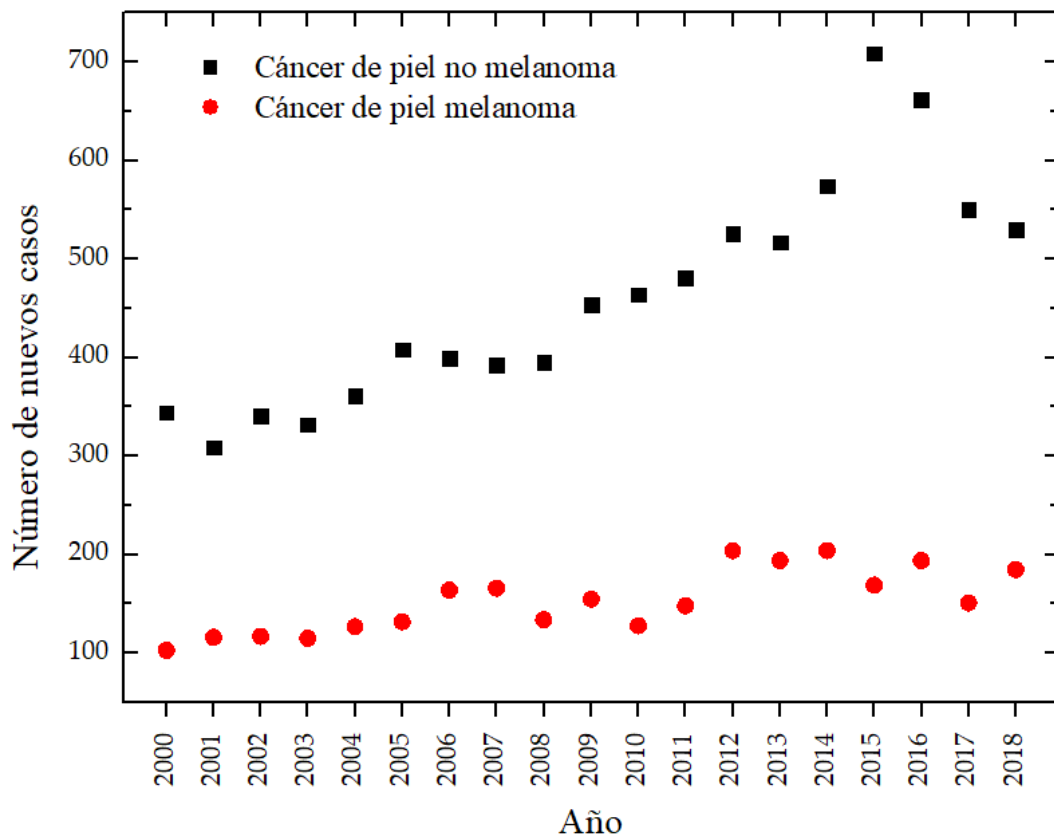


Figura 3. Casos nuevos de cáncer de piel para el período 2000-2018 (Fuente: Instituto Nacional de Enfermedades Neoplásicas 2018).

Para el año 2019 se notificaron 903 nuevos casos de cánceres de piel y en el año 2020 se notificaron 1 282 nuevos casos para cáncer de piel tipo melanoma [29].

2.2 Biocompósitos A Base de Celulosa

Los biocompósitos son materiales compuestos por dos o más materiales constituyentes distintos (uno de ellos de origen natural), estos materiales se combinan para producir un nuevo material con un rendimiento mejorado sobre cada material por separado (Figura 4) [12]. Biocompósitos derivados de fibras de origen vegetal (natural/biofibras) son más ecológicos, y generalmente son denominados “compuestos verdes” [62]. Se están realizando investigaciones en biocompósitos para incorporar NPs como silicatos en capas [63], nanotubos de carbono [64], celulosa [65], etc. Las fibras naturales son conocidas como biocompuestos ya que representan una clase de material compuesto renovable. El material biocompósito de interés está formado por un tejido textil de celulosa (matriz celulósica) y NPs de ZnO.

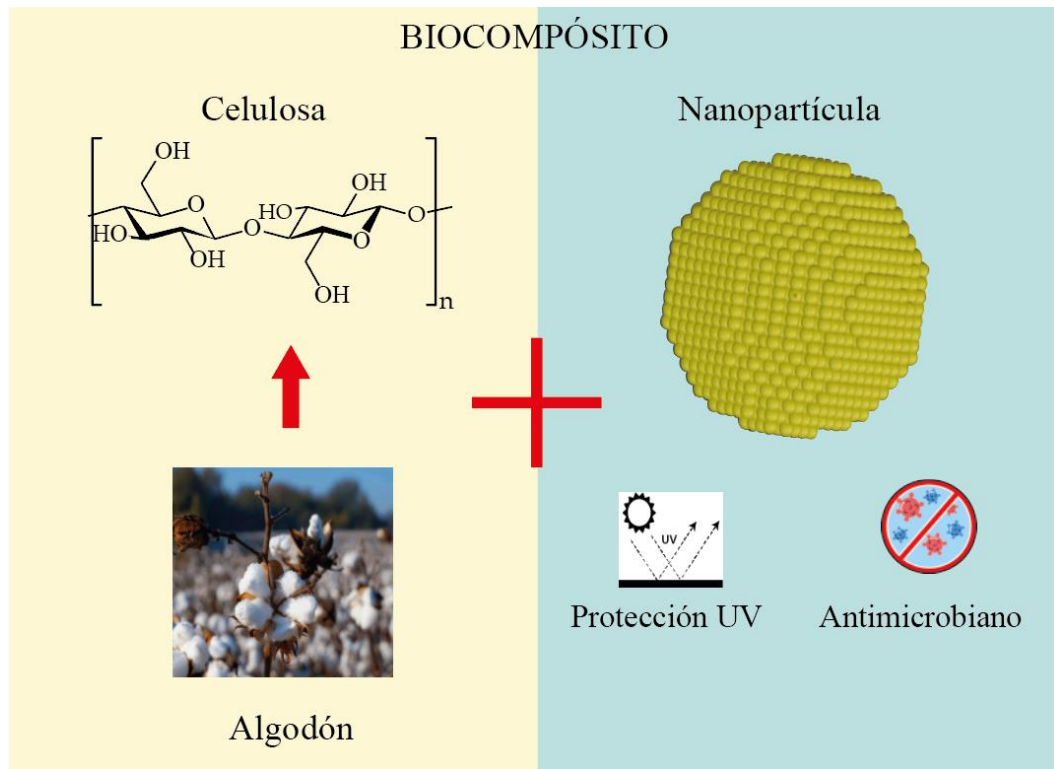


Figura 4. Ilustración esquemática de un biocompuesto a base de celulosa y NPs.

2.2.1 Tejidos Textiles

Un tejido textil se puede definir como el ensamblaje flexible de fibras naturales o artificiales. Los tejidos convencionales se producen de tal manera que las fibras se convierten primero en hilos y posteriormente estos hilos se convierten en tejidos [66]. Las fibras son unidades de materia que presentan las características esenciales de finura, longitud y una alta relación de longitud a espesor. Se debe destacar las dimensiones características de las fibras entre ellas son que solo pesan unos pocos microgramos y su relación longitud espesor es de al menos 1 000 a 1 [67]. Una característica principal de los tejidos textiles es la presencia de una durabilidad superior y una alta estabilidad dimensional³ a diferencia de otros tipos de tejidos. Las estructuras de los tejidos comúnmente utilizados son el tejido plano, satén y el asargado, mostradas en la Figura 5 [68].

³ Es el grado en el cual los materiales pueden mantener su dimensión original frente a diferentes temperaturas y condiciones de humedad [159].

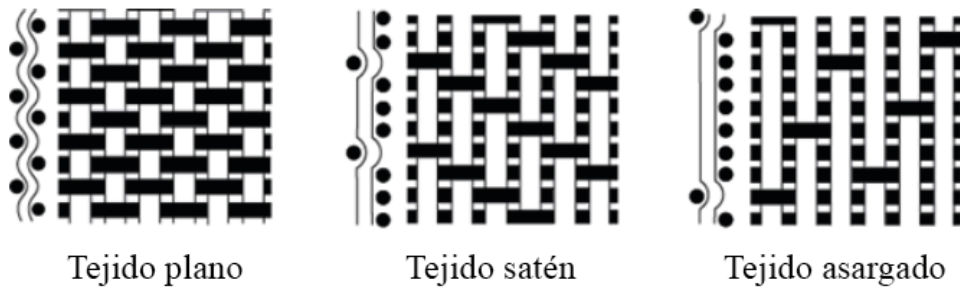


Figura 5. Estructuras básicas de los tejidos.

Las fibras textiles están clasificadas en dos categorías principales, naturales y artificiales como se muestra en la Figura 6.

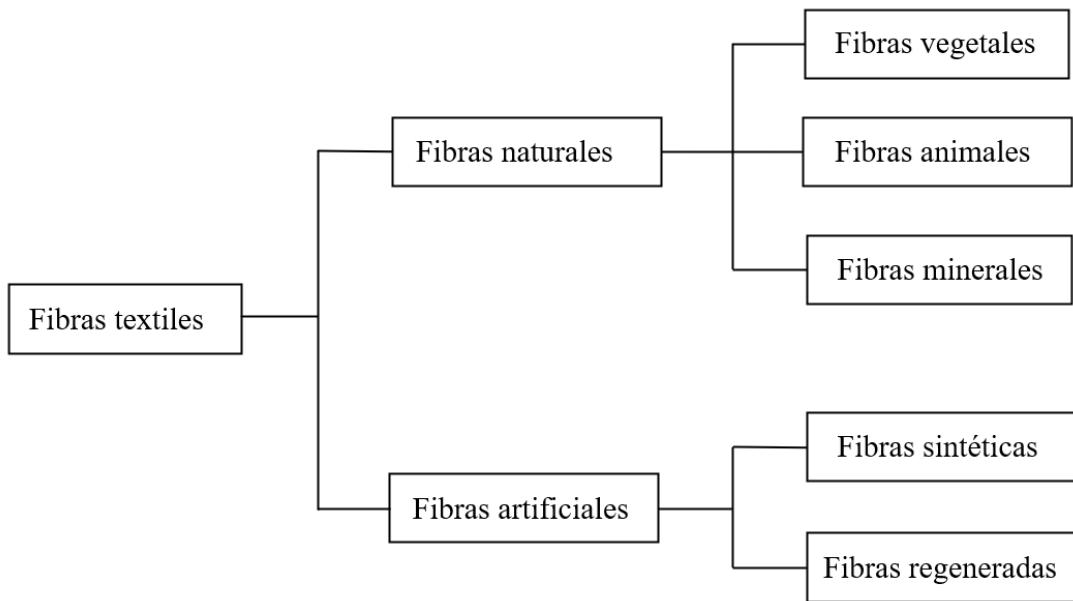


Figura 6. Clasificación gráfica de las fibras textiles (Modificado de Ref. [66]).

Las fibras naturales son provistas por la naturaleza y solo necesitan ser extraídas, en cambio, las fibras artificiales son generadas por el ser humano de materiales que no necesariamente estaban en forma de fibra [66]. El algodón es una de las fibras vegetales más importantes, es a base de celulosa, que viene a ser el material usado por la naturaleza como estructura en el reino vegetal [66].

2.2.2 Fibra de Algodón

La fibra de algodón es la materia prima natural más común utilizada en la industria textil y sirve como una de las principales fuentes de la economía mundial, pertenece al género *Gossypium* en la familia *Malvaceae*. Hay cuatro especies cultivadas: *G. arboreum*, *G. herbaceum*, *G. hirsutum* y *G. barbadense* [69]. El algodón es una fibra unicelular que crece a partir de las células de la epidermis en la superficie de las semillas de algodón, mostrado en la Figura 7. Desde una perspectiva estructural, la fibra de algodón es una de las células vegetales más grandes (20 mm a 35 mm) [70] y simples, una célula alargada singularmente discreta que no tiene uniones o límites intercelulares que comprometan el procesamiento físico y químico de otras fibras vegetales [71].

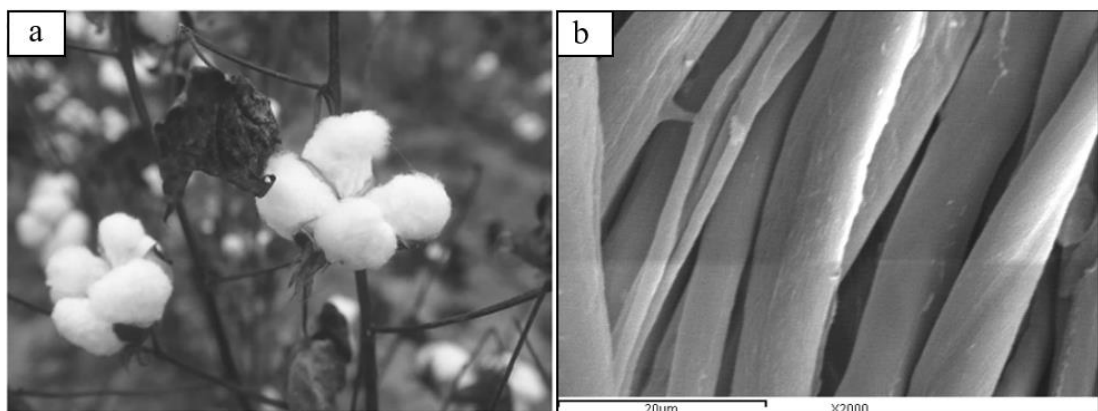


Figura 7. Imágenes del algodón: a) fotografía de la planta de algodón [72], b) micrografía electrónica de barrido de las fibras de algodón [73].

La composición química de la fibra de algodón refleja su naturaleza como célula vegetal. La celulosa es el componente principal, es un polímero del monómero de la glucosa [74] (Figura 8), es una larga cadena polimérica de peso molecular variable, con fórmula empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$; en el caso del algodón está estimado entre 3 000 y 4 000 unidades [75], [76].

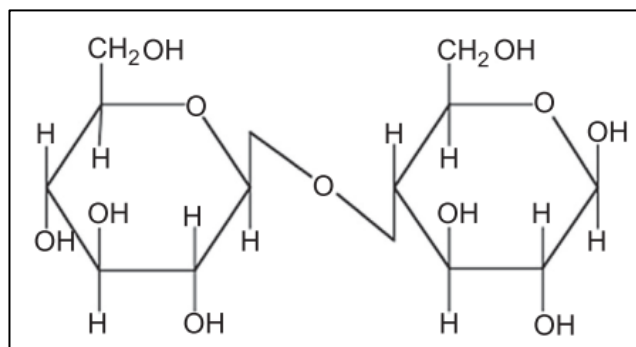


Figura 8. Unidades de Glucosa [75].

Los componentes no celulósicos de la fibra de algodón incluyen proteínas, aminoácidos, compuestos que contienen nitrógeno, cera, sustancias pécticas, ácidos orgánicos, azúcares, sales inorgánicas y una pequeña cantidad de pigmentos (mostrados en la tabla 2) [75]. Después de los tratamientos químicos para eliminar los materiales no celulósicos de origen natural, el contenido de celulosa de la fibra supera el 99 % [72].

Tabla 2. Composición de la fibra de algodón americano [75].

Constituyente	Típico (%)	Bajo (%)	Alto (%)
Celulosa	94,0	88,0	96,0
Proteína	1,3	1,1	1,9
Sustancias pécticas	0,9	0,7	1,2
Ceniza	1,2	0,7	1,6
Cera	0,6	0,4	1,0
Ácido orgánico	0,8	0,5	1,0
Azúcar total	0,3		
Otros	0,9		

El algodón Pima (*Gossypium barbadense*) es originario del norte del Perú, es considerado uno de los mejores del mundo, por las excelentes condiciones a las cuales se mantienen los campos de cultivo y al sistema de cosechado. Esta fibra posee extraordinarias características de longitud, finura y suavidad haciendo posible la producción de hilados uniformes para la confección de prendas textiles [77].

En las fibrillas⁴ de celulosa, existen regiones donde las cadenas de celulosa están muy ordenadas, formando estructuras cristalinas y donde están menos ordenadas son regiones amorfas, estas regiones son más disponibles a formar puentes de hidrógeno con otras moléculas [78], como se muestra en la Figura 9.

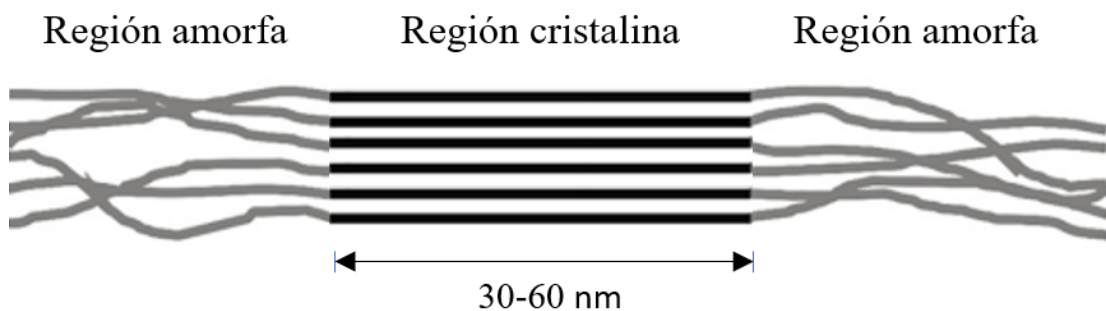


Figura 9. Estructura de celulosa. (Modificado de Ref. [79]).

2.3 Nanotecnología

Se entiende por nanotecnología una rama de la ciencia que estudia la síntesis, caracterización y aplicación de dispositivos, cuya organización se encuentra a nanoescala [80], es decir aquella que se encuentra entre 1 nm a 100 nm (1 nm = mil millonésima parte de un metro) [81]. Cuando se pasa de la macro a la nanoescala (Figura 10) las interacciones y la física manifiestan sus propiedades cuánticas, algunas de estas se indican a continuación:

⁴ Las fibrillas se ensamblan en fibras, principalmente en arreglos paralelos [160].

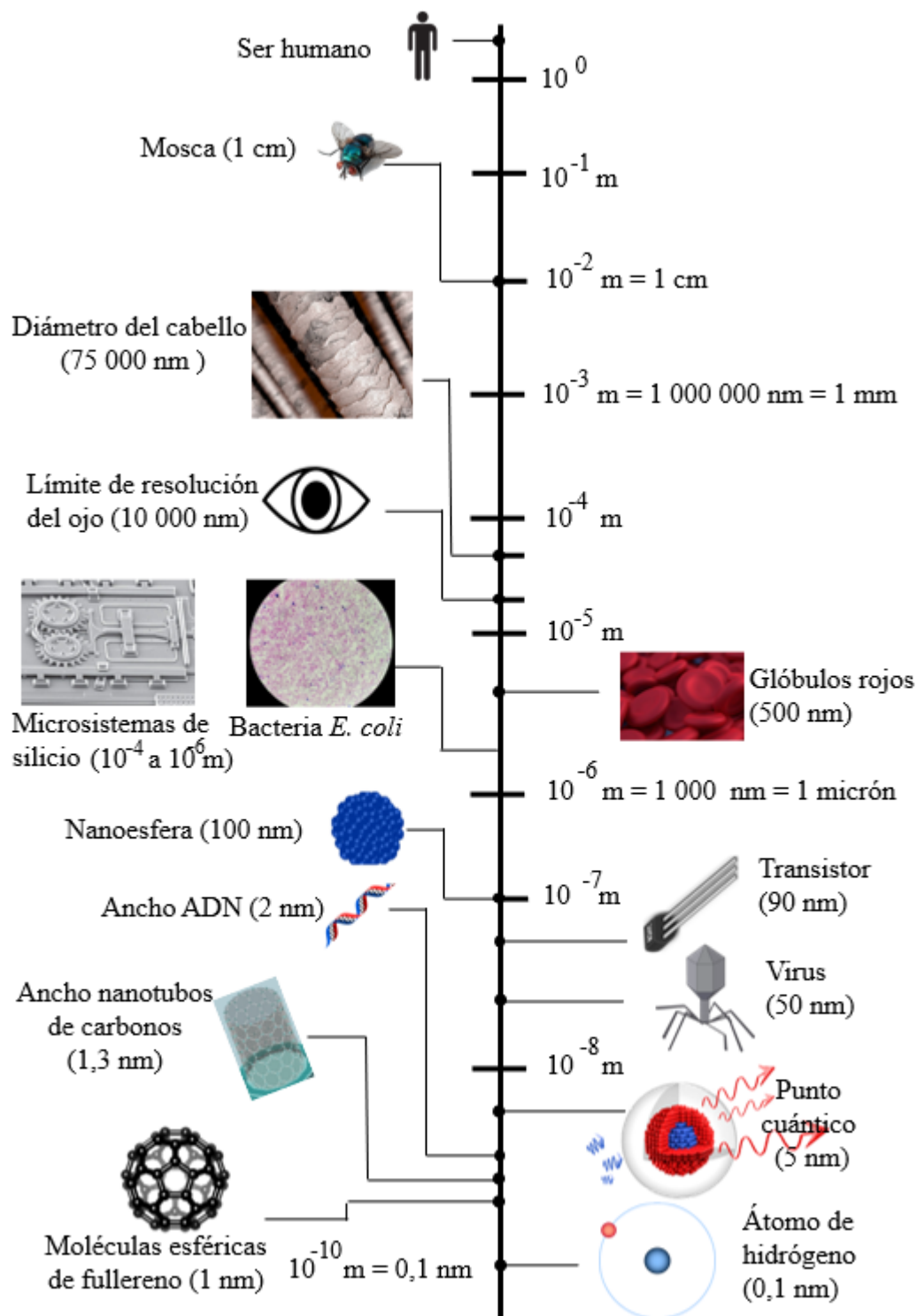


Figura 10. Representación esquemática de la escala de comparación de tamaño del mundo macro al mundo nano. (Modificado de Ref.[82]).

Los efectos de superficies: Los átomos en las superficies tienen menos vecinos que los átomos en los materiales en cantidades grandes (*bulk*), por el hecho de tener menos enlaces completos estos son menos estables que los átomos en “*bulk*”. Las propiedades de temperatura de transiciones de fase, como la temperatura de fusión, obedecen el escalamiento con el tamaño inverso, obtenido en la relación superficie-volumen [83].

Efectos de tamaño cuántico: en metales y semiconductores, los electrones pueden describirse como “partículas en una caja”, así pues, existe una dependencia del tamaño de la caja con las densidades de estado y las energías de las partículas, sin embargo, si se agregan más átomos, las capas se llenan y se producen discontinuidades, en las capas llenas de estabilidad adicional. Las longitudes de onda de absorción y fluorescencia se vuelven dependientes del tamaño [83].

Las propiedades químicas: A esta escala los materiales son ideales para catálisis, materiales compuestos, sistemas reactivos y para el almacenamiento de energía, debido a las grandes relaciones de superficie a volumen y a la interfaz química de superficie [81].

2.3.1 Nanotecnología y la Fibra Textil

Cuando se integran nanomateriales, que fueron diseñados a nivel atómico y molecular, a los textiles se alteran ciertas propiedades físicas de estos. El textil es una interfaz ideal para la integración de nanomateriales [84], dispositivos electrónicos y ópticos . Estos materiales y tecnologías integrados ofrecen una plataforma que responde a estímulos mecánico-eléctrico, químicos [85], térmicos [86], ópticos [84] y magnéticos [87]. Los nanomateriales que se utilizan con frecuencia en la rama textil se muestran en la Figura 11. De manera especial las NPs tienen aplicaciones versátiles en los campos de industria textil, compósitos y otras industrias [88].

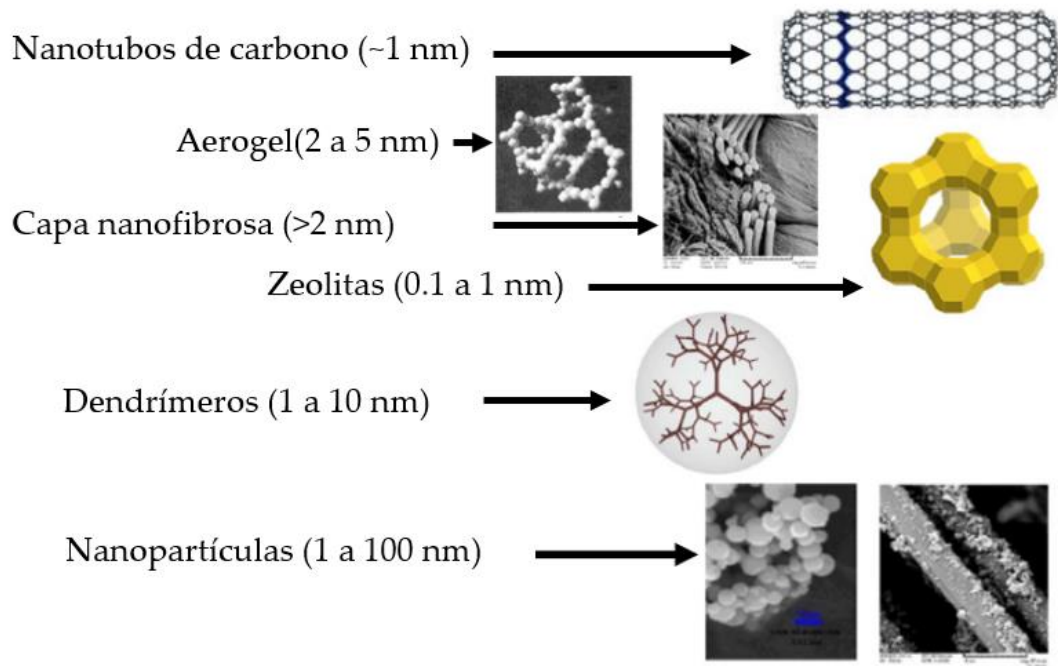


Figura 11. Algunos materiales nanoestructurados. (Modificado de Ref. [88]).

Las NPs pueden reemplazar las clásicas partículas de tamaño micrométrico utilizadas, por ejemplo, en el acabado para la resistencia a las manchas [89], retardo de llama [90] y resistencia a las arrugas [90]. Así, la incorporación de NPs en un textil puede cambiar distintas propiedades, incluido la resistencia, conductividad eléctrica [91] y la corrosión [92].

En el acabado textil también se usan NPs como óxidos metálicos y cerámicos, alterando las propiedades de superficies además de impartir funciones a los textiles. El tamaño de la partícula influye en la eficiencia de su uso y no desdibujan el color ni el brillo de los textiles [92].

Los principios más importantes en la funcionalización de textiles con NPs son los siguientes [92]:

1. La incorporación de nanoaditivos funcionales en el polímero fundido o en la solución del polímero antes del hilado, esto presenta la ventaja de alta permanencia, pero la desventaja es de baja flexibilidad y no es aplicable para fibras naturales.

2. Injerto químico de nanoaditivos sobre la superficie de la fibra, la ventaja que tienes es de producir excelentes efectos permanentes, pero solo se puede aplicar a fibras con espacios reactivos y estructuras aditivas.
3. Post equipamiento de textiles con recubrimientos funcionales, este método es muy flexible con la tecnología para aplicar recubrimientos, depende en gran medida del tipo de tejido.

2.3.2 Nanopartículas de Óxido de Zinc

El óxido de zinc es un material multifuncional, presenta únicas propiedades físicas y químicas, como alta estabilidad química [93], un alto rango de absorción de radiación [94], naturaleza paramagnética y alta fotoestabilidad [95]. El ZnO es un semiconductor tipo n con una banda prohibida de aproximadamente 3,3 eV, y alta energía de enlace del excitón⁵ (60 meV) a temperatura ambiente [96]. Además, los nanomateriales de ZnO presentan alta estabilidad [97], buena resistencia mecánica [97], y alta movilidad de electrones (200 cm²/V s, en forma cristalina), su estructura cristalina es tipo wurtzita (P6₃mc) a condiciones ambientales con una celda unitaria hexagonal (Ver Figura 12). Los parámetros de red del ZnO son a = b = 0,3249 nm y c = 0,52042 nm. La estructura está compuesta de dos subredes cerradas hexagonales interpenetradas, cada una de las cuales consiste de un tipo de átomo (Zn u O) desplazado con respecto a otro a lo largo del triple eje c. Las principales características de la estructura tipo wurtzita son la simetría no central y las superficies polares.

En resumen, la estructura del ZnO puede ser descrita como planos alternados compuestos de tetraédricamente coordinados de iones O²⁻ y Zn²⁺, fijados alternadamente a lo largo del eje c [95].

En general las propiedades físicas, químicas y eléctricas dependen de la forma, tamaño y cristalinidad [93], [94], [98].

⁵ Excitón: Cuasipartícula formada por un electrón y un hueco ligados por la fuerza de Coulomb [161].

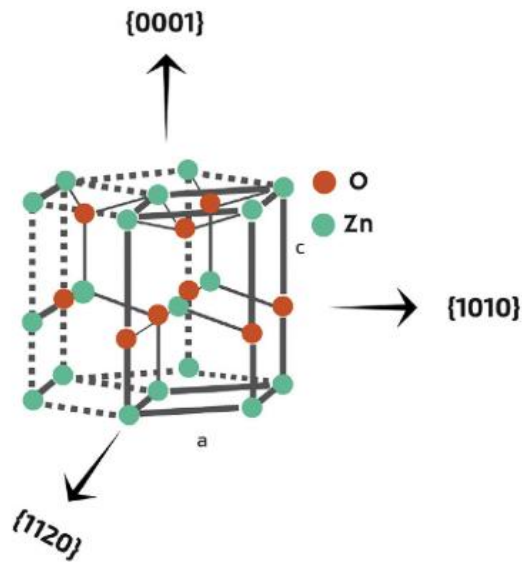


Figura 12. Esquema de la estructura wurtzita hexagonal del ZnO (Tomado de Ref. [99]).

2.4 Proceso de Obtención de Biocompósitos por Medio de Métodos de Teñido

Los biocompósitos poliméricos son materiales derivados de la combinación de polímero-polímero o polímeros y rellenos a nanoescala donde los rellenos pueden ser orgánicos o inorgánicos [100]. Para la obtención de biocompósitos a base de celulosa y NPs de ZnO se utilizará los métodos de teñido textil.

La coloración de un material textil se puede lograr por métodos diferentes:

- (a) Teñido directo, donde el tinte en solución acuosa se absorbe gradualmente en las fibras del material.
- (b) Teñido con un soluble precursor del tinte, esto forma un pigmento insoluble en lo más profundo de las fibras después del teñido.
- (c) Teñido directo seguido de una reacción química del tinte con grupos apropiados en la fibra.
- (d) Adhesión del tinte a la superficie de la fibra usando aglutinantes [101].

El teñido puede ser realizado por tres procesos: **agotamiento**, **método continuo** y **semicontinuo**. Para una implementación exitosa del método de agotamiento se prefiere un tamaño de lote mínimo para cada producción del mismo color, ya que el teñido de varios lotes hechos en la misma máquina puede tener ligeras variaciones en el tono. A diferencia de los métodos semicontinuos que se usan para una cantidad

relativamente mayor y que necesita tener el mismo tono en toda su extensión. Los teñidos continuos consisten en teñir una gran longitud de tela en un tono homogéneo [102].

a) Método de Teñido por Agotamiento

En la técnica de teñido por agotamiento, todo el material entra en contacto con el tinte, las fibras del material absorben gradualmente este tinte. La tasa de agotamiento, absorción y fijación se controla mediante la temperatura, el pH, la relación del baño⁶ y las concentraciones químicas para facilitar la migración, de las moléculas del colorante, de zonas muy teñidas hacia las menos teñidas [66], [101].

Las fases generales en el teñido son mostradas en la Figura 13 [66]:

- i. Disgregación del colorante en solución.
- ii. Agotamiento o difusión de las moléculas desde la solución/dispersión hacia el sustrato textil.
- iii. Adsorción de las moléculas de tinte en la superficie del sustrato textil.
- iv. Absorción, penetración o difusión de las moléculas en las fibras del sustrato textil.
- v. Fijación de las moléculas del colorante difundido en las fibras mediante algún mecanismo.

⁶ Relación entre el peso del material seco a procesar y el volumen de la solución en tinte [162].

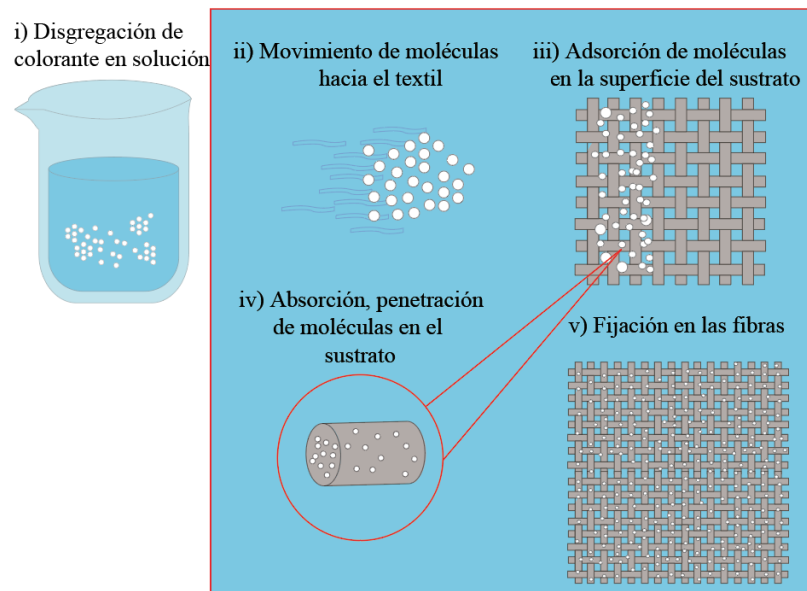


Figura 13. Esquema de las fases generales del teñido.

b) Método Semi-continuo de Teñido

En el proceso de teñido semi-continuo, la tela primero se impregna con una dispersión del tinte en lo que se denomina máquina de *Foulard* (sistema con rodillos exprimidores) y luego es secado a una mayor temperatura usando una cámara de calentamiento. El color se fija en presencia de un álcali (base) [103]. La única diferencia con un proceso continuo es que solo la distribución del tinte es de manera continua, la fijación y los enjuagues son procesos discontinuos [103], [104].

c) Método Continuo de Teñido

La aplicación continua de la solución de tintura a la tela se suele realizar mediante el proceso denominado *foulardado*. En este procedimiento la tela pasa a través de un baño que contiene la solución en tinte, luego dos rodillos cubiertos de goma, exprimen el exceso de solución, se seca y dependiendo del proceso seguido (*pad-seco*, *pad-vapor*, *pad-termofijación*) el colorante es fijado. El objetivo del método continuo es impregnar el tejido con una solución o dispersión de colorantes y productos químicos de la manera más uniforme posible en toda la extensión del tejido. Un *Foulard* consiste en un canal estrecho, que es ligeramente más ancho que la tela, y un par de rodillos cubiertos de goma que actúan bajo presión (Figura 14) [101], [104].

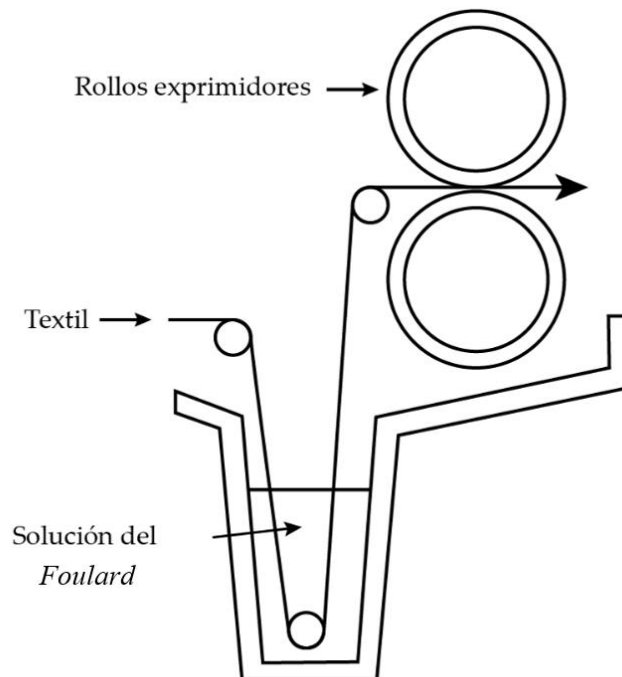


Figura 14. Esquema de un *Foulard* (Modificado de Ref. [101]).

2.5 Protección Contra la Radiación UV

El grado de protección que ofrece una determinada loción de protección solar o una determinada prenda de vestir contra los efectos negativos de la luz solar se describe comúnmente en término del llamado factor de protección solar (SPF de los términos en inglés *sun protection factor*). El SPF es la relación entre el efecto eritemal potencial y el efecto eritemal real transmitido a través de la tela por la radiación [55], [105].

Las pruebas cuantitativas para evaluar la capacidad de cuanto un textil protege contra el UVR se pueden realizar mediante dos métodos: *in vivo*⁷ e *in vitro*⁸. Por consiguiente, se utilizan dos términos; el SPF para pruebas *in vivo* y UPF para la evaluación instrumental *in vitro*. El método *in vivo* se realiza al unir piezas rectangulares del tejido a la espalda de un sujeto humano y se determina la dosis eritemal mínima (DEM) de la piel desprotegida y protegida. La DEM es definida como la cantidad de energía radiante mínima para producir un primer enrojecimiento detectable de la piel, $22 \pm 2h$ después de la exposición. Algunas de las desventajas que presenta este método es el

⁷ Se refiere a procedimientos, experimentos que se realizan en o sobre un organismo vivo [125].

⁸ Procedimiento que ocurre en un recipiente de laboratorio u otro entorno experimental, en lugar de un organismo vivo o un ambiente natural [79].

uso de simuladores para reproducir el espectro solar, en esencia significa que este espectro solar es solo para una latitud particular, una concentración de ozono atmosférico y un período de tiempo en el año. El segundo inconveniente es la subjetividad para detectar la presencia de eritema. El costo y la impracticabilidad del uso de sujetos humanos, incluidos factores como las irregularidades de la piel humana son otras desventajas [106]. El método *in vitro* es realizado con la técnica de espectrofotometría en la que se mide la transmisión de UVR a través de un tejido en función de la longitud de onda, a partir de la cual se calcula el UPF [107].

2.5.1 Factor de Protección UV (UPF)

Para evaluar la protección UV proporcionada por varios escudos de protección, como los filtros solares, tejidos o vidrios de colores, la comunidad científica internacional ha establecido el término factor de protección UV (UPF de los términos en inglés *ultraviolet protection factor*) [108].

EL UPF es la relación entre la irradiancia promedio efectiva del UVR, calculado para piel desprotegida, y la irradiancia promedio efectiva para la piel protegida por el tejido de prueba. La irradiancia efectiva es el producto del espectro eritemal relativo y el valor de la irradiancia espectral solar sobre el rango de longitud de onda de 290 nm a 400 nm. Se tiene un amplio registro de datos de efectividad eritemal espectral relativa y el valor de la irradiancia espectral solar de 290 a 400 nm proporcionado por la Comisión Internacional de Iluminación (CIE de los términos en francés *Commission internationale de l'éclairage*) [106]. El UPF se calcula mediante la siguiente ecuación [108], [109]:

$$UPF = \frac{\sum_{290\text{ nm}}^{400\text{ nm}} E_{\lambda} \times S_{\lambda} \times \Delta\lambda}{\sum_{290\text{ nm}}^{400\text{ nm}} E_{\lambda} \times S_{\lambda} \times T_{\lambda} \times \Delta\lambda} \quad \dots (1)$$

Donde:

E_{λ} = espectro eritemal relativo

S_{λ} = irradiancia espectral solar

T_{λ} = transmitancia espectral promedio de la muestra

$\Delta\lambda$ = intervalo de longitud de onda medida (nm)

2.5.2 Normas de Evaluación del UPF

El UPF fue ampliamente aceptado por la industria textil para designar la capacidad de protección de una textil frente a la UVR basada en la medidas instrumentales y es definido en la norma Australiana/Nueva Zelanda (AS/NZ 4399:1996) “*Sun protective clothing – Evaluation and classification*” [106].

Los métodos de prueba estándar más utilizados a nivel internacional son la norma técnica 183-2004 (EE. UU.) “*Transmittance or Blocking of Erythemally Weighted Ultraviolet Radiation through Fabrics*”, de la Asociación Americana de Químicos y Coloristas Textiles (AATCC) [110], AS / NZS 4399 (Australia / Nueva Zelanda) [111], y la norma europea EN 13758, donde la primera parte (EN 13758-1: “*Textiles – Solar UV protective properties – Part 1: Method of test for apparel fabrics*”) trata todos los detalles de los métodos de prueba (mediciones espectrofotométricas) para materiales textiles y la parte 2 (EN 13758-2: “*Textiles – Solar UV protective properties – Part 2: Classification and marking of apparel*”) cubre la clasificación y el mercado de las prendas textiles [112], [113].

Existen diferencias entre los métodos de prueba en particular con respecto a los intervalos de exploración, la colocación del tejido en los instrumentos y el espectro de acción eritemal designado [106].

2.5.3 Clasificación del UPF

En los métodos de prueba estándar se establece un sistema de clasificación de tejidos en función de sus propiedades protectoras contra la radiación. Según la norma técnica Australia/Nueva Zelanda se categorizará en función de su UPF nominal (determinado según la ecuación 1), en 3 categorías de protección UV que se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Clasificación de UPF, según Norma AS/NZ 4399:1996 [114].

Rango de UPF	Categoría de protección a la UVR	% UVR bloqueado
15 a 24	Buena protección	93,3 – 95,9
25 a 39	Muy buena protección	96,0 – 97,4
40-50, 50+	Excelente protección	Mayor a 97,5

Mientras el valor del UPF sea mayor, entonces mayor será su capacidad para proteger la piel que el tejido cubre, este indica cuanto tiempo puede permanecer una persona al Sol con el tejido protegiendo su piel, en comparación con la piel sin protección para obtener la misma respuesta eritematosa [106]. Por ejemplo, un textil con UPF 20 indica que este minimizará la exposición a la UVR en un factor de 20 o, mejor dicho, un textil con UPF 20 permitirá que solo pase una veinteava parte de la UVR.

Capítulo 3. Procedimientos Experimentales

En este capítulo se describe el procedimiento empleado para obtener el biocompósito de celulosa funcionalizado con NPs de ZnO crecidas *in situ* por el método de agotamiento. También, se escriben las técnicas de caracterización usadas para analizar los materiales compósitos obtenidos en la presente tesis.

3.1 Obtención de Biocompósitos de Celulosa y NPs de Óxido de Zinc

Los productos químicos utilizados fueron los de grado puro analíticos: nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de sodio (NaOH) marcas Sigma-Aldrich ($\geq 99\%$ pureza) y Scharlau (98,5% pureza), respectivamente. Los materiales utilizados para la obtención de biocompósitos a base de celulosa y NPs de ZnO con protección a la UVR fueron tejidos tipo sarga de composición 100% algodón preparado para teñir (PPT) con un gramaje⁹ de 310 g/m². Otros materiales usados serán descritos en el trabajo.

El proceso de obtención de biocompósitos se realizó por el método de teñido por agotamiento de manera *in situ*, es decir, la reacción de formación de las NPs de ZnO se da en presencia del compósito de algodón. El proceso para funcionalizar se obtuvo al modificar el proceso de funcionalización con NPs de cobre, hecho por Amézquita (2016) [53].

La Figura 15 muestra el proceso general de la funcionalización dividido en cuatro etapas: el **agotamiento** donde se da el desplazamiento de los iones de la sal hacia el tejido textil, la **fijación** donde se da la reacción de síntesis entre los iones de la sal y el NaOH para dar origen a las NPs en un medio alcalino, la **neutralización**, donde se lleva a cabo el neutralizado de pH del tejido textil con una solución de ácido acético y el **enjuague** donde se elimina los residuos del neutralizado y de las NPs que no se hayan fijado al textil [53].

⁹ Expresado como el peso del textil en gramos por m² [163].

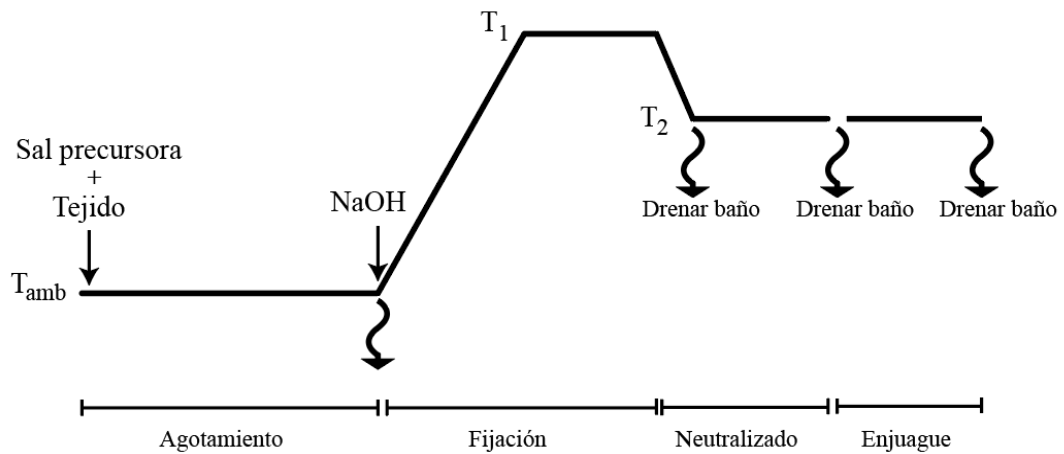


Figura 15. Curva de funcionalización por el método de agotamiento [53].

El proceso de funcionalización de los biocompuestos de celulosa con el $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ se realizó en la máquina de teñido textil de alta temperatura de la marca Rapid modelo Eco Dyer-24 ubicada en el Laboratorio de Materiales Funcionales Energías Renovables y Eficiencia Energética (MAFERE) de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

3.2 Resistencia al Lavado

Esta prueba se realizó usando la norma AATCC 61-1996 “*Colorfastness to Laundering, Home and Commercial: Accelerated*” (traducido como solidez al lavado doméstico y comercial: Pruebas aceleradas). Esta norma evalúa la estabilidad de color que en teoría deben resistir frecuentes lavados en lavandería a bajas temperaturas. Tres lavadas bajo esta norma son equivalentes a quince ciclos de lavados domésticos.

3.3 Técnicas de Caracterización

En esta sección se detallan las técnicas de caracterización experimental empleadas para estudiar los biocompuestos a base de celulosa y NPs de ZnO.

3.3.1 Determinación del Factor de Protección Ultravioleta (UPF)

Para evaluar la capacidad de un textil que protege contra la UVR y determinar el UPF, se pueden realizar mediante mediciones instrumentales *in vitro*. Es una técnica espectrofotométrica de medición cuantitativa para probar la transmisión de UVR a través de textiles en función de su longitud de onda a partir del cual se calcula el UPF [106].

Los espectrofotómetros UV-Vis funcionan con una o dos fuentes de luz, que emite longitudes de onda entre 190 nm y 1100 nm. Las lámparas de Deuterio (D2) se utilizan para obtener intensidad en longitudes de onda cortas (195-400 nm) y las lámparas de tungsteno, halógeno y cuarzo proporcionan intensidad en longitudes de onda superiores a 400 nm. La salida de la lámpara se divide en dos caminos por medio de un espejo monocromático: uno contiene la muestra y el otro es un camino de referencia, los fotodetectores al final de cada ruta proporcionan los valores de las intensidades del camino de la muestra (I) y la intensidad del camino de referencia (I₀) mostrados en la ecuación 2 [115]. La figura 16 muestra un sistema de medición espectrofotométrico. La luz con la banda de ancha deseada se dirige hacia la muestra y un fotodetector en el lado opuesto registra la luz transmitida [116].

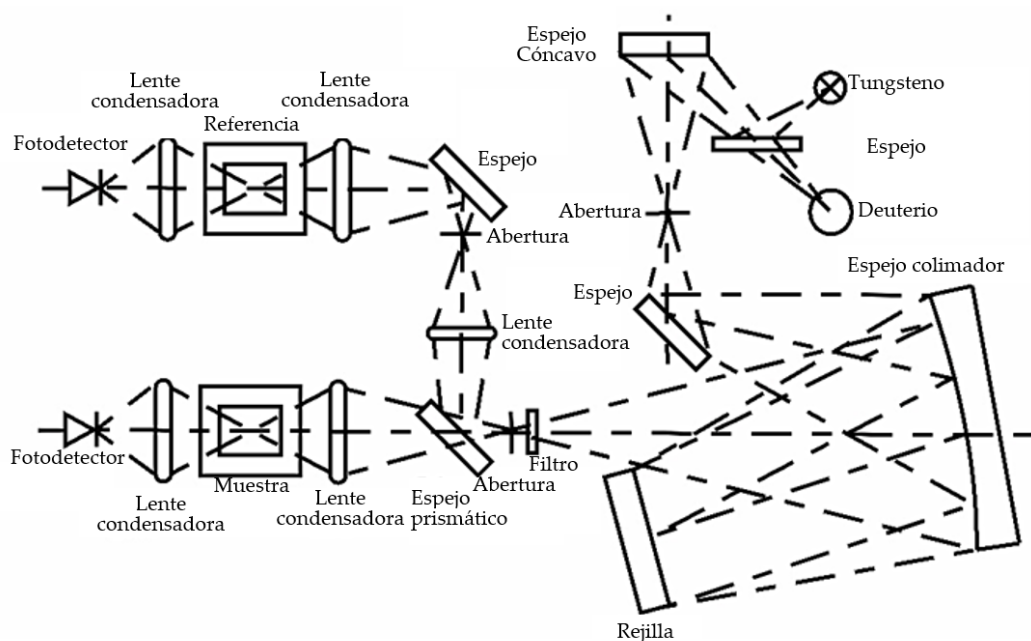


Figura 16. Esquema del espectrofotómetro UV-vis Spectronic Camspec para un instrumento de doble haz (Modificado de Ref. [116]).

Una medición espectrofotométrica de transmisión relaciona I e I₀, porque es la intensidad de la luz que incide en el detector lo que limita el rango de medición y se denomina transmitancia (T) o porcentaje de transmitancia (%T) si la relación anterior se multiplica por 100 [117]. La fórmula es:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \dots (2)$$

El equipo utilizado para medir el UPF de los tejidos funcionalizados fue el espectrofotómetro SPECTRONIC CAMSPEC modelo 550 UV-Vis, ubicado en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

3.3.2 Difracción de Rayos X (DRX)

La caracterización estructural mediante la difracción de rayos X (DRX) es la herramienta principal para determinar la fase cristalina de un material. La difracción de rayos X es un método no destructivo muy útil para caracterizar materiales cristalinos debido a que las dimensiones de la longitud de onda son comparables a la distancias interplanares en los cristales, así pues, parámetros cristalinos y propiedades estructurales macroscópicas pueden ser determinadas a partir de DRX [118].

Al incidir fotones de rayos X sobre la materia se produce una dispersión elástica, también llamada dispersión de Rayleigh [119], entre los fotones y los electrones que están alrededor de los núcleos atómicos. En este caso, la energía de la onda dispersada no cambia y mantiene la relación de fase con la onda incidente. En consecuencia, los fotones de rayos X que inciden en todos los átomos irradiados se dispersan en todas las direcciones. Pero, debido a la periodicidad de una estructura cristalina se producirá una radiación dispersa constructiva o destructiva que dará lugar a fenómenos de difracción característicos [120].

William Henry Bragg y William Lawrence Bragg determinaron la ley que explica la dispersión coherente en relación con la longitud de onda de los rayos X incidentes y la configuración atómica, esto mejora nuestra comprensión de los medios de las interacciones de los rayos X con la materia. La ley explica que la DRX se produce cuando las ondas electromagnéticas que interactúan con los planos de la red sufren una interferencia constructiva. La Figura 17 da los detalles sobre la condición geométrica para la difracción y la determinación de la ley de Bragg [121]. La ecuación 2 representa esta interacción:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{Sen}(\theta) \quad \dots (2)$$

Donde n es el orden de difracción, λ es la longitud de onda del rayo incidente en nm, d_{hkl} es el espaciado de red en nm y θ el ángulo de los rayos difractados en grados [120].

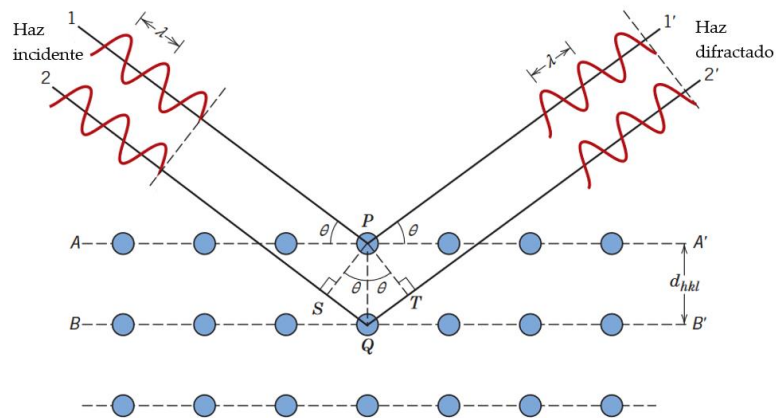


Figura 17. Condición geométrica para la difracción de planos cristalinos (Modificado de Ref. [122]).

Una partícula de una muestra de polvo cristalino real, usualmente, consta de muchas unidades finas llamadas “cristalitos”, como se muestra en la Figura 18 [123].

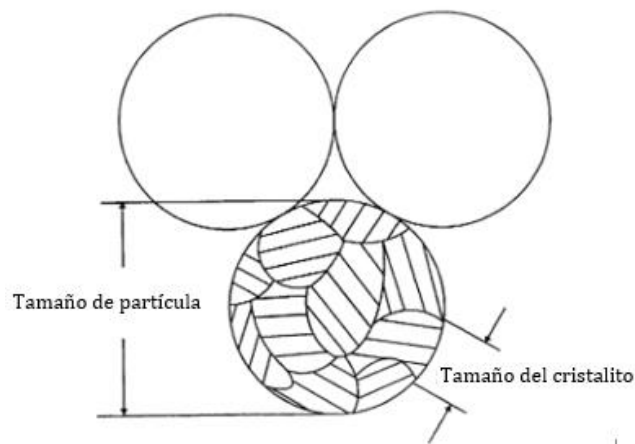


Figura 18. Diagrama esquemático del tamaño de partícula y cristalito de una muestra de polvos cristalinos. (Modificado de Ref. [123]).

En la presente tesis se utilizó la DRX por el método del polvo, así que se da una breve descripción del método, con ello se permite identificar rápidamente materiales desconocidos. La muestra se prepara reduciéndola a polvo fino, generalmente en un fluido para minimizar la energía superficial que puede compensar las posiciones de los picos y aleatorizar la orientación [124]. Se prefiere polvo de tamaño inferior a $\sim 10 \mu\text{m}$ y se extiende sobre un portamuestras, el resultado de la pulverización es la obtención de un número muy elevados de cristalitos los cuales pueden difractar los rayos X. El

instrumento de medida está formado por una fuente de rayos X (0,1–1 Å) [125], un portamuestras, un goniómetro giratorio y un detector (Figura 19).

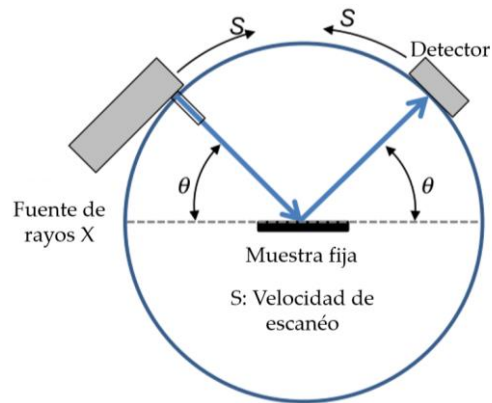


Figura 19. Esquema de funcionamiento de un difractómetro método de polvo (Modificado de Ref. [120]).

La estimación del tamaño de los cristalitas es muy importante, por este motivo la DRX es especialmente usada para esto. El ensanchamiento de los picos puede ser usado para calcular el tamaño promedio del cristallito, usando la fórmula de Scherrer [126],

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \dots (3)$$

Donde, t es el tamaño del cristallito, λ es la longitud de onda del haz de rayo X incidente, β es el ancho completo a la mitad de la máxima intensidad del pico de reflexión (FWHM de los términos en inglés *full width at half of the maximum*), θ es el ángulo de Bragg y K es la constante de Scherrer. La constante de Scherrer en la fórmula depende de la forma de la partícula y generalmente toma el valor de 0,89, para partículas esféricas; pero aun así el valor de K cambia con la forma de las partículas. Además, esta fórmula da el tamaño aparente o promedio de la partícula para un material y no el tamaño individual de las partículas. Es común que los polvos sean agregados de un número de partículas pequeñas que no necesariamente poseen el mismo tamaño. Por ello, la fórmula de Scherrer no toma en cuenta la distribución de los tamaños de los cristallitos y, tampoco, los defectos de la red cristalina [118].

En la presente tesis se empleó un difractómetro D8 Advance de la marca Bruker, operado con una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1540598 \text{ nm}$), ubicado en el Centro

para el Desarrollo de Materiales Avanzados y Nanotecnología (CEMAT), de la Universidad Nacional de Ingeniería.

3.3.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica experimental en la que se mide la masa como función de la temperatura o en función del tiempo en experimentos isotérmicos [127].

El rango de temperaturas para los TGA comerciales son de temperatura ambiente a 1000 °C o más, además el gas de purga que fluye a través de la balanza puede crear una atmósfera oxidante como el aire u oxígeno, o inerte como el nitrógeno, argón o helio [128].

La parte más importante del TGA es la termobalanza, la cual es capaz de medir la masa de la muestra como función de la temperatura y del tiempo. En la Figura 20 se muestra una representación esquemática del equipo de TGA Q500, este funciona con un principio de balance nulo, cantidades iguales de luz son medidos en los dos fotodiodos, cuando la balanza sale de la posición nula, la cantidad de luz que incide sobre los fotodiodos ya no es la misma entonces se aplica una corriente al medidor de movimiento para devolver la balanza a la posición nula, la cantidad de corriente requerida es proporcional al cambio de peso [129].

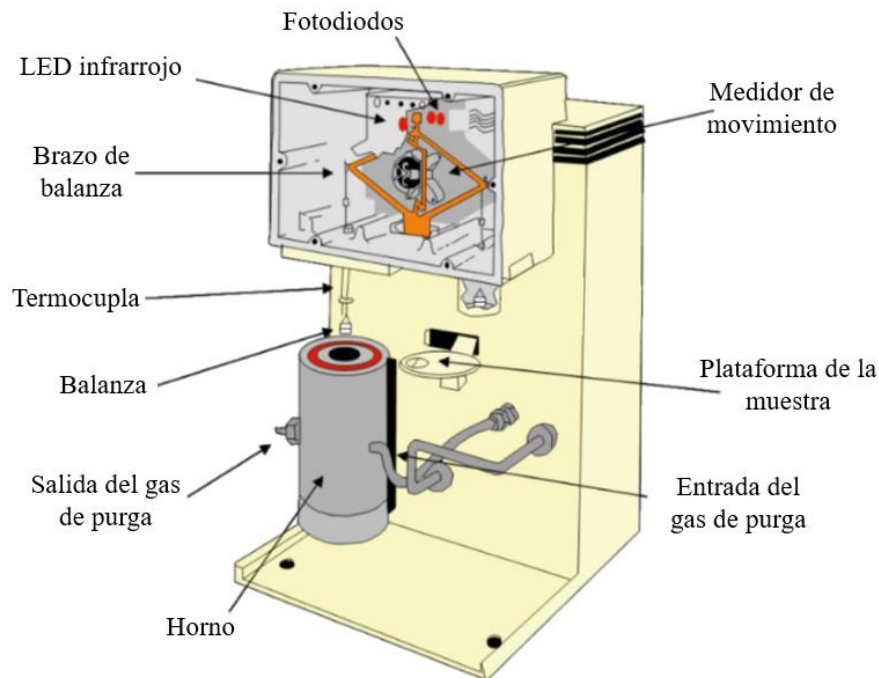


Figura 20. Esquema del equipo de análisis termogravimétrico Q500 TGA [129].

El TGA se realizó usando un instrumento de análisis de cambio de peso Marca TA Instrument modelo TGA Q500, y los biocompósitos se caracterizaron bajo un flujo de aire de atmosférico a temperaturas de 30 °C a 800 °C, a una tasa de calentamiento de 10 °C·min⁻¹ en el laboratorio de análisis térmicos ubicado en el Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMAV).

3.3.4 Espectrometría de Absorción Atómica (AAS)

La espectroscopía de absorción atómica (AAS de los términos en inglés *atomic absorption spectroscopy*) es una técnica para la determinación cuantitativa de metales y metaloides por medio de la conversión de una muestra en vapor atómico y la medición de la absorción a una longitud de onda específica para el elemento de interés [130]. Es un método preciso que normalmente puede detectar concentraciones tan bajas como mg.l⁻¹(ppm) y produce resultados dentro de un rango de 0,5 % a 5% de precisión [131], [132].

La AAS no es adecuado para el análisis de no metales, debido a que poseen altas energías de ionización (sobre 8 eV) [133], los electrones de los no metales al tener más electrones en su capa de valencia necesitan absorber energía de la radiación de la luz.

Entonces los componentes del aire, como el nitrógeno (N_2) y el oxígeno (O_2), absorben la radiación; tampoco es adecuado para análisis cualitativo porque el método requiere un cambio de la fuente de radiación para cada elemento [134].

En la Figura 21 se muestran los diagramas de los espectrofotómetros de absorción atómica de corriente alterna de un solo haz y de doble haz. La radiación emitida por una fuente de línea espectral (principalmente lámparas de cátodo hueco o, con menos frecuencia, lámparas de descarga sin electrodos) se modula electrónicamente o mediante un *chopper* (disco de metal giratorio) y pasa intermitentemente a través del atomizador (llama¹⁰ u horno de grafito¹¹) donde los átomos del analito gaseoso se obtienen térmicamente y se produce la absorción. La línea de resonancia (o la línea que se utilizará para el análisis) es seleccionada por un monocromador (rejilla) y convertida en señal eléctrica por el detector (por ejemplo, fotomultiplicador). Además, hay complejos componentes ópticos (lentes, espejos, etc.) para dirigir la radiación en el instrumento, y circuitos electrónicos para el procesamiento de señales [134].

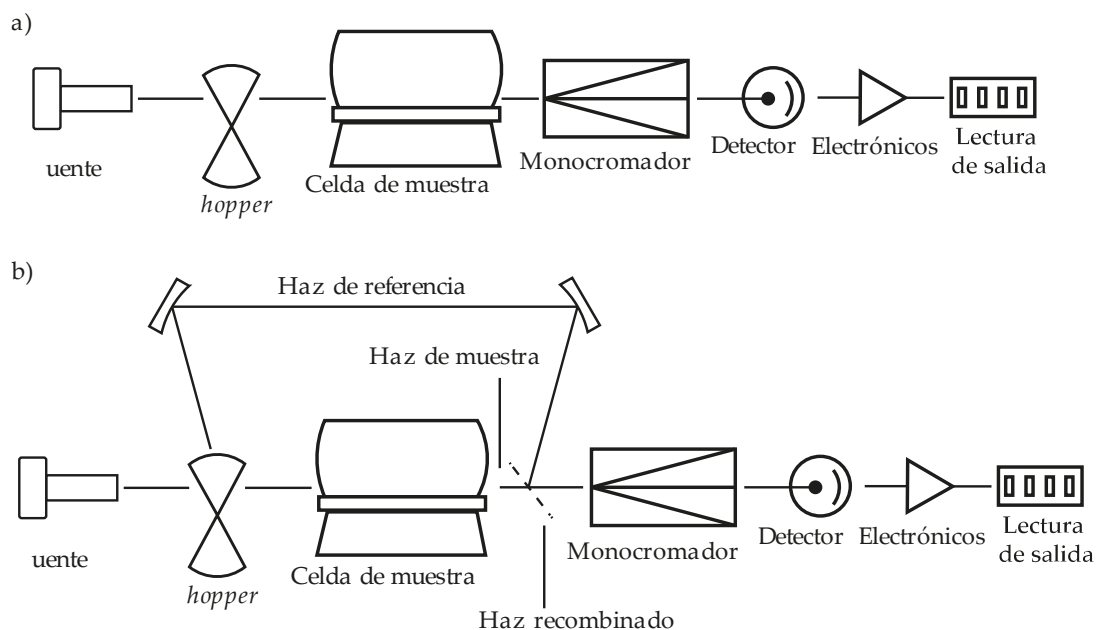


Figura 21. Diagrama de bloques de AAS de un solo haz(a) y de doble haz(b) espectrofotómetros de absorción atómica (Modificado de Ref. [134]).

¹⁰ En AAS de flama una muestra líquida se convierte en niebla y se aspira a una flama donde se atomiza la muestra [163].

¹¹ También llamado atomización con el uso de energía electrotérmica, usa un horno recubierto de grafito para vaporizar la muestra [160].

3.3.5 Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)

La espectroscopía de emisión óptica de plasma de acoplado inductivamente (ICP-OES de los términos en inglés *inductively coupled plasma optical emission spectroscopy*) es una de las técnicas más usadas para la determinación de metales en una variedad de matrices de muestra diferentes [135].

Un instrumento de ICP-OES consta de un sistema de introducción de muestras una antorcha de plasma, una fuente de alimentación de plasma y un sistema de medición óptica, mostrados en la Figura 22.

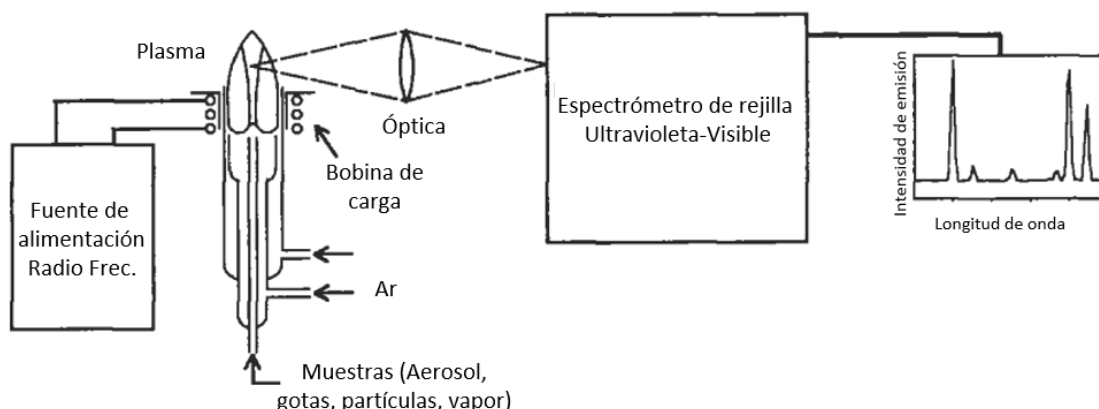


Figura 22. Instrumentación para ICP-OES (Modificado de Ref. [136]).

El sistema se basa en un plasma eléctricamente neutro que está compuesto por iones, electrones y partículas neutras, generalmente Ar o N₂, el cual recibe la energía de un campo electromagnético de alta frecuencia (27 a 40 MHz) [137], alcanzando temperaturas de hasta 8 000 °C [138]. Esta energía se utiliza en la excitación-emisión de la muestra. La muestra en solución es ingresada al plasma y cuando los átomos excitados regresan a la posición de baja energía se liberan los rayos de emisión, estos son medidos en función a la longitud de onda del fotón correspondiente. El tipo de elemento se determina en función a la intensidad de los rayos de emisión [135], [136].

La cantidad de zinc contenida en el textil funcionalizado se cuantificó por el análisis de ICP-OES, esta se realizó en un espectrofotómetro modelo iCAP 7000 marca Thermo Scientific™ en el CIMAV.

3.3.6 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM de los términos en inglés *scanning electron microscope*) permite analizar características morfológicas u objetos que de otro modo serían invisibles para la vista humana. Los microscopios ópticos tienen un límite máximo de resolución de 0,3 μm mientras que el microscopio electrónico de barrido tiene una resolución aproximada de un 1 nm [139]. Opera en un alto vacío ($\sim 10^{-5}$ Pa, dependiendo de la fuente de electrones) para la generación del haz de electrones necesario para la obtención de imágenes [140]. El SEM es una herramienta utilizada para la caracterización de materiales que proporciona información sobre la estructura y defectos de la superficie o cerca de la superficie de materiales conductores [141].

El SEM consta principalmente de 3 secciones: la columna de electrones, la cámara de muestras y los controles electrónicos. La sección superior de la columna consta de un cañón generador de haz de electrones. Las lentes electromagnéticas ubicadas dentro de la columna enfocan el haz en una sonda de un pequeño diámetro. Las bobinas de escaneo en la columna raspan la sonda sobre la superficie de la muestra presente en la cámara al final de la columna. Cuando el haz de electrones, de carga negativa, interactúa con la superficie de la muestra varias señales son emitidas: electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X, electrones transmitidos, como se muestra en la Figura 23, entonces un electrón tiene varias posibilidades: atravesar sin desviarse, ionizar al átomo de la muestra o interactuar con los núcleos de los átomos que conforman la muestra. Los electrones secundarios son los más importantes para mostrar la morfología, los rayos X muestran la composición química de la superficie de la muestra [118], [141], [142].

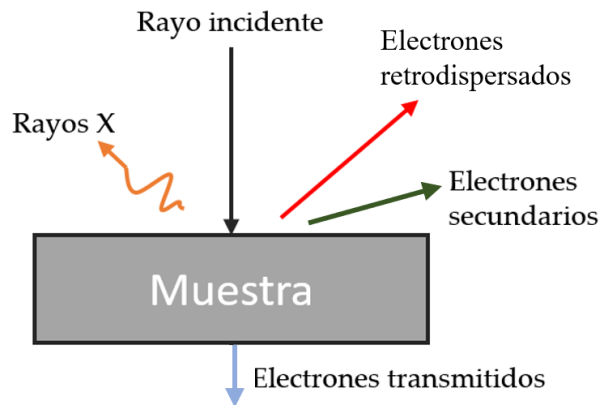


Figura 23. Posibles interacciones de un haz de electrones con una muestra. Color negro: electrones provenientes del cañón. Color verde: electrones provenientes de la muestra. Color rojo: electrones provenientes del choque frontal del haz con el núcleo de un átomo de la muestra. Color naranja: onda electromagnética generada por la transición de electrones.

El cañón de electrones, la columna y la cámara de muestras se mantienen al vacío para permitir la generación y el avance del haz de electrones [141]. Un cañón de electrones funciona al vacío para evitar la dispersión de los electrones emitidos. La Figura 24 muestra un ejemplo de un SEM comercial de alta resolución.

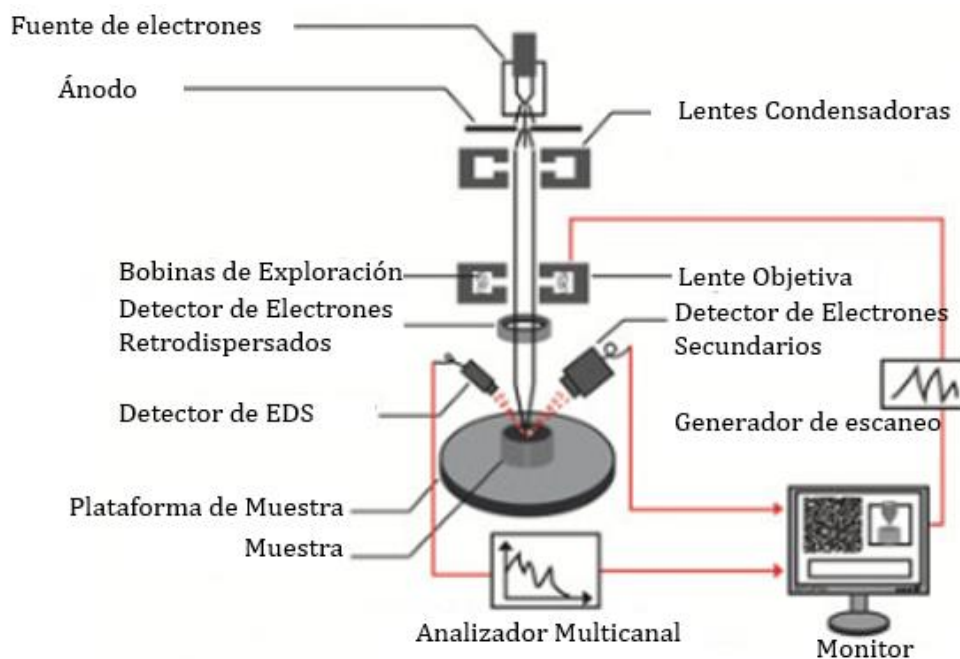


Figura 24. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido.

(Modificado de Ref. [141]).

Los cuatro tipos importantes de cañones de electrones son el filamento de tungsteno (W) por emisión termoiónica, el emisor de hexaboruro de lantano (LaB_6) por emisión termoiónica, la emisión de campo Schottky¹² y el cañón de emisión de campo fría, el filamento de tungsteno se usa en cañones de electrones termoiónicos porque tiene el punto de fusión más alto (~ 3650 K) [141] y la presión de vapor más baja de todos los metales (a temperaturas superiores a 1650 °C) [143], un vacío de $(1-5) \cdot 10^{-3}$ Pa es necesario para prevenir la oxidación del cátodo de W caliente [144], además no se combina con gases que hay presentes en el relativamente pobre vacío (presión $>10^{-3}$) [139]. El filamento de LaB_6 es otro de los materiales preferidos porque no hay necesidad de ser calentado a tan altas temperaturas, es relativamente más costoso que el de W, pero dura más, si es llevado correctamente a su temperatura de operación para evitar el choque térmico, permite enfocar el haz de electrones en un área mucho menor, esto resulta en una mayor densidad de corriente que proporciona una imagen más brillante [139], [141], se necesita un vacío más alto (presión $< 10^{-4}$ Pa), debido a que el LaB_6 se envenena en presencia de oxígeno [139]. La emisión de campo de Schottky es resultado de aplicar un campo eléctrico a la superficie del cátodo que trabaja por emisión termoiónica, disminuyendo la mínima energía requerida para la liberación de electrones e incrementando la densidad de corriente por un factor de 10, la fuente de Schottky consiste de un cristal puntiagudo de W soldado en a un extremo del filamento de W en forma de V usado en la emisión termoiónica [139], [141]. En la emisión de campo fría el campo electrostático de la punta del cátodo es incrementado lo suficiente para que el ancho de la barrera potencial se vuelva lo suficientemente delgado para que permita escapar a algunos electrones, este proceso es conocido como tunelamiento cuántico, como no se requiere la excitación térmica el campo de emisión puede operar a temperatura ambiente [139], [141], [144].

Las micrografías se obtuvieron en un SEM de emisión de campo JSM7401F operado con un voltaje de aceleración de 4kV y en un SEM Hitachi SU3500 operado a un voltaje de aceleración de 15 kV, ambos ubicados en el CIMAV.

¹² Es el efecto mediante el cual se reduce la energía requerida para la emisión de electrones desde la superficie de un material calentado por aplicación de un campo eléctrico [139].

3.3.7 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM de los términos en inglés *transmission electron microscopy*) es una herramienta muy poderosa para caracterizar varios tipos de materiales. El instrumento usado para transmitir electrones es llamado microscopio electrónico de transmisión (TEM), el término TEM puede ser usado para referirse tanto al instrumento como a la técnica [145].

Los componentes de un TEM son esencialmente similares a los de un SEM, la principal diferencia radica en la posición de la muestra y en cómo se obtienen los datos de ella. El grosor de la muestra debe de ser menor a los 100 nm para que los electrones pasen a través de ella [145]. En el modo TEM convencional, el haz de electrones de alta energía (sobre los 80 keV) [146] se transmite a través de la muestra, estos electrones incidentes se transforman en electrones no dispersos, dispersos elásticamente o dispersos inelásticamente. Los electrones difractados (dispersos o no dispersos) se pueden enfocar para producir un patrón de difracción de electrones, además dependiendo de la intensidad de los electrones no dispersados se pueden formar varias imágenes [118].

La Figura 25 muestra el esquema de un TEM convencional con sus partes representativas y el mecanismo de obtención de imágenes es el siguiente: Los haces de electrones son generados, el filamento del cañón de electrones llega a la temperatura de 2770 K para el W, y 1700 K para el LaB₆, un pequeño voltaje de polarización (pocos cientos de volts) es aplicado para extraer los electrones de la tapa del cátodo (también llamado cilindro de Wehnelt) para ser acelerados por un alto voltaje (100-300 kV) [147], estos haces se enfocan a partir de aberturas metálicas y lentes electromagnéticas. Los electrones transmitidos se aplican a la muestra, que está colocada en el portamuestras, equipado con un brazo mecánico para controlar su posición. Los electrones transmitidos se reenfozan y luego se magnifican mediante el uso de lentes electromagnéticas para ser proyectados en una pantalla de fluorescente y obtener la imagen de electrones [148].

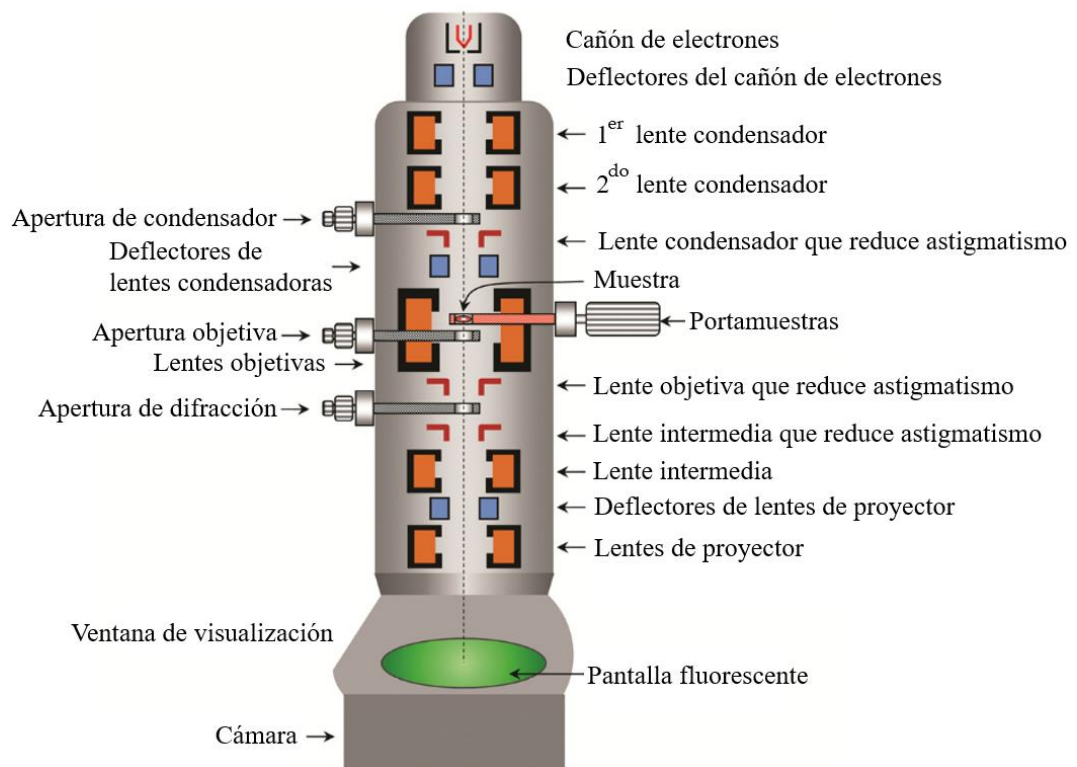


Figura 25. Diagrama esquemático del microscopio electrónico de transmisión. (Modificado de Ref.[145]).

i) Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS)

La espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS de los términos en inglés *energy-dispersive X-ray spectroscopy*), es una técnica analítica basado en rayos X, la cual es una herramienta de análisis no destructiva para investigar la composición elemental de los materiales [149]. La EDS es capaz de detectar elementos que poseen un número atómico superior al boro y estos elementos pueden detectarse en una concentración menor al 0,1 % [150].

Los rayos X emitidos por los átomos excitados de cada elemento emiten un patrón específico de rayos X. Por conveniencia se usa el microscopio electrónico para excitar especímenes específicos y medir los rayos X resultantes. Para la detección de rayos X se utiliza un cristal de estructura perfecta y de la más alta pureza. Los detectores de silicio derivado de litio son usados para medir fotones de rayos X de diferentes energías [149].

Los rayos X característicos, generados dentro de todo el volumen de interacción, no tienen una dirección de emisión preferencial, son emitidos isotrópicamente. Esto significa que un detector EDS generalmente colocado a un ángulo de elevación de 35° , solo puede recolectar una pequeña fracción de los rayos X emitidos en la esfera de 4π estereorradianes, como en la Figura 26 [74].

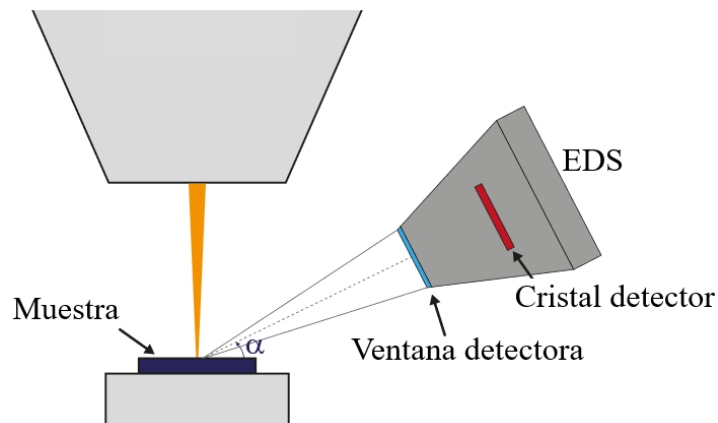


Figura 26. Disposición típica del detector EDS en un SEM bajo un ángulo de despegue (α) de 35° . (Modificado de Ref. [74]).

ii) Patrón de Difracción de Electrones de Área Selecta (SAED)

Los patrones de difracción de electrones de área selecta (SAED de los términos en inglés *selected area electron diffraction*) es una técnica cristalográfica experimental usada en el TEM. Los patrones de difracción pueden brindar información cristalográfica de las fases menores, en las que las señales difractadas son bastante débiles, y que son muy importantes por ciertas propiedades físicas o químicas de los materiales analizados [151].

Las muestras pueden mostrar contraste por difracción de Bragg. Se puede obtener un patrón de difracción para una muestra cristalina, cuando la apertura del objetivo se coloca en el foco, entonces se obtienen imágenes del haz transmitido y de todos los haces difractados, mediante el uso de una segunda apertura ubicada en el plano de la imagen de la lente objetivo, se logra confinar el patrón de difracción a un área seleccionada de la muestra. Esto produce una imagen con una matriz de puntos para un solo cristal y una serie de anillos para un material sólido policristalino o amorfo [148], [152].

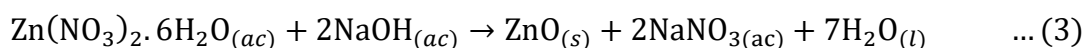
Capítulo 4. Resultados y Discusiones

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de los estudios realizados sobre los biocompósitos a base de celulosa y NPs de ZnO, usando como sales precursoras al $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y NaOH. Se procedió a hacer las funcionalizaciones a distintas concentraciones de las sales antes mencionadas y posteriormente a medir los valores de UPF en el espectrofotómetro según la norma.

4.1 Funcionalización *in situ* de Tejidos Textiles

Para asegurar que el sustrato textil se encuentre libre de impurezas y con buena hidrofiliidad, las matrices celulósicas fueron lavadas con detergente no iónico Eldet 03, con una concentración de 1,5 g/l, proporcionado por la empresa nacional Tejidos San Jacinto S.A., por 20 min a 98 °C y luego fueron enjuagados con agua destilada a 60°C.

La funcionalización *in situ* del textil se realizó mediante el proceso de agotamiento. La curva utilizada se muestra en la Figura 27, se mezcla distintas concentraciones sobre el peso de la fibra (s.p.f.) de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con 5 g de tejido textil (matriz celulósica) prelavado a una relación de baño 1:10 y a temperatura ambiente de 25 °C durante un tiempo de 90 min a 50 RPM. A continuación, se subió la temperatura a 60 °C a una gradiente de 2 °C/min y se adicionó el NaOH, calculado estequiométricamente a partir de la siguiente ecuación:



en tres tiempos, se subió la temperatura a 90 °C a una gradiente de 2 °C/min y se dejó en agitación por 20 min. Al finalizar este tiempo se disminuyó la temperatura a 70 °C, se descartó el baño y se procedió con el primer enjuague por el tiempo de 5 min. Se disminuyó la temperatura a 25 °C, luego se procedió con el segundo enjuague por 5min. Una vez terminado el enjuague se neutralizó con 0,5 g/L de ácido acético y en seguida se hizo un enjuague final por el tiempo de 5 min. Finalmente se secó a una temperatura de 80°C por 20 min.

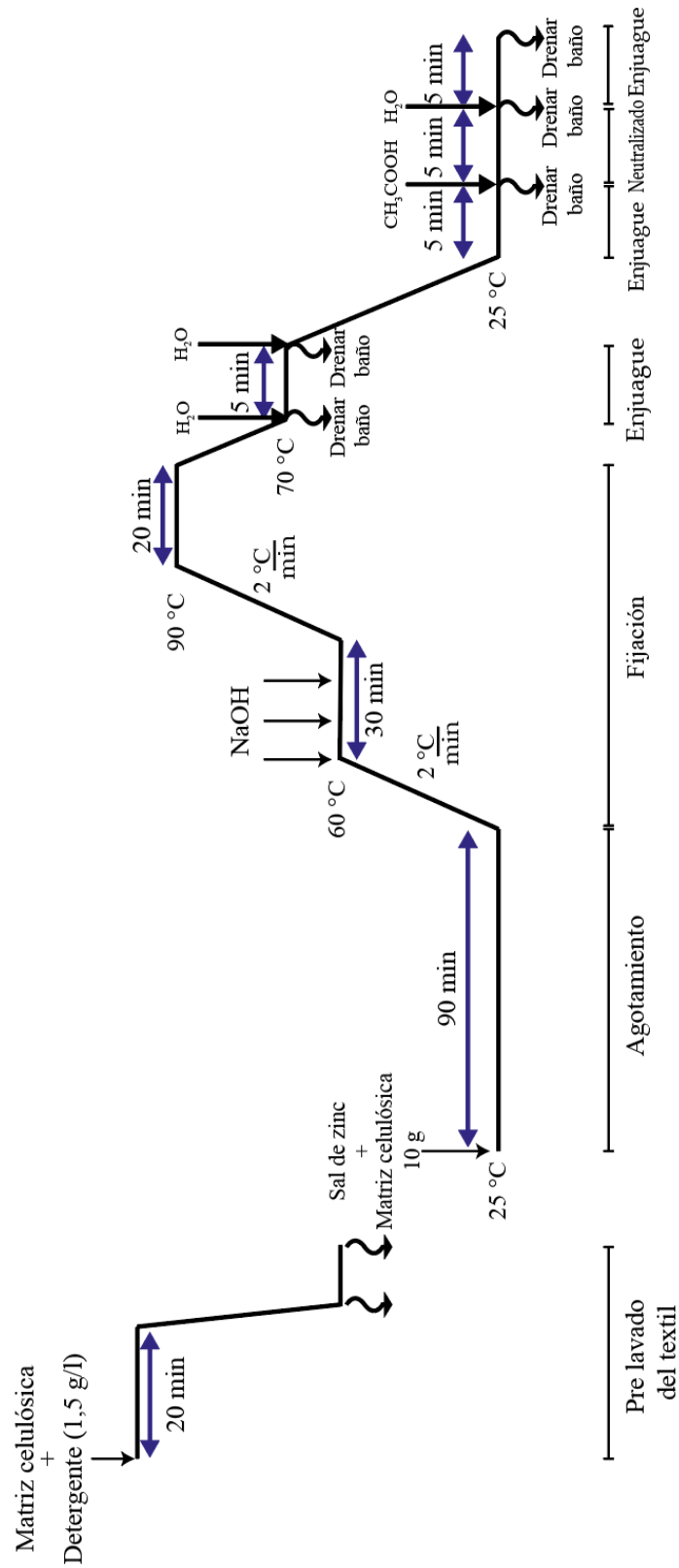


Figura 27. Curva de funcionalización modificada para la obtención de biocompuestos por el método de agotamiento.

4.2 Caracterización Estructural

En esta sección se muestran y analizan los resultados obtenidos con las técnicas DRX y SAED.

4.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Se realizó la evaluación por DRX de los biocompuestos obtenidos por medio de la funcionalización por agotamiento *in situ* con NPs de ZnO, para identificar los picos característicos del ZnO en la matriz celulósica, el resultado es mostrado en la Figura 28.

Los biocompuestos para estas pruebas, se obtuvieron a partir de 2, 5 y 10 % s.p.f. de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, con una relación de baño de 1:10. En la Figura 28, se presenta el patrón de DRX del biocompuesto de celulosa y NPs de ZnO a 10 % s.p.f. de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en esta se confirma la presencia de ZnO, en el rango de 30° a 40° . En el biocompuesto a 10 % s.p.f. del $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ los principales picos de difracción se encuentran en $2\theta = 31,89^\circ$; $34,58^\circ$ y $36,37^\circ$, que corresponden a los planos cristalinos (100), (002) y (101), respectivamente [153]. Se pudo observar picos cercanos a 15° relacionados a una fase amorfa y cristalina de un polímero, el pico a 22° representa una fase estructural cristalina de la celulosa y a 35° corresponde a la celulosa comercial [154]. Las líneas de color rojo indican las posiciones de los planos cristalinos para la fase wurtzita del ZnO, y las líneas de color verde indican las posiciones de los picos característicos de la celulosa para los planos cristalinos de (110), (200) y (004) [154].

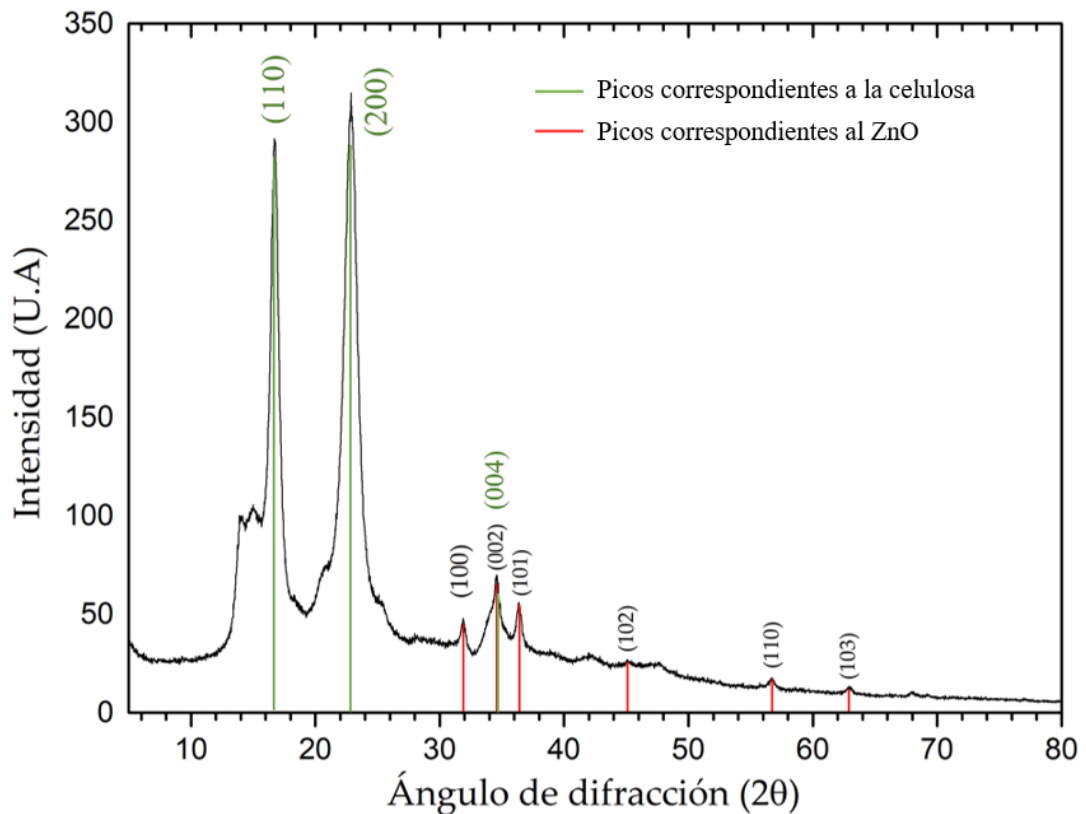


Figura 28. Patrón de DRX del tejido textil funcionalizado con NPs de ZnO a 10% s.p.f. de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

La Figura 29 muestra el difractograma para el ángulo de difracción, en el rango de 25° - 50° , de los biocompuestos con 2, 5 y 10 % s.p.f. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. El patrón de 2% s.p.f. de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ muestra solo un pequeño pico de difracción que corresponde al plano (004) de la fase cristalina de la celulosa [154], los picos cristalinos del ZnO no son tan evidentes a esta concentración, debido a que hay una menor cantidad de NPs de ZnO, para los difractogramas de 5 y 10 % s.p.f. de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se observó la presencia de los planos cristalinos (100), (002) y (101), siendo de mayor intensidad los picos para 10 % s.p.f.

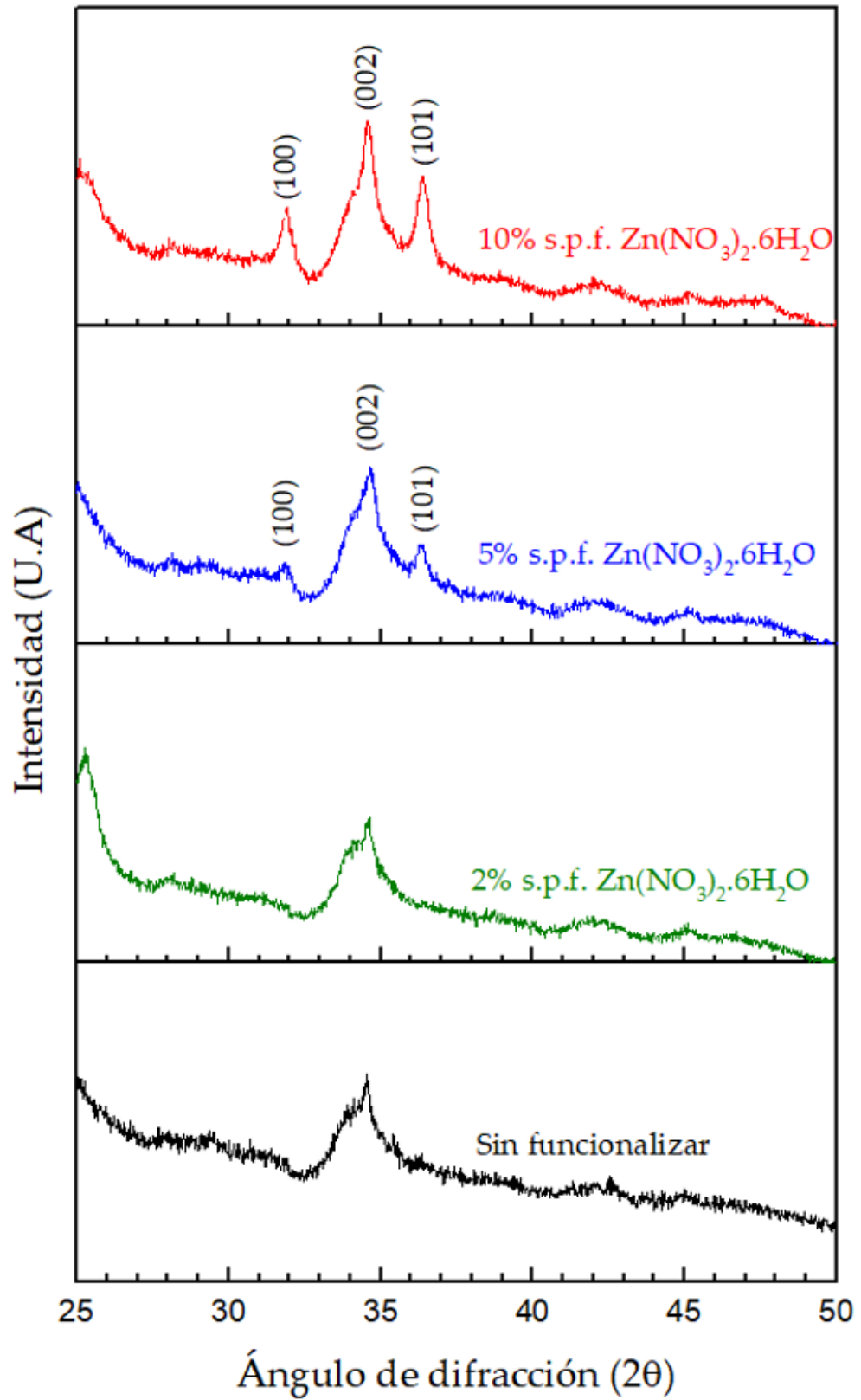


Figura 29. Patrón de DRX del biocompuestos obtenidos a concentraciones diferentes (2, 5 y 10 % s.p.f.) de Zn(NO₃)₂·6H₂O.

El tamaño de cristalito, para los 3 primeros picos de los biocompósitos de 5 y 10 % s.p.f. de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, fue determinado usando el método de Scherrer [126], mostrado en la ecuación 3, el análisis de los difractogramas permite obtener información completa de la estructura cristalina. Se calculó el FWHM de los 3 primeros picos usando una función Voigt [155], que es una distribución dada por una convolución de una distribución de Gauss y de Cauchy-Lorentz, el $FWHM_{error}$ es el ancho de una muestra estándar que representa el error instrumental del equipo, $FWHM_{propio}$ es la diferencia entre el $FWHM_{medido}$ y $FWHM_{error}$, y t es el tamaño del cristalito, como existe un pico cristalino de la celulosa en la misma posición del segundo pico del ZnO, el valor de t para el segundo pico de difracción fue omitido.

Tabla 4. Determinación del tamaño del cristalito para 5% s.p.f. de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

K	λ (Å)	#	Posición del pico 2θ (°)	$FWHM_{medido}$ β_{medido} (°)	$FWHM_{error}$ β_{error} (°)	$FWHM_{propio}$ β (°)	t (nm)
0,89	1,5406	1	31,84610	0,49619	0,08283279	0,277909649	19,76
		2	34,67597	0,63455194	0,08283279	0,551719151	14,92
		3	36,42182	0,50858249	0,08283279	0,317840339	19,43

Tabla 5. Determinación del tamaño del cristalito para 10 % s.p.f de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

K	λ (Å)	#	Posición del pico 2θ (°)	$FWHM_{medido}$ β_{medido} (°)	$FWHM_{error}$ β_{error} (°)	$FWHM_{propio}$ β (°)	t (nm)
0,89	1,5406	1	31,58188	0,4282364	0,08283279	0,34540368	23,64
		2	34,26732	0,5494316	0,08283279	0,46659889	17,62
		3	35,99923	0,4374836	0,08283279	0,35465082	23,29

El tamaño del cristalito promedio para el biocompósito de 5 % s.p.f. de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ es de 19,60 nm y para el biocompósito de 10 % s.p.f. de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ es de 23,47 nm.

4.2.2 Patrón de Difracción de Electrones de Área Selecta (SAED)

Para completar el análisis estructural de las NPs de ZnO obtenidas del biocompósito funcionalizado, se realizó el patrón SAED, y fue indexado correctamente a la fase hexagonal tipo wurtzita del ZnO, para la indexación se usó el programa computarizado “*Process Diffraction*” [156]–[158]. En la Figura 30 b se muestra el patrón SAED del biocompósito a 10 % s.p.f. de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se observa un patrón de anillos concéntricos con puntos brillantes, esto da a entender que la apertura cubre una zona donde hay muchos cristalitas orientados de manera diferente.

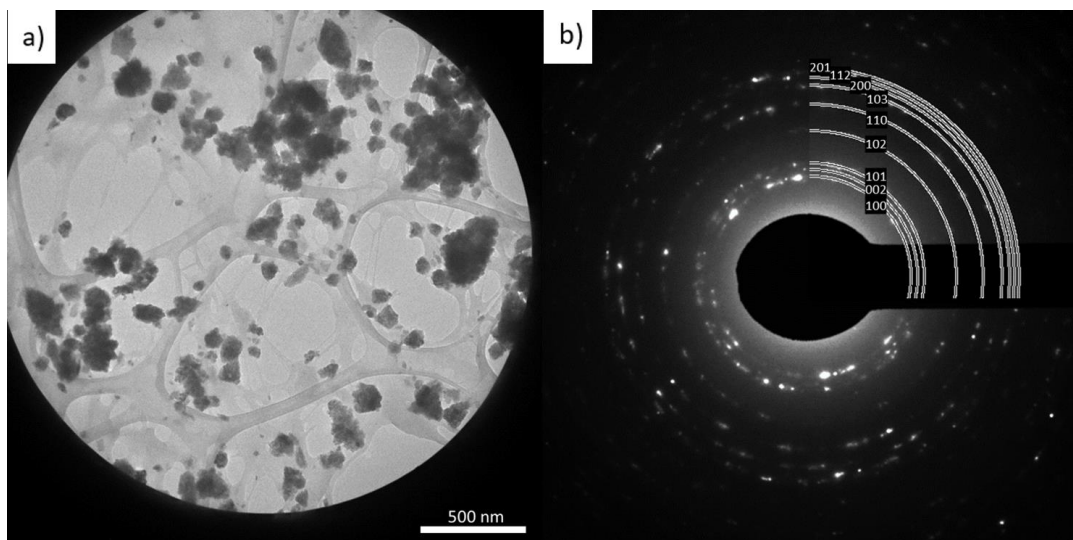


Figura 30. a) Área selecta para obtener el patrón de difracción de electrones. b) Patrón SAED.

4.3 Caracterización Morfológica

En esta sección se muestran y analizan los resultados de las imágenes ópticas, micrografías SEM y TEM.

4.3.1 Microscopía Óptica

En la Figura 31 se muestran los biocompósitos a base de celulosa y NPs de ZnO obtenidos del proceso de funcionalización por agotamiento *in situ*. Se muestra la matriz celulósica sin funcionalizar, así como los biocompósitos a 2 %, 5 % y 10 %

s.p.f. de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y destaca que no se aprecia ninguna diferencia entre los biocompósitos obtenidos y la matriz celulósica sin funcionalizar.

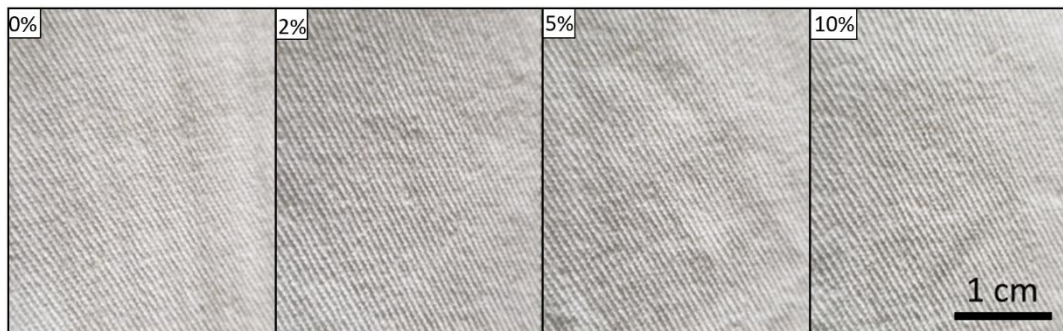


Figura 31. Biocompósitos a base de celulosa y NPs de ZnO obtenidos para diferentes porcentajes de la sal de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

La Figura 32 presenta las imágenes obtenidas en el microscopio óptico de luz transmitida para la matriz celulósica sin funcionalizar y funcionalizada usando 10 % s.p.f. de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Se observa el entrelazamiento de hilos en forma diagonal, característica principal de los tejidos tipo sarga. Las micrografías varían en la tonalidad, asociada con la iluminación, pero no se observan diferencias morfológicas entre ellas.

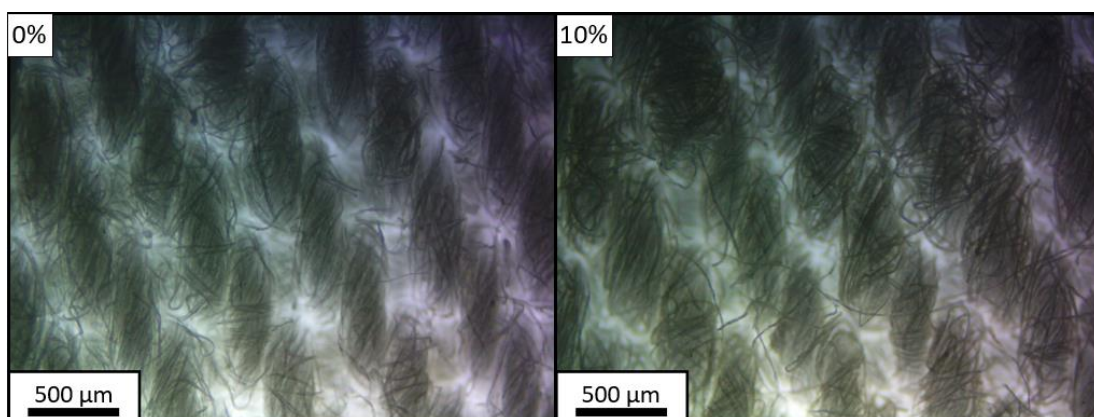


Figura 32. Biocompósito a base de celulosa y NPs de ZnO a 10 % s.p.f. de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

4.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La Figura 33 muestra la micrografía de la matriz celulósica sin funcionalizar (0% s.p.f. de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y funcionalizada a partir de 2 %, 5 % , 10 % y 30 % s.p.f. del $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Las micrografías son obtenidas en el modo BSE-COMP (imagen

compuesta por electrones retrodispersados), el voltaje de aceleración es de 15,0 kV y con una distancia de trabajo de 6.5 mm. En las micrografías mostradas se distingue que la matriz está formada por hilos de grosor en promedio de 0,27 mm, entrelazados en disposición de sarga. Para la matriz celulósica sin funcionalizar (0 % s.p.f.) se observan que las fibras de algodón son alargadas y sin ningún agente contaminante. A medida que aumenta el porcentaje de la sal de zinc se observa una mayor concentración de partículas en la matriz celulósica, este es el caso de la muestra funcionalizada a partir de 30 % s.p.f., donde se visualiza que la distribución de las partículas no es homogénea y se presenta una mayor concentración en el entrelazado de los hilos.

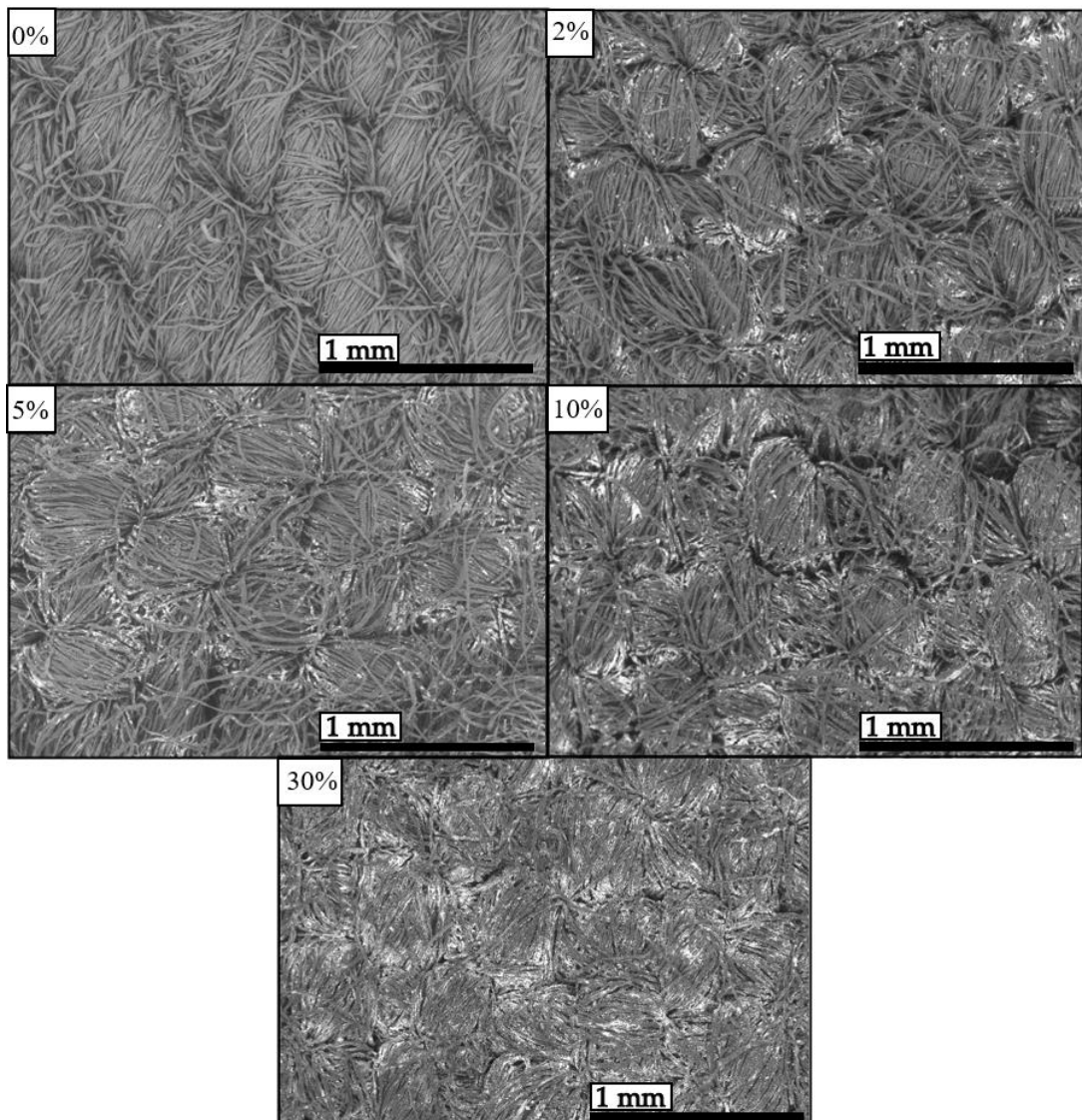


Figura 33. Imágenes obtenidas por el SEM Hitachi SU3500 del tejido 0%, 2%, 5% y 10% s.p.f. de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

La morfología de la superficie de las fibras sin y con la funcionalización fue estudiada por SEM de Emisión de Campo (FESEM de los términos en inglés *field emission scanning electron microscope*) la cual se presenta en la Figura 34.

Las imágenes fueron obtenidas con el método de *gentle beam*¹³ en el modo de operación SEI (imagen por electrones secundarios) a un voltaje de aceleración de 4,0kV y con una distancia de trabajo de 3,0 mm; la micrografía de la matriz celulósica sin funcionalizar (Figura 34 esquina superior izquierda) muestra una red tridimensional compacta de fibras entrelazadas, en ellas se pudo observar surcos y fibrillas en la superficie de la fibra, las fibras presentan un diámetro en promedio de 8,38 μm , y muestran distintas morfologías: de tipo cilíndrica y en forma de cintas más o menos torcidas. El análisis microscópico del textil funcionalizado muestra cómo se forman los aglomerados de partículas en el sustrato textil, se observa que a mayor porcentaje de la sal precursora se obtiene una mayor formación de las partículas en el sustrato. La Figura 34 a 10 % s.p.f. (esquina inferior derecha) muestra un uniforme y denso crecimiento de partículas aglomeradas en las superficies de las fibras, no se puede determinar su forma a la escala mostrada.

¹³ Modo en el cual los electrones incidentes son desacelerados justo antes de que lleguen a la muestra para reducir la penetración y la carga en esta [160].

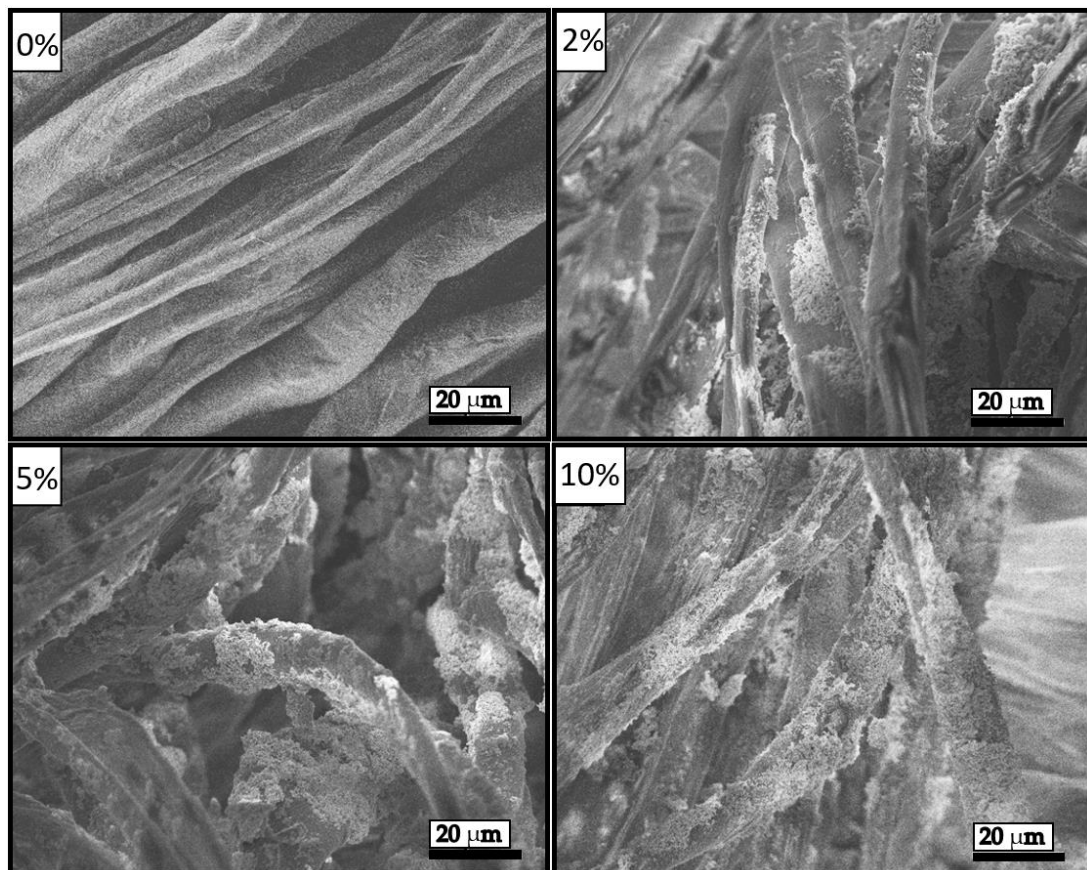


Figura 34. Imágenes obtenidas por el microscopio electrónico de barrido, método de *gentle beam*, del tejido a 0%, 2%, 5% y 10% s.p.f. de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

4.3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Para el estudio del TEM, las fibras textiles funcionalizadas con NPs de ZnO fueron deshilachadas hasta obtener filamentos, estos fueron sometidos a ultrasonido en etanol absoluto, para obtener el polvo que se desprende de la superficie textil. Una gota de cada solución fue tomada y depositada en una rejilla de cobre utilizada para el TEM.

Las imágenes fueron obtenidas en un TEM marca Hitachi modelo 7700, a un voltaje de aceleración de 100kV. La Figura 35 muestra un filamento de celulosa con aglomeraciones de NPs de ZnO para una concentración de 10 % s.p.f. de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, este filamento tiene una longitud aproximada de 3,8 μm y un diámetro de 336,89 nm. La imagen TEM muestra que las nanoestructuras de ZnO formadas tienen diferentes tipos de morfología predominando la forma pseudoesférica. Las NPs se aglomeran para reducir su alta energía superficial y se encuentran

posicionados a lo largo del filamento de algodón. Las aglomeraciones en el filamento tienen en promedio un diámetro de 83 nm.

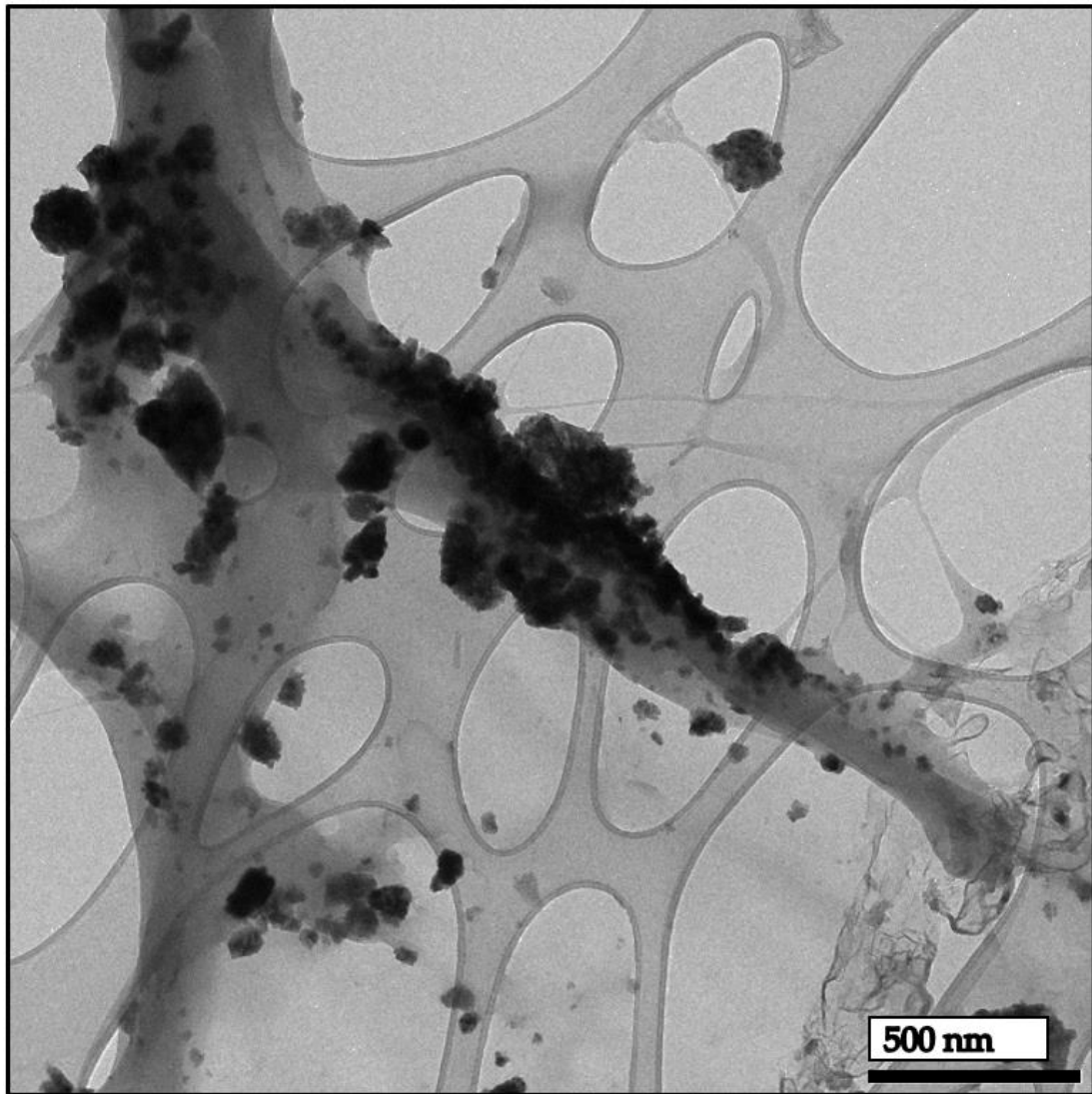


Figura 35. Filamento de celulosa funcionalizado con NPs de ZnO a partir de 10% s.p.f. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Las imágenes TEM de la Figura 36 muestran aglomeraciones de NPs sin estar en una matriz celulósica, los aglomerados presentan distintas formas predominando las pseudoesféricas, en promedio estas aglomeraciones tienen un diámetro de 75 nm.

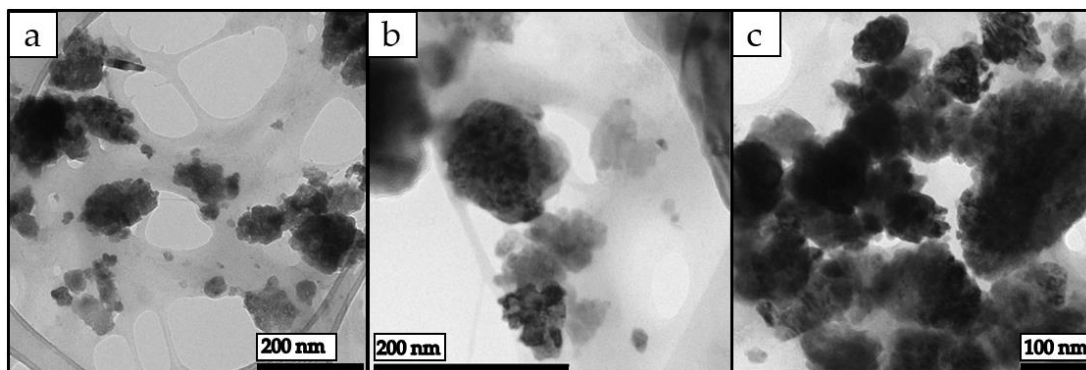


Figura 36. Imágenes TEM de los aglomerados extraídos del biocompuesto a 10 % s.p.f. de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

La Figura 37 muestra las micrografías de los aglomerados extraídos del biocompuesto de celulosa y NPs de ZnO a 5 % s.p.f. de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. En ella se observa la presencia de aglomeraciones de NPs con distintas formas, de igual manera a lo visto para la concentración de 10 % s.p.f., en promedio estas aglomeraciones tienen un diámetro de 90 nm y como se observa en la Figura 37.a las NPs tienen tamaños de decenas de nanómetros, resultado que corrobora los cálculos de los tamaños de los cristalitas.

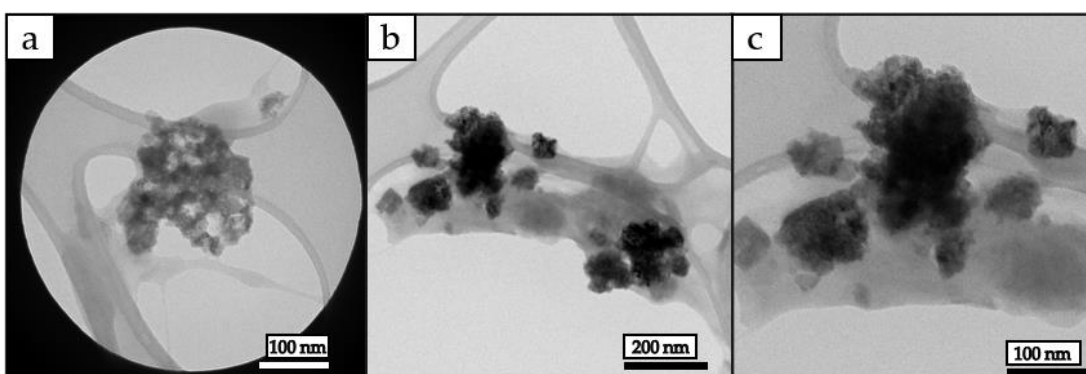


Figura 37. Imágenes TEM de los aglomerados extraídos del biocompuesto a 5 % s.p.f. de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

4.4 Caracterización Elemental

En esta sección se presentará y analizará todos los resultados que muestren la presencia de los elementos en el biocompuesto de celulosa y NPs de ZnO.

4.4.1 Análisis Termogravimétricos (TGA)

El análisis termogravimétrico fue usado para evaluar la cantidad de NPs de ZnO, el nivel de ceniza residual y el comportamiento de degradación de los textiles de algodón funcionalizados.

El análisis de TGA de la matriz celulósica sin funcionalizar y funcionalizada con 2, 5 y 10% s.p.f. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ es mostrado en la Figura 38. La descomposición térmica de la celulosa puede ser dividida en tres etapas: Debajo de 300 °C donde se evaporan la humedad y los volátiles, de 300 a 365°C donde ocurre la mayor pérdida de peso durante la descomposición de la celulosa, como un principal componente de las fibras de algodón, debido a la formación de volátiles inflamables y carbón alifático, de 365 a 530 °C ocurre la oxidación del carbón formando CO y CO₂, dejando un 0,15 % de ceniza residual a 800 °C.

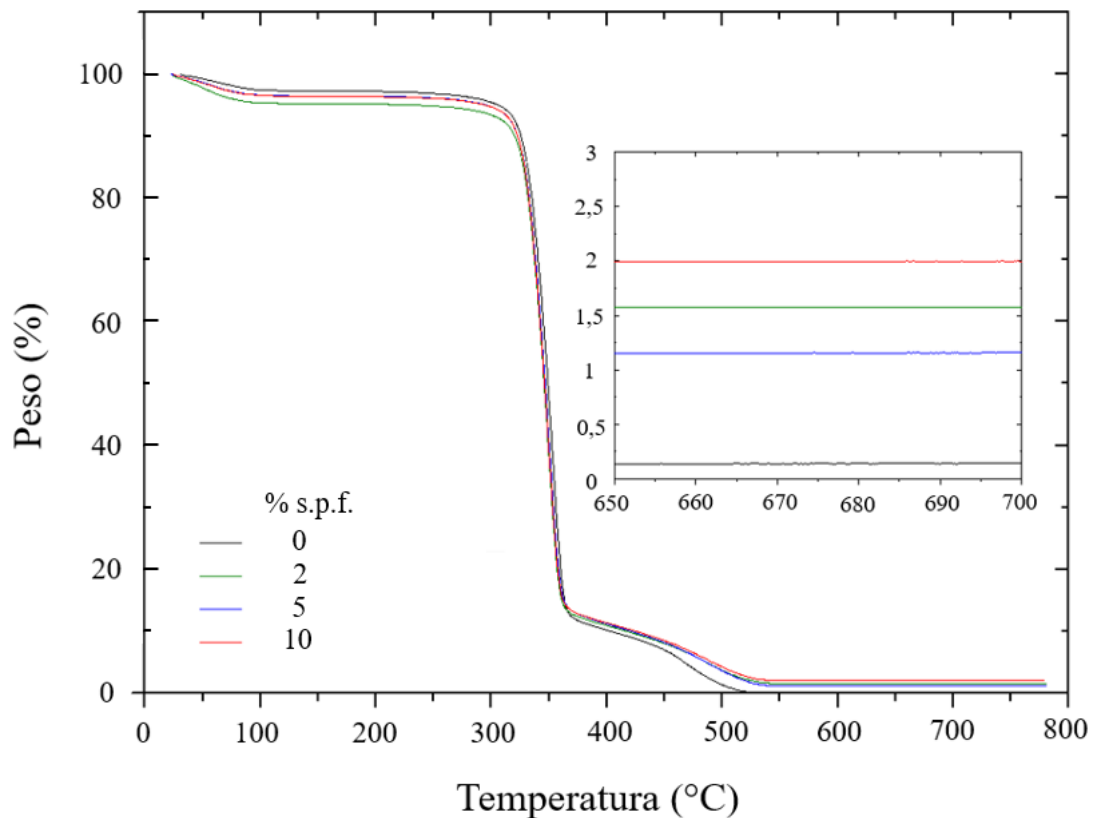


Figura 38. Curvas TGA de la matriz celulósica y del biocompuesto a 2, 5 y 10% s.p.f. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Como se muestra en la Figura 39 la matriz celulósica, así como los biocompósitos muestran un comportamiento térmico similar, la diferencia radica en la ceniza residual que es de 1,57; 1.16; y 2,01 % para 2, 5 y 10% s.p.f. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ respectivamente. Este aumento en el porcentaje residual de ceniza indica que no hay presencia solo de carbono sino también de ZnO.

El porcentaje residual de ceniza, mostrado en la Figura 39a, es de 0,94; 1,29; 1,92; 2,65; 4,05 y 3,64 % de masa perdida para 5, 10, 15, 20, 25 y 30% s.p.f. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, respectivamente, esto indica que existe una relación entre la formación de precipitados y la concentración inicial de la sal de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Aun así se observa una anomalía para el biocompósito a partir de 25% s.p.f. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. En la Figura 39b, se muestra la curva TGA realizado cuatro veces a la muestra funcionalizada usando 5% s.p.f. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en distintas zonas, se obtuvo cenizas residuales de 1,16; 0,72; 0,93 y 1,28 % de masa perdida, estos resultados mostrarían que las NPs de ZnO no están distribuidas homogéneamente en la superficie del sustrato, a una escala pequeña con una masa de alrededor de 35 mg. Esto explica el comportamiento visto en la Figura 39a para el resultado anterior de la muestra funcionalizada a partir de 25 % s.p.f de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

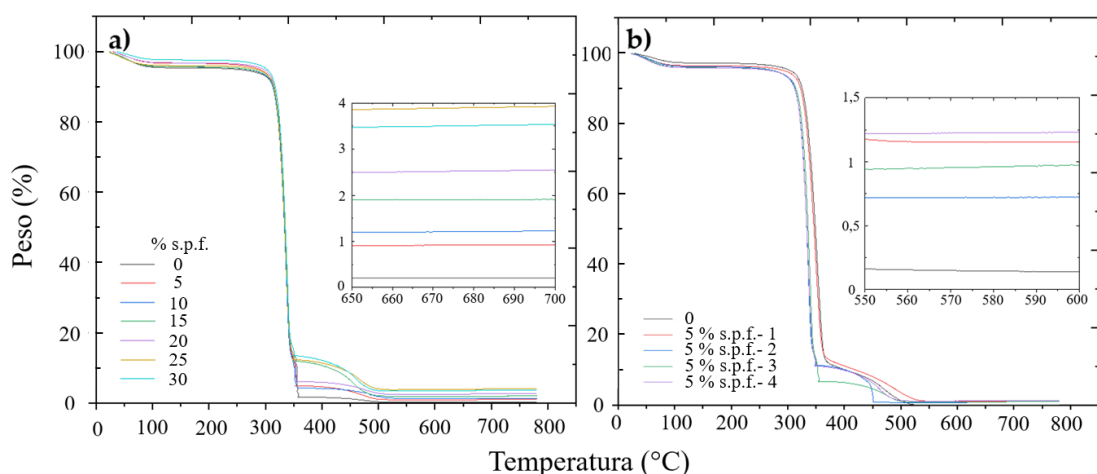


Figura 39. Curva TGA del la matriz celulósica sin funcionalizar y funcionalizada a partir de: a) 5, 10, 15, 20, 25 y 30 % s.p.f. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y, b) 5 % s.p.f. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ analizado cuatro veces.

Se caracterizó por análisis TGA las muestras de los biocompósitos a 2, 5 y 10 % s.p.f. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ luego de ser sometidas a 15 lavados domésticos, Figura 40, en ella se

muestra la presencia de ceniza residual de 0,46; 0,88 y 1,15 % para 2%, 5% y 10%, respectivamente, esto indica la presencia de ZnO aún después de ser sometido a 15 ciclos de lavado doméstico, con una caída de 1,11; 0,28 y 0,86 % en peso, en su orden respectivo.

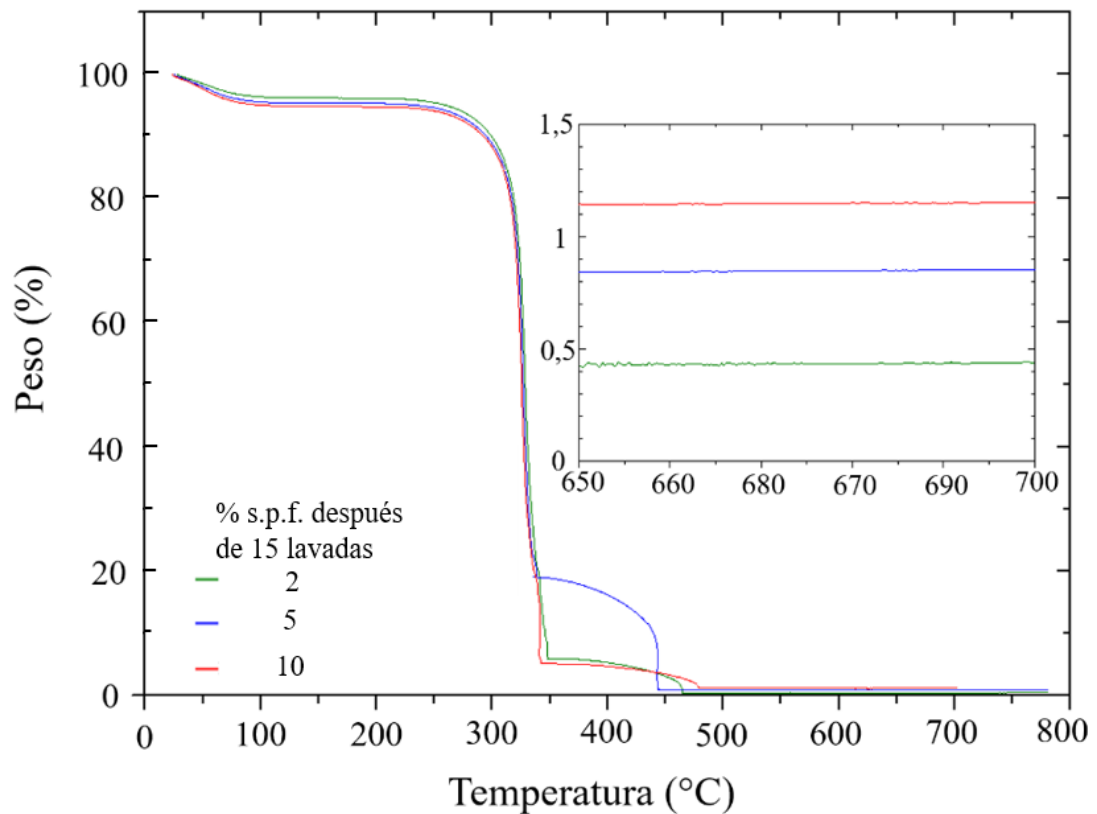


Figura 40. Curvas TGA de la matriz celulósica sin funcionalizar y funcionalizada con NPs de ZnO, luego de ser sometida a 15 ciclos de lavado doméstico.

4.4.2 Espectrometría de Absorción Atómica (AAS)

La AAS fue usado como análisis cuantitativo para determinar la concentración de iones metálico de zinc en el textil. La Figura 41 muestra la concentración de Zn en ppm en los biocompuestos obtenidos a distintos porcentajes de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, evidenciando un aumento de zinc sobre el material textil a medida que se usa más sal precursora en el proceso de funcionalización. De la figura se desprende la siguiente información, para 1g de tejido a 2% s.p.f. se obtiene una masa de 1,18 mg de ZnO; a 5% s.p.f. se obtiene 5,84 mg de ZnO; a 10 % s.p.f. se obtiene una masa de 14,42 mg de ZnO; a 15 % s.p.f. se obtiene una masa de 22,64 mg de ZnO; a 20% s.p.f. una masa de 24 mg y a 30% s.p.f. se obtiene una masa de 27,78 mg de ZnO. Es decir, el

porcentaje en peso final es de 0,12; 0,58; 1,44; 2,26; 2,40 y 2,78 % para 2, 5, 10, 15, 20 y 30 % s.p.f. de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respectivamente.

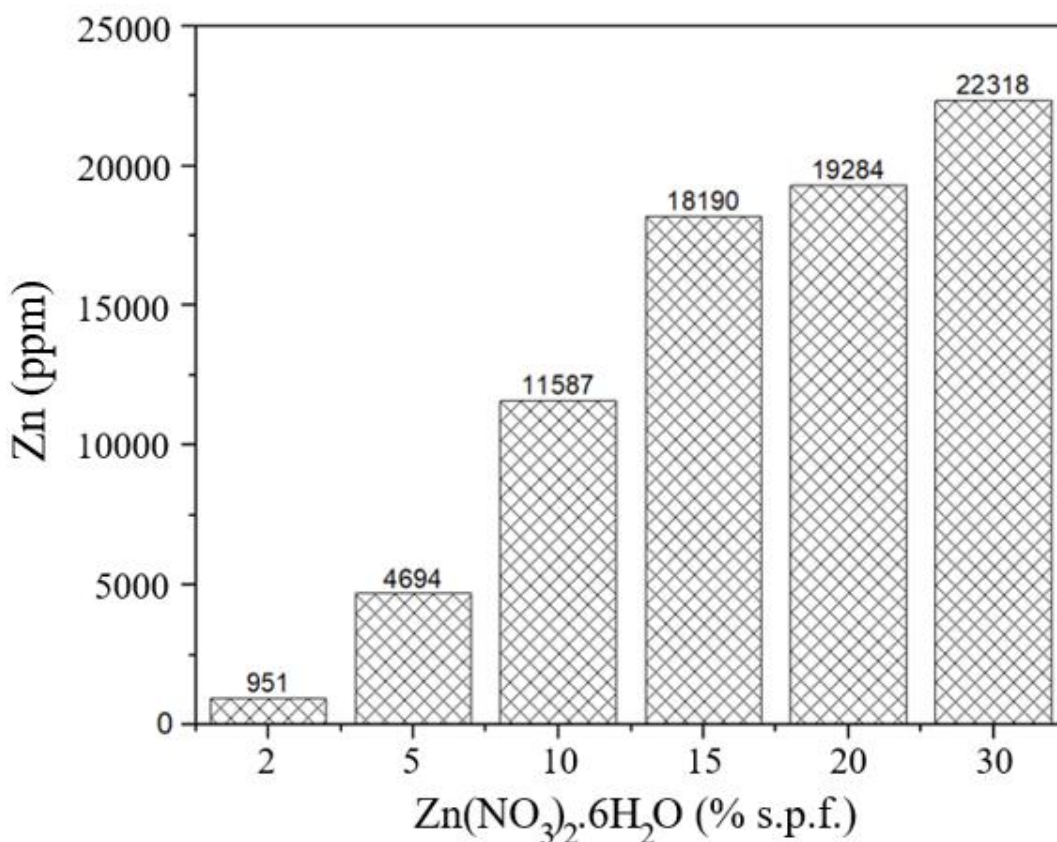


Figura 41. Concentración de Zn en ppm en el biocompósito de celulosa y NPs ZnO a distintas concentraciones s.p.f. por AAS.

4.4.3 Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)

Los biocompósitos de celulosa y NPs de ZnO se digirieron en un sistema abierto sobre un parrilla de calentamiento a $100\text{ }^\circ\text{C}$, con un peso de entre 0,4 a 0,5 g aproximado con 15 mL de HNO_3 concentrado, se analizó mediante ICP-OES con una curva de calibración con estándares de referencia certificados de Zinc. El material de referencia (Blanco), se digirió de la misma manera.

Los resultados de los análisis ICP-OES obtenidos son mostrados en la Figura 42, los cuales muestran la cantidad en partes por millón del metal Zn contenido en los biocompósitos. Para 1g de tejido a 2% s.p.f. se obtiene una masa de 3,34 mg de ZnO;

a 5% s.p.f. se obtiene 6,91 mg de ZnO; a 10 % s.p.f. se obtiene una masa de 12,29 mg de ZnO; a 15 % s.p.f. se obtiene una masa de 23,98 mg de ZnO; a 20% s.p.f. una masa de 24,86 mg; a 25% s.p.f. una masa de 29,71 y a 30% s.p.f. se obtiene una masa de 35,17 mg de ZnO. Es decir, el porcentaje en peso final es de 0,33; 0,69; 1,23; 2,40; 2,49 y 3,52 % para 2, 5, 10, 15, 20 y 30 % s.p.f. de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. Se aprecia que existe una relación directa entre el porcentaje de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ empleado y la cantidad del metal Zn hallada en la muestra.

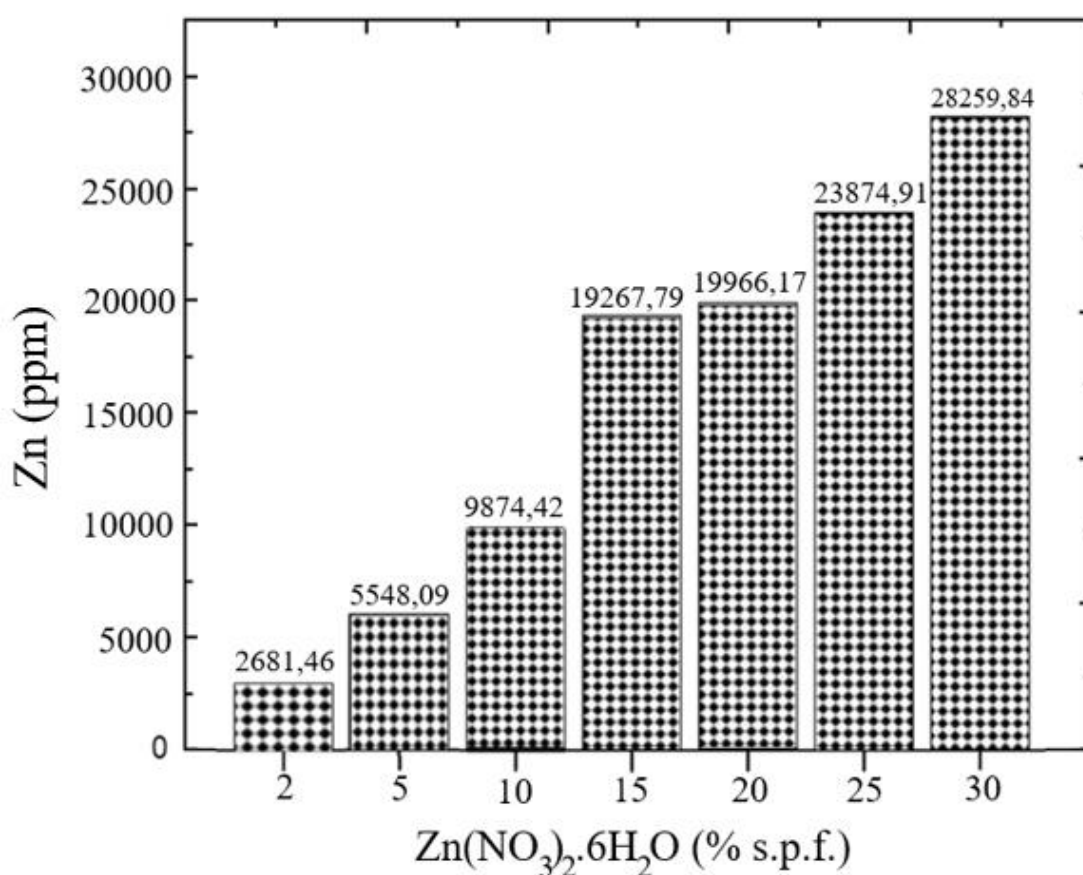


Figura 42. Concentración del metal Zn en ppm de los biocompuestos obtenidos de celulosa y NPs ZnO a distintas concentraciones por ICP-OES.

La Figura 43 muestra los resultados de la comparación de dos análisis realizados de ICP-OES a los mismos biocompuestos de 15 y 20 % s.p.f. de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, esto muestra que en el primer análisis se obtuvo mayor cantidad del metal Zn en el biocompuesto de 15 % s.p.f. y para el segundo análisis se obtuvo mayor cantidad de Zn en el de 20 % s.p.f. La cantidad de zinc para el biocompuesto a 20 % s.p.f. se

mantiene igual para los 2 análisis, a diferencia del de 15 %, esto podría deberse que para una misma concentración existen zonas en la matriz celulósica donde hay mayor formación del óxido de zinc, por ende, de zinc.

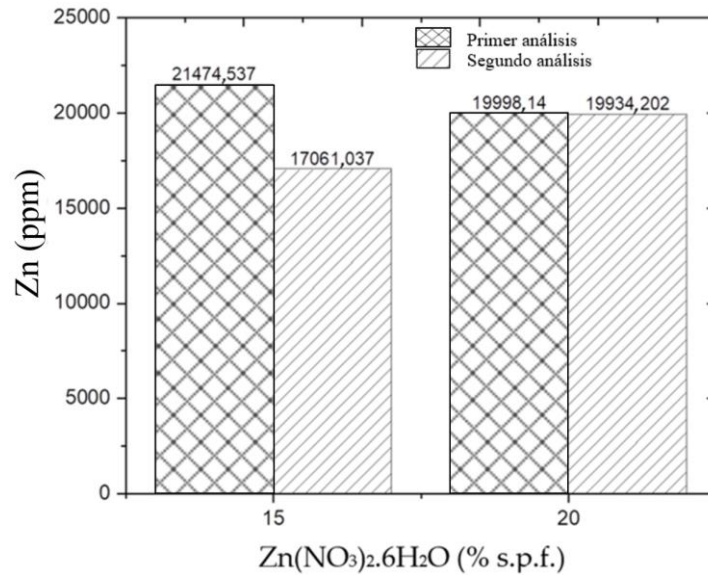


Figura 43. Concentración del metal Zn en ppm de los biocompuestos a 15 y 20 % s.p.f. del Zn(NO₃)₂·6H₂O.

En la Figura 44 se muestra la comparación de los resultados obtenidos por AAS y ICP-OES, a las mismas concentraciones, los resultados de estas dos caracterizaciones contrastan entre sí, mostrando que las cantidades del metal Zn promedio en diferentes partes del biocompuesto son valores cercanos.

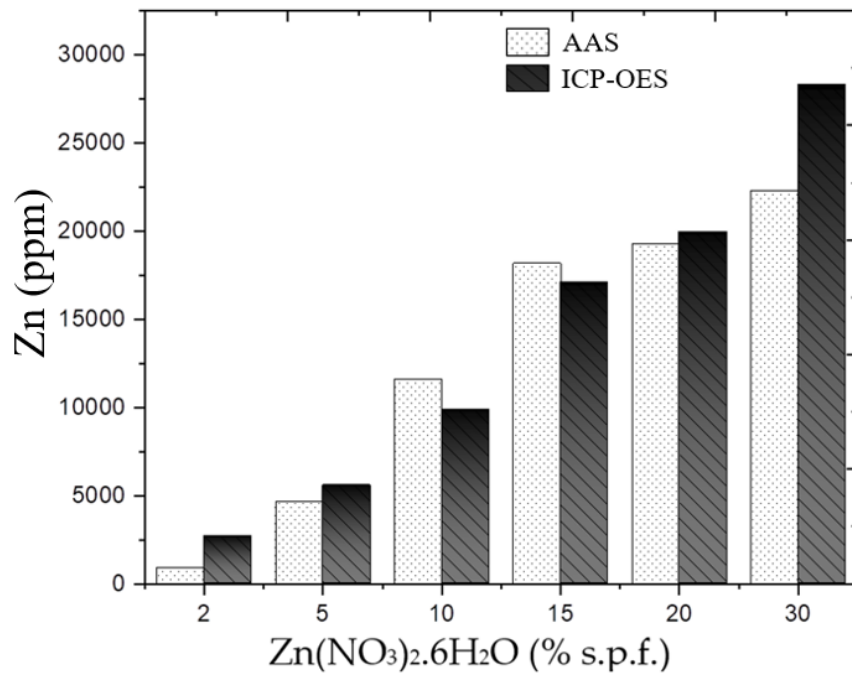


Figura 44. Determinación elemental de Zn en ppm de los biocompuestos obtenidos.

4.4.4 Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS)

Las imágenes del mapeo de EDS del biocompuesto de celulosa y NPs de ZnO a 10 % de s.p.f. son mostradas en la Figura 45, estas confirman la presencia del elemento Zn y O relacionado con las nanoestructuras de ZnO. Las señales para los elementos como el C y O son atribuidas a la celulosa de la tela de algodón. Las imágenes del mapeo muestran que la distribución de Zn y O es homogénea e igual para ambos, sugiere la formación de ZnO, para el textil funcionalizado a partir de 10 % s.p.f. Zn(NO₃)₂.6H₂O.

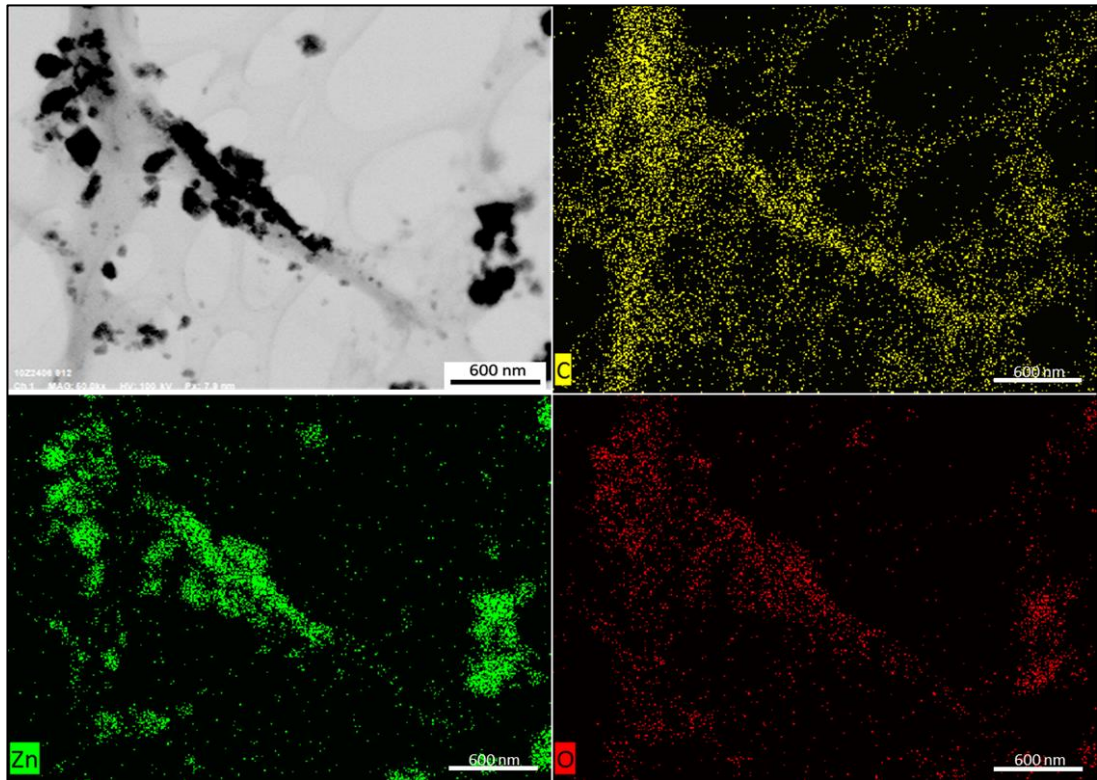


Figura 45. Mapeo elemental energía dispersiva de rayos X del biocompuesto de celulosa y NPs de ZnO a 10 % s.p.f.

4.4.5 Mediciones de UPF

En los siguientes gráficos se muestran las concentraciones usadas para cada funcionalización realizada, así como los resultados obtenidos de la medición del UPF. Se realizaron las medidas de UPF (Figura 46) para los biocompuestos de celulosa y NPs de ZnO a 2, 5, 10 % s.p.f de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, los valores de UPF fueron: 42, 137,4, 559,9, respectivamente. La matriz celulósica sin funcionalizar (0 % s.p.f de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) tuvo un valor de UPF de 22,8.

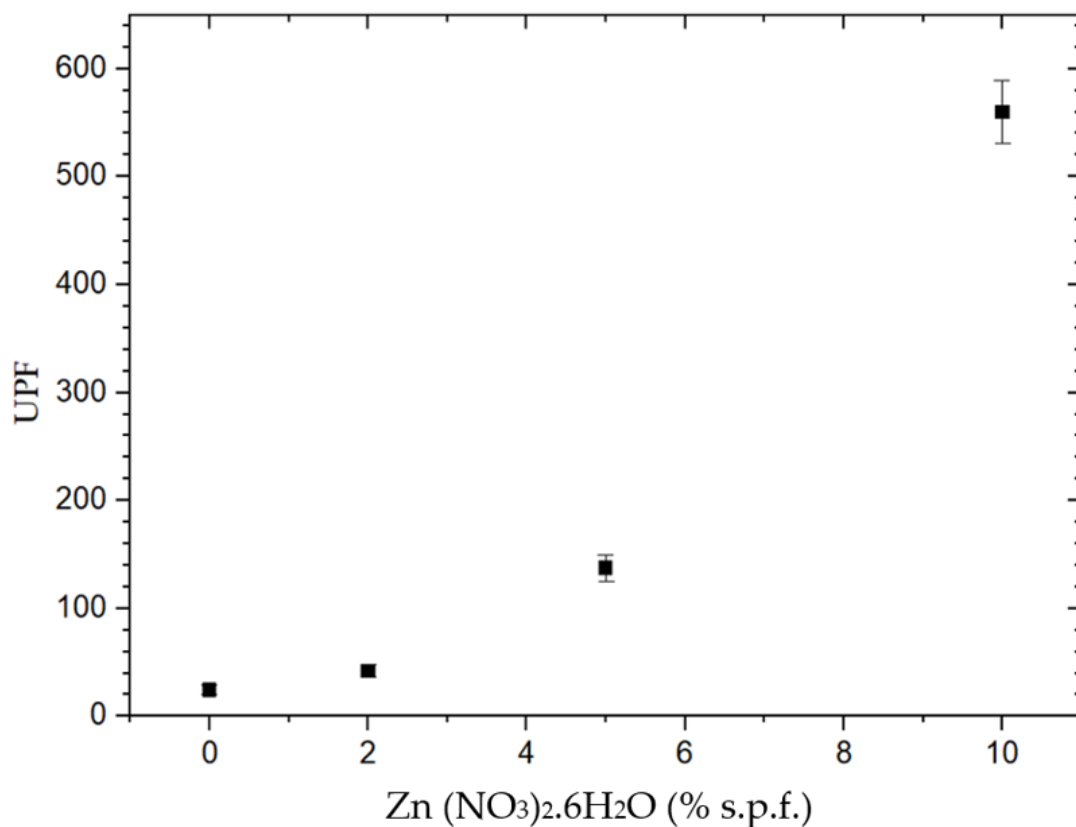


Figura 46. Valores de UPF de los biocompósitos de celulosa y NPs de ZnO a 2, 5 y 10 % s.p.f. Zn(NO₃)₂·6H₂O.

Los datos de UPF mostrados en la Figura 47, corresponden a las mediciones promedio obtenidas en distintas funcionalizaciones, 2 funcionalizaciones por cada concentración, esto confirma que el proceso de funcionalización es reproducible, además se reafirma que el proceso de prelavado permite una difusión mayor de la sal de Zn hacia la matriz celulósica. Con una mayor concentración de Zn(NO₃)₂·6H₂O se obtiene un mayor valor UPF. Estos resultados evidencian la presencia de ZnO en el sustrato luego de la funcionalización vía agotamiento.

De los resultados se puede plantear que los iones Zn⁺² se desprenden y reaccionan a la temperatura con los grupos OH⁻ provenientes del NaOH para formar las NPs de ZnO, obteniendo una reacción tanto dentro de las fibras como sobre la superficie.

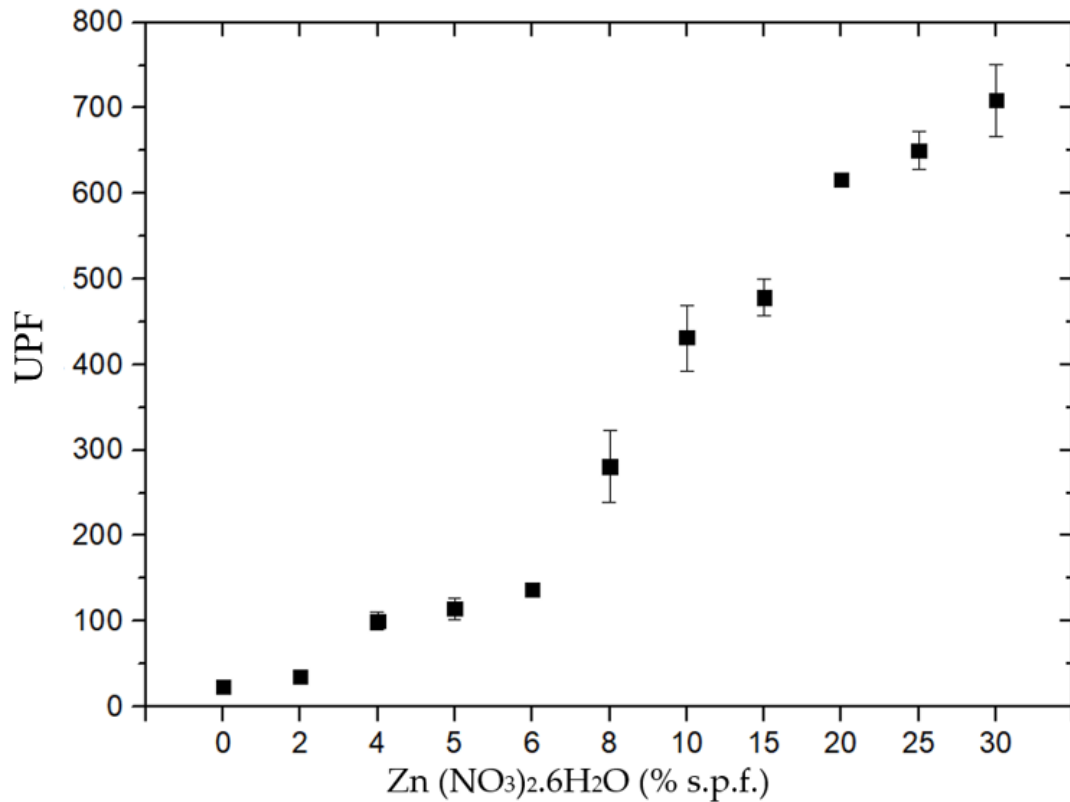


Figura 47. Valores UPF promedio de distintas funcionalizaciones.

En la Figura 48 se muestran los resultados de UPF para los textiles funcionalizados con NPs de ZnO después de 5, 10 y 15 ciclos de lavados domésticos, la línea discontinua de color roja representa el valor de UPF del textil sin funcionalizar. El UPF de los biocompósitos funcionalizados a partir de 2, 5 y 10 % s.p.f. de Zn(NO₃)₂·6H₂O después de 15 lavados domésticos fueron de 23,4; 89,1 y 151,6, respectivamente, los biocompósitos funcionalizados usando 5 y 10 % s.p.f. de Zn(NO₃)₂·6H₂O siguen categorizados con excelente protección a la UVR después de 15 lavadas, mientras que el biocompósito de 2 % s.p.f. de Zn(NO₃)₂·6H₂O luego de 15 lavadas tiene un UPF similar a la matriz celulósica sin funcionalizar.

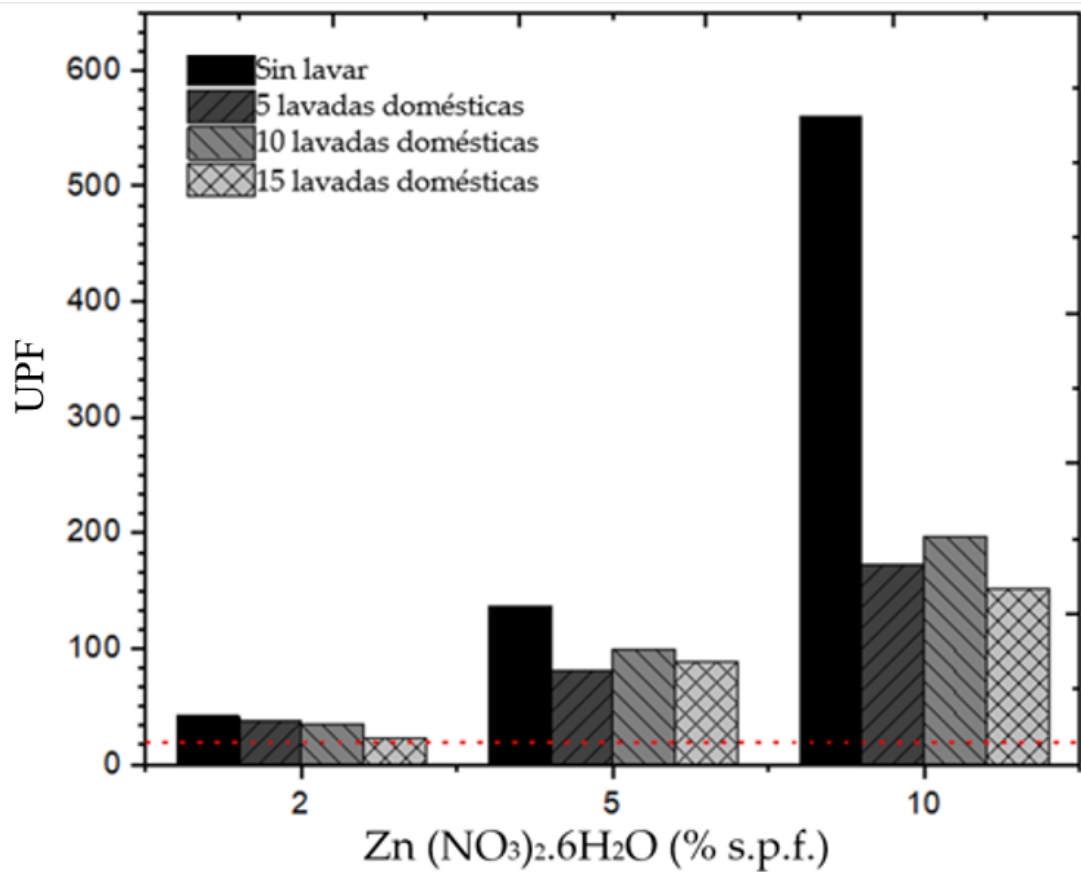


Figura 48. Valores de UPF de los biocompósitos de celulosa y NPs de ZnO al ser sometidos a la prueba de resistencia al lavado doméstico.

Conclusiones y Recomendaciones

En este capítulo se presentará las conclusiones y recomendaciones.

Conclusiones

Se obtuvo biocompuestos a base de celulosa y NPs de ZnO, por el método de funcionalización *in situ* por agotamiento para diferentes concentraciones de 2, 4, 5, 6, 8, 10, 15, 20, 25 y 30 % s.p.f. de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, estos biocompuestos presentan un factor de protección a la UVR categorizada como excelente.

Los resultados de la DRX en el biocompuesto confirman la presencia del ZnO, con una estructura hexagonal de wurtzita, este resultado fue confirmado con la indexación de los planos cristalinos en el patrón SAED, con el método de Debye Scherrer se calculó que los tamaños del cristalito para los biocompuestos funcionalizados a partir de 5 y 10 % s.p.f. de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fueron de 20 nm y 23 nm, respectivamente.

Las caracterizaciones de AAS e ICP-OES confirman la presencia del metal Zn en el biocompuesto a concentraciones de 2, 5, 10, 15, 20, 25 y 30 % s.p.f. y relacionan la cantidad de sal precursora al inicio de la funcionalización con la cantidad final de Zn en ppm presente en la matriz celulósica.

Las imágenes obtenidas por microscopía óptica no muestran diferencias apreciables entre la matriz celulósica sin funcionalizar y los biocompuestos funcionalizados. Las imágenes obtenidas por SEM muestran el crecimiento de los aglomerados sobre la superficie de la fibra a medida que se aumenta la concentración de la sal de zinc. Las imágenes de las micrografías de TEM confirman la presencia de aglomerados de partículas a una escala menor a 100 nm, en promedio estas aglomeraciones tienen un diámetro de 83 nm para un filamento de celulosa, además el mapeo de EDS muestra que el zinc y el oxígeno se encuentran en las mismas zonas, entonces con toda la información anterior se puede afirmar que el biocompuesto contiene NPs de ZnO.

Los resultados de resistencia al lavado muestran que después de 15 ciclos de lavado doméstico el biocompuesto sigue presentando NPs de ZnO, esto fue confirmado por los resultados de TGA. Los biocompuestos funcionalizados a partir de 5 y 10 % s.p.f.

de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ presentan protección a la UVR categorizada como excelente luego de 15 ciclos de lavados domésticos.

Recomendaciones

1. El trabajo de investigación fue realizado con agua destilada, es importante el uso de otro solvente ya que el agua destilada industrialmente es cara, por ende, se debería trabajar con agua blanda.
2. El uso de surfactantes en el proceso de funcionalización permitirá una mayor difusión de la sal hacia el textil, además mejorará la apariencia física, así mismo se puede realizar evaluaciones microbiológicas para verificar sus propiedades antimicrobianas.

Bibliografía

- [1] J. K. Fink, “Aramids,” *High Perform. Polym.*, pp. 301–320, 2014, doi: 10.1016/b978-0-323-31222-6.00013-3.
- [2] V. S. Koscheyev and G. R. Leon, *Spacesuits: Development and design for thermal comfort*. Woodhead Publishing Limited, 2014. doi: 10.1533/9781782420408.1.171.
- [3] S. R. Albinante *et al.*, “Uso de fibras vegetales en materiales compuestos de matriz polimérica : una revisión con miras a su aplicación en el diseño de nuevos productos Use of vegetable fibers in polymer matrix composites : a review,” *SENA Cent. Nac. Asist. Técnica a la Ind.*, vol. 36, no. 1, pp. 77–86, 2016.
- [4] S. Kumar and R. S. Bharj, “Emerging composite material use in current electric vehicle: A review,” *Mater. Today Proc.*, vol. 5, no. 14, pp. 27946–27954, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2018.10.034.
- [5] P. Beardmore, “Composite structures for automobiles,” *Compos. Struct.*, vol. 5, no. 3, pp. 163–176, 1986, doi: 10.1016/0263-8223(86)90001-2.
- [6] A. Yedrissov, D. Khrustalev, A. Alekseev, A. Khrustaleva, and A. Vetrova, “New composite material for biodegradable electronics,” *Mater. Today Proc.*, vol. 49, no. xxxx, pp. 2443–2448, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.11.053.
- [7] D. Ponnamma, K. K. Sadasivuni, and M. A. AlMaadeed, *Introduction of Biopolymer Composites: What to do in Electronics?* Elsevier Inc., 2017. doi: 10.1016/B978-0-12-809261-3.00001-2.
- [8] W. Liu, P. Ford, H. Uvegi, and F. Margarido, “Economics of materials in mobile phone preprocessing , focus on non-printed circuit board,” vol. m, 2019.
- [9] J. A. Auer, B. Von Rechenberg, M. Bohner, and M. Hofmann-Antenbrink, *Bone Grafts and Bone Replacements*, Fourth Edi. Elsevier Inc., 2012. doi: 10.1016/B978-1-4377-0867-7.00077-6.
- [10] F. C. Campbell, “Introduction to Composite Materials and Processes: Unique Materials that Require Unique Processes,” in *Manufacturing Processes for Advanced Composites*, Elsevier, 2004, pp. 1–37. doi: 10.1016/B978-185617415-2/50002-2.
- [11] R. M. Guedes and J. Xavier, *Understanding and predicting stiffness in advanced fibre-reinforced polymer (FRP) composites for structural applications*. 2013. doi: 10.1533/9780857098641.3.298.
- [12] A. Rudin and P. Choi, “Biopolymers,” in *The Elements of Polymer Science & Engineering*, Elsevier, 2013, pp. 521–535. doi: 10.1016/B978-0-12-382178-2.00013-4.
- [13] A. Das and R. Alagirusamy, *Improving tactile comfort in fabrics and clothing*. Elsevier Masson SAS., 2011. doi: 10.1533/9780857090645.2.216.

- [14] R. A. Scott, *Cold weather clothing for military applications*. Woodhead Publishing Limited, 2009. doi: 10.1533/9781845697174.3.305.
- [15] F. S. Kilinc-Balci, *Testing, analyzing and predicting the comfort properties of textiles*. Elsevier Masson SAS., 2011. doi: 10.1533/9780857090645.1.138.
- [16] J. McCann, *Smart clothing for the ageing population*. Woodhead Publishing Limited, 2009. doi: 10.1533/9781845695668.4.346.
- [17] L. E. Román *et al.*, “In situ growth of CuO nanoparticles onto cotton textiles,” *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 11, no. 2, 2020, doi: 10.1088/2043-6254/ab8a2f.
- [18] V. N. Kalpana, B. A. S. Kataru, N. Sravani, T. Vigneshwari, A. Panneerselvam, and V. Devi Rajeswari, “Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using culture filtrates of *Aspergillus niger*: Antimicrobial textiles and dye degradation studies,” *OpenNano*, vol. 3, pp. 48–55, 2018, doi: 10.1016/j.onano.2018.06.001.
- [19] G. Singh, J. Beddow, C. Mee, L. Maryniak, E. M. Joyce, and T. J. Mason, “Cytotoxicity Study of Textile Fabrics Impregnated With CuO Nanoparticles in Mammalian Cells,” *Int. J. Toxicol.*, vol. 36, no. 6, pp. 478–484, 2017, doi: 10.1177/1091581817736712.
- [20] P. I. Dolez, *Application of nanomaterials in textile coatings and finishes*. Elsevier Inc., 2019. doi: 10.1016/B978-0-12-815884-5.00006-5.
- [21] A. R. Young, J. Claveau, and A. B. Rossi, “Ultraviolet radiation and the skin: Photobiology and sunscreen photoprotection,” *J. Am. Acad. Dermatol.*, vol. 76, no. 3, pp. S100–S109, 2017, doi: 10.1016/j.jaad.2016.09.038.
- [22] L. E. Román *et al.*, “Blocking erythemally weighted UV radiation using cotton fabrics functionalized with ZnO nanoparticles in situ,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 469, no. November 2018, pp. 204–212, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.11.047.
- [23] R. M. Lucas *et al.*, “Human health in relation to exposure to solar ultraviolet radiation under changing stratospheric ozone and climate,” *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 18, no. 3, pp. 641–680, 2019, doi: 10.1039/C8PP90060D.
- [24] M. Norval *et al.*, “The human health effects of ozone depletion and interactions with climate change,” *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 10, no. 2, p. 199, 2011, doi: 10.1039/c0pp90044c.
- [25] B. Volkmer and R. Greinert, “UV and Children’s skin,” *Prog. Biophys. Mol. Biol.*, vol. 107, no. 3, pp. 386–388, 2011, doi: 10.1016/j.pbiomolbio.2011.08.011.
- [26] WHO, “Radiation: Ultraviolet (UV) radiation and skin cancer,” *Radiation: Ultraviolet (UV) radiation and skin cancer 16 October 2017 | Q&A*, 2017. [https://www.who.int/news-room/q-a-detail/radiation-ultraviolet-\(uv\)-radiation-and-skin-cancer](https://www.who.int/news-room/q-a-detail/radiation-ultraviolet-(uv)-radiation-and-skin-cancer) (accessed Jan. 06, 2022).
- [27] Z. Khazaei, F. Ghorat, A. Jarrahi, H. Adineh, M. Sohrabivafa, and E. Goodarzi,

- “Global Incidence and Mortality of Skin Cancer By Histological Subtype and Its Relationship With the Human Development Index (Hdi); an Ecology Study in 2018,” *World Cancer Res. J.*, vol. 6, p. 13, 2019.
- [28] C. Ramos Muñoz, G. R. Nadia, J. Medina Osis, P. Guerrero León, M. de S. (Perú), and P. y C. de E. (Perú) Centro Nacional de Epidemiología, “Análisis de la situación del cáncer en el Perú, 2018,” Lima, 2020.
- [29] The Global Cancer Observatory, “Perú,” 2020. <https://gco.iarc.fr/today/data/factsheets/populations/604-peru-fact-sheets.pdf> (accessed Jul. 13, 2022).
- [30] A. C. Green, S. C. Wallingford, and P. McBride, “Childhood exposure to ultraviolet radiation and harmful skin effects: Epidemiological evidence,” *Prog. Biophys. Mol. Biol.*, vol. 107, no. 3, pp. 349–355, 2011, doi: 10.1016/j.pbiomolbio.2011.08.010.
- [31] R. Shishoo, “The importance of innovation-driven textile research and development in the textile industry,” in *The Global Textile and Clothing Industry: Technological Advances and Future Challenges*, 1st ed., Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2012, pp. 55–76. doi: 10.1533/9780857095626.55.
- [32] M. D. Teli and B. N. Annaldewar, “Superhydrophobic and ultraviolet protective nylon fabrics by modified nano silica coating,” *J. Text. Inst.*, vol. 108, no. 3, pp. 460–466, 2017, doi: 10.1080/00405000.2016.1171028.
- [33] G. D. Patil, A. H. Patil, S. A. Jadhav, C. R. Patil, and P. S. Patil, “A new method to prepare superhydrophobic cotton fabrics by post-coating surface modification of ZnO nanoparticles,” *Mater. Lett.*, vol. 255, p. 126562, 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2019.126562.
- [34] C. K. Kundu, L. Song, and Y. Hu, “Nanoparticles based coatings for multifunctional Polyamide 66 textiles with improved flame retardancy and hydrophilicity,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 112, pp. 15–19, 2020, doi: 10.1016/j.jtice.2020.07.013.
- [35] S. Pal, S. Mondal, and J. Maity, “Synthesis, characterization and photocatalytic properties of ZnO nanoparticles and cotton fabric modified with ZnO nanoparticles via in-situ hydrothermal coating technique: Dual response,” *Mater. Technol.*, vol. 33, no. 14, pp. 884–891, 2018, doi: 10.1080/10667857.2018.1521592.
- [36] R. Borda D’Água *et al.*, “Efficient coverage of ZnO nanoparticles on cotton fibres for antibacterial finishing using a rapid and low cost: In situ synthesis,” *New J. Chem.*, vol. 42, no. 2, pp. 1052–1060, 2018, doi: 10.1039/c7nj03418k.
- [37] F. Ferrero, M. Periolatto, and S. Ferrario, “Sustainable antimicrobial finishing of cotton fabrics by chitosan UV-grafting: From laboratory experiments to semi industrial scale-up,” *J. Clean. Prod.*, vol. 96, pp. 244–252, 2015, doi: 10.1016/j.jclepro.2013.12.044.

- [38] T. R. Kar, A. K. Samanta, M. Sajid, and R. Kaware, "UV protection and antimicrobial finish on cotton khadi fabric using a mixture of nanoparticles of zinc oxide and poly-hydroxy-amino methyl silicone," *Text. Res. J.*, vol. 89, no. 11, pp. 2260–2278, 2019, doi: 10.1177/0040517518790973.
- [39] D. K. Subbiah, G. K. Mani, K. J. Babu, A. Das, and J. B. Balaguru Rayappan, "Nanostructured ZnO on cotton fabrics – A novel flexible gas sensor & UV filter," *J. Clean. Prod.*, vol. 194, pp. 372–382, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.05.110.
- [40] S. Coyle and D. Diamond, "Smart Nanotextiles: Materials and Their Application," *Encycl. Mater. Sci. Technol.*, pp. 1–5, 2010, doi: 10.1016/b978-008043152-9.02220-x.
- [41] M. H. Almaamori and M. M. Ali, "The effect of nano zinc oxide as an activator on the mechanical and thermal properties of rubber composite for sukhoi su-25-attack aircraft tyres," *Int. J. ChemTech Res.*, vol. 9, no. 11, pp. 320–330, 2016.
- [42] J. Liu, X. Wu, and M. Wang, "Biosynthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using Biological Polysaccharides for Application in Ceramics," *J. Electron. Mater.*, vol. 48, no. 12, pp. 8024–8030, 2019, doi: 10.1007/s11664-019-07641-5.
- [43] N. Dhiman and N. Sharma, "Removal of pharmaceutical drugs from binary mixtures by use of ZnO nanoparticles: (Competitive adsorption of drugs)," *Environ. Technol. Innov.*, vol. 15, p. 100392, 2019, doi: 10.1016/j.eti.2019.100392.
- [44] R. Raliya, R. Nair, S. Chavalmane, W. N. Wang, and P. Biswas, "Mechanistic evaluation of translocation and physiological impact of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles on the tomato (*Solanum lycopersicum* L.) plant," *Metallomics*, vol. 7, no. 12, pp. 1584–1594, 2015, doi: 10.1039/c5mt00168d.
- [45] R. Rajendra, C. Balakumar, H. Ahammed, S. Jayakumar, K. Vaideki, and E. Rajesh, "Use of zinc oxide nano particles for production of antimicrobial textiles," *Int. J. Eng. Sci. Technol.*, vol. 2, no. 1, pp. 202–208, 2010, doi: 10.4314/ijest.v2i1.59113.
- [46] C. Hariharan, "Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 304, no. 1–2, pp. 55–61, 2006, doi: 10.1016/j.apcata.2006.02.020.
- [47] A. Verbič, M. Gorjanc, and B. Simončič, "Zinc oxide for functional textile coatings: Recent advances," *Coatings*, vol. 9, no. 9, pp. 17–23, 2019, doi: 10.3390/coatings9090550.
- [48] D. Li and G. Sun, "Coloration of textiles with self-dispersible carbon black nanoparticles," *Dye. Pigment.*, vol. 72, no. 2, pp. 144–149, 2007, doi: 10.1016/j.dyepig.2005.08.011.
- [49] S. Kathirvelu, L. D'Souza, and B. Dhurai, "UV protection finishing of textiles using ZnO nanoparticles," *Indian J. Fibre Text. Res.*, vol. 34, no. 3, pp. 267–273, 2009.

- [50] D. A. R. Souza, M. Gusatti, R. Z. Ternus, M. A. Fiori, and H. G. Riella, “In situ growth of ZnO nanostructures on cotton fabric by solochemical process for antibacterial purposes,” *J. Nanomater.*, vol. 2018, 2018, doi: 10.1155/2018/9082191.
- [51] L. Muñoz-Echeverri, D. Campo-Avenidaño, M. Hoyos-García, M. Obregón-Velázquez, J. Muñoz-Vergara, and G. Giraldo-Correa, “Síntesis verde de nanopartículas de ZnO con actividad antibacteriana para funcionalizar textiles de algodón,” *Inf. Técnico*, vol. 85, no. 2, pp. 126–145, 2021, doi: 10.23850/22565035.3645.
- [52] L. E. Román, “Estudio experimental del acabado antimicrobiano textil con nanopartículas: obtención, aplicación y control,” Universidad Nacional de Ingeniería, 2014.
- [53] M. J. Amézquita, “Obtención de textiles antimicrobianos funcionalizados in situ con nanopartículas de óxido de cobre por el método de agotamiento,” Universidad Nacional de Ingeniería, 2016.
- [54] A. A. Ojo, W. M. Cranton, and I. M. Dharmadasa, “Introduction to Photovoltaics,” *Next Gener. Multilayer Graded Bandgap Sol. Cells*, pp. 1–15, 2019, doi: 10.1007/978-3-319-96667-0_1.
- [55] W. D. Schindler and P. J. Hauser, “Ultraviolet protection finishes,” *Chem. Finish. Text.*, pp. 157–164, 2004, doi: 10.1533/9781845690373.157.
- [56] L. Capjack, N. Kerr, S. Davis, R. Fedosejevs, K. L. Hatch, and N. L. Markee, “Protection of Humans from Ultraviolet Radiation through the Use of Textiles: A Review,” *Family and Consumer Sciences Research Journal*, vol. 23, no. 2, pp. 198–218, 1994. doi: 10.1177/1077727X94232007.
- [57] A. L. C. Yamamoto, M. de P. Corrêa, and O. R. S. Ccoyllo, “Avaliação e Análise da Série Temporal de Radiação UV Coletadas em Diferentes Cidades Peruanas,” *Rev. Bras. Meteorol.*, vol. 33, no. 2, pp. 298–305, 2018, doi: 10.1590/0102-7786332011.
- [58] WHO, “Radiation: The ultraviolet (UV) index,” 2022. [https://www.who.int/news-room/questions-and-answers/item/radiation-the-ultraviolet-\(uv\)-index](https://www.who.int/news-room/questions-and-answers/item/radiation-the-ultraviolet-(uv)-index) (accessed Jul. 15, 2022).
- [59] P. Y. C. N. D. C. DEPARTAMENTO DE PROMOCIÓN DE LA SALUD, “Manual de prevención del cáncer de piel inducido por la exposición prolongada a la radiación ultravioleta (RUV),” Lima, 2018.
- [60] P. W. Barnes *et al.*, “Ozone depletion, ultraviolet radiation, climate change and prospects for a sustainable future,” *Nat. Sustain.*, vol. 2, no. 7, pp. 569–579, 2019, doi: 10.1038/s41893-019-0314-2.
- [61] Instituto Nacional de Enfermedades Neoplásicas, “Datos Epidemiológicos - INEN,” 2017. <https://portal.inen.sld.pe/indicadores-anuales-de-gestion-produccion-hospitalaria/> (accessed Jul. 11, 2022).

- [62] A. K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal, S. E. Selke, B. R. Harte, and G. Hinrichsen, "Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites: An Introduction," in *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*, 1st ed., A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, Eds. Boca Raton: CRC Press, 2005, pp. 15–50.
- [63] L. Avérous and E. Pollet, "Environmental Silicate Nano-Biocomposites," *Green Energy Technol.*, vol. 50, no. January, 2012, doi: 10.1007/978-1-4471-4108-2.
- [64] M. Rouway *et al.*, "Mechanical properties of a biocomposite based on carbon nanotube and graphene nanoplatelet reinforced polymers: Analytical and numerical study," *J. Compos. Sci.*, vol. 5, no. 9, 2021, doi: 10.3390/JCS5090234.
- [65] K. Y. Lee, Y. Aitomäki, L. A. Berglund, K. Oksman, and A. Bismarck, "On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 105, pp. 15–27, 2014, doi: 10.1016/j.compscitech.2014.08.032.
- [66] Yasir Nawab, *Textile Engineering An Introduction (De Gruyter Textbook)*, 1st ed. Berlin/Boston: De Gruyter Oldenbourg, 2016.
- [67] W. E. Morton and J. W. S. Hearle, *Physical Properties of Textile Fibres: Fourth Edition*, Fourth. Woodhead Publishing Limited, 2008. doi: 10.1533/9781845694425.
- [68] Y. E. Elmogahzy, "Textile fabrics," in *Engineering Textiles*, Second., vol. 15, no. 23, Cambridge: Elsevier, 2020, pp. 249–274. doi: 10.1016/B978-0-08-102488-1.00010-1.
- [69] Y. M. Qin and Y. X. Zhu, "How cotton fibers elongate: A tale of linear cell-growth mode," *Curr. Opin. Plant Biol.*, vol. 14, no. 1, pp. 106–111, 2011, doi: 10.1016/j.pbi.2010.09.010.
- [70] L. Wang and X. Wang, *Effect of structure-property relationships on fatigue failure in natural fibres*. Woodhead Publishing Limited, 2009. doi: 10.1533/9781845695729.2.95.
- [71] S. Gordon, *Identifying plant fibres in textiles: The case of cotton*. Woodhead Publishing Limited, 2009. doi: 10.1533/9781845695651.3.239.
- [72] N. Chand and M. Fahin, *Tribology of Natural Fiber Polymer Composites*, 2nd ed., vol. 1. Cambridge: Matthew Deans, 2020. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/269107473_What_is_governance/link/548173090cf22525dcb61443/download%0Ahttp://www.econ.upf.edu/~reynal/Civil_wars_12December2010.pdf%0Ahttps://think-asia.org/handle/11540/8282%0Ahttps://www.jstor.org/stable/41857625
- [73] H. Ali, M. Hashem, N. Shaker, M. Ramadan, B. El-Sadek, and M. A. Hady, "Cellulase Enzyme in Bio-finishing of Cotton-Based Fabrics: Effects of Process Parameters," *Res. J. Text. Appar.*, vol. 16, no. 3, pp. 57–65, 2012, doi:

10.1108/RJTA-16-03-2012-B006.

- [74] V. D. Hodoroaba, *Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS)*, no. X. Elsevier Inc., 2019. doi: 10.1016/B978-0-12-814182-3.00021-3.
- [75] M. Negm and S. Sanad, *Cotton fibres, picking, ginning, spinning and weaving*. Elsevier Ltd, 2020. doi: 10.1016/B978-0-12-818782-1.00001-8.
- [76] J. K. Pandey, A. N. Nakagaito, and H. Takagi, “Fabrication and applications of cellulose nanoparticle-based polymer composites,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 53, no. 1, pp. 1–8, Jan. 2013, doi: 10.1002/pen.23242.
- [77] Creditex S.A.A., “Creditex: Materia Prima,” 2014. [http://www.creditex.com.pe/excelencia-creditex/materia-prima\(133\).html](http://www.creditex.com.pe/excelencia-creditex/materia-prima(133).html) (accessed Jun. 29, 2021).
- [78] J. Yu, A. C. Wang, M. Zhang, and Z. Lin, “Water treatment via non-membrane inorganic nanoparticles/cellulose composites,” *Materials Today*, vol. 50, no. xx. Elsevier Ltd, pp. 329–357, 2021. doi: 10.1016/j.mattod.2021.03.024.
- [79] M. T. Holtzapple, “Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition,” *Encycl. Food Sci. Nutr.*, pp. 998–1007, 2003, [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B012227055X001851%0Ahttp://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B012227055X001851>
- [80] R. Saini, S. Saini, and S. Sharma, “Nanotechnology: The future medicine,” *J. Cutan. Aesthet. Surg.*, vol. 3, no. 1, p. 32, 2010, doi: 10.4103/0974-2077.63301.
- [81] M. Nasrollahzadeh, S. M. Sajadi, M. Sajjadi, and Z. Issaabadi, “An Introduction to Nanotechnology,” in *Interface Science and Technology*, 1st ed., vol. 28, Elsevier Ltd., 2019, pp. 1–27. doi: 10.1016/B978-0-12-813586-0.00001-8.
- [82] B. C. Shivananda S, “Synthesis of Silver Nanoparticles Using Silk Fibroin : Characterization and Potential Antibacterial Properties a Thesis Submitted for the Award of the Degree of,” MANGALAGANGOTRI -574 199, 2017.
- [83] E. Roduner, “Size matters: why nanomaterials are different,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 35, no. 7, p. 583, 2006, doi: 10.1039/b502142c.
- [84] Shahid-ul-Islam, B. S. Butola, and D. Verma, “Facile synthesis of chitosan-silver nanoparticles onto linen for antibacterial activity and free-radical scavenging textiles,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 133, pp. 1134–1141, 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.04.186.
- [85] A. Hatamie *et al.*, “Review—Textile Based Chemical and Physical Sensors for Healthcare Monitoring,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 3, p. 037546, 2020, doi: 10.1149/1945-7111/ab6827.
- [86] S. Mandal and G. Song, “Thermal sensors for performance evaluation of protective clothing against heat and fire: A review,” *Text. Res. J.*, vol. 85, no. 1, pp. 101–112, 2015, doi: 10.1177/0040517514542864.
- [87] A. K. Yetisen *et al.*, “Nanotechnology in Textiles,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 3,

- pp. 3042–3068, 2016, doi: 10.1021/acsnano.5b08176.
- [88] R. Mishra and J. Militky, *Nanoparticles and textile technology*. Elsevier Ltd., 2019. doi: 10.1016/b978-0-08-102609-0.00004-3.
- [89] S. Š. Marinković, D. Bezbradica, and P. Škundrić, “Microencapsulation in the textile industry,” *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, vol. 12, no. 1, pp. 58–62, 2006, doi: 10.2298/ciceq0601058s.
- [90] B. Golja, B. Šumiga, B. Boh, J. Medved, T. Pušić, and P. F. Tavčer, “Application of flame retardant microcapsules to polyester and cotton fabrics,” *Mater. Tehnol.*, vol. 48, no. 1, pp. 105–111, 2014.
- [91] R. M. Attia, N. M. Yousif, and M. H. Zohdy, “Electrical conductivity and mechanical properties of conductive cotton fabrics,” *J. Ind. Text.*, vol. 51, no. 2, pp. 3149S-3175S, 2022, doi: 10.1177/1528083720984099.
- [92] R. Mishra and J. Militky, *Nanotechnology in Textiles*, 2nd ed., vol. 15, no. 2. United Kingdom: Woodhead Publishing, 2019.
- [93] C. F. Klingshirn, B. K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann, and J. Geurts, *Zinc Oxide From Fundamental Properties Towards Novel Applications*, 1st ed. Berlin: Springer Series in Materials Science 120, 2010.
- [94] S. L. Schneider and H. W. Lim, “A review of inorganic UV filters zinc oxide and titanium dioxide,” *Photodermatol. Photoimmunol. Photomed.*, vol. 35, no. 6, pp. 442–446, 2019, doi: 10.1111/phpp.12439.
- [95] V. Parihar, M. Raja, and R. Paulose, “A brief review of structural, electrical and electrochemical properties of zinc oxide nanoparticles,” *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 2, pp. 119–130, 2018, doi: 10.1515/rams-2018-0009.
- [96] J. Liu, Y. Wang, J. Ma, Y. Peng, and A. Wang, “A review on bidirectional analogies between the photocatalysis and antibacterial properties of ZnO,” *J. Alloys Compd.*, vol. 783, pp. 898–918, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.12.330.
- [97] M. O. Fatehah, H. A. Aziz, and S. Stoll, “Stability of ZnO Nanoparticles in Solution. Influence of pH, Dissolution, Aggregation and Disaggregation Effects,” *J. Colloid Sci. Biotechnol.*, vol. 3, no. 1, pp. 75–84, 2014, doi: 10.1166/jcsb.2014.1072.
- [98] A. Kolodziejczak-Radzimska and T. Jesionowski, “Zinc oxide—from synthesis to application: A review,” *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 4, pp. 2833–2881, 2014, doi: 10.3390/ma7042833.
- [99] A. Król, P. Pomastowski, K. Rafińska, V. Railean-Plugaru, and B. Buszewski, “Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 249, pp. 37–52, 2017, doi: 10.1016/j.cis.2017.07.033.
- [100] M. Rahim, M. R. H. Mas Haris, and N. U. Saqib, “An overview of polymeric nano-biocomposites as targeted and controlled-release devices,” *Biophys. Rev.*,

vol. 12, no. 5, pp. 1223–1231, 2020, doi: 10.1007/s12551-020-00750-0.

- [101] Arthur D. Broadbent, *Basic Principles of Textile Coloration*, 1st ed., vol. 1. London/ England: Society of Dyers and Colourists, 2001.
- [102] J.N. Chakraborty, *Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles*, 1st ed. Cambridge, UK: Woodhead Publishing Ltd, 2009.
- [103] D. P. Chattopadhyay, *Chemistry of dyeing*, vol. 1. Woodhead Publishing Limited, 2011. doi: 10.1533/9780857093974.1.150.
- [104] F. E. Lockuán Lavado, “V. Tintorería,” in *La industria textil y su control de calidad*, 1st ed., F. E. Lockuán Lavado, Ed. 2012, p. 166.
- [105] R. Hilfiker, W. Kaufmann, G. Reinert, and E. Schmdt, “Improving Sun Protection Factors of Fabrics by Applying UV-Absorbers,” *Text. Res. J.*, vol. 66, no. 2, pp. 61–70, 1996, doi: 10.1177/004051759606600201.
- [106] A. K. Sarkar, “Textiles for UV protection,” in *Textiles for Protection*, R. Scott, Ed. Colorado, 2005, pp. 355–377. doi: 10.1533/9781845690977.2.355.
- [107] K. Hoffmann, K. Kaspar, T. Gambichler, and P. Altmeyer, “In vitro and in vivo determination of the UV protection factor for lightweight cotton and viscose summer fabrics: A preliminary study,” *J. Am. Acad. Dermatol.*, vol. 43, no. 6, pp. 1009–1016, 2000, doi: 10.1067/mjd.2000.107959.
- [108] E. Louris *et al.*, “Evaluating the ultraviolet protection factor (UPF) of various knit fabric structures,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 459, no. 1, 2018, doi: 10.1088/1757-899X/459/1/012051.
- [109] T. Tsuzuki and X. Wang, “Nanoparticle Coatings for UV Protective Textiles,” *Res. J. Text. Appar.*, vol. 14, no. 2, pp. 9–20, May 2010, doi: 10.1108/RJTA-14-02-2010-B002.
- [110] American Association of Textile Chemists and Colorists, “TM183-2014. Transmittance or blocking of erythemally weighted ultraviolet radiation through fabrics,” pp. 2004–2007, 2014.
- [111] Standards Australia and Standards New Zealand, “AS/NZS 4399 Australia/New Zealand Standard – Sun Protective Clothing – Evaluation and Classification,” vol. 1, p. 13, 1996.
- [112] T. Gambichler, J. Laperre, and K. Hoffmann, “The European standard for sun-protective clothing: EN 13758,” *J. Eur. Acad. Dermatology Venereol.*, vol. 20, no. 2, pp. 125–130, 2006, doi: 10.1111/j.1468-3083.2006.01401.x.
- [113] R. Scott, *Textiles for Protection*, 1st ed. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2005.
- [114] Joint Technical Committee TX/21, “Australian / New Zealand Standard ® Sun protective clothing — Evaluation and classification,” vol. 1, p. 13, 1996.
- [115] A. G. Shard, R. C. Schofield, and C. Minelli, “Ultraviolet-visible

- spectrophotometry,” in *Characterization of Nanoparticles: Measurement Processes for Nanoparticles*, 1st ed., vol. 1, S. Holt, Ed. United Kingdom: Deans, Matthew, 2019, pp. 185–196. doi: 10.1016/B978-0-12-814182-3.00012-2.
- [116] F. S. Rocha, A. J. Gomes, C. N. Lunardi, S. Kaliaguine, and G. S. Patience, “Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—UV-Vis,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 96, no. 12, pp. 2512–2517, 2018, doi: 10.1002/cjce.23344.
- [117] L. M. Bachmann and W. G. Miller, “Spectrophotometry,” in *Contemporary Practice in Clinical Chemistry*, T. K. Broderick, Ed. United Kingdom: Stacy Masucci, 2020, pp. 119–133. doi: 10.1016/b978-0-12-815499-1.00007-7.
- [118] P. H. Salame, V. B. Pawade, and B. A. Bhanvase, “Characterization tools and techniques for nanomaterials,” in *Nanomaterials for Green Energy*, 1st ed., B. A. Bhanvase, V. B. Pawade, S. J. Dhoble, S. H. Sonawane, and M. Ashokkumar, Eds. Amsterdam: Elsevier Inc., 2018, pp. 83–111. doi: 10.1016/B978-0-12-813731-4.00003-5.
- [119] D. J. Lockwood, *Encyclopedia of Color Science and Technology*, 1st Editio. New York, NY: Springer New York, 2016. doi: 10.1007/978-1-4419-8071-7.
- [120] J. Epp, “X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization,” in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, 1st ed., G. Hübschen, I. Altpeter, R. Tschuncky, and H.-G. Herrmann, Eds. Cambridge: Elsevier, 2016, pp. 81–124. doi: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3.
- [121] J. Greenberg and K. Iniewski, *X-Ray Diffraction Imaging*, 1st Editio. Boca Raton : Taylor & Francis, CRC Press, 2018. | Series: Taylor and Francis series in devices, circuits, & systems: CRC Press, 2018. doi: 10.1201/9780429196492.
- [122] W. D. Callister Jr and D. G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering - An Introduction*, 10th ed. New York, 2018.
- [123] Y. Waseda, E. Matsubara, and K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography*, 1st Editio., vol. 46, no. 1. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011. doi: 10.1007/978-3-642-16635-8.
- [124] B. L. Dutrow and C. M. Clark, “X-ray Powder Diffraction (XRD),” 2022. https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html (accessed Oct. 04, 2022).
- [125] N. S. Bajaj and R. A. Joshi, “Energy materials: synthesis and characterization techniques,” *Energy Mater. Fundam. to Appl.*, pp. 61–82, Jan. 2021, doi: 10.1016/B978-0-12-823710-6.00019-4.
- [126] A. L. Patterson, “The Scherrer formula for X-ray particle size determination,” *Phys. Rev.*, vol. 56, no. 10, pp. 978–982, 1939, doi: 10.1103/PhysRev.56.978.
- [127] M. Wagner, “Thermogravimetric analysis,” in *Thermal Analysis in Practice*

- Fundamental Aspects*, 1st ed., vol. 1, no. 1, Munich: Hanser, 2018, pp. 162–186. doi: 10.3139/9781569906446.010.
- [128] R. B. Prime, H. E. Bair, S. Vyazovkin, P. K. Gallagher, and A. Riga, “Thermogravimetric Analysis (TGA),” in *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, J. Menczel and R. Prime, Eds. 2008, pp. 241–317. doi: 10.1002/9780470423837.ch3.
- [129] S. M. Hunter, “Molybdenum Nitrides: Structural and Reactivity Studies,” University of Glasgow, 2012.
- [130] A. K. Gilmutdinov, *Atomic absorption, theory*, 3rd ed. Elsevier Ltd., 2016. doi: 10.1016/B978-0-12-803224-4.00100-X.
- [131] D. Harvey, “4.3B: Atomic Absorption Spectroscopy (AAS),” *LibreTexts*, Feb. 03, 2021. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Map%3A_Inorganic_Chemistry_\(Housecroft\)/04%3A_Experimental_techniques/4.03%3A_Elemental_Analysis/4.3B%3A_Atomic_Absorption_Spectroscopy_\(AAS\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Map%3A_Inorganic_Chemistry_(Housecroft)/04%3A_Experimental_techniques/4.03%3A_Elemental_Analysis/4.3B%3A_Atomic_Absorption_Spectroscopy_(AAS)) (accessed Oct. 06, 2022).
- [132] R. H. Worden, “ANALYTICAL METHODS | Geochemical Analysis (Including X-ray),” in *Encyclopedia of Geology*, Elsevier, 2005, pp. 54–76. doi: 10.1016/B0-12-369396-9/00096-4.
- [133] S. Rothe, A. N. Andreyev, S. Antalic, A. Borschevsky, L. Capponi, and T. E. Cocolios, “Measurement of the first ionization potential of astatine by laser ionization spectroscopy,” *Nat. Commun.*, pp. 1–6, 2013, doi: 10.1038/ncomms2819.
- [134] B. Piccolo and R. T. O’Connor, “Atomic absorption spectroscopy,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 45, no. 11, pp. 789–792, 1968, doi: 10.1007/BF02631956.
- [135] V. A. Fassel and R. N. Knfseley, “Inductively Coupled Plasma: Optical Emission Spectroscopy,” *Anal. Chem.*, vol. 46, no. 13, pp. 1110A–1120a, 1974, doi: 10.1021/ac60349a023.
- [136] J. W. OLESIK, “Icp-Oes,” *Encycl. Mater. Charact.*, pp. 633–644, 1992, doi: 10.1016/b978-0-08-052360-6.50059-x.
- [137] W. M. A. Niessen, “Atmospheric pressure ionization in mass spectrometry,” *Encycl. Spectrosc. Spectrom.*, pp. 31–36, 2016, doi: 10.1016/B978-0-12-803224-4.00324-1.
- [138] C. G. Novaes, M. A. Bezerra, E. G. P. da Silva, A. M. P. dos Santos, I. L. da S. Romão, and J. H. Santos Neto, “A review of multivariate designs applied to the optimization of methods based on inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES),” *Microchem. J.*, vol. 128, pp. 331–346, 2016, doi: 10.1016/j.microc.2016.05.015.
- [139] R. F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy*, 2nd ed. Cham: Springer International Publishing, 2016. doi: 10.1007/978-3-319-39877-8.

- [140] P. Echlin, *Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 1st Editio. Boston, MA: Springer US, 2009. doi: 10.1007/978-0-387-85731-2.
- [141] A. Ul-Hamid, *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*, 1st Editio. Cham: Springer International Publishing, 2018. doi: 10.1007/978-3-319-98482-7.
- [142] F. Paraguay-Delgado, "Técnicas de microscopía electrónica usadas en el estudio de nanopartículas," *Mundo Nano. Rev. Interdiscip. en Nanociencias y Nanotecnología*, vol. 13, no. 25, pp. 101–131, 2020, doi: 10.22201/ceiich.24485691e.2020.25.69626.
- [143] R. Szwarc, E. R. Plante, and J. J. Diamond, "Vapor pressure and heat of sublimation of tungsten," *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.*, vol. 69A, no. 5, p. 417, 1965, doi: 10.6028/jres.069a.044.
- [144] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy Physics of Image Formation and Microanalysis*, 2nd Editio., vol. 45. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-540-38967-5>
- [145] Z. Luo, *A Practical Guide to Transmission Electron Microscopy: Fundamentals*, 1st ed. New York: Momentum Press, 2016.
- [146] S. Aftab, A. Shah, C. Erkmen, S. Kurbanoglu, and B. Uslu, "Quantum dots: Synthesis and characterizations," *Electroanal. Appl. Quantum Dot-Based Biosens.*, no. 1c, pp. 1–35, 2021, doi: 10.1016/B978-0-12-821670-5.00005-1.
- [147] R. F. Egerton, "Choice of operating voltage for a transmission electron microscope," *Ultramicroscopy*, vol. 145, pp. 85–93, 2014, doi: 10.1016/j.ultramic.2013.10.019.
- [148] C. Y. Tang and Z. Yang, "Transmission Electron Microscopy (TEM)," in *Membrane Characterization*, 1st ed., N. Hilal, A. F. Ismail, T. Matsuura, and D. Oatley-Radcliffe, Eds. Cambridge: Elsevier, 2017, pp. 145–159. doi: 10.1016/B978-0-444-63776-5.00008-5.
- [149] R. K. Mishra, A. K. Zachariah, and S. Thomas, "Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy Techniques for Nanomaterial," in *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization*, 1st ed., S. Thomas, R. Thomas, A. K. Zachariah, and R. K. Mishra, Eds. Elsevier Inc., 2017, pp. 383–405. doi: 10.1016/b978-0-323-46141-2.00012-2.
- [150] M. Abd Mutalib, M. A. Rahman, M. H. D. Othman, A. F. Ismail, and J. Jaafar, "Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy," in *Membrane Characterization*, 1st ed., N. Hilal, Ahmad F. Ismail, T. Matsuura, and D. Oatley-Radcliffe, Eds. Elsevier B.V., 2017, pp. 161–179. doi: 10.1016/B978-0-444-63776-5.00009-7.
- [151] H. Shi, M. Luo, and W. Wang, "ElectronDiffraction tools, a DigitalMicrograph package for electron diffraction analysis," *Comput. Phys. Commun.*, vol. 243,


- pp. 166–173, 2019, doi: 10.1016/j.cpc.2019.04.012.
- [152] B. Fultz and J. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, 3rd ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. doi: 10.1007/978-3-642-29761-8.
- [153] R. A. Shommein and S. K. Shomeina, “Preparation and Characterization of ZnO / TiO₂ Composite Nanomaterial Using Low Temperature Synthesis Method,” *J. Nanosci. Nanoeng.*, vol. 5, no. December, pp. 16–24, 2019.
- [154] C. Trilokesh and K. B. Uppuluri, “Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from jackfruit peel,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–8, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-53412-x.
- [155] R. W. Cheary and A. Coelho, “Fundamental parameters approach to x-ray line-profile fitting,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 25, no. pt 2, pp. 109–121, 1992, doi: 10.1107/S0021889891010804.
- [156] J. L. Lábár, “Consistent indexing of a (set of) single crystal SAED pattern(s) with the ProcessDiffraction program,” *Ultramicroscopy*, vol. 103, no. 3, pp. 237–249, 2005, doi: 10.1016/j.ultramic.2004.12.004.
- [157] J. L. Lábár, “Electron diffraction based analysis of phase fractions and texture in nanocrystalline thin films, part II: Implementation,” *Microsc. Microanal.*, vol. 15, no. 1, pp. 20–29, 2009, doi: 10.1017/S1431927609090023.
- [158] J. L. Lábár *et al.*, “Electron diffraction based analysis of phase fractions and texture in nanocrystalline thin films, part III: Application examples,” *Microsc. Microanal.*, vol. 18, no. 2, pp. 406–420, 2012, doi: 10.1017/S1431927611012803.
- [159] M. N. Azman Mohammad Taib and N. M. Julkapli, “Dimensional stability of natural fiber-based and hybrid composites,” in *Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*, 1st ed., Elsevier, 2019, pp. 61–79. doi: 10.1016/B978-0-08-102292-4.00004-7.
- [160] N. Mañay, G. Clavijo, and L. Díaz, “Absorción atómica con horno de grafito,” *Absorción atómica con horno Graf.*, pp. 79–92, 2009, [Online]. Available: <http://riquim.fq.edu.uy/archive/files/02ba23e6cc083af03bfc55ac63a98a0c.pdf>
- [161] B. P. Zakharchenya and S. A. Permogorov, “Excitons in Crystals,” *Encycl. Condens. Matter Phys.*, pp. 171–179, 2005, doi: 10.1016/B0-12-369401-9/01147-5.
- [162] S. M. Shang, *Process control in dyeing of textiles*. Woodhead Publishing Limited, 2012. doi: 10.1533/9780857095633.3.300.
- [163] A. Das, “Testing and statistical quality control in textile manufacturing,” in *Process Control in Textile Manufacturing*, New Delhi: Woodhead Publishing Limited, 2012, pp. 41–78. doi: 10.1533/9780857095633.1.41.

ANEXOS

Anexo 1: Listado de Normas Técnicas

1. AATCC TM183-2020 Transmitancia o bloqueo de radiación ultravioleta ponderada eritéricamente a través de telas.
<https://members.aatcc.org/store/tm183/579/>
2. AATCC 61 Estabilidad del color al lavado en casa y comercial: Pruebas aceleradas
<https://standards.globalspec.com/std/14361751/AATCC%2061>

Anexo 2: Hojas Técnicas de los Reactivos

www.sigmaaldrich.com

SAFETY DATA SHEET

according to Regulation (EC) No. 1907/2006

Version 8.0
Revision Date 04.12.2020
Print Date 14.10.2022
GENERIC EU MSDS - NO COUNTRY SPECIFIC DATA - NO OEL DATA

SECTION 1: Identification of the substance/mixture and of the company/undertaking

1.1 Product identifiers

Product name : Zinc nitrate hexahydrate

Product Number : 228737
Brand : SIGALD
REACH No. : A registration number is not available for this substance as the substance or its uses are exempted from registration, the annual tonnage does not require a registration or the registration is envisaged for a later registration deadline.
CAS-No. : 10196-18-6

1.2 Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against

Identified uses : Laboratory chemicals, Manufacture of substances

1.3 Details of the supplier of the safety data sheet

Company : Sigma-Aldrich Inc.
3050 SPRUCE ST
ST. LOUIS MO 63103
UNITED STATES

Telephone : +1 314 771-5765
Fax : +1 800 325-5052

1.4 Emergency telephone

Emergency Phone # : 800-424-9300 CHEMTREC (USA) +1-703-527-3887 CHEMTREC (International) 24 Hours/day; 7 Days/week


SECTION 2: Hazards identification

2.1 Classification of the substance or mixture

Classification according to Regulation (EC) No 1272/2008
Oxidizing solids (Category 2), H272
Acute toxicity, Oral (Category 4), H302
Skin irritation (Category 2), H315
Eye irritation (Category 2), H319
Specific target organ toxicity - single exposure (Category 3), Respiratory system, H335
Short-term (acute) aquatic hazard (Category 1), H400
Long-term (chronic) aquatic hazard (Category 2), H411

For the full text of the H-Statements mentioned in this Section, see Section 16.

SIGALD- 228737Page 1 of 10

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

SECTION 1: Identification of the substance/mixture and of the company/undertaking**1.1 Product identifier**

Trade name: Sodium hydroxide, pellets, Pharmpur®, Ph Eur, BP, NF

Article number: SO0420

CAS Number:
1310-73-2

EC number:
215-185-5

Index number:
011-002-00-8

Registration number 01-2119457892-27-XXXX

1.2 Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against**Process category**

PROC5 Mixing or blending in batch processes

PROC8a Transfer of substance or mixture (charging and discharging) at non-dedicated facilities

PROC9 Transfer of substance or mixture into small containers (dedicated filling line, including weighing)

PROC15 Use as laboratory reagent

Application of the substance / the preparation: Laboratory reagent

1.3 Details of the supplier of the safety data sheet**Manufacturer/Supplier:**

Scharlab, S.L.

C/Gato Pérez, 33. Pol.Ind. Mas d'en Cisa

08181 Sentmenat (Barcelona) SPAIN

Tel: (+34) 93 745 64 00 - FAX: (+34) 93 715 27 65

email: scharlab@scharlab.com

Internet Web Site: www.scharlab.com

Regional representation:

Scharlab, S.L.

C/Gato Pérez, 33. Pol.Ind. Mas d'en Cisa

08181 Sentmenat (Barcelona) SPAIN

Tel: (+34) 93 745 64 00 - FAX: (+34) 93 715 27 65

email: scharlab@scharlab.com

Internet Web Site: www.scharlab.com

Further information obtainable from: technical department

1.4 Emergency telephone number:

Please contact the regional Scharlab distributor/dealer in your country

During normal opening times: Scharlab, S.L. (+34) 93 715 18 11

SECTION 2: Hazards identification**2.1 Classification of the substance or mixture**

Classification according to Regulation (EC) No 1272/2008



GHS05 corrosion

Skin Corr. 1A H314 Causes severe skin burns and eye damage.

2.2 Label elements

Labelling according to Regulation (EC) No 1272/2008

The substance is classified and labelled according to the CLP regulation.

(Contd. on page 2)

Anexo 3: Figuras complementarias

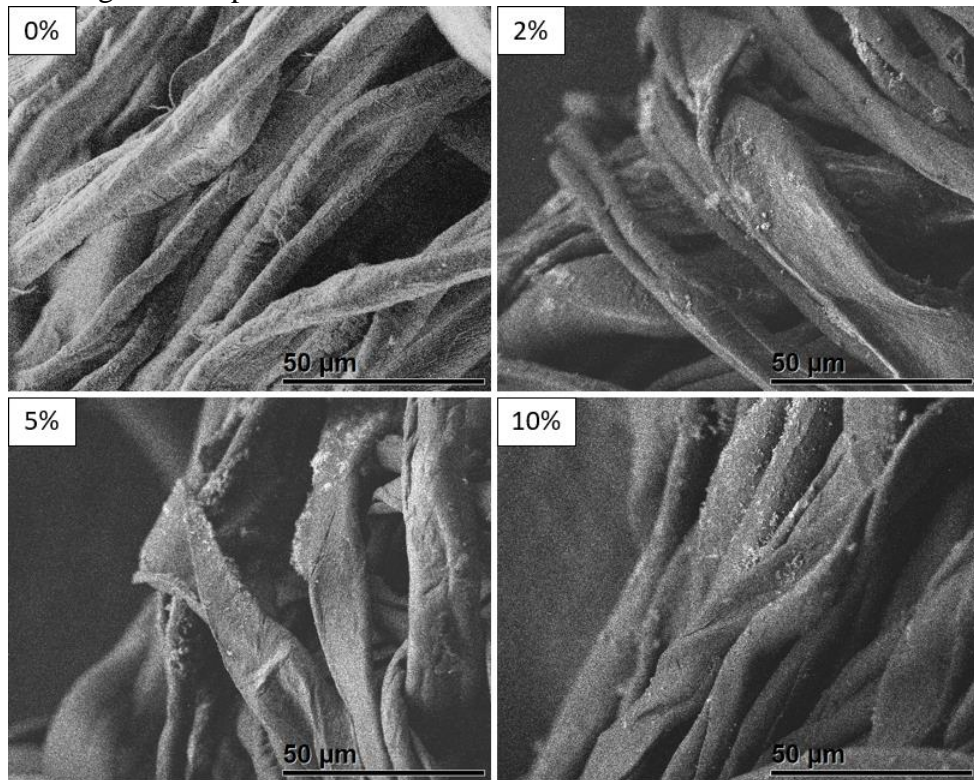


Figura 49. Imágenes obtenidas por SEM del tejido sin funcionalizar y funcionalizado.

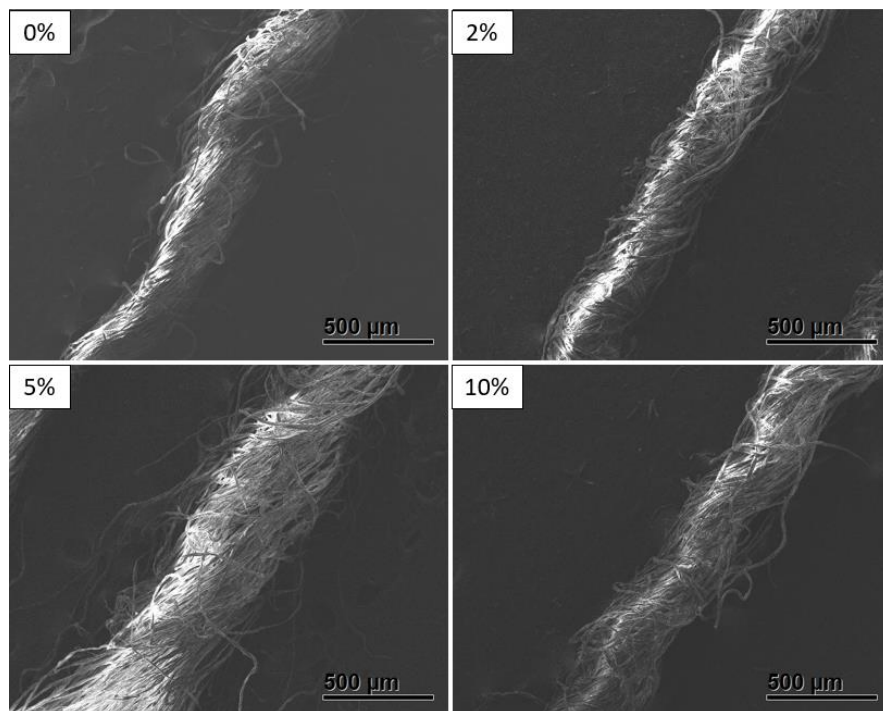


Figura 50. Imágenes obtenidas por SEM de las hilos sin funcionalizar y funcionalizado.

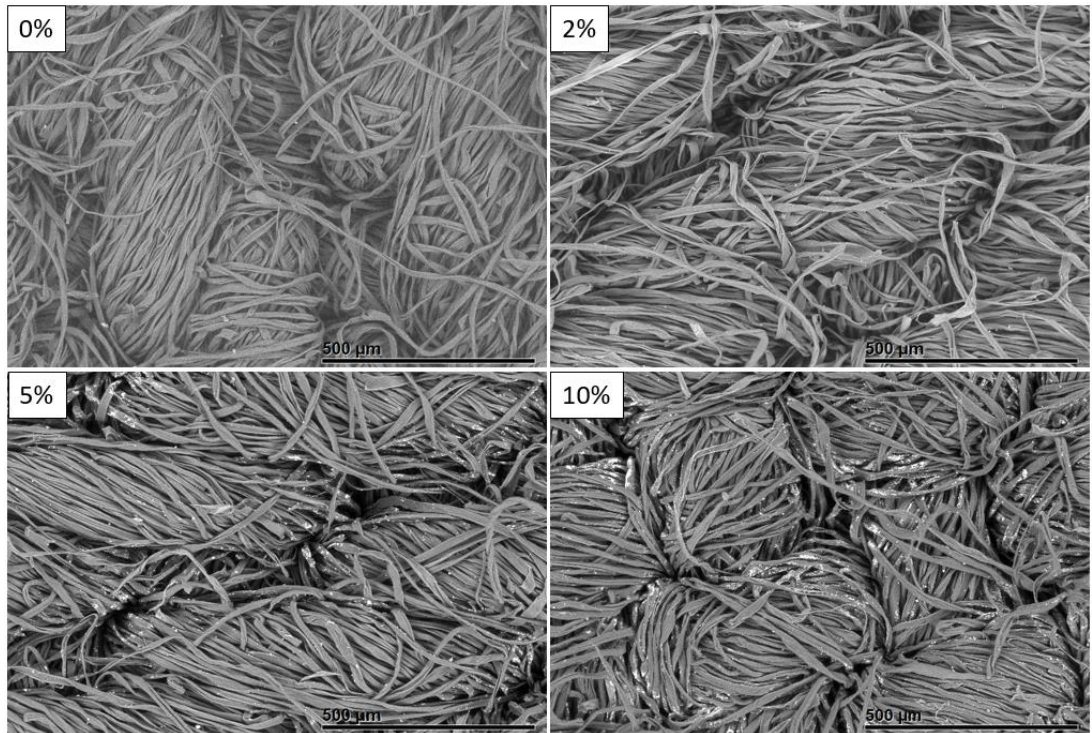


Figura 51. Imagen SEM del biocompuesto después de 15 ciclos de lavado doméstico.

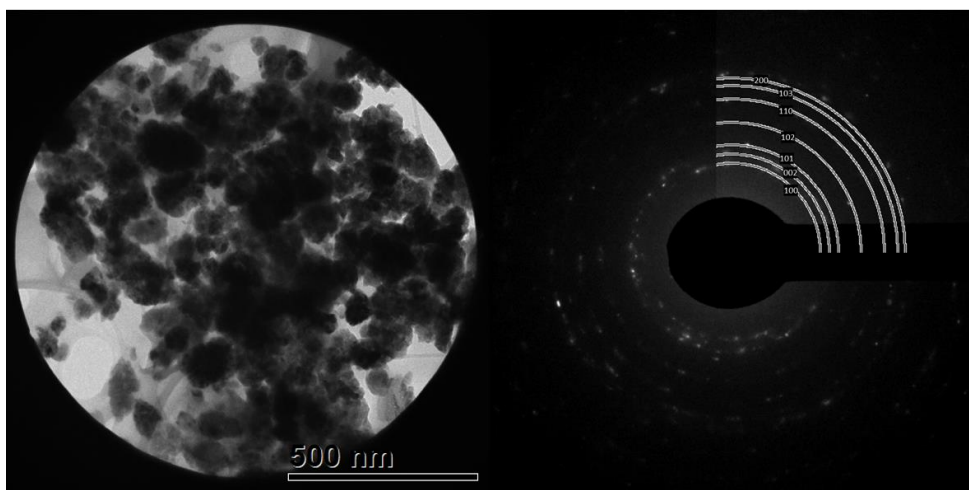


Figura 52. Patrón SAED de los aglomerados de NPs extraídos del biocompuesto de 10 % s.p.f.

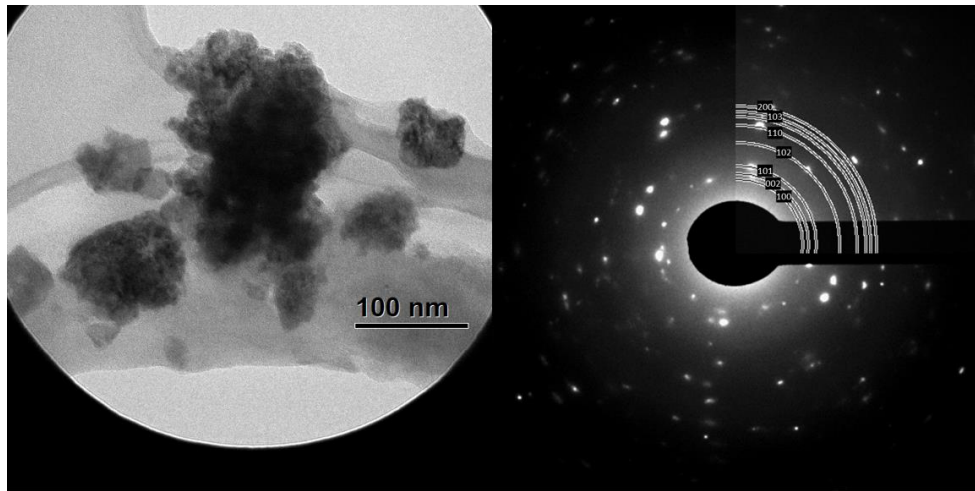


Figura 53. Patrón SAED de los aglomerados de NPs extraídos del biocompósito de 5% s.p.f.

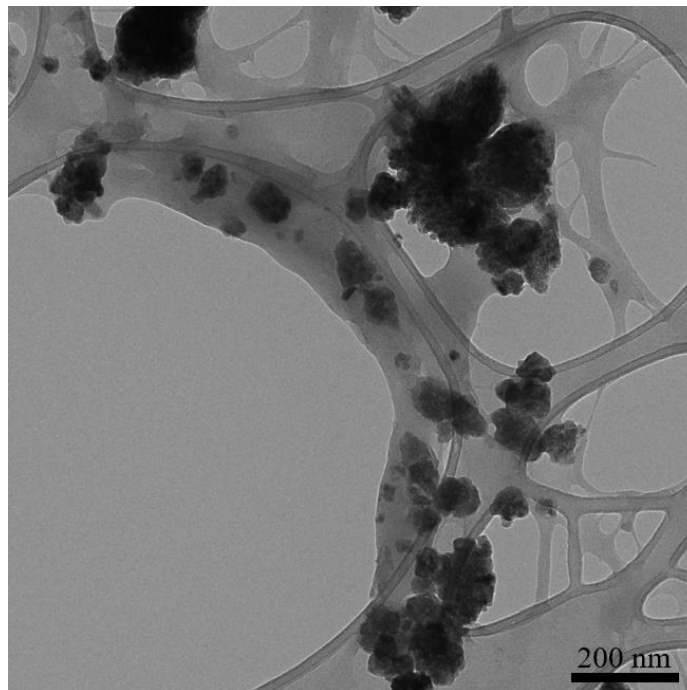


Figura 54. Imágenes TEM de las NPs extraídas del biocompósito de 10 % s.p.f.

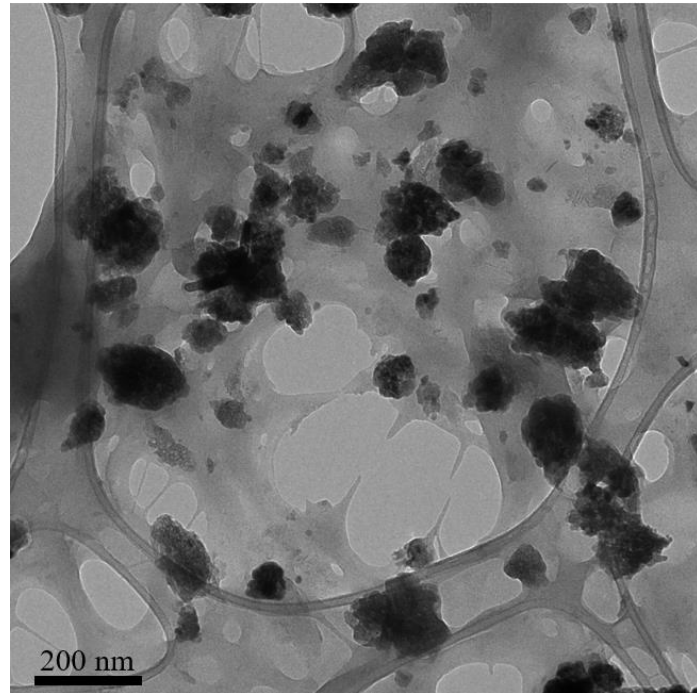


Figura 55. Imágenes TEM de las NPs extraídas del biocompuesto de 10 % s.p.f.

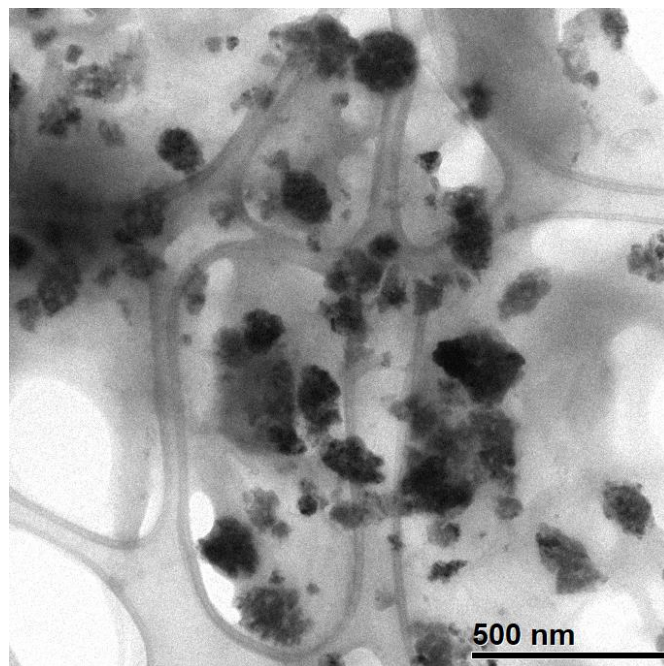


Figura 56. Imágenes TEM de las NPs extraídas del biocompuesto de 2 % s.p.f.

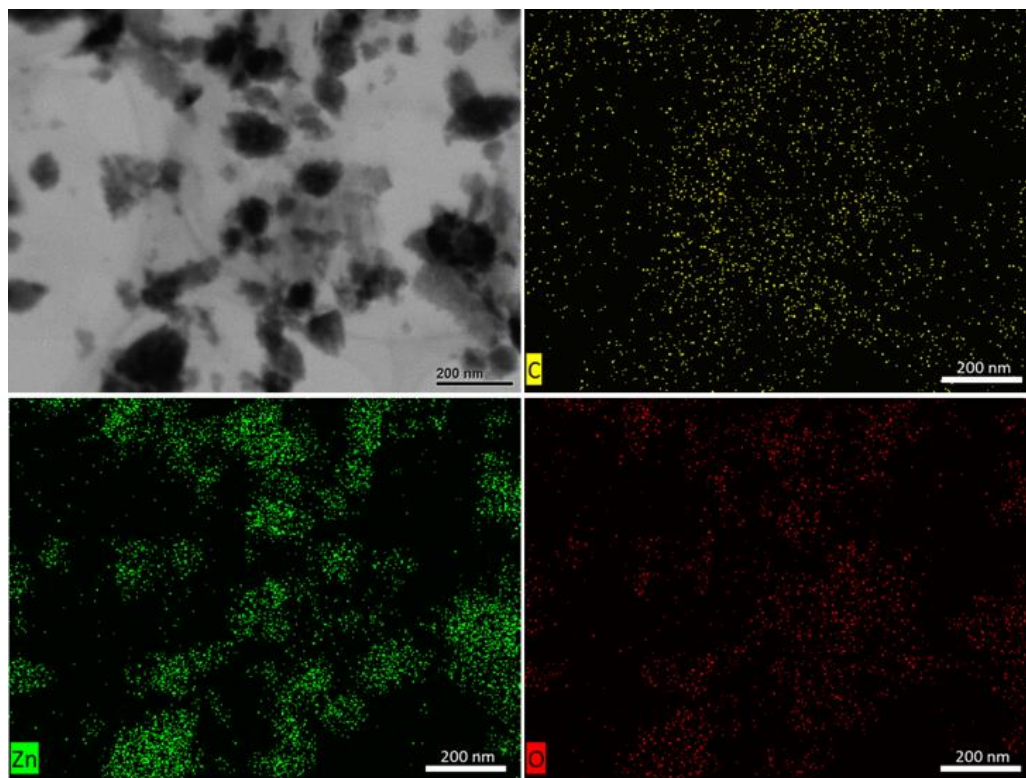


Figura 57. Mapeo elemental energía dispersiva de rayos X del textil funcionalizado con NPs de ZnO.