

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**FUNCIONALIZACIÓN DEL CUERO MEDIANTE
LA APLICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE
ZnO EN LA ETAPA DE RECURTIDO**

PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL
DE INGENIERO FÍSICO

ELABORADO POR:
CHRISTIAN REMIGIO MENDOZA
TOMAYLLA

ASESOR:
Dr. JOSÉ LUIS SOLIS VELIZ

LIMA-PERÚ

2023

Dedicatoria

Este trabajo se lo dedico a mis padres, que desde pequeño me inculcaron la disciplina de estudiar y a perseverar para alcanzar mis metas. A mi hermano, que siempre fue una inspiración para mejorar en mi vida personal. A mis familiares en general, por apoyarme en todo momento.

Agradecimientos

Agradezco a mi asesor el Dr. José Luis Solís Veliz, por haberme brindado la oportunidad de pertenecer a su grupo de investigación y poder desarrollar este trabajo de Tesis bajo su dirección. Su apoyo y confianza en este trabajo y su capacidad para guiar mis ideas, fueron un aporte muy importante para la culminación de esta Tesis.

Quisiera agradecer también a la Dra. Mónica Marcela Gómez León por su gran ayuda y colaboración en cada momento de consulta y soporte en este trabajo de investigación.

Agradezco a la Ing. Liliana Marrufo Saldaña y al grupo humano con la que trabaja, por las capacitaciones referente al cuero y por los insumos brindados, además por permitirme ingresar a las instalaciones del CITEccal para realizar las pruebas experimentales de este trabajo.

Agradezco también a las biólogas Nicolaza Pariona Mendoza y Zelene Duran Berradas del Instituto de Ecología, A. C. INECOL de México, por haber contribuido en la realización experimental de las pruebas antifúngicas de las nanopartículas de ZnO y los cueros funcionalizados.

Mi agradecimiento también va dirigido para la MSc. Rosa Liliana Solís Castro de la Universidad Nacional de Tumbes, por su trabajo experimental relacionado con la sensibilidad de las nanopartículas de ZnO y los cueros funcionalizados frente a los hongos y bacterias.

Este trabajo fue desarrollado gracias al financiamiento del Vicerrectorado de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería mediante los concursos “Subvención para la elaboración de Tesis” y “Proyecto de Investigación Formativa” en el año 2020.

RESUMEN

Se ha obtenido cuero funcionalizado con nanopartículas de óxido de zinc, con la finalidad de otorgarle propiedades antimicrobianas y antifúngicas. Se sintetizaron nanopartículas de óxido de zinc por el método de precipitación rápida a temperaturas de reacción de 30, 60 y 90 °C, para la síntesis se usaron como agente precipitante hidróxido de sodio (NaOH) y como precursor nitrato de zinc hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), la mezcla de ambos se calentó y se sometió a agitación constante en un medio acuoso durante 30 min. Las nanopartículas obtenidas fueron caracterizadas mediante las técnicas de difracción de rayos-X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM) para el estudio de su estructura y morfología respectivamente. Se obtuvieron nanopartículas de ZnO puras a las temperaturas sintetizadas, con tamaños medio de cristalito de 27, 24 y 22 nm para las temperaturas de reacción 30, 60 y 90 °C respectivamente, además las morfologías cambiaron de semiesférica a varillas a medida que la temperatura aumentaba.

Se realizó la funcionalización del cuero *wet-blue* aplicándole una mezcla de recurtiente y nanopartículas de ZnO durante la etapa de recurtido. El cuero funcionalizado se caracterizó por DRX y SEM para comprobar la impregnación del ZnO en la superficie del cuero. Se caracterizó por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) al cuero funcionalizado con ZnO al 2% (w/w), obteniendo como resultado un porcentaje atómico de 1,54 % para el Zn. También se realizó la espectroscopía de absorción atómica (AAS) para determinar la cuantificación de Zn presente en la muestra del cuero funcionalizado con ZnO al 0.8% (w/w), obteniendo un porcentaje en peso de Zn del 0,04%.

Se evaluaron las propiedades antifúngicas de las nanopartículas de ZnO y el cuero funcionalizado, obteniendo para ambas muestras, una mayor sensibilidad inhibitoria en el hongo *Penicillium sp* que en el *Aspergillus sp*. También se realizaron pruebas antimicrobianas en el cuero, dando como resultado halos de inhibición en la bacteria *Staphylococcus aureus*.

Finalmente, se realizaron las pruebas mecánicas a los cueros funcionalizados, constatando que estos productos cumplen con los ensayos de calidad para el cuero.

Palabras clave: Óxido de zinc, Cuero, Funcionalización, Recurtido, Antifúngica.

ABSTRAC

Functionalized leather with zinc oxide nanoparticles has been obtained, in order to give it antimicrobial and antifungal properties. Zinc oxide nanoparticles were synthesized by the rapid precipitation method at reaction temperatures of 30, 60 and 90 °C, for the synthesis sodium hydroxide (NaOH) was used as the precipitating agent and zinc nitrate hexahydrate ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), the mixture of both was heated and subjected to constant stirring in an aqueous medium for 30 min. The nanoparticles obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) techniques to study their structure and morphology, respectively. Pure ZnO nanoparticles were obtained at the synthesized temperatures, with mean crystallite sizes of 27, 24, and 22 nm for reaction temperatures of 30, 60, and 90 °C, respectively, and the morphologies changed from hemispherical to rods as the temperature increased. increased.

Wet-blue leather was functionalized by applying a mixture of retanning agent and ZnO nanoparticles during the retanning stage. The functionalized leather was characterized by DRX and SEM to verify the ZnO impregnation on the leather surface. The leather functionalized with 2% (w/w) ZnO was characterized by X-ray energy dispersion spectrometry (EDS), obtaining as a result an atomic percentage of 1.54% for Zn. Atomic absorption spectroscopy (AAS) was also performed to determine the quantification of Zn present in the leather sample functionalized with 0.8% ZnO (w/w), obtaining a percentage by weight of Zn of 0.04%.

The antifungal properties of the ZnO nanoparticles and the functionalized leather were evaluated, obtaining for both samples a greater inhibitory sensitivity in the *Penicillium* sp fungus than in *Aspergillus* sp. Antimicrobial tests were also carried out on the leather, resulting in inhibition halos in the *Staphylococcus aureus* bacteria.

Finally, the mechanical tests were carried out on the functionalized leathers, verifying that these products comply with the quality tests for leather.

Keywords: Zinc oxide, Leather, Functionalization, Retanning, Antifungal.

Índice general

Dedicatoria.....	II
Agradecimientos	III
RESUMEN.....	IV
ABSTRAC.....	V
Índice general.....	VI
Índice de figuras	IX
Índice de tablas	XI
Lista de acrónimos y símbolos	XII
Prólogo.....	1
Capítulo 1. Introducción	3
1.1. El cuero como material funcional	3
1.2. Planteamiento del Problema.....	4
1.3. Objetivos	5
1.3.1. Objetivo general.....	5
1.3.2. Objetivos específicos	6
1.4. Hipótesis	6
1.5. Justificación	6
1.6. Antecedentes	7
Capítulo 2. Fundamento Teórico	10
2.1. Nanomateriales	10
2.2. Nanopartículas de ZnO	12
2.3. Método de precipitación	13
2.4. La piel	14
2.4.1. El colágeno	16
2.4.2. El punto isoelectrico	16

2.5.	El cuero	17
2.5.1.	Cuero <i>wet-blue</i>	17
2.5.2.	Etapa de ribera	17
2.5.3.	Etapa de curtido	18
2.5.4.	Cuero crust.....	18
2.5.5.	Lavado	18
2.5.6.	Neutralizado.....	19
2.5.7.	Recurtido.....	19
2.5.8.	Engrase	19
2.6.	Propiedades antimicrobianas de las nanopartículas de ZnO	20
Capítulo 3. Procedimiento experimental		22
3.1.	Síntesis de nanopartículas de ZnO	22
3.2.	Funcionalización del cuero con ZnO	23
3.2.1.	Lavado y neutralización del cuero	24
3.2.2.	Recurtido y engrase del cuero.....	24
3.3.	Técnicas de caracterización	27
3.3.1.	Difracción de rayos-X (DRX)	27
3.3.2.	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	30
3.3.3.	Espectrometría de dispersión de energía de rayos-X (EDS)	31
3.3.4.	Espectroscopía de absorción atómica (AAS)	32
3.4.	Evaluación antifúngica.....	33
3.4.1.	Actividad antifúngica de las nanopartículas de ZnO.....	33
3.4.2.	Actividad antifúngica de los cueros funcionalizados	34
3.5.	Evaluación antimicrobiana.....	34
3.6.	Evaluación mecánica.....	34
3.6.1.	Resistencia al desgarro	34
3.6.2.	Resistencia a la tracción y porcentaje de elongación.....	35

Capítulo 4. Resultados y discusiones.....	36
4.1. Caracterización de nanopartículas de ZnO por DRX.....	36
4.2. Caracterización de nanopartículas de ZnO por SEM.....	38
4.3. Caracterización del cuero por DRX.....	41
4.4. Caracterización del cuero por SEM y EDS.....	42
4.5. Caracterización del cuero por AAS	44
4.6. Evaluación antifúngica de las nanopartículas de ZnO	44
4.7. Evaluación antifúngica del cuero	49
4.8. Evaluación antimicrobiana del cuero	52
4.9. Evaluación mecánica del cuero	53
4.9.1. Resistencia al desgarro	53
4.9.2. Resistencia a la tracción y porcentaje de elongación.....	54
5. Conclusiones	56
6. Recomendaciones.....	58
7. Referencias	59
Anexos	64
A. Abstrac presentado en el III Simposio Internacional de Nanociencia y NanoTecnología.....	65
B. EDS del cuero funcionalizado con 10%(w/w) de ZnO	66
C. Reporte de la caracterización por AAS a los cueros funcionalizados.....	68
D. Reporte de las evaluaciones mecánicas de los cueros funcionalizados.....	69

Índice de figuras

Figura 1. Producción nacional de calzado frente al valor importado. Fuente: Produce, Sunat. Elaboración: ComexPerú.	4
Figura 2. Síntesis de nanopartículas por <i>top-down</i> y <i>bottom-up</i> (Lu <i>et al.</i> , 2020).	12
Figura 3. Estructura hexagonal tipo wurtzita de ZnO (Bhuiyan & Mamur, 2021).	13
Figura 4. Mapa conceptual de la composición de la piel vacuna.	15
Figura 5. Estructura del colágeno (Silvipriya <i>et al.</i> , 2015).....	16
Figura 6. Esquema de la etapa de ribera.	18
Figura 7. Esquema de la etapa de curtido.	18
Figura 8. Mecanismos de actividad antimicrobiana del ZnO (Dimapilis <i>et al.</i> , 2018). ...	21
Figura 9. Máquina de agotamiento.	23
Figura 10. Nanopartículas de ZnO.	23
Figura 11. Botal de curtiembre.	25
Figura 12. Aspectos de los cueros sin funcionalizar y funcionalizados con ZnO en la etapa de recurtido.....	26
Figura 13. Diagrama de un difractómetro de rayos X (William y Callister, 2009).....	27
Figura 14. Esquema del Microscopio Electrónico de Barrido (Choudhary & Ka, 2017).31	
Figura 15. Difractograma de rayos-X de las nanopartículas de ZnO sintetizadas a temperaturas de 30, 60 y 90 °C.....	37
Figura 16. Refinamiento del patrón de DRX del ZnO (90 °C) mediante el programa TOPAS Academic.	38
Figura 17. Micrografía de las nanopartículas de ZnO sintetizadas a la temperatura de reacción de 30 °C.....	39
Figura 18. Micrografía de las nanopartículas de ZnO sintetizadas a la temperatura de reacción de 60 °C.....	40
Figura 19. Micrografía de las nanopartículas de ZnO sintetizadas a la temperatura de reacción de 90 °C.....	40

Figura 20. Difractograma de rayos-X del cuero funcionalizado con ZnO y el cuero sin funcionalizar (control).	41
Figura 21. Micrografías de los cueros funcionalizados con ZnO en a) la parte flor al 10 % (w/w) y la b) parte carne al 2% (w/w).	42
Figura 22. a) Micrografía y b) Espectro EDS de un área seleccionada del lado flor del cuero funcionalizado con ZnO al 10% (w/w).	43
Figura 23. Crecimiento del hongo <i>Aspergillus sp</i> en presencia del ZnO a diferentes concentraciones y temperaturas de reacción.	45
Figura 24. Gráfico del crecimiento del hongo <i>Aspergillus sp</i> frente a diferentes concentraciones de ZnO (30 °C).	46
Figura 25. Crecimiento del hongo <i>Aspergillus sp</i> en presencia de diferentes concentraciones de ZnO (30 °C).	46
Figura 26. Crecimiento del hongo <i>Penicillium sp</i> en presencia del ZnO a diferentes concentraciones y temperaturas de reacción.	47
Figura 27. Gráfico del crecimiento del hongo <i>Penicillium sp</i> frente a diferentes concentraciones de ZnO (30 °C).	48
Figura 28. Crecimiento del hongo <i>Penicillium sp</i> en presencia de diferentes concentraciones de ZnO (30 °C).	48
Figura 29. Micrografías del crecimiento del <i>Aspergillus sp</i> en los cueros funcionalizados en la máquina de agotamiento con ZnO a concentraciones de: a) control b) 0,4%, c) 0,8%, d) 1,2% e) 1.6% y f) 2%.	49
Figura 30. Micrografías del crecimiento del <i>Aspergillus sp</i> en los cueros funcionalizados en el botal con ZnO a concentraciones de: control, 0,4% y 0,8%.	50
Figura 31. Micrografías del crecimiento del <i>Penicillium sp</i> en los cueros funcionalizados en la máquina de agotamiento con ZnO a concentraciones de: a) control b) 0,4%, c) 0,8%, d) 1,2% e) 1.6% y f) 2%.	51
Figura 32. Micrografías del crecimiento del <i>Penicillium sp</i> en los cueros funcionalizados en el botal con ZnO a concentraciones de: control, 0,4% y 0,8%.	52
Figura 33. Halo de inhibición del <i>Staphylococcus aureus</i> frente al cuero funcionalizado con ZnO al 0,4%.	53

Índice de tablas

Tabla 1. Proceso de funcionalización del cuero <i>wet-blue</i> con ZnO.....	25
Tabla 2. Tamaño medio de los cristalitas de las nanopartículas de ZnO sintetizadas a 30, 60 y 90 °C.....	37
Tabla 3. Cuantificación de Zn de los cueros recurtidos funcionalizados.	44
Tabla 4. Resistencia al desgarro de los cueros funcionalizados.	54
Tabla 5. Resistencia a la tracción de los cueros funcionalizados.	54
Tabla 6. Porcentaje de elongación de los cueros funcionalizados.....	55

Lista de acrónimos y símbolos

DRX: Difracción de rayos-X.

SEM: Microscopía electrónica de barrido (de las siglas en inglés Scanning Electron Microscopy).

EDS: Espectrometría de dispersión de energía de rayos X.

AAS: Espectroscopía de absorción atómica (de las siglas en inglés: Atomic Absorption Spectroscopy).

kV: kilovoltio.

mA: miliamperios.

N: Newton.

rpm: revoluciones por minuto.

nm: nanómetro.

mm: milímetro

cm: centímetro

mL: mililitro.

g: gramo.

min: minuto.

s: segundo.

h: hora.

% w/w: porcentaje en peso.

UFC/mL: unidad formadora de colonia por mililitro.

ROS: Especies reactivas del oxígeno (de las siglas en inglés: Reactive Oxygen Species).

CITEccal: Centro de Innovación Productiva y Transferencia Tecnológica del Cuero, Calzado e Industrias Conexas.

Prólogo

Hace 12 años aproximadamente, en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería – UNI se realizaron las primeras pruebas de funcionalización en telas con nanopartículas. Se sintetizaron nanopartículas de CuO y se incorporaron en gasas obteniendo resultados preliminares favorables. Esto conllevó a un estudio estructural, morfológico y microbiológico de las nanopartículas sintetizadas.

Posteriormente se implementaron los procesos de funcionalización en telas, empleando 2 métodos de tinte ya conocidos en la industria textil: impregnación y agotamiento. Se prepararon suspensiones de nanopartículas de ZnO₂ y se impregnaron en telas de algodón, usando el foulard y la máquina de agotamiento. Las evaluaciones antimicrobianas de estas telas funcionalizadas fueron satisfactorias, pero la resistencia al lavado era baja, debido a ello, se modificó el método de funcionalización, con la finalidad de obtener una mayor fijación de las nanopartículas en la tela. Este nuevo método consistía en sumergir el textil en la solución de la sal precursora y luego sumergirla en la solución del agente reductor, usando los métodos de tinte ya mencionados. Las nanopartículas crecieron en las fibras de la tela y su resistencia al lavado mejoró.

Debido a los buenos resultados obtenidos con las telas funcionalizadas, se decidió explorar la funcionalización del cuero usando nanopartículas de ZnO u CuO. Este nuevo proyecto se desarrolló en forma colaborativa con el Centro de Innovación Productiva y Transferencia Tecnológica CITEccal – Lima perteneciente al Instituto Tecnológico de la Producción – ITP.

Las primeras pruebas de funcionalización del cuero se realizaron basándose en el método de tinte de agotamiento y crecimiento de las nanopartículas en el textil que ya se conocía, pero el problema radicaba en el daño del cuero al ser expuesto a soluciones de bases fuertes (agente reductor). Debido a ello, se sintetizaron las nanopartículas y se colocaron en suspensión para luego impregnarlas en el cuero *crust* mediante la técnica de agotamiento. El problema de la fijación de las nanopartículas que se observó en las telas no es tan significativo para el cuero, ya que este no requiere someterse a varias lavadas. Las pruebas preliminares de actividad antimicrobiana de estos cueros funcionalizados fueron buenos, lo que condujo a idear una estrategia para impregnar las nanopartículas en algún

punto de las etapas de producción de este material, con el fin de adaptar el proceso de funcionalización a la industria del cuero.

El primer trabajo de funcionalización en la etapa de producción se realizó en el cuero de paiche, el cual consistía en impregnar las nanopartículas de ZnO u CuO durante el proceso de recurtido. En este método, el cuero de paiche fue lavado, neutralizado, recurtido con las nanopartículas (sintetizadas previamente por el método de precipitación rápida), engrasado y finalmente lavado. Los resultados indicaron una buena impregnación de las nanopartículas en la superficie de este cuero, lo cual motivó a adaptar este método al proceso de recurtido del cuero vacuno usando las nanopartículas de ZnO, tema del cual se expondrá en la presente Tesis.

Capítulo 1. Introducción

En esta sección se abordará los aspectos de la problemática del sector cuero y calzado en el Perú, así como también los problemas del cuero frente a los hongos, seguidamente se presentará el objetivo principal y los objetivos específicos del presente trabajo. Se describirá la hipótesis de la investigación, la justificación y finalmente se presentarán los antecedentes relacionados con la funcionalización del cuero.

1.1. El cuero como material funcional

Los materiales funcionales tienen la capacidad de cambiar sus propiedades frente a un estímulo o agente externo con el que interactúan. Esta cualidad puede ser aprovechada para darle un valor agregado al material. Hoy en día, la alta demanda de los consumidores busca productos más sofisticados que puedan cubrir sus necesidades.

El cuero es un material que se obtiene de la curtición de la piel de animal para evitar su descomposición y prolongar su uso. Con el cuero se fabrican indumentarias tales como calzados, chaquetas, marroquinerías etc., estos artículos al ser almacenados en ambientes oscuros con poca ventilación y alta humedad como un sótano o armario, son propensos a ser afectados por los hongos.

Existen estudios de investigación que buscan otorgarle nuevas propiedades al cuero, tales como propiedades ignífugas, antiestáticas, de protección UV, antimicrobianas, antifúngicas, mejora de las propiedades mecánicas etc. Para tales objetivos, en su mayoría suelen aplicar nanomateriales en la matriz del cuero mediante procesos de acabado, curtido, recurtido, emulsión, técnicas *in situ* etc.

El cuero con propiedades antifúngicas, tiene un gran potencial como producto, ya que se puede fabricar calzados que tengan una alta resistencia a la proliferación de los hongos.

1.2. Planteamiento del Problema

La industria de calzado en el Perú es una de las actividades económicas más importantes del país. Según el Centro de Comercio Exterior de la Cámara de Comercio de Lima, Perú es el cuarto mayor productor de América del sur, por detrás de Brasil, Argentina y Colombia. Sin embargo, en los últimos años la producción de calzado en el Perú presentó una caída significativa, esto es debido principalmente al aumento de las importaciones de calzado en el país, siendo nuestros principales proveedores empresas de China, Vietnam, Brasil e Indonesia durante el año 2018.

Para proteger esta industria, Indecopi mantiene desde 1996 la aplicación de derechos de *antidumping* a las importaciones de calzado proveniente de China. Sin embargo, este impuesto no ayudó a la mejora de la productividad en la industria del calzado en el país. En el gráfico de la Figura 1. se puede observar que durante los años 2012 y 2016 la tendencia de las importaciones de calzado se mantuvo casi constante, a pesar de ello, se reportó una baja producción de calzado a nivel nacional, en el año 2017 se registró un aumento de la producción nacional pero acompañado también de un aumento en las importaciones, a partir de ese año se puede observar un declive en el sector local y un crecimiento en las importaciones, aunque en el 2020 cayó por los problemas socioeconómicos que conllevó la pandemia, nuevamente se empezó a recuperar.

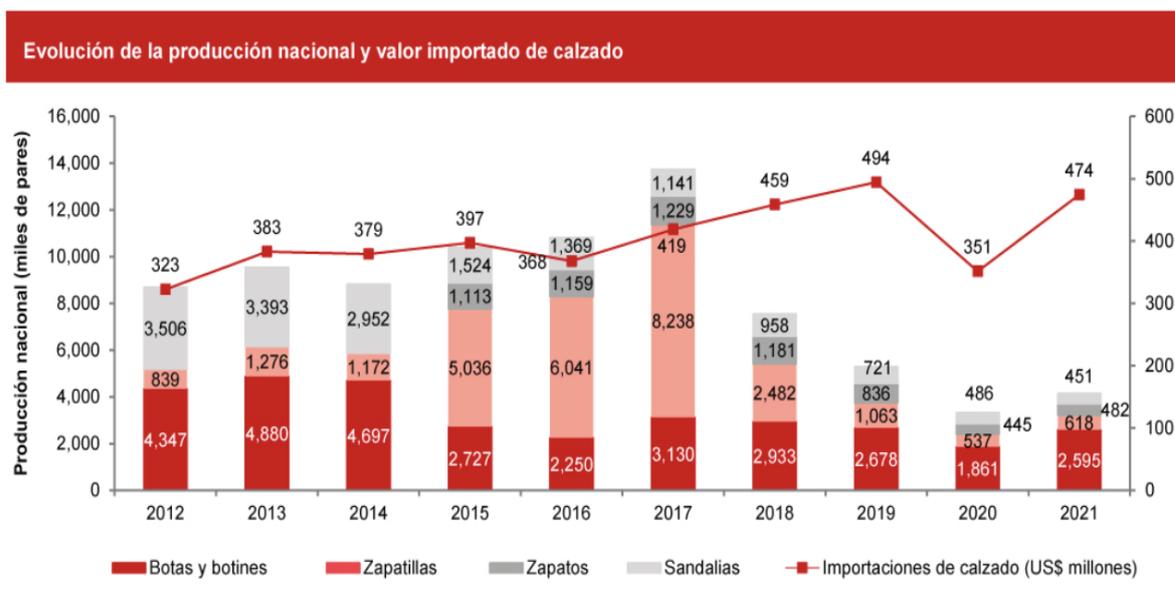


Figura 1. Producción nacional de calzado frente al valor importado. Fuente: Produce, Sunat. Elaboración: ComexPerú.

El sector calzado en el país padece de una baja productividad, posee limitada capacidad de innovación, carece de una adecuada infraestructura y tiene poca inserción en cadenas de valor. Estos son problemas que los productores de calzado extranjero ya han estudiado y trabajado, lo que les propició ofrecer productos de mejor calidad, más sofisticados y baratos. En los últimos años, este sector a nivel mundial ha incorporado tecnología y valor agregado a sus productos finales. Las crecientes demandas de los consumidores hoy en día, exigen la mejora e innovación de los productos de cuero y calzado tradicionales.

El cuero es un material muy importante que es usado en la fabricación de calzado, sin embargo, debido a su textura este es propenso a aceptar diferentes tipos de agentes infecciosos, además a ciertas condiciones de humedad y temperatura este puede favorecer la proliferación de ciertos microorganismos como los hongos.

Debido a la permeabilidad a la humedad del cuero, este puede absorber el sudor de las glándulas sudoríparas de la piel, obteniendo fuentes de nutrientes para el crecimiento microbiano en la superficie del cuero, afectando así las propiedades del cuero y provocando malos olores en los pies, además la presencia de ciertos microorganismos puede conllevar a algunas afecciones en el pie, como es el caso del pie de atleta, o empeorar las condiciones existentes como las infecciones en pacientes diabéticos. Se puede usar antibióticos para inhibir el crecimiento bacteriano, sin embargo, pueden aparecer bacterias resistentes a los medicamentos, poniendo en peligro la salud de dichos pacientes.

La incorporación de biocidas en la matriz de cuero es una estrategia favorable para obtener cueros con propiedades antibacterianas, aunque recientemente muchos productos antimicrobianos para el cuero han sido prohibidos, debido a su efecto cancerígeno y toxicidad ambiental.

1.3. Objetivos

A continuación, se presentan los objetivos del presente trabajo.

1.3.1. Objetivo general

- Funcionalizar el cuero con nanopartículas de ZnO para otorgarle propiedades antifúngicas y antimicrobianas.

1.3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de ZnO por el método de precipitación rápida a diferentes temperaturas de reacción.
- Caracterizar por DRX y SEM las nanopartículas de ZnO.
- Aplicar las nanopartículas de ZnO en la etapa de recurtido del cuero.
- Caracterizar por DRX, SEM, EDS y AAS los cueros funcionalizados.
- Evaluar las propiedades antifúngicas y antimicrobianas de las nanopartículas de ZnO y los cueros funcionalizados.
- Evaluar las propiedades mecánicas de los cueros funcionalizados.

1.4. Hipótesis

Las nanopartículas de ZnO presentan propiedades antimicrobianas y antifúngicas, por ende, estas nanopartículas adheridas al cuero, le otorgarán dichas propiedades al material. El colágeno presente en el cuero es una macromolécula que posee muchos grupos activos que pueden combinarse con las nanopartículas a través de reacciones físicas y químicas, mejorando así las propiedades del cuero.

1.5. Justificación

Actualmente la industria de calzado en el Perú se ve afectado por las importaciones masivas y a menor costo de los países extranjeros. Sumándole a este problema, la poca producción e innovación de este sector, se agrava a un más el nivel competitivo de esta industria en el país.

Ante esta situación, el Ministerio de Producción a través del programa Innovate Perú, está financiando proyectos para impulsar este sector y consolidar la producción nacional de calzado. Motivo por el cual, la ciencia y la tecnología tendrán un rol importante en este sector, buscando otorgarle un valor agregado y mejorar la competitividad de productos de calzado y cuero a nivel internacional.

Uno de los problemas del cuero, es la proliferación de hongos debido a ciertas condiciones de humedad y temperatura. Existen en el mercado biocidas, pero en su mayoría son muy tóxicos y generan contaminación ambiental.

Las nanopartículas de ZnO debido a su estabilidad, baja toxicidad, facilidad de síntesis y las propiedades antifúngicas y antimicrobianas reportadas en diferentes investigaciones, se presentan como una alternativa para reemplazar los biocidas tradicionales del cuero. Además, existe la viabilidad de obtener sales de zinc a bajo costo en el país, ya que el Perú es uno de los líderes mundiales en la producción y reserva de zinc.

Sin embargo, los estudios de investigación sobre la síntesis y aplicación de las nanopartículas de ZnO durante el proceso de recurtido del cuero, son limitados. Por tal motivo, el presente trabajo se enfoca en estudiar ese aspecto.

El valor agregado otorgado al cuero, con propiedades antifúngicas y antimicrobianas, se puede convertir en un aporte para el impulso del sector cuero y calzado en el país.

1.6. Antecedentes

Desde finales de los años 80, el estudio de los materiales funcionalizados o inteligentes fue de gran interés, debido a las propiedades que estas presentan a ciertas condiciones, logrando así clasificarlas según el estímulo o agente al que reaccionen (Sánchez, 2016).

Con respecto a las nanopartículas de ZnO, numerosos estudios han comprobado su potencial como agente antimicrobiana ante diferentes cepas bacterianas. (Dimapilis *et al.*, 2018).

Entre los trabajos de investigación de cuero funcionalizado en la etapa de curtido, encontramos el trabajo de Li *et al.*,(2011) quién sintetizó nanocompuestos de polímero de vinilo y óxido de zinc, para luego mezclarlos con un agente curtiente de cromato y aplicarlos en el curtido de las pieles de oveja, obteniendo como resultado mejoras en la estabilidad térmica del cuero resultante y además la resistencia al desgarramiento y a la tracción mejoraron considerablemente.

El trabajo de investigación de Nawaz *et al.*,(2011) consistió en sintetizar nanopartículas de ZnO por el método de precipitación y aplicarlas sobre las pieles *wet-blue* de cabra durante el proceso de recurtido. Midió la resistencia bacteriana del cuero resultante mediante el método de difusión usando *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli* y *Clostridium perfringens*, logrando comprobar la acción biocida del ZnO sobre el cuero. Las evaluaciones mecánicas de los cueros funcionalizados no mostraron un cambio significativo con respecto a los cueros sin funcionalizar.

Maestre *et al.*,(2015) sintetizó nanopartículas de plata y nanocompuestos de plata-sílice y los aplicó en forma de emulsión sobre la superficie de diferentes tipos de cuero. El efecto antibacteriano lo evaluaron en cepas bacterianas gram positivas y gram negativas en ensayos de difusión en agar y pruebas turbidimétricas. Los resultados que obtuvieron demostraron un poderoso efecto antibacteriano en todas las cepas bacterianas analizadas, tanto de nanopartículas de plata como de nanocompuestos de plata-sílice.

Por otra parte Bao *et al.*,(2017) preparó emulsiones compuestas de poliacrilato y óxido de zinc, y las aplicó en el proceso de acabado del cuero, obteniendo como resultado un excelente rendimiento higiénico y antibacteriano.

Otro trabajo fue desarrollado por Kothandam *et al.*,(2017) quién preparó formulaciones de acabado catiónico y sintetizó nanopartículas de ZnO por el método de precipitación y las incorporó en diferentes proporciones en una emulsión de laca de nitrocelulosa, para luego revestirlo sobre la superficie del cuero mediante pulverización. Las muestras de cuero recubiertas con nanopartículas de ZnO exhibieron propiedades mejoradas de solidez al frote en húmedo y seco y resistencia a la flexión.

Un trabajo similar a lo anterior fue desarrollado por Gaidau *et al.*,(2018) quien sintetizó nanopartículas de ZnO por el método hidrotérmico y las dispersó en poliacrilato de sodio y también en polímeros filmógenos mediante agitación mecánica y ultrasónica, para luego aplicarlas sobre el cuero *crust* mediante pulverización, obteniendo como resultado cueros antimicrobianos.

El trabajo de Liu *et al.*,(2018) consistió en sintetizar nanopartículas de plata modificada con ácido gálico, y aplicarlas en el proceso de recurtido del cuero *wet-blue* en lugar de la resina acrílica tradicional, los grupos carboxilos del ácido gálico reaccionaron con el cromo del cuero, logrando así la inmovilización de las nanopartículas de plata, logrando obtener un cuero antibacteriano duradero.

En cuanto al trabajo de Kale *et al.*, (2019) radicó en sintetizar nanocompuestos de óxido de grafeno-sílice e incorporarlas en poliuretano a base de agua, para luego recubrir la superficie del cuero mediante serigrafía. Logrando así, mejorar notablemente la estabilidad térmica, la resistencia a la tracción, desgarro y abrasión del cuero.

Por su parte Pan *et al.*, (2020) creó un nuevo agente curtiente para el cuero, para ello preparó un nanocompuesto formado por nanopartículas de sílice cuasi esféricas y grafeno

laminar. Este nanocompuesto disperso en agua se mezcló con anhídrido maleico (MA) - copolímero de ácido acrílico (AA) (denominado PMAAA). Al aplicar este nuevo curtiente al cuero de oveja lograron curtir sin ningún problema este tipo de piel, además de otorgarle propiedades ignífugas y antiestáticas debido al grafeno.

Por último el trabajo de Elsayed *et al.*, (2021) se enfocó en funcionalizar la superficie del cuero con nanopartículas de plata mediante el método *in situ*, el cual consistió en sumergir el cuero en una solución de nitrato de plata y luego mediante goteo añadieron citrato trisódico que actuó como agente reductor. Las muestras de cuero que obtuvieron presentaron una gran propiedad de protección UV, además mostraron excelentes propiedades antimicrobianas contra varios microorganismos patógenos

Capítulo 2. Fundamento Teórico

En esta sección se describirán las propiedades y características de las nanopartículas de ZnO y se presentará el método de síntesis que se realizó. También se explicarán los procesos de producción del cuero y los mecanismos de actividad antimicrobiana de las nanopartículas de ZnO.

2.1. Nanomateriales

La nanotecnología es una tecnología que desarrolla materiales, dispositivos o sistemas mediante el control de la materia a escala nanométrica (10 a 100 nm). El material es manipulado a nivel atómico o molecular, con el fin de que adquieran propiedades novedosas que no posee la materia con dimensiones mayores a 100 nm (*bulk*). Actualmente las aplicaciones de la nanotecnología se están extendiendo en diferentes ramas de la ciencia y la ingeniería.

Los nanomateriales son materiales que poseen un tamaño inferior a 100 nm al menos en una de sus dimensiones. Estos pueden tener diferentes formas, como nanovarillas, nanolaminas, nanopartículas etc, que se pueden caracterizar en función de su dimensionalidad. Según el rango de la nanoescala (<100 nm), se clasifican de la siguiente manera. Nanomateriales bidimensionales (2-D): Cualquier dimensión estará en el rango de la nanoescala y las dos dimensiones restantes no lo estarán, estos incluyen nanopelículas, nanocapas y nanocubrimientos. Nanomateriales unidimensionales (1-D): En este caso, cualquiera de sus dos dimensiones estará en el rango de la nanoescala y la dimensión restante estará fuera de él, los nanotubos, nanorods, o nanoalambres están relacionados con esta clase. Nanomateriales de dimensión cero (0-D): Todas sus dimensiones se encuentran

en el rango de la nanoescala, en esta clasificación se encuentran las nanopartículas (Kolahalam *et al.*, 2019).

Las nanopartículas presentan una elevada área superficial con respecto al volumen, esta relación aumenta a medida que disminuye el tamaño de las nanopartículas. Cuando las partículas se reducen hasta cierto punto, se puede encontrar una gran cantidad de átomos constituyentes alrededor de la superficie de estas, el número de coordinación de estos átomos es menor que el de los átomos internos, por lo que se mueven fácilmente, lo que hace que las partículas sean altamente reactivas con propiedades físicas prominentes (Mohammad *et al.*, 2010). Esto conlleva a que las nanopartículas tengan excelentes propiedades magnéticas, eléctricas, ópticas, catalíticas, biológicas etc, que son esencialmente diferentes de su contraparte (*bulk*) que tienen dimensiones mayores a 100 nm. Estas propiedades se pueden ajustar según se desee, mediante el control preciso de tamaño, forma, condiciones de síntesis y funcionalización adecuada (Baig *et al.*, 2021).

Los nanomateriales se sintetizan de muchas maneras, pero generalmente existen dos enfoques para su creación: síntesis *top-down* (de arriba hacia abajo) y *bottom-up* (de abajo hacia arriba) como se muestra en la Figura 2. El enfoque *top-down* utiliza métodos como fresado mecánico, ultrasonido, ablación con láser, descomposición térmica, etc para descomponer el material *bulk* en partículas nanométricas. Este enfoque requiere de alta energía o presión, además este proceso no es adecuado para producir nanopartículas uniformes y nanocompuestos estructurados complejos, debido a las fuerzas disruptivas incontrolables. En cuanto al enfoque *bottom-up*, las nanopartículas se sintetizan mediante la acumulación de materiales, desde átomos hasta grupos y estructuras a escala nanométrica. Los métodos como reducción fotoquímica, la precipitación química, la microemulsión, la reducción microbiana y los métodos hidrotermales se usan principalmente para sintetizar las nanopartículas (Lu *et al.*, 2020).

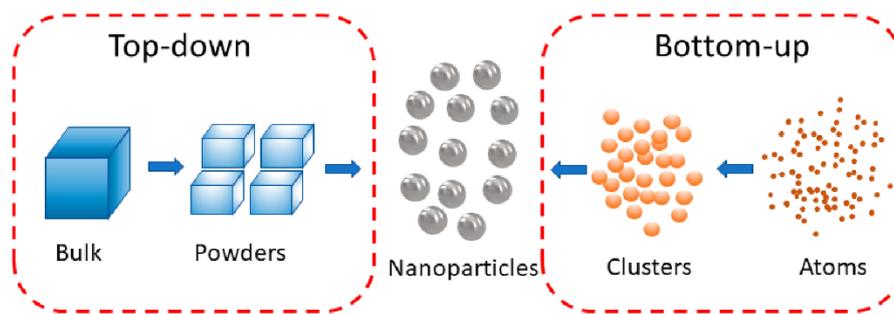


Figura 2. Síntesis de nanopartículas por *top-down* y *bottom-up* (Lu *et al.*, 2020).

2.2. Nanopartículas de ZnO

Existen varios tipos de nanopartículas reportados en trabajos de investigación, como las nanopartículas de metal, óxidos metálicos y polímeros. De entre todas ellas, las nanopartículas de óxido metálico destacan como uno de los materiales más versátiles, por su gran variedad de propiedades y funcionalidades. Entre estas, las nanopartículas de ZnO son de gran importancia, debido a su enorme área de aplicaciones, tales como sensores de gas, sensores químicos, biosensores, cosméticos, dispositivos ópticos y eléctricos, materiales para ventanas y pantallas, celdas solares, etc. (Mohammad *et al.*, 2010).

El ZnO es un compuesto inorgánico que se encuentra en forma natural en el mineral cincita, aunque su forma sintetizada (wurtzita hexagonal) es la que se utiliza en mayor medida. Su coloración es blanquecina, es un óxido anfótero, ya que puede reaccionar como ácido o como base y es poco soluble en el agua, presenta una temperatura de ebullición de 1975 °C. Es un semiconductor del grupo II-VI de tipo n con una banda prohibida amplia de 3,37 eV y una gran energía de enlace de excitones de 60 meV a temperatura ambiente (Katiyar *et al.*, 2019).

La estructura cristalina del ZnO se presenta en tres formas: hexagonal tipo wurtzita, cúbica tipo blenda de zinc y cúbica tipo sal de roca. La estructura wurtzita es estable en condiciones ambientales, por lo tanto, es la más común, posee una celda unitaria hexagonal con los parámetros de red $a = 0,325$ nm y $c = 0,521$ nm, con una relación $c/a = 1,6$ que está muy cerca del valor ideal para la celda hexagonal (1,633), cuenta con ángulos interaxiales $\alpha = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$, presenta tres direcciones principales de crecimiento $\{1010\}$, $\{1120\}$ y $\{0001\}$. Esta estructura se puede explicar esquemáticamente como un número de planos alternos apilados capa por capa a lo largo del eje c , compuesto de iones Zn^{+2} y O^{-2} coordinados tetraédricamente, donde cada catión está rodeado por cuatro aniones en las

esquinas del tetraedro y viceversa (ver Figura 3), mostrando la coordinación tetraédrica y el enlace covalente sp^3 (Özgür *et al.*, 2018). El ZnO presenta 2 átomos de Zn y 2 átomos de O por celda unitaria. El grupo espacial es el C_{6v}^4 o $P6_3mc$ y la simetría de sitio del Zn y el O es el C_{3v} (Jaimes *et al.*, 2018).

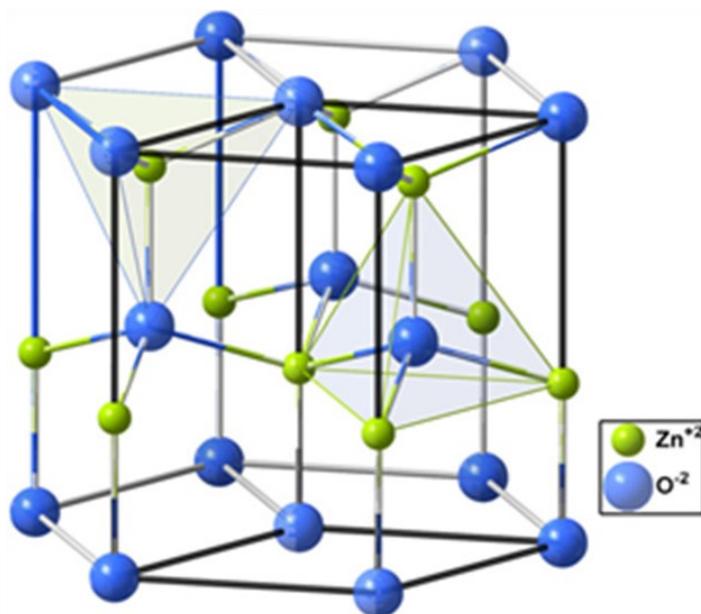


Figura 3. Estructura hexagonal tipo wurtzita de ZnO (Bhuiyan & Mamur, 2021).

2.3. Método de precipitación

La reacción de precipitación ocurre cuando los cationes y los aniones de ciertas soluciones acuosas se combinan para formar un sólido insoluble llamado precipitado (Sharma *et al.*, 2016), por su naturaleza, esta es una reacción de doble desplazamiento iónico. La eficacia de este proceso depende de varios factores tales como el tipo y la concentración de la solución precursora, así como el del agente precipitante, también depende de la condición de la reacción (especialmente el pH de la solución) y la presencia de otros constituyentes que pueden influir en la reacción. El proceso de precipitación química más utilizado es la precipitación con hidróxido, también conocida como precipitación por pH, en la que se forman hidróxidos metálicos utilizando una base fuerte (NaOH principalmente) como agente precipitante. (Dahman., 2017).

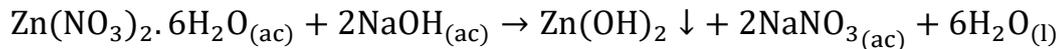
A partir de una sola fase de especies moleculares disueltas en solución, se logra una precipitación rápida imponiendo una condición de sobresaturación alta. Esto conduce a la nucleación y al crecimiento de partículas a una tasa de nucleación J dada por la ecuación (1).

$$J = A \exp\left(\frac{-16\pi\gamma^3 v^2}{3K^3 T^3 (\ln(S))^2}\right) \quad (1)$$

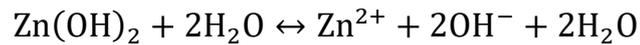
Donde A es una constante, γ es la tensión superficial, v es el volumen molar, K es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y S la sobresaturación.

Esta relación indica una alta dependencia de la nucleación tanto de la sobresaturación como de la temperatura. A partir del estado sobresaturado, los núcleos comienzan a formarse una vez que se alcanza la concentración crítica de nucleación. Como resultado, la concentración de soluto *bulk* disminuye. La caída de concentración detiene cualquier formación de núcleo adicional y conduce al crecimiento de los núcleos ya formados por agregación y asociación con moléculas de soluto *bulk*. El crecimiento continúa hasta que la concentración de soluto alcanza la concentración de saturación de equilibrio (Saad & Prud'Homme, 2016).

Para el caso del nitrato de zinc, este se puede convertir primeramente en coloides de $Zn(OH)_2$ en solución alcalina, tal como se muestra en la siguiente reacción.



Durante la agitación y el aumento de la temperatura, parte de los coloides $Zn(OH)_2$ se disuelven en iones Zn^{2+} y OH^- de acuerdo con esta reacción.



Un posible proceso de formación de ZnO es el que se describe a continuación: Cuando las concentraciones de los iones Zn^{2+} y OH^- alcanzan el grado de sobresaturación, se forman los núcleos de ZnO, siendo la unidad de crecimiento el ion complejo $Zn(OH)_4^{2-}$ que se produce (Wu *et al.*, 2006) según las siguientes reacciones:



2.4. La piel

La piel es el órgano más grande del cuerpo de los animales y posiblemente el más complejo, su función principal es ejercer una acción protectora frente a los factores

ambientales como virus, bacterias, productos químicos, radiación ultravioleta, etc. Además, participa en la termorregulación y elimina las sustancias de desechos. El tamaño y grosor de la piel depende de la especie del animal, la edad y el sexo (Maxwell, 2007). Existen diferentes tipos de pieles de animales que varían en su composición porcentual, la composición aproximada de las pieles de vacuno se muestra en la Figura 4 (Noorzai & Verbeek, 2020).

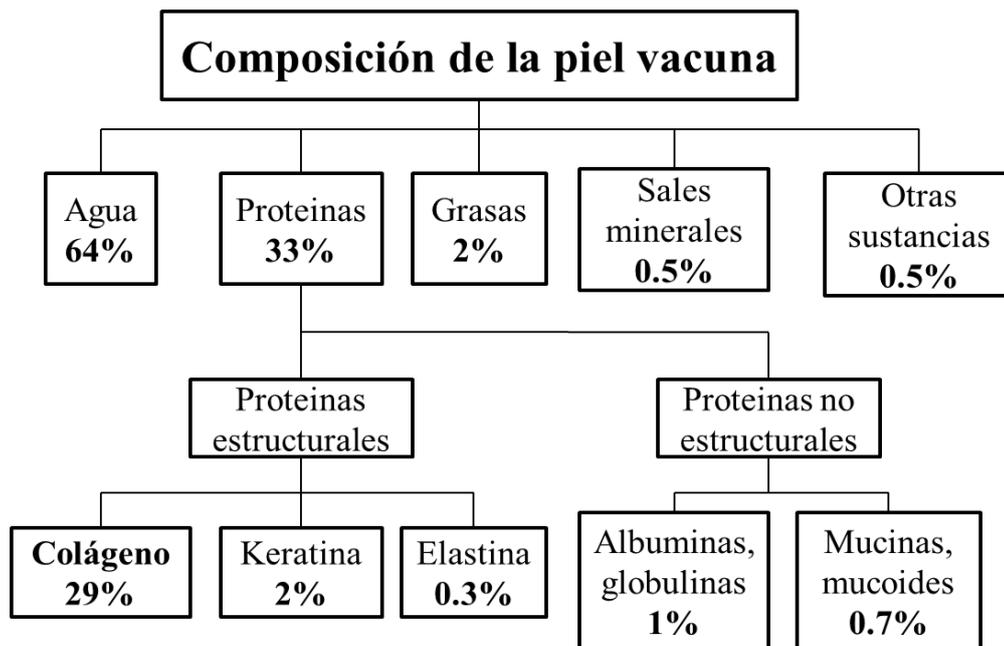


Figura 4. Mapa conceptual de la composición de la piel vacuna.

La piel en términos generales es una estructura multicapa, que se puede simplificar en la capa epidérmica, la capa dérmica y el tejido subcutáneo (capa hipodérmica). Como capa externa de la piel, la epidermis es la principal barrera cutánea, está constituida principalmente por queratinocitos. La dermis se encuentra debajo de la epidermis y es la capa más gruesa de la piel. Los fibroblastos representan el principal tipo de células de la dermis y sintetizan colágeno y elastina para proporcionar resistencia mecánica y elasticidad. Debajo de la dermis se encuentra la hipodermis, que se compone principalmente de tejido adiposo y conectivo, además reduce la pérdida de calor proporcionando aislamiento térmico y amortiguación entre la piel y las estructuras esqueléticas, como los huesos y los músculos (Tavakoli & Klar, 2020).

2.4.1. El colágeno

El colágeno es una proteína estructural fibrosa presente en la matriz extracelular y el tejido conectivo de los animales, se encuentra en las córneas, huesos, vasos sanguíneos, cartílagos, dentina de los dientes, etc. En tejidos fibrosos como la piel, tendones y ligamentos se encuentra en forma de fibrillas alargadas. La unidad estructural básica del colágeno está compuesta por tres cadenas polipeptídicas dispuestas en forma de triple hélice con dos cadenas idénticas ($\alpha 1$) y la tercera que difiere en cierta medida en su composición química ($\alpha 2$). Su estructura presenta una cadena secuencial Gly-X-Y, donde X e Y pueden ser cualquier aminoácido, pero en su mayoría son prolina e hidroxiprolina (ver Figura 5). En cada tercer aminoácido, la glicina es crucial para permitir un empaquetamiento firme de las tres cadenas α , formando así la molécula de tropocolágeno (Silvipriya *et al.*, 2015).

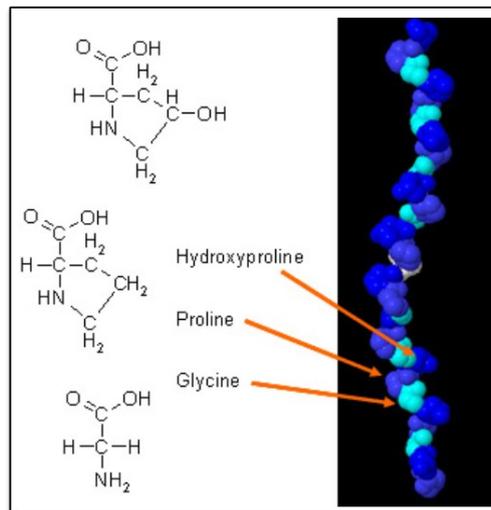


Figura 5. Estructura del colágeno (Silvipriya *et al.*, 2015).

Múltiples tropocolágenos forman una fibrilla de colágeno y múltiples fibrillas se compactan para formar una fibra de colágeno. Generalmente, las fibrillas de colágeno están hechas de diferentes tipos de colágeno: colágeno I y III en la piel; colágeno II y III en el cartílago. La diversidad de la familia del colágeno está determinada principalmente por la existencia de varias cadenas α con diferente número de aminoácidos. (Sibilla *et al.*, 2015).

2.4.2. El punto isoelectrónico

Los aminoácidos presentan en su estructura grupos carboxilos y grupos aminos que pueden cargarse positivamente o negativamente. El pH en el cual presentan una carga neta igual a cero se le denomina punto isoelectrónico. En este pH la solubilidad de la sustancia es

casi nula. Este valor está en función del potencial de disociación de la molécula en solución acuosa. (Macovescu *et al.*, 2018).

2.5. El cuero

El cuero es la piel de animal tratada mediante curtido, esto se lleva a cabo con la finalidad de impedir su putrefacción, mejorar su apariencia y propiedades físicas, asegurando la estabilidad biológica del mismo, este proceso puede efectuarse utilizando curtientes vegetales o generalmente sales de cromo (Silva, 2005). El cuero presenta dos lados principales: el lado “flor” y el lado “carne”. El primero es la parte superior del cuero que estuvo recubierto con pelo o lana, es porosa, lisa y es el lado con el que mayormente se trabaja. El segundo es la parte inferior o reverso que estuvo unida a la carne.

2.5.1. Cuero *wet-blue*

El cuero *wet-blue* es el cuero curtido con sales de cromo, además posee un alto contenido de agua, este cuero generalmente se recurte para obtener un cuero con un mejor valor agregado. El proceso de producción de este cuero se divide en la etapa de ribera y curtido.

2.5.2. Etapa de ribera

Este proceso comienza con la recepción de pieles, luego pasa al lavado y remojo, donde se humectan las pieles y se eliminan las sustancias proteicas y suciedades que estas puedan tener. En el pelambre y calero se remueven los pelos y las epidermis de las pieles, para ello se usa principalmente cal y sulfuro de sodio, además en este proceso se abren las fibras y se produce el hinchamiento del colágeno, para permitir la absorción de los productos posteriores. En el descarnado y recorte se utiliza una máquina descarnadora para eliminar el tejido subcutáneo y adiposo de las pieles. En el dividido se separa la parte flor de la carnaza con una máquina de dividir, donde la parte flor es la que se procesa para obtener el cuero. En el desencalado se elimina la cal residual de la etapa de calero y también se produce el deshinchamiento de las pieles. En el rendido se adiciona enzimas con el fin de dar blandura y una limpieza general a las pieles. El proceso descrito se puede ver en la Figura 6.

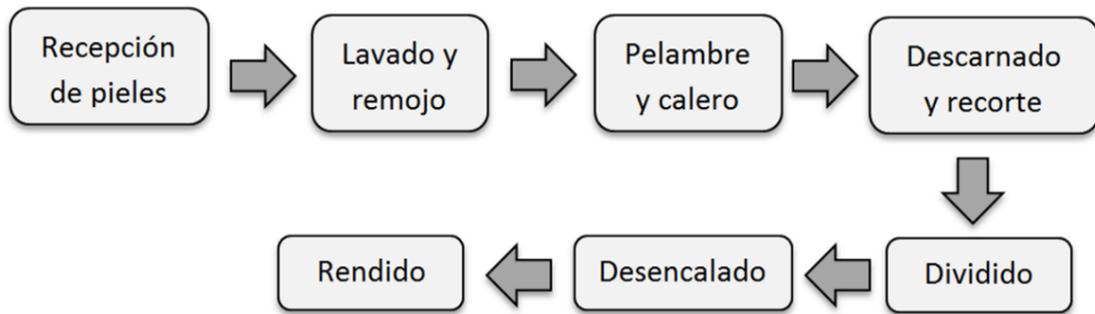


Figura 6. Esquema de la etapa de ribera.

2.5.3. Etapa de curtido

Esta etapa comienza con el piquelado, que consiste en acidular las pieles bajándole el pH para prepararlos químicamente para el proceso de curtido. En el curtido se pueden utilizar curtientes vegetales o minerales, donde mayormente se utilizan las sales de cromo, en esta etapa los iones del grupo carboxilo de la proteína del colágeno reaccionan con el complejo curtiente de cromo, logrando así estabilizar las proteínas de la piel (Covington, 1997). Luego los cueros se dejan reposando y se escurren para posteriormente rebajar e igualar el espesor de las pieles, obteniendo al final del proceso los cueros *wet-blue*. El proceso descrito se puede ver en la Figura 7.

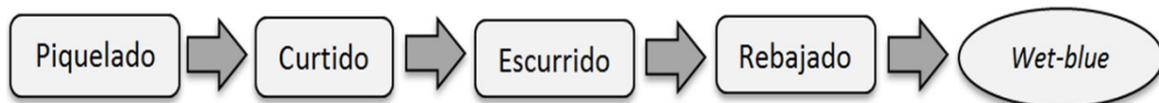


Figura 7. Esquema de la etapa de curtido.

2.5.4. Cuero crust

El cuero *crust* es el cuero recurtido sin haber pasado a la etapa de acabado, este cuero puede ser utilizado en la producción de marroquinerías, calzados etc. A continuación, se describirán las etapas de lavado, neutralizado, recurtido y engrase para obtener el cuero *crust*.

2.5.5. Lavado

Antes de neutralizar los cueros *wet-blue* estos son lavados con la finalidad de humectarlos y eliminar ciertas impurezas que puedan contener, como el cromo residual

procedente de la etapa de curtido, las pieles se lavan con agua, aunque también se acostumbra a usar soluciones de ácidos débiles, como el ácido fórmico (H-COOH), y el ácido acético (CH₃COOH).

2.5.6. Neutralizado

El neutralizado del cuero *wet-blue* consiste en disminuir el carácter catiónico de la piel aumentando el pH, con la finalidad de favorecer la penetración de los productos subsiguientes como los recurtientes, colorantes, engrasantes, etc. que generalmente son aniónicos. La acidez del *wet- blue* se debe principalmente a las sales de cromo sin fijar presentes en la piel, este cuero presenta un pH entre 3,5 a 4,0 aproximadamente y al neutralizarlo un pH entre 4,5 a 6,5 (Beghetto *et al.*, 2013), dependiendo del producto que se quiere obtener se varía el pH. En esta etapa se suele emplear soluciones de bases débiles como el bicarbonato de sodio y el formiato de sodio.

2.5.7. Recurtido

El recurtido consiste en la adición de curtientes iguales o similares a la etapa de curtido, con la finalidad de dotarlo de características y propiedades especiales. Esta etapa es una de la más importantes ya que influirá directamente en los procesos de teñido, engrase y acabado del cuero. Se recurte después del neutralizado, además se realiza antes o conjuntamente con el teñido y engrase. El recurtido imparte al cuero suavidad, elasticidad, llenura, cuerpo etc.

Los tipos de recurtientes se pueden clasificar en inorgánicos y orgánicos. Los recurtientes inorgánicos son principalmente el cromo, el aluminio y el circonio. Los recurtientes orgánicos se pueden clasificar en vegetales o taninos y sintéticos, estos últimos lo comprenden los sintanes, resinas y polímeros.

La temperatura influye en el proceso de recurtido, a temperaturas bajas facilita la penetración de los recurtientes y a temperaturas altas favorece la fijación superficial. Además cuando menor es el volumen del baño y mayor el tiempo de rodado, mejor será la absorción de los recurtientes (Nuñez y Orozco, 2016).

2.5.8. Engrase

Cuando las pieles se secan, estas pueden quedar duras debido a que las fibras se han deshidratado y se han unido entre sí. Por lo tanto, la finalidad del engrase es mantener las

fibras separadas y lubricadas para que estas deslicen fácilmente una con respecto a las otras, presentando además la flexibilidad y el tacto deseado.

Los productos engrasantes pueden ser de composición aniónica (sulfatados, sulfitados, sulfonados, sulfoclorados), catiónica (compuesto de amonio cuaternario) y no iónica. Las grasas se fijan acidificando el baño con una solución de ácido fórmico. Si el pH es menor que el punto isoeléctrico, la piel se comportará de forma catiónica y fijará los productos aniónicos y si el pH es superior lo contrario, la piel será aniónica y fijará los productos catiónicos (Beghetto *et al.*, 2013)

2.6. Propiedades antimicrobianas de las nanopartículas de ZnO

Los principales efectos antimicrobianos de las nanopartículas de ZnO está en la generación de especies reactivas del oxígeno (ROS por sus siglas en inglés: Reactive Oxygen Species) al interior de la célula. Son altamente reactivas debido a la presencia de una capa de electrones de valencia no apareada y tienen un importante papel en la señalización celular. La generación de ROS consiste en una reacción bacteriana producida a través de la interacción con las nanopartículas. Provocan debilitación de la mitocondria y liberación en la expresión génica de estrés oxidativo. A través del desequilibrio generado entre la producción de ROS y la capacidad de un sistema biológico de decodificar rápidamente los reactivos y reparar el daño que provocan, las nanopartículas causan la inhibición del crecimiento celular y posteriormente la muerte celular de las bacterias. La generación de ROS juega un papel protagónico en las propiedades antimicrobianas de las nanopartículas de ZnO, atribuida a su alto nivel de reactividad y sus propiedades oxidantes.

La actividad fotocatalítica del óxido de zinc en presencia de agua y oxígeno generan el anión superóxido y el radical hidroxilo, para luego formar peróxido de hidrógeno, los iones hidroxilo y superóxido no logran penetrar la membrana celular de las bacterias debido a su carga negativa, pero el ión peróxido penetra fácilmente en la membrana e induce la muerte celular. Otro posible mecanismo de la actividad antibacteriana del ZnO es la liberación de iones Zn^{2+} , estos se absorben a través de la membrana celular, seguido de la interacción directa con los grupos funcionales de proteínas y ácidos nucleicos dañando la actividad enzimática, cambiando la estructura celular, afectando los procesos fisiológicos normales y en última instancia, inhibiendo el microorganismo. También se comprobó que el contacto

entre la célula bacteriana y las nanopartículas de óxido de zinc provocan cambios en el microambiente dentro del área de contacto del organismo y la partícula, conllevando a un aumento de la permeabilidad de la membrana bacteriana y a la internalización de las nanopartícula dentro de este provocando la muerte celular (Dimapilis *et al.*, 2018), como se muestra en la Figura 8.

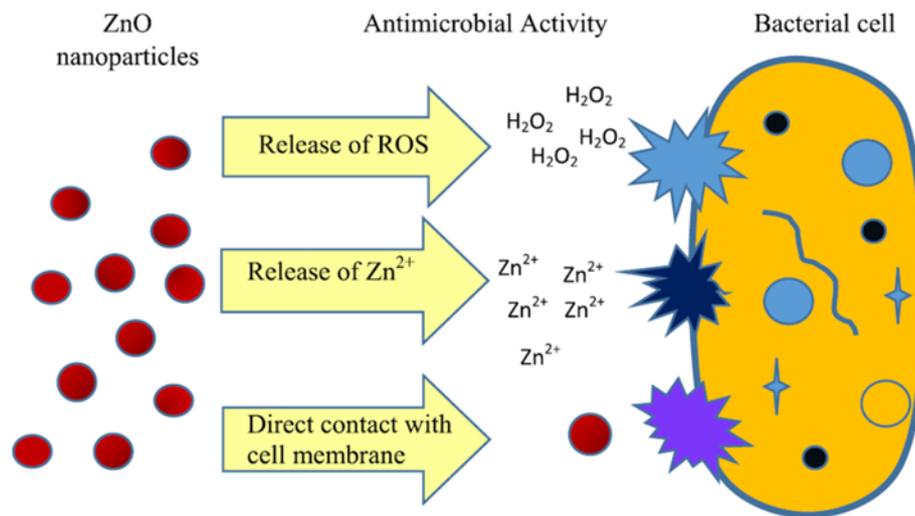


Figura 8. Mecanismos de actividad antimicrobiana del ZnO (Dimapilis *et al.*, 2018).

Capítulo 3. Procedimiento experimental

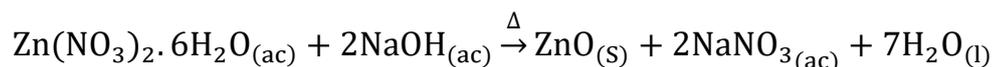
A continuación, se describirá el procedimiento para llevar a cabo la síntesis de nanopartículas de ZnO y su posterior aplicación en el cuero. Además, se fundamentará las técnicas de caracterización que se desarrollaron en este trabajo.

Se explicará el procedimiento de evaluación antifúngica y antimicrobiana del cuero y de las nanopartículas de ZnO. Por último, se detallará el procedimiento de las evaluaciones mecánicas del cuero.

3.1. Síntesis de nanopartículas de ZnO

La síntesis de nanopartículas de ZnO se realizó por el método de precipitación rápida en la máquina de agotamiento de la marca Eco Dyer (ver Figura 9). Este es un equipo de teñido de laboratorio de tipo conductor de calor eléctrico. Posee un tambor giratorio con 24 posiciones de cilindros de acero inoxidable, la programación y el seguimiento del teñido se realiza a través de su pantalla grafica.

Como precursor se utilizó nitrato de zinc hexahidratado $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ al 99,0% de pureza de la marca Sigma-Aldrich y como agente precipitante hidróxido de sodio NaOH al 99.0% de pureza de la marca Sharlau. La reacción que se llevó a cabo se presenta en la siguiente ecuación química:



Se mezclaron las soluciones de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,5 M) y de NaOH (1 M) con un volumen de 50 mL cada una, en un cilindro de acero. Seguidamente el cilindro se colocó en la máquina de agotamiento y se agitó constantemente a 50 rpm con una temperatura de reacción de 30 °C durante 30 min.

La muestra obtenida se centrifugó a 3000 rpm durante 5 min en la centrifugadora de la marca Elmi. Luego de centrifugar, la muestra se decantó y se lavó 3 veces con agua destilada hasta obtener un pH neutro.



Figura 9. Máquina de agotamiento.

Después la muestra resultante se secó en el horno de la marca Yabo a una temperatura de 80 °C durante 24 h. (ver Figura 10). Finalmente se procedió a molerlo para su posterior análisis. Este procedimiento se replicó también para temperaturas de reacción de 60 y 90 °C.



Figura 10. Nanopartículas de ZnO.

3.2. Funcionalización del cuero con ZnO

El cuero vacuno *wet-blue* fue brindado por el CITEccal. Este cuero fue recortado en pequeñas partes de 5 g y en grandes partes de 1 kg. El proceso de funcionalización se realizó tanto en la máquina de agotamiento, para las muestras pequeñas, como en el botal de

curtiembre (ver Figura 11), para las muestras grandes, operando ambas máquinas con una velocidad de rotación de 15 rpm. Este proceso comenzó desde la etapa de lavado y neutralizado.

3.2.1. Lavado y neutralización del cuero

El cuero en estado *wet-blue* se lavó con 200% de agua a 35 °C por un periodo de 10 min, terminado el lavado se escurrió el baño y se procedió a neutralizar el cuero, para ello se adicionó agua al 100 % (w/w) a una temperatura de 35 °C, se agregó formiato de sodio al 0,5% (w/w) y se rodó por un periodo de 20 min. A continuación, y en el mismo baño, se agregó una solución de bicarbonato de sodio al 1% (w/w) con una relación de baño de 1:10 y se dejó operando por 45 min. Terminado el neutralizado se midió el pH del cuero, dando como resultado esperado un pH aproximado a 5,0. Seguidamente se escurrió el baño del neutralizado y se lavó el cuero.

3.2.2. Recurtido y engrase del cuero

El proceso de recurtido se llevó a cabo en un baño de agua al 150 % (w/w) a una temperatura de 45 °C. Se adicionó el recurtiente compacto Kroatan FS al 10 % (w/w) mezclado con las nanopartículas de ZnO al 0,4, 0,8, 1,2, 1,6, 2 y 10% (w/w) para diferentes muestras, y se rodó por un tiempo de 90 min. Finalizado este tiempo, se escurrió el baño y se lavó el cuero.

Para el proceso de engrase, se preparó un baño de agua al 150 % (w/w) a una temperatura de 65 °C mezclado con 10% (w/w) de aceite sintético F61.46L y se rodó por un periodo de 45 min. A continuación, con el fin de fijar el proceso de engrase, se adicionó en el mismo baño una solución de ácido de fórmico al 0.2 % (w/w) en una relación de baño de 1:10 y se rodó durante 15 min más. Una vez terminado, se escurrió el baño y se lavó el cuero.

El cuero obtenido se dejó escurriendo en el caballete y posteriormente fue tendido para terminar su secado. Terminado todos los procesos, finalmente se obtuvo el cuero funcionalizado.



Figura 11. Botal de curtiembre.

Tabla 1. Proceso de funcionalización del cuero wet-blue con ZnO.

Proceso	%Peso	Producto	Rodar (15 rpm)
Lavado	200%	Agua de 35 °C	10 min
Escurreido			
Neutralizado	100%	Agua de 35 °C	
	0.5%	Formiato de sodio	20 min
	1%	Bicarbonato de sodio (1:10)	45 min
			pH=5,0
Escurreido y lavado			
Recurtido	150%	Agua de 45 °C	
	10%	Recurtiente compacto (Kroatan FS)	90 min
	2%	NP's de ZnO	
Escurreido y lavado			
Engrase	150%	Agua de 65 °C	
	10%	Aceite sintético (F61.46L)	45 min
	0,2%	Acido fórmico (1:10)	15 min
Escurreido y lavado			
Secado al aire libre			

Nota. También se aplicaron 0,4, 0,8 ,1,2, 1,6 y 10 %(w/w) de ZnO en el proceso y se prepararon las muestras de control sin nanopartículas.

La Tabla 1 presenta el balance de materia que ingresó en el proceso de funcionalización del cuero *wet-blue* con nanopartículas de ZnO. El ingreso de los productos se realiza en porcentaje en masa en relación con el peso del cuero *wet-blue* utilizado.

Los cueros que fueron funcionalizados con nanopartículas de ZnO presentaron una coloración rosado oscuro, tanto en la parte carne como en la parte flor, a diferencia de los cueros que no fueron funcionalizados, estos presentaban una coloración rosada más clara tal como se puede observar en la Figura 12.

	Parte flor	Parte carne
Cuero de control sin funcionalizar		
Cuero funcionalizado con ZnO		

Figura 12. Aspectos de los cueros sin funcionalizar y funcionalizados con ZnO en la etapa de recurtido.

3.3. Técnicas de caracterización

A continuación, se describirán las técnicas de caracterización usadas en el presente trabajo experimental.

3.3.1. Difracción de rayos-X (DRX)

Se puede obtener información sobre la estructura cristalina de un material utilizando difracción de rayos X. Cuando un haz monocromático del mismo orden de magnitud que el espaciamiento atómico del material, incide sobre el cristal sobre ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos, estos se ven reforzados y en otros casos son eliminados. Este fenómeno se conoce como difracción (Donald y Askeland, 1998). La ecuación (1) es conocida como ley de Bragg, esta es una simple expresión que relaciona la longitud de onda (λ) de los rayos-X y la distancia interatómica (d_{hkl}) con el ángulo de incidencia (θ) del haz difractado.

$$2d_{hkl}\text{sen } \theta = n\lambda \quad (1)$$

Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza destructiva y no hay haz difractado. En un difractómetro, un detector móvil de rayos-X registra en los ángulos 2θ la intensidad del haz de rayos-X, dando un difractograma de rayos X (ver Figura 13). Si se conoce la longitud de onda de los rayos-X, se pueden determinar los espaciamientos interplanares y finalmente, la identidad de los planos que causan dicha difracción usando bases de datos de patrones experimentales y teóricos.

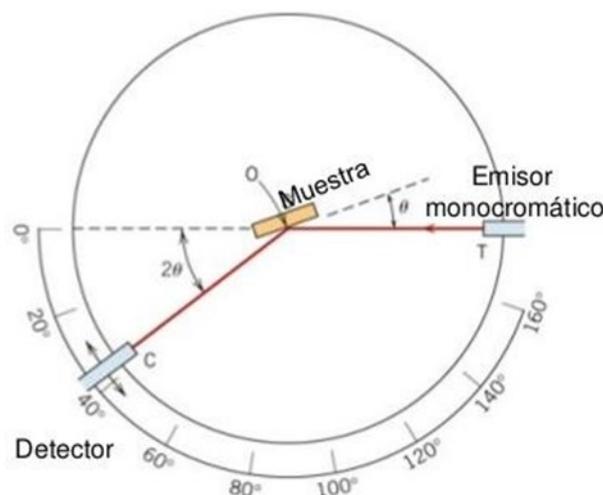


Figura 13. Diagrama de un difractómetro de rayos X (William y Callister, 2009).

Se realizaron las caracterizaciones por DRX a las nanopartículas de ZnO y a los cueros funcionalizados, con el fin de obtener información de la estructura cristalina de las nanopartículas y comprobar la impregnación en el cuero.

El difractómetro usado operó con una fuente de radiación de Cu α_1 ($\lambda=0.15406$ nm) a 40 kV y 40 mA. El rango de la medida fue realizado desde 5° hasta 80° (2θ) con un paso de 0,02 grados y un tiempo de 0,03 s por paso.

Ecuación de Debye-Scherrer

La ecuación de Debye -Scherrer, en difracción de rayos-X y cristalografía, es una fórmula que relaciona el tamaño de partículas submicrométricas, o cristalitos, en un sólido con el ensanchamiento de un pico en un patrón de difracción. Se utiliza en la determinación del tamaño de partículas de cristales en forma de polvo (Kafle, 2020).

Esta técnica no es adecuada para partículas menores a 3 nm debido a los picos demasiado anchos y también para materiales amorfos. El ensanchamiento del pico DRX es causado principalmente por el tamaño del cristal/partícula, las deformaciones de la red cristalina y por el efecto del instrumento (Faraji *et al.*, 2021). La ecuación de Scherrer viene dada por la siguiente formulación:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

Donde D es el tamaño medio de cristalito, k es una constante que está muy cerca de la unidad y está relacionada con la forma del cristalito y como se define β y D, λ es la longitud de onda de la radiación de rayos-X, θ es el ángulo del pico y β es el ancho del pico medido a la mitad de la intensidad máxima (FWHM) (Monshi *et al.*, 2012).

Ajuste Rietveld de difractogramas con TOPAS Academic

TOPAS Academic es un software basado en ajuste de perfiles para análisis de fase cuantitativo, análisis de microestructura y análisis de estructura cristalina que usa el refinamiento Rietveld. Este programa proporciona un enfoque de convolución general para los datos de polvo de neutrones y rayos-X, que puede convolucionar y refinar con precisión una amplia variedad de formas de perfil numéricamente, incluido los perfiles definidos por el usuario.

Los métodos de ajuste de perfil admitidos por TOPAS se pueden dividir en dos categorías principales. La primera es el ajuste de perfil analítico, este método generalmente se caracteriza por PSF (*Peak Shape Function*) con una forma matemática explícita, que se puede diferenciar analíticamente con respecto a cada uno de los parámetros refinados dentro del procedimiento de refinamiento por mínimos cuadrados. Los PSF más comunes en el ajuste de perfiles analíticos son las funciones gaussianas, lorentzianas, sumas de gaussianas o lorentzianas, Voigt, pseudo-Voigt y Pearson VII. El segundo método es el enfoque de convolución directa, en este caso los perfiles se generan por la convolución de varias funciones para formar la forma del perfil observado. Para una convolución de n funciones este proceso se escribe como:

$$Y(2\theta) = W \otimes F_1(2\theta) \otimes F_2(2\theta) \otimes \dots \otimes F_i(2\theta) \otimes \dots \otimes F_n(2\theta) \quad (3)$$

Donde $Y(2\theta)$ es la forma del perfil de la línea observada, W es el perfil de emisión de la fuente y \otimes denota el proceso de convolución.

El método de Rietveld es una técnica de refinamiento que nos permite identificar con mayor precisión los parámetros estructurales de la muestra analizada, a partir de la construcción de un modelo teórico, que se ajusta al patrón de difracción experimental, mediante el método de mínimos cuadrados. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales, microestructurales e instrumentales. La función que se minimiza por mínimos cuadrados se denomina residuo.

El tamaño de los cristalitos es una cantidad que no se puede medir directamente. Las cantidades medibles en realidad son las denominadas alturas de columna media ponderadas por volumen (L_{Vol}). Con la difracción de polvo, solo se pueden determinar las alturas de las columnas. Para obtener el tamaño real de los cristalitos, se debe conocer la forma media real de los cristalitos para derivar y aplicar una corrección a la altura de la columna de cada plano. La ecuación de Scherrer también se puede escribir como:

$$\beta = \lambda / \varepsilon \cos \theta. \quad (4)$$

Donde ε es un "tamaño de cristalito aparente" que depende del "tamaño de cristalito real".

La constante de Scherrer k permite la relación de ε con la altura de columna media ponderada por volumen L_{Vol} tal como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\beta = k\lambda / L_{Vol} \cos \theta. \quad (5)$$

Empleando amplitudes integrales β_i , se puede desarrollar un tratamiento más generalizado del ensanchamiento del tamaño del dominio que es independiente de la forma del cristalito:

$$\beta_i = \lambda/L_{Vol} \cos \theta. \quad (6)$$

Los parámetros de tamaño de cristalito son:

Cry Size L: Medida basada en FWHM para el tamaño de los cristalitos (según la ecuación 4) suponiendo un ensanchamiento del tamaño de los cristalitos puramente de tipo lorentziano.

Cry Size G: Medida basada en FWHM para el tamaño de los cristalitos (según la ecuación 4) suponiendo un ensanchamiento del tamaño de los cristalitos de tipo puramente gaussiano.

LVol-FWHM: Cálculo de L_{Vol} basado en FWHM (según la ecuación 5) asumiendo un ensanchamiento de tamaño de cristalito intermedio modelado por una función de Voigt. La constante de Scherrer k debe definirse adecuadamente en función de la forma de cristalito.

LVol-IB: Cálculo de L_{Vol} basado en amplitud integral (según la ecuación 6) asumiendo un ensanchamiento de tamaño de cristalito intermedio modelado por una función de Voigt

3.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) es una familia de técnicas analíticas, basadas en el uso de un haz de electrones, que generan imágenes magnificadas de superficies sólidas. Este haz se genera cuando el filamento de tungsteno es calentado y por efecto termiónico emite electrones, luego el cañón de electrones es sometido a altas tensiones para formar un haz, luego el haz se condensa y se focaliza mediante lentes electromagnéticas a través de la columna del microscopio, y mediante un generador de barrido se consigue que el haz se mueva y barra progresivamente la muestra (ver Figura 14). La formación de imágenes en el SEM dependerá de la adquisición de señales producidas por el haz de electrones luego de interactuar con la muestra.

Estas interacciones se pueden dividir en dos categorías principales: interacciones inelásticas o elásticas. En la interacción inelástica, los electrones primarios al incidir con la superficie de la muestra producen electrones secundarios de baja energía, que al ser captados por el detector generan una imagen de la morfología superficial de la muestra. En

la interacción elástica, parte de los electrones que inciden son retrodispersados al interactuar con los átomos del material, la energía de estos electrones retrodispersados dependerá del número atómico del núcleo con el que interaccionaron, y al ser captados por el detector, se obtendrá una imagen con contraste, lo cual las zonas con mayor número atómico darán un mayor brillo. Además de estas señales mencionadas también se producen otras como los rayos-X característicos, los electrones Auger y la catodiluminiscencia (Goodhew *et al.*, 2001).

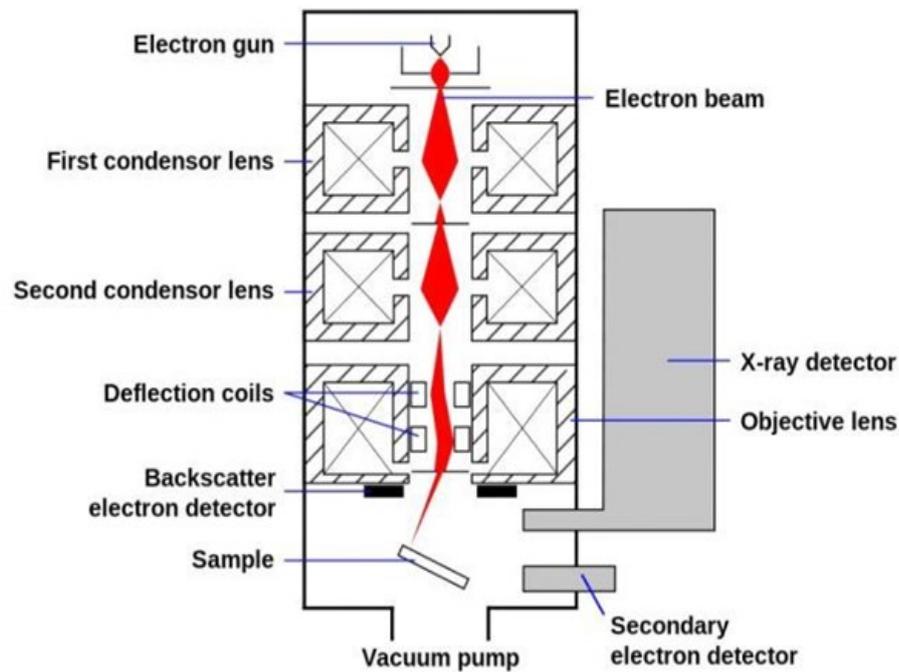


Figura 14. Esquema del Microscopio Electrónico de Barrido (Choudhary & Ka, 2017).

3.3.3. Espectrometría de dispersión de energía de rayos-X (EDS)

La espectrometría de dispersión de energía de rayos-X nos brinda información cualitativa y cuantitativa de los elementos químicos que componen la muestra en estudio.

Cuando los electrones primarios del microscopio electrónico de barrido inciden sobre los átomos de la muestra y colisionan con un electrón de la capa k, esto ocasiona una vacante en esa capa. El átomo se encontrará en un estado ionizado, entonces un electrón de una capa superior ocupará la vacante de la capa k para regresar al estado fundamental, emitiéndose en esa transición un fotón de rayos-X. Estas transiciones son características de cada elemento químico.

Los rayos-X característicos emitidos por la muestra son detectados por un semiconductor que produce pulsos de amplitud proporcional a la energía de cada fotón incidente, estos pulsos electrónicos son luego procesados por un analizador multicanal, y finalmente visualizados en un espectro que grafica la cantidad de pulsos en función de la energía característica de cada pulso (Goodhew *et al.*, 2001).

3.3.4. Espectroscopía de absorción atómica (AAS)

La espectroscopía de absorción atómica es una técnica que utiliza la absorción de la luz para medir la concentración de un elemento químico (analito) en fase gaseosa. Dado que las muestras suelen ser líquidas o sólidas, estas deben ser vaporizadas en una fuente de alta temperatura como una llama o un horno de grafito. Primeramente, estas muestras son disueltas en un ácido o fusionadas con sal, para formar una solución que será aspirada por el nebulizador, este sistema forma pequeñas gotas de la solución antes de entrar al quemador (Eyring, 2003).

En el quemador, la llama es alimentada por el acetileno o el óxido nitroso. La atomización de la muestra se produce dentro de la llama y a través de esta pasa una luz emitida por una lámpara de cátodo hueco del mismo material y es específica del elemento, luego esta luz es analizada con un monocromador para detectar que longitudes de onda de luz absorben los átomos de la muestra. Las concentraciones generalmente se determinan a partir de una curva de trabajo después de calibrar el instrumento con estándares de concentración conocida. La ley de Lambert – Beer establece una relación lineal entre la absorbancia y la concentración de una especie absorbente a una temperatura dada: $\log(I_0/I) = aLc$, donde I es la intensidad después de pasar por la llama, I_0 es la intensidad inicial, a es la absorptividad, L es la longitud del camino óptico y c es la concentración del analito (Worden, 2005).

La fuente de luz suele ser una lámpara de cátodo hueco del elemento que emite luz al aplicar un voltaje entre los electrodos, se genera una descarga eléctrica que ioniza al gas inerte presente en la lámpara, estos iones chocan con el cátodo desprendiendo átomos neutros de este material, Estos átomos neutros son excitados al interactuar con los iones del gas inerte y luego regresan a su estado basal emitiendo una radiación monocromática que será absorbida por los analitos del mismo presentes en la llama (Ulrich, 2003).

La radiación luego de atravesar la llama pasa por una abertura del monocromador, la cual mediante una rendija descompone la luz para poder seleccionar la longitud de onda

que se analizará. Finalmente, el detector de estado sólido convierte la respuesta en una señal, convirtiendo la intensidad de la luz en flujo eléctrico (Akman *et al.*, 2007).

3.4. Evaluación antifúngica

Primeramente, se realizó el aislamiento de los hongos que afectan al cuero, para ello se cortó el cuero de un tamaño de 5 cm de lado y se desinfectó mediante la inmersión de este en alcohol al 70%, luego en hipoclorito de sodio al 3% y por último en alcohol al 90%, siendo 1 min el tiempo para cada tratamiento, seguidamente el cuero se enjuagó 3 veces con agua destilada.

Se colocó papel filtro en una placa Petri y se humedeció agregándole 3 mL de agua estéril, seguidamente se colocó el cuero en la placa y se tapó, simulando una cámara húmeda se incubó a 25 °C durante 2 días hasta la aparición de las colonias.

Se prepararon cajas con medio de cultivo: Papa Dextrosa Agar. Posteriormente con la ayuda de una aguja de disección se aislaron las colonias de hongos crecidas en la piel y se transfirieron a las cajas con agar, para comenzar el proceso de purificación de las mismas, una vez teniendo las colonias puras se realizó la revisión taxonómica mediante la ayuda de un microscopio óptico y el uso de claves taxonómicas especializadas para cada género. Se realizaron preparaciones con Lactofenol azul y se revisaron con la ayuda de un microscopio óptico. Para el experimento se seleccionaron dos de los hongos encontrados *Aspergillus sp* y *Penicillium sp*, ya que se considera que son de los principales hongos que crecen en los zapatos humedecidos.

3.4.1. Actividad antifúngica de las nanopartículas de ZnO

Se prepararon concentraciones de nanopartículas de ZnO (temperatura de reacción de 30, 60, 90 °C) al 0,5, 0,75 y 1 mg/mL para un volumen de 10 mL respectivamente. Para homogenizar las muestras, estas se colocaron en el vortex durante 20 s y luego se sonicaron durante 30 min.

Con la ayuda de una micropipeta se transfirió la suspensión de nanopartículas a las placas Petri, luego se adicionó 10 mL de medio de papa dextrosa agar (PDA) a cada placa y se homogenizaron con la ayuda de un agitador de plástico, manteniendo las condiciones de esterilidad.

Una vez solidificado el medio de cultivo, se realizaron las siembras de las cepas fúngicas de *Aspergillus sp* (2×10^6 UFC/mL) y *Penicillium sp* ($1,4 \times 10^6$ UFC/mL) por cuatriplicado para cada concentración y también para el tratamiento de control. Se cerraron las placas con papel Parafilm y se dejaron crecer los hongos a una temperatura de 25 °C. El crecimiento de las cepas fúngicas se revisó cada 3 días.

3.4.2. Actividad antifúngica de los cueros funcionalizados

Se cortaron los cueros funcionalizados de 1 cm de lado y se colocaron en placas Petri que contenían papel filtro humedecido con agua destilada. En el centro de cada cuero, se inocularon 10 µL de una suspensión de esporas de 1×10^6 UFC/ml de cada uno de los hongos aislados (*Aspergillus sp* y *Penicillium sp*), mientras que a los controles se les puso agua destilada estéril. Con la ayuda de un pabito estéril, se homogenizaron las muestras por toda la superficie de los cueros y se incubaron a una temperatura de 25 °C por 72 h.

3.5. Evaluación antimicrobiana

El análisis antimicrobiano de los cueros funcionalizados se realizaron por el método de Kirby Bauer modificada. El cual consistió en inocular las colonias aisladas de *Staphylococcus aureus* (concentraciones de $1,5 \times 10^6$ UFC/mL) sobre las superficies de las placas Petri con Agar. Sobre estas placas se colocaron los cueros funcionalizados y se incubaron a una temperatura de 47 °C durante 48 h hasta observar los halos de inhibición.

3.6. Evaluación mecánica

Los ensayos mecánicos de control de calidad que se realizaron a los cueros funcionalizados se mencionan a continuación.

3.6.1. Resistencia al desgarro

Esta evaluación se realizó según la *NTP ISO 3377-2:2008. CUERO. Ensayos físicos y mecánicos. Determinación de la resistencia al desgarro. Parte 2: Desgarro doble. (NTP ISO 20344:2017. Equipo de protección personal. Métodos de ensayo para calzado. Apartado 6.3. Determinación de la Resistencia al desgarro del corte, forro y/o lengüeta)*

A través de este ensayo se conoce el grado de resistencia al desgarro del cuero. Un cuero con baja resistencia al desgarro puede sufrir roturas y desgarramiento cuando es sometido

a esfuerzos como costuras, implementación de accesorios, entre otros. En el caso del cuero para calzado, si se utiliza un material con baja resistencia al desgarro, este se podría rasgar al momento del armado.

Este ensayo se realizó a través de un desgarramiento por los dos bordes del cuero, es decir, se colocó una probeta rectangular, con un agujero de forma específica, sobre los extremos de un par de soportes unidos a las mordazas de un dinamómetro y se registró la fuerza máxima ejercida durante el desgarro de la probeta. El equipo usado fue el accesorio para ensayos de desgarro doble en piel de la marca Muver.

3.6.2. Resistencia a la tracción y porcentaje de elongación

Esta evaluación se realizó según la *NTP ISO 3376:2012. CUERO. Ensayos físicos y mecánicos. Determinación de la resistencia a la tracción y del porcentaje de alargamiento.*

Este método de ensayo determina la resistencia a la tracción, el alargamiento bajo una carga especificada y el alargamiento a la rotura del cuero. Este método es aplicable a todos los tipos de cuero.

El ensayo determinó la fuerza máxima de resistencia a la rotura del cuero, el cual consistió en estirar la probeta a una velocidad especificada hasta que dicha probeta se rompiera. Esta información es necesaria en la calibración de equipos como las máquinas de armado de calzado. El equipo utilizado fue un dinamómetro electrónico controlado por software de la marca Muver.

Capítulo 4. Resultados y discusiones

En el presente capítulo se mostrarán los resultados de las caracterizaciones estructural y morfológica de las nanopartículas de ZnO. Seguidamente se presentarán las caracterizaciones de los cueros funcionalizados y los resultados de las pruebas antifúngicas y antimicrobianas que se realizaron. Por último, se detallarán los resultados de las pruebas mecánicas.

4.1. Caracterización de nanopartículas de ZnO por DRX

Las nanopartículas de ZnO se caracterizaron por DRX para determinar su estructura cristalina. En la Figura 15 se muestra el espectro de difracción de rayos-X de las nanopartículas de óxido de zinc sintetizadas por el método de precipitación rápida a temperaturas de reacción de 30, 60 y 90 °C. En el difractograma se puede observar picos bien definidos para los ángulos 31,86°, 34,5°, 36,35°, 47,62°, 56,69°, 62,94° y 68,03° debido a las reflexiones en los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (112) respectivamente.

Los patrones de difracción con sus planos correspondientes coinciden con el patrón de difracción estándar de la estructura hexagonal cristalina tipo wurtzita del ZnO (tarjeta número JCPDS 36-1451) (Lin *et al.*, 2008). No se observa una diferencia significativa de la intensidad y ancho a media altura de los picos entre los tres patrones presentados. Los picos agudos y angostos también indican que las nanopartículas de ZnO presentan una alta cristalinidad y pureza.

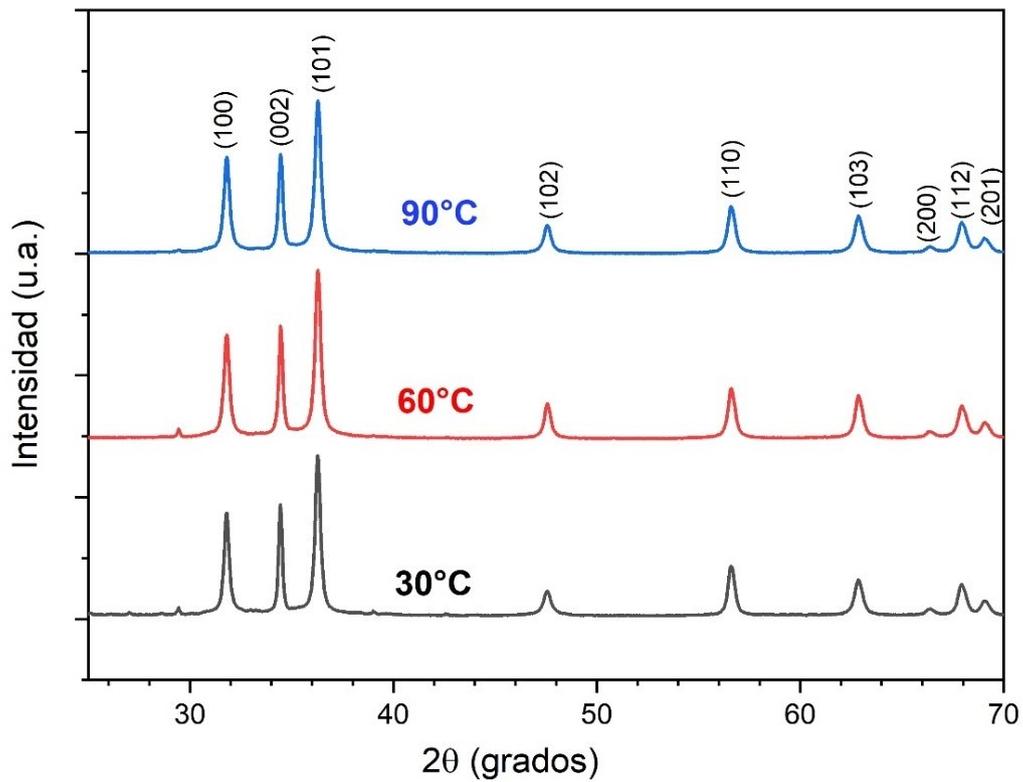


Figura 15. Difractograma de rayos-X de las nanopartículas de ZnO sintetizadas a temperaturas de 30, 60 y 90 °C

El tamaño medio de los cristalitos calculado por el programa TOPAS Academic para las nanopartículas sintetizadas a las temperaturas de reacción 30, 60 y 90 °C son de 27, 24 y 22 nm respectivamente. Se muestra que el tamaño del cristalito disminuye ligeramente a medida que aumenta la temperatura, tal como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Tamaño medio de los cristalitos de las nanopartículas de ZnO sintetizadas a 30, 60 y 90 °C

Temperatura de reacción (°C)	30	60	90
Tamaño medio de cristalito (nm)	27	24	22

La Figura 16 muestra el ajuste del patrón de difracción de rayos-X de las nanopartículas de ZnO sintetizadas a la temperatura de reacción de 90 °C. Con el programa TOPAS Academic se realizó el refinamiento Rietveld modificando los parámetros involucrados en el modelo hasta obtener una diferencia mínima entre el patrón de difracción teórico (calculado) y experimental (observado). En la diferencia obtenida se observan pequeños picos, los cuales indicarían la existencia de otra fase, pero en menor medida, la cual se trataría del hidróxido de zinc, que quedó como residuo después del lavado de las nanopartículas.

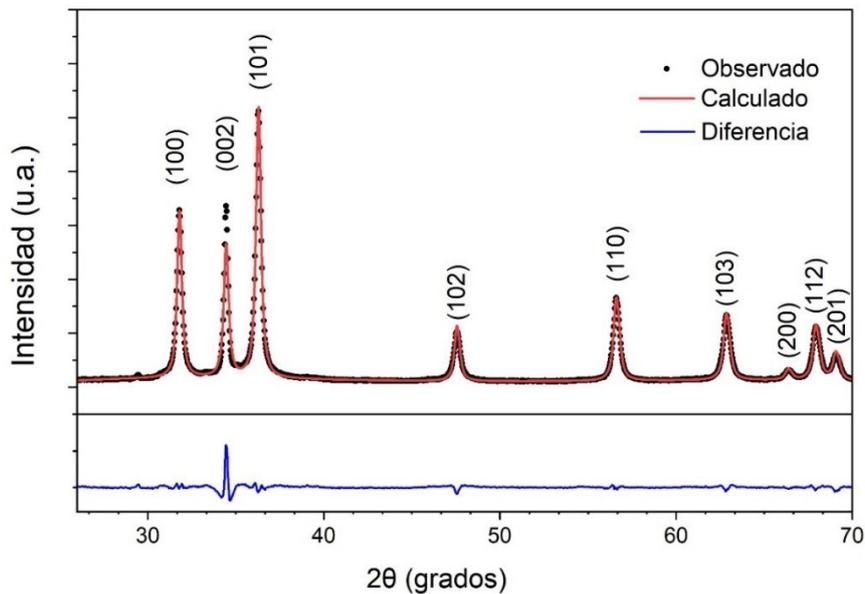


Figura 16. Refinamiento del patrón de DRX del ZnO (90 °C) mediante el programa TOPAS Academic.

4.2. Caracterización de nanopartículas de ZnO por SEM

Las Figuras 17, 18 y 19 muestran las imágenes SEM de las partículas obtenidas por el método de precipitación rápida a las temperaturas de reacción de 30, 60 y 90 °C respectivamente. Se observa en la Figura 17 que algunas de las partículas sintetizadas a 30 °C presentan una morfología semiesférica y aglomeración entre ellas, esto es debido a que las partículas se sintetizaron sin ningún tipo de surfactante que pudiera actuar como un agente estabilizante. Para el caso de las partículas sintetizadas a 60 °C (ver Figura 18) se observa una combinación de nanoplaquetas y nanovarillas. También se observan nanovarillas para el caso de 90 °C (ver Figura 19), pero en mayor cantidad y acompañado

con partículas semiesféricas. Se puede observar claramente que a medida que aumenta la temperatura, la morfología de las nanopartículas de ZnO cambian de partículas semiesféricas a nanovarillas. A continuación, se detalla una posible explicación de estos cambios.

Dado que el ZnO es un cristal polar, donde los átomos de Zn y O están dispuestos de forma alternada a lo largo del c, los iones del complejo $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ de carga negativa se adsorben preferentemente en el plano de Zn (0001) de carga positiva, estos complejos posteriormente se deshidratan y entran en la estructura cristalina (Ahsanulhaq *et al.*, 2008).

Según lo informado por Zhang *et al.*,(2004), en este proceso la unidad de crecimiento del ZnO es el complejo $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, lo que conduce a las diferentes tasas de crecimiento de los siguientes planos: $V_{(0001)} > V_{(\bar{1}01\bar{1})} > V_{(\bar{1}010)} > V_{(\bar{1}011)} > V_{(000\bar{1})}$. Cuanto más rápida es la tasa de crecimiento, más rápida es la desaparición del plano (Pung *et al.*, 2012). Por lo tanto, el plano (0001) que presenta la tasa de crecimiento más rápida, desaparece durante el proceso de síntesis, lo que conduce a la formación de morfologías delgadas en forma de aguja o varillas a lo largo del eje c (Khan *et al.*, 2014).

El aumento de la temperatura conduce a una velocidad de reacción más rápida, donde la conversión de iones Zn^{+2} en $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ocurre más rápidamente debido a los iones OH^- agitados térmicamente (Koutu *et al.*, 2017). La cual a su vez influye en una tasa de crecimiento más rápida en el plano (0001).

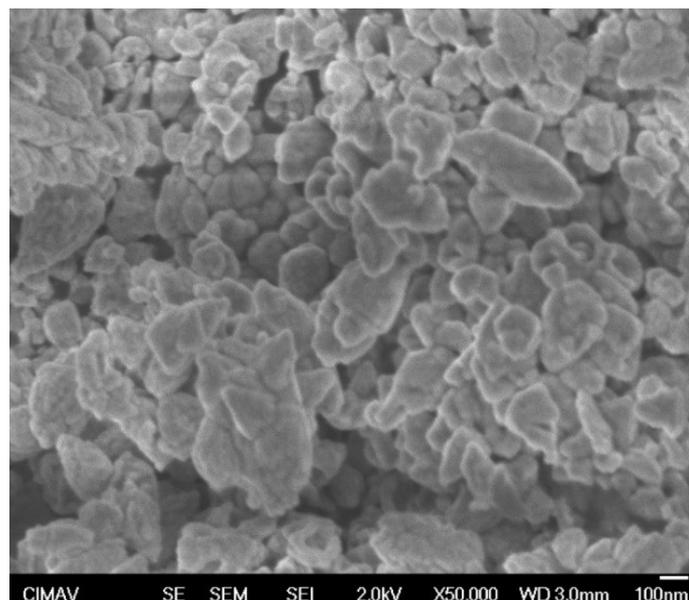


Figura 17. Micrografía de las nanopartículas de ZnO sintetizadas a la temperatura de reacción de 30 °C.

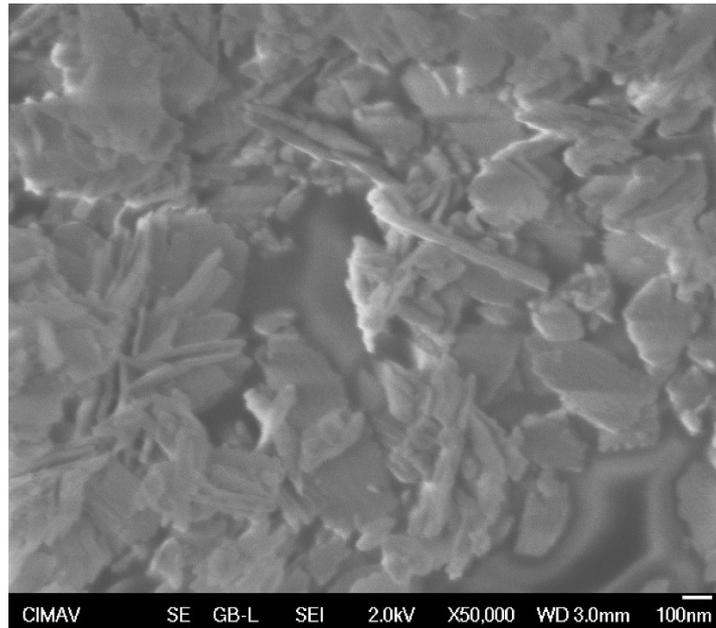


Figura 18. Micrografía de las nanopartículas de ZnO sintetizadas a la temperatura de reacción de 60 °C.

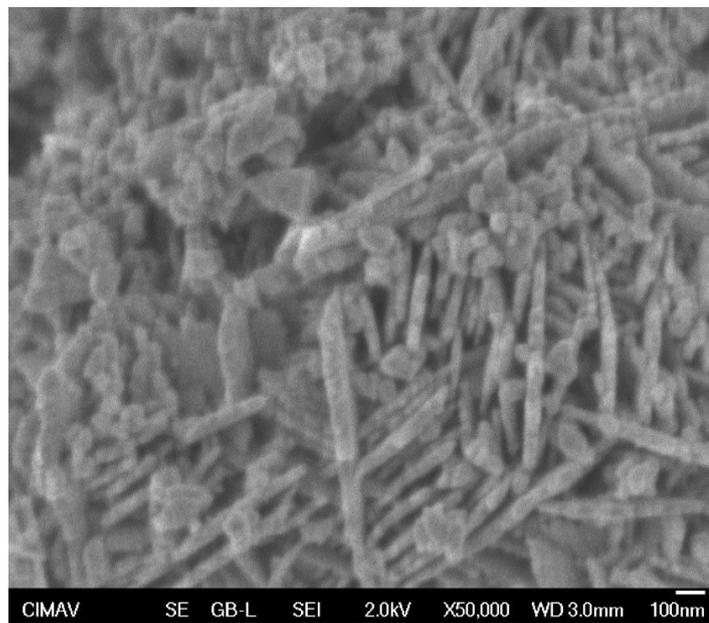


Figura 19. Micrografía de las nanopartículas de ZnO sintetizadas a la temperatura de reacción de 90 °C.

4.3. Caracterización del cuero por DRX

Para comprobar la existencia de las nanopartículas de ZnO sobre la superficie del cuero y evaluar su estructura cristalina, se realizaron los análisis DRX. La Figura 20 muestra el difractograma del cuero sin funcionalizar (control) y el cuero funcionalizado con ZnO al 10% (w/w). Los análisis se realizaron en la parte carne para ambos cueros.

En el patrón DRX del cuero control, se observa un pico ancho en el ángulo $2\theta = 20^\circ$, el cual está relacionado con la dispersión amorfa resultante de los componentes desordenados del colágeno (Elsayed *et al.*, 2021). Para el caso del patrón DRX del cuero funcionalizado con ZnO, se aprecia el pico del colágeno mencionado anteriormente y además se observa la aparición de tres picos pronunciados en los ángulos $2\theta = 31,86^\circ$, $34,5^\circ$ y $36,35^\circ$ debido a la reflexión en los planos (100), (002) y (101) respectivamente, correspondiente a la estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita del ZnO, lo que implica la presencia de nanopartículas de ZnO en el cuero.

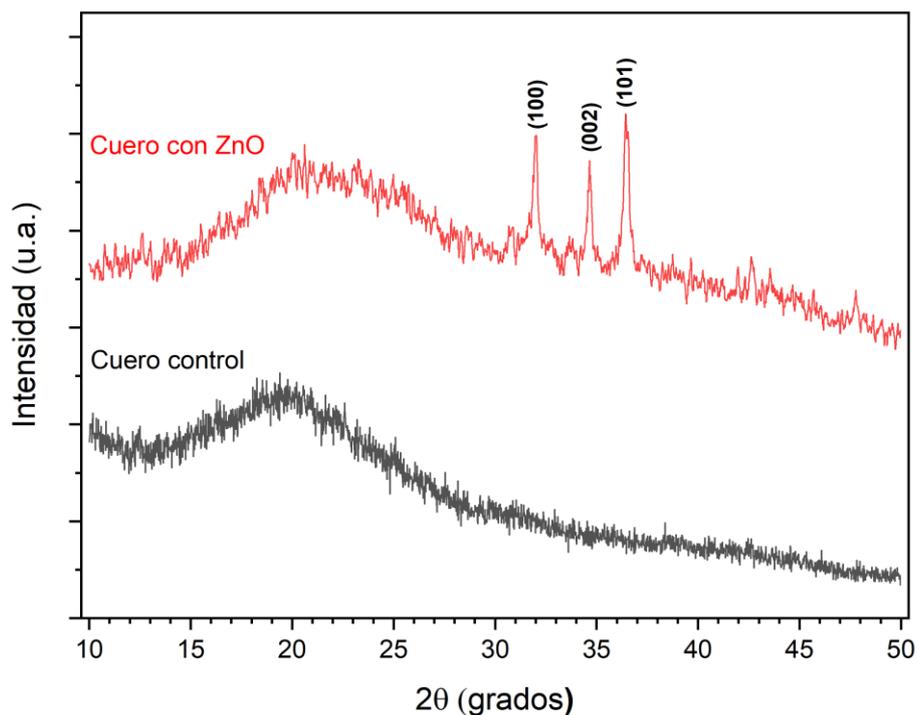


Figura 20. Difractograma de rayos-X del cuero funcionalizado con ZnO y el cuero sin funcionalizar (control).

4.4. Caracterización del cuero por SEM y EDS

Las micrografías de la Figura 21 a y 21 b muestran las imágenes SEM del lado flor del cuero funcionalizado con ZnO al 10% (w/w) y el lado carne funcionalizado al 2 % (w/w) respectivamente. En ambos casos se observa la presencia de pequeñas partículas sobre la superficie y las fibras del cuero, las cuales probablemente sean las nanopartículas de ZnO incorporadas en el proceso de recurtido.

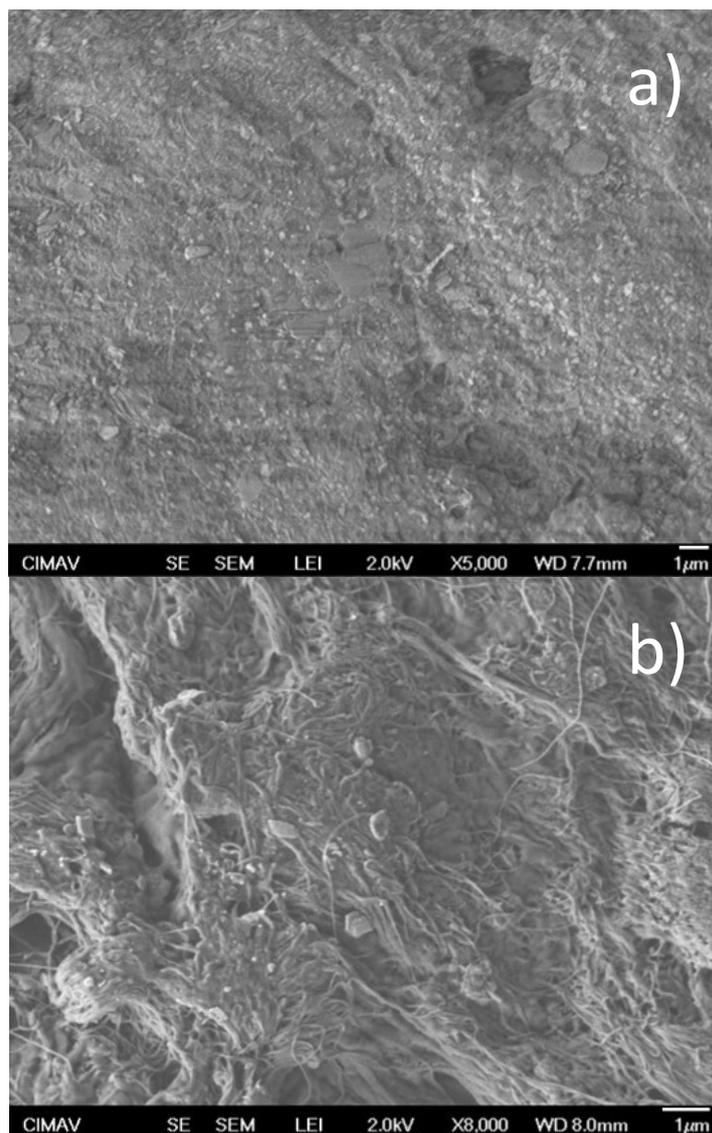


Figura 21. Micrografías de los cueros funcionalizados con ZnO en a) la parte flor al 10 % (w/w) y la b) parte carne al 2% (w/w).

La Figura 22 muestra la micrografía y el análisis elemental para un área seleccionada del lado flor del cuero funcionalizado con 10% (w/w) de nanopartículas de ZnO. El espectro EDS evidenció la presencia de Zn, donde el porcentaje atómico encontrado fue de 1,54% (ver Anexo b). Además, se encontraron otros elementos como el C, O y N las cuales corresponderían a la naturaleza orgánica del cuero.

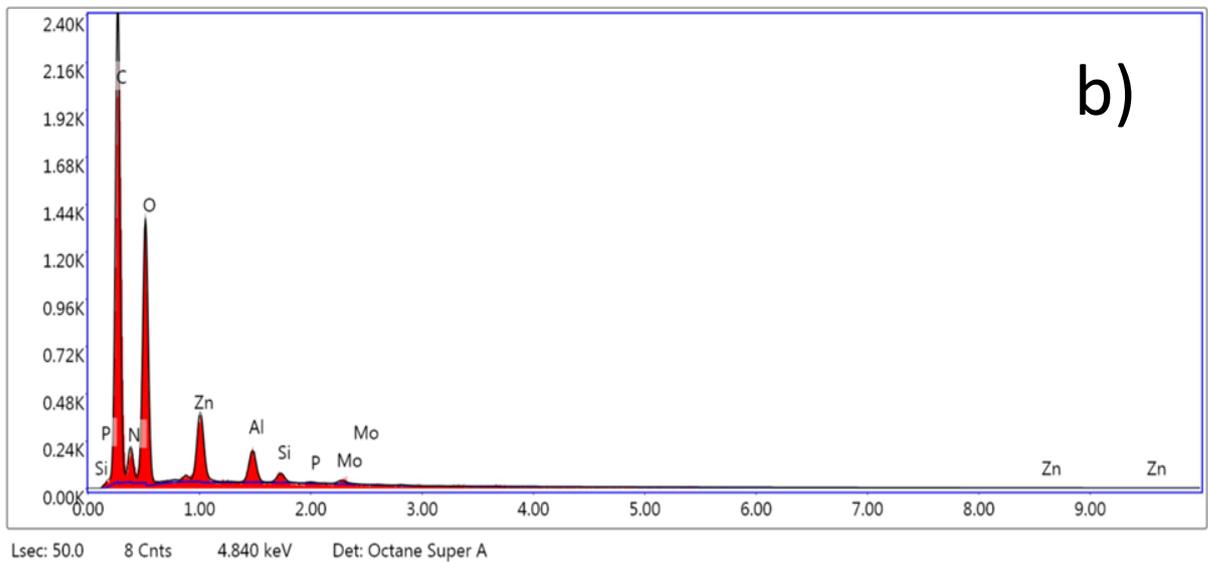
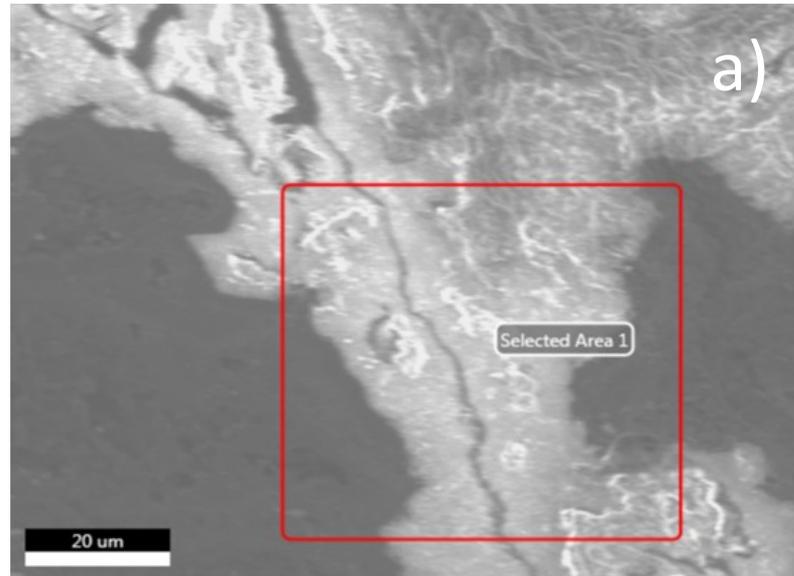


Figura 22. a) Micrografía y b) Espectro EDS de un área seleccionada del lado flor del cuero funcionalizado con ZnO al 10% (w/w).

4.5. Caracterización del cuero por AAS

La tabla 3 muestra la concentración de Zn para los cueros control (sin funcionalizar) y funcionalizados con nanopartículas de ZnO al 0,4 y 0,8 % (w/w). Se observa un aumento en la concentración de Zn a medida que aumenta el porcentaje de ZnO aplicado en el cuero, siendo significativamente mayor para la muestra funcionalizada con ZnO al 0.8 % (w/w). Además se puede apreciar el cambio de coloración de los cueros, a medida que aumenta la concentración de ZnO.

Tabla 3. Cuantificación de Zn de los cueros recurtidos funcionalizados.

	Control	ZnO 0,4 %	ZnO 0,8 %
Concentración de Zn (%w/w)	0,003	0,006	0,04
Muestras			

4.6. Evaluación antifúngica de las nanopartículas de ZnO

De acuerdo con los resultados de la Figura 23, se puede observar que todas las nanopartículas de ZnO sintetizadas a las temperaturas de reacción 30, 60 y 90 °C, afectaron al crecimiento del hongo *Aspergillus sp.* Como se puede observar en la Figura 23, desde una concentración baja (0.5 mg/mL) todas las nanopartículas de ZnO presentaron una inhibición notable contra el hongo en comparación con el control. Además, se observa que no hay diferencias significativas entre las temperaturas de reacción ni las concentraciones de las nanopartículas de ZnO en el efecto de inhibición de crecimiento, pero sí un ligero crecimiento menor presentado por la mayor concentración y mayor temperatura de reacción (1 mg/mL y 90 °C respectivamente). Por otro lado, la coloración y la esporulación de los hongos parece indicar la existencia de estrés, sumado a la reducción del crecimiento en

todos los tratamientos. Se puede inferir que el hongo presenta sensibilidad a las nanopartículas de ZnO junto con mecanismos de resistencia que, si bien no permiten un crecimiento completo del hongo, permiten el desarrollo de su ciclo de vida.

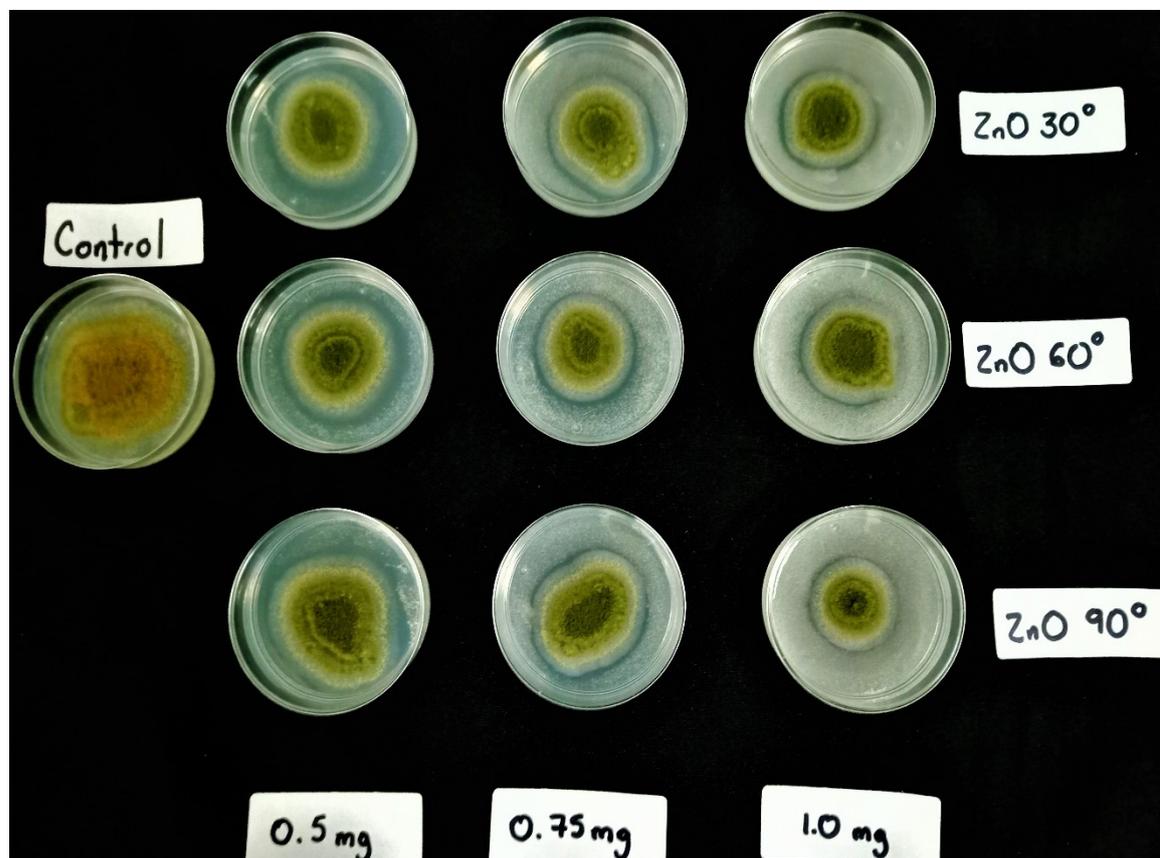


Figura 23. Crecimiento del hongo *Aspergillus sp* en presencia del ZnO a diferentes concentraciones y temperaturas de reacción.

En la Figura 24 se puede apreciar el gráfico de la disminución de los diámetros de las colonias de *Aspergillus sp* a medida que aumenta la concentración de ZnO (30 °C). El efecto de inhibición de crecimiento no es tan significativo con respecto al control, pero si presenta sensibilidad contra este hongo tal como se puede observar en la Figura 25.

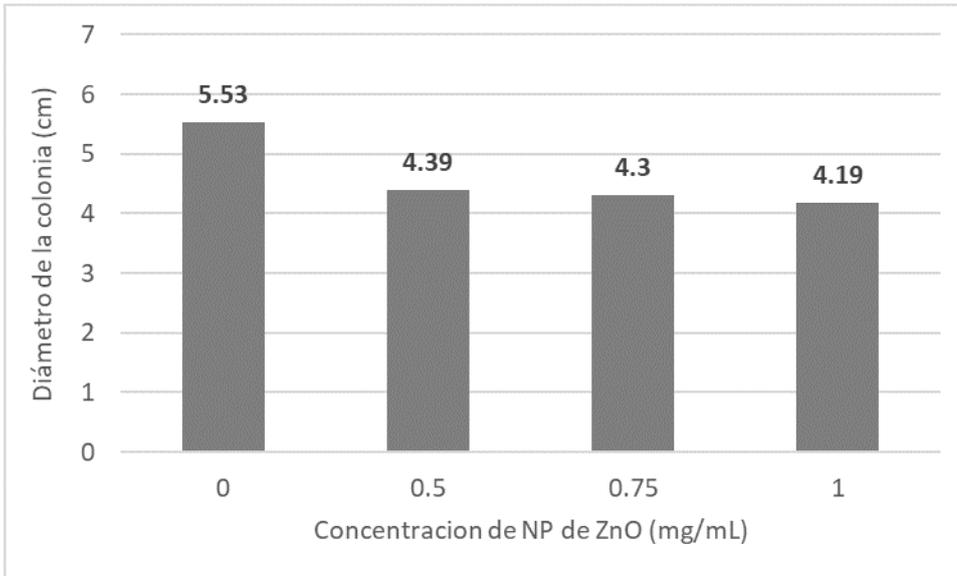


Figura 24. Gráfico del crecimiento del hongo *Aspergillus sp* frente a diferentes concentraciones de ZnO (30 °C).

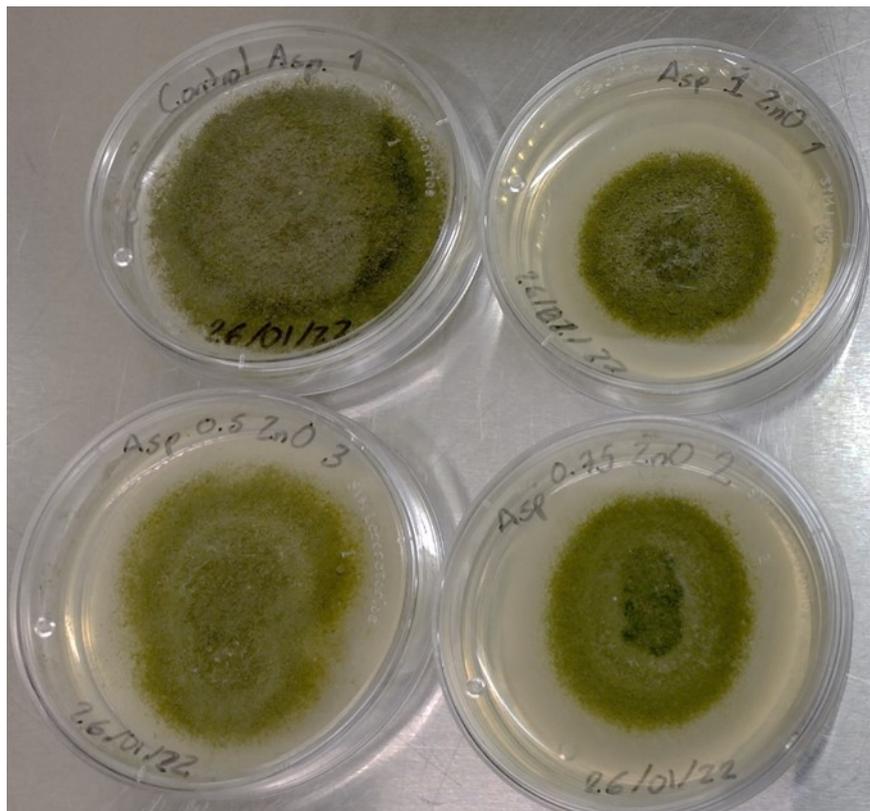


Figura 25. Crecimiento del hongo *Aspergillus sp* en presencia de diferentes concentraciones de ZnO (30 °C).

Para el caso del hongo ambiental *Penicillium sp* se puede observar en la Figura 26 que las nanopartículas de ZnO disminuyen drásticamente el crecimiento del hongo. Este efecto ocurre para todas las concentraciones de nanopartículas de ZnO sintetizadas a diferentes temperaturas de reacción, además no hay diferencias significativas entre la concentración más baja (0,5 mg/mL) y las más altas (0,75 y 1 mg/mL). A si mismo se puede observar un cambio de coloración del hongo y presencia de esporulación. La coloración y esporulación de los hongos sugiere que las nanopartículas producen un efecto estresante en el hongo, y es posible asumir que el *Penicillium sp* es altamente sensible a la presencia de las nanopartículas de ZnO.



Figura 26. Crecimiento del hongo *Penicillium sp* en presencia del ZnO a diferentes concentraciones y temperaturas de reacción.

La Figura 27 muestra el gráfico de la disminución del diámetro de las colonias de *Penicillium sp* a medida que aumenta la concentración de las nanopartículas de ZnO (30 °C). Se puede observar que la disminución de las colonias en presencia del ZnO es bastante significativa en comparación con el control. Pero la disminución de las colonias entre las diferentes concentraciones que se aplicaron no es muy significativa. En la Figura 28 se

puede apreciar que el crecimiento del hongo fue inhibido casi en su totalidad, ya que se observa en todos los casos un crecimiento mínimo del hongo.

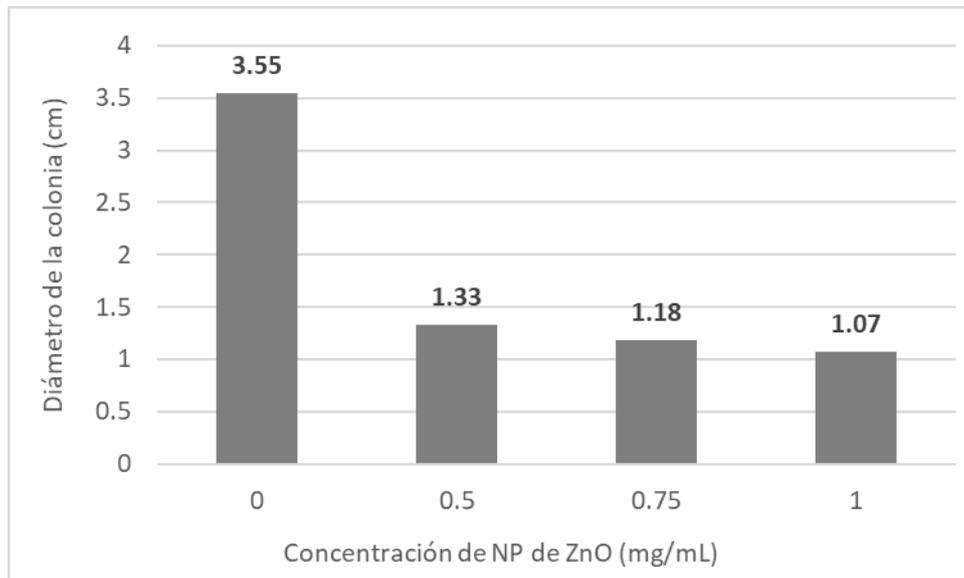


Figura 27. Gráfico del crecimiento del hongo *Penicillium sp* frente a diferentes concentraciones de ZnO (30 °C).

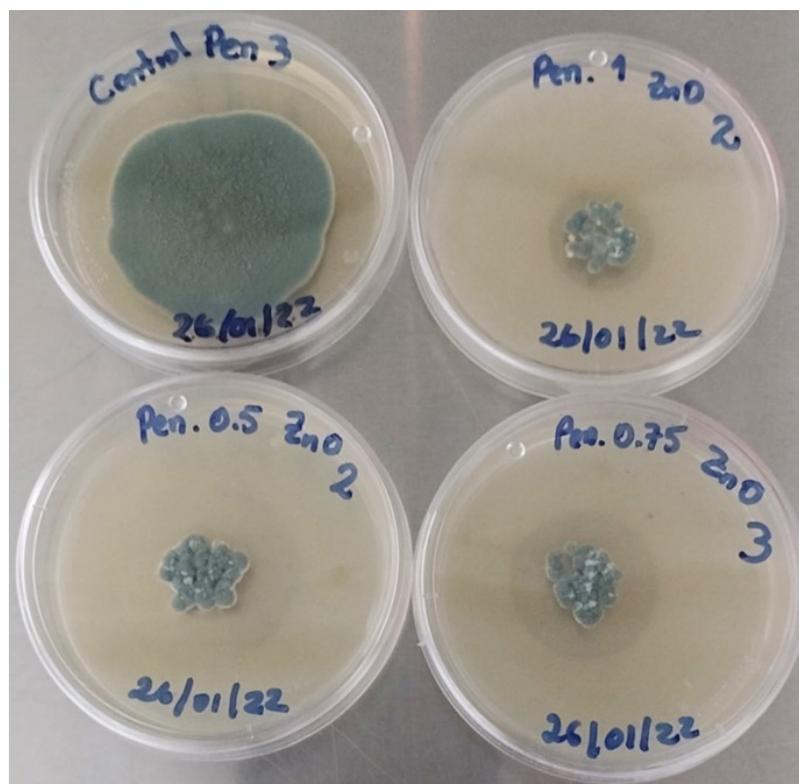


Figura 28. Crecimiento del hongo *Penicillium sp* en presencia de diferentes concentraciones de ZnO (30 °C).

4.7. Evaluación antifúngica del cuero

La Figura 29 muestra la actividad antifúngica de los cueros funcionalizados en la máquina de agotamiento contra el *Aspergillus sp.* A las 24 h en ninguno de los cueros se veía crecimiento macroscópicamente, por lo que se realizó la microscopía de cada muestra y se pudo notar crecimiento en las superficies de los cueros, pero sin llegar a ser abundante. Mientras que para el paso de las 72 h se pudo observar con mayor claridad el crecimiento de los hongos en todos los cueros. En la Figura 29 se puede observar un mayor crecimiento de los hongos para el cuero de control y los cueros de menor concentración de ZnO (0,4, 0,8 y 1,2 %) mientras que para los cueros de mayor concentración (1,6 y 2 %) se puede observar una mayor reducción de las hifas y el crecimiento de este hongo.

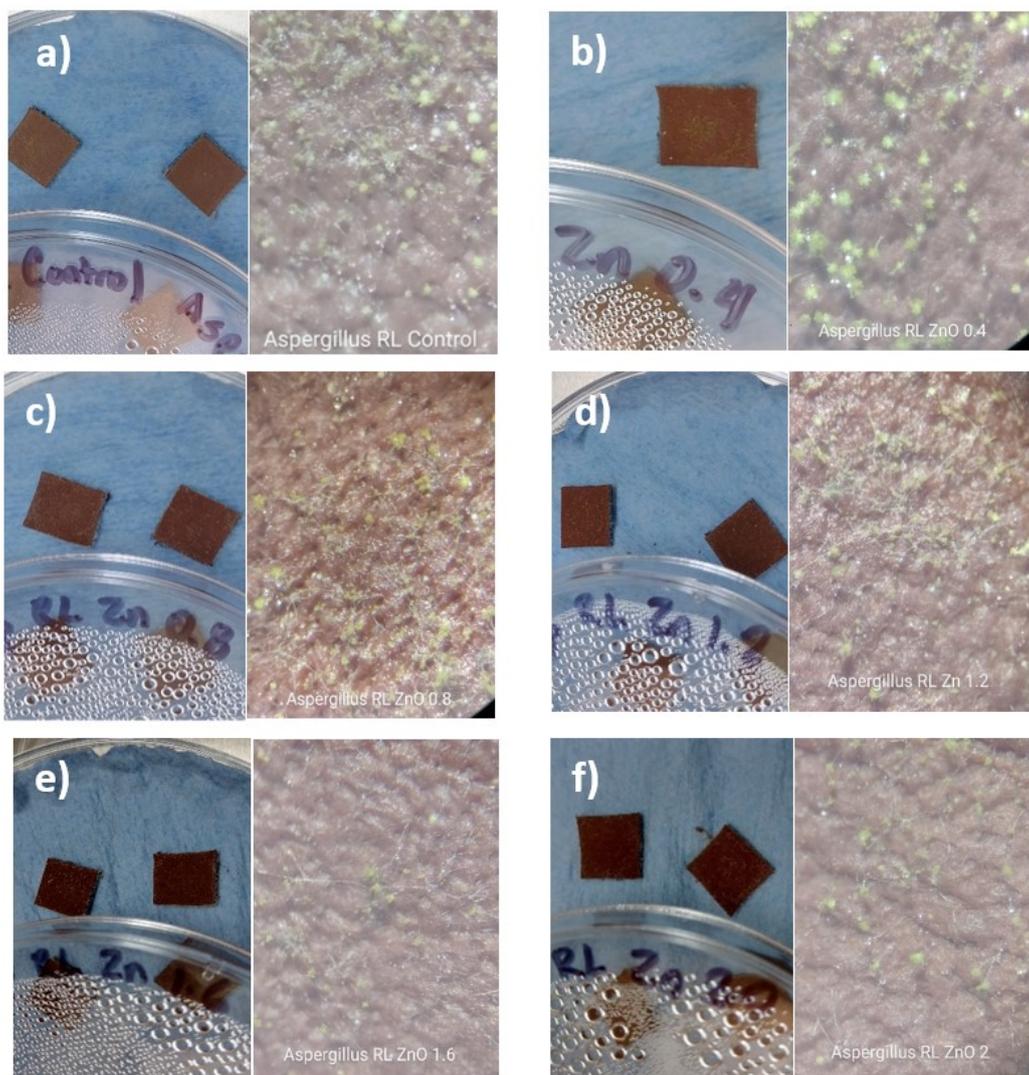


Figura 29. Micrografías del crecimiento del *Aspergillus sp.* en los cueros funcionalizados en la máquina de agotamiento con ZnO a concentraciones de: a) control b) 0,4%, c) 0,8%, d) 1,2% e) 1.6% y f) 2%.

La Figura 30 muestra la evaluación antifúngica de los cueros funcionalizados en el botal contra el *Aspergillus sp*, igualmente que, en el caso anterior, a las 24 h de incubación los cueros no presentaban un crecimiento notorio del hongo, sin embargo, si se pudo observar la presencia de germinación de las esporas al revisarlas con el microscopio óptico. A las 72 h, hubo germinación de esporas en todos los cueros funcionalizados por parte del *Aspergillus sp*, tal como se puede ver en la imagen.

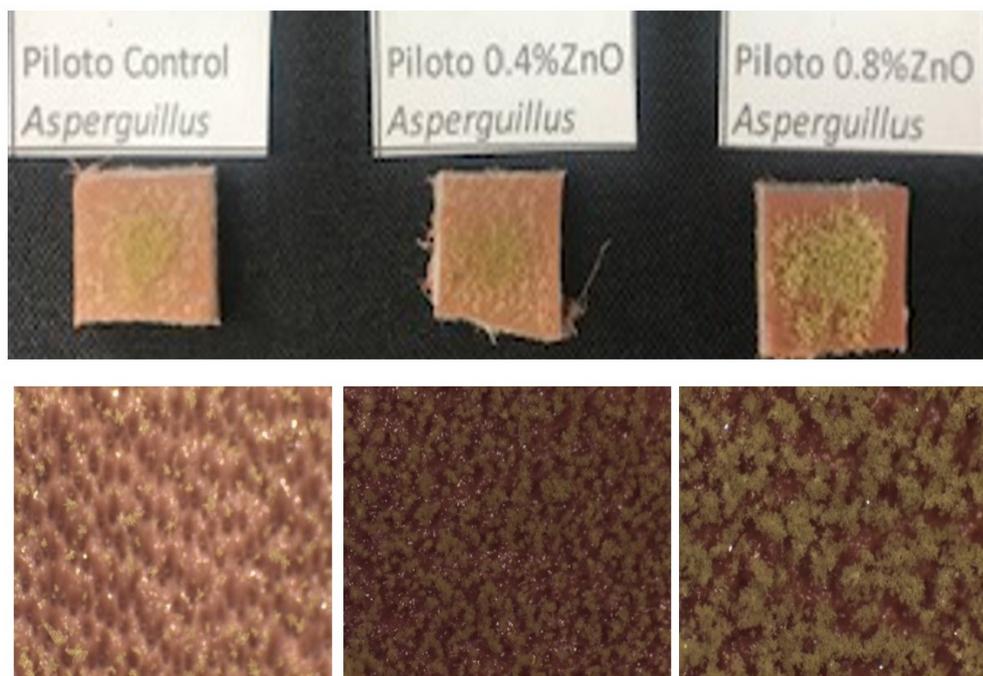


Figura 30. Micrografías del crecimiento del *Aspergillus sp* en los cueros funcionalizados en el botal con ZnO a concentraciones de: control, 0,4% y 0,8%.

Para el caso del hongo *Penicillium sp* la Figura 31 muestra la evaluación antifúngica de los cueros funcionalizados en la máquina de agotamiento frente a este hongo inoculado. Después de 72 h de incubación, se puede apreciar a través del microscopio el crecimiento del hongo en el cuero de control, pero no en los cueros funcionalizados tal como se ve en la imagen.

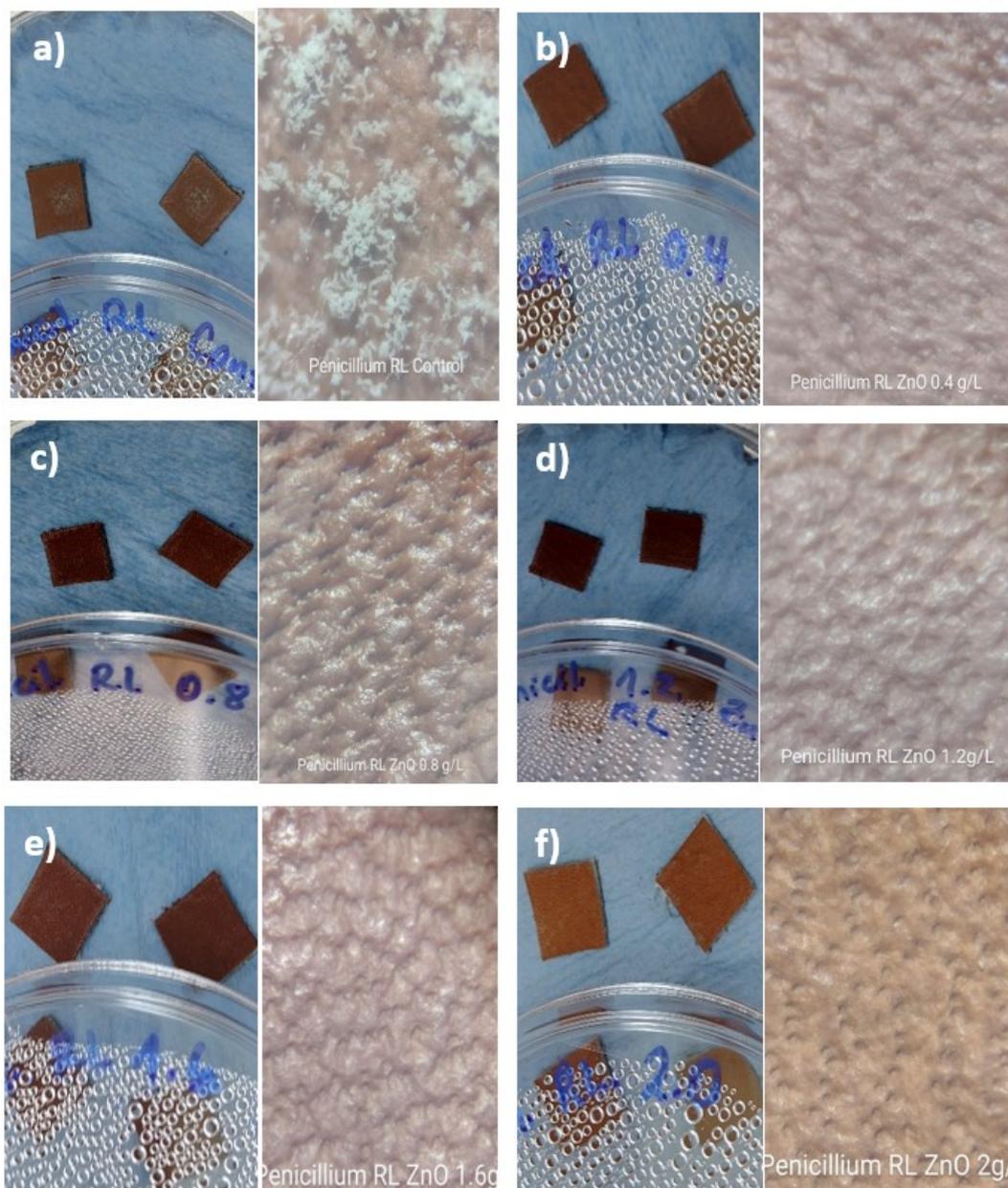


Figura 31. Micrografías del crecimiento del *Penicillium sp* en los cueros funcionalizados en la máquina de agotamiento con ZnO a concentraciones de: a) control b) 0,4%, c) 0,8%, d) 1,2% e) 1.6% y f) 2%.

El hongo *Penicillium sp* también se inoculó en los cueros funcionalizados en el botal y se evaluó la actividad antifúngica para este hongo, tal como se presenta en la Figura 32. A las 24 h de incubación no se observó la presencia de micelio creciendo en las muestras de cuero, sin embargo, cuando se revisaron al microscopio óptico se pudo apreciar la presencia de esporas germinando en los cueros de control y 0,4%. Pero para el caso del cuero

funcionalizado al 0,8%, se puede observar que hubo muy poca germinación de esporas después de 72 h de incubación, tal como se muestra en la imagen.

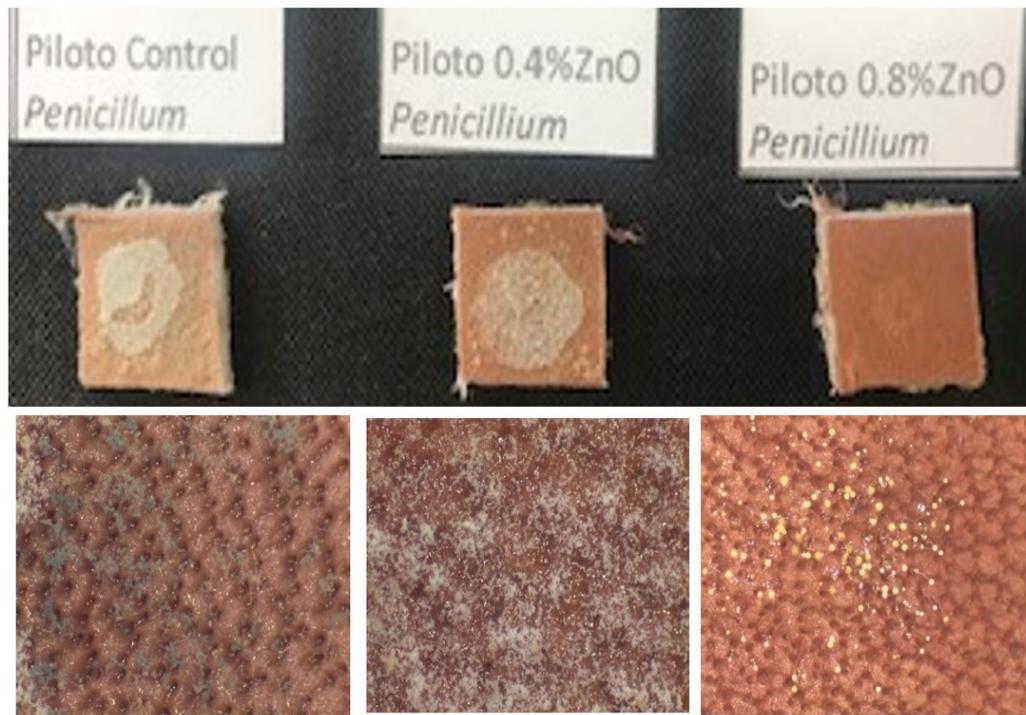


Figura 32. Micrografías del crecimiento del *Penicillium sp* en los cueros funcionalizados en el botal con ZnO a concentraciones de: control, 0,4% y 0,8%.

4.8. Evaluación antimicrobiana del cuero

La Figura 33 muestra la actividad antimicrobiana del cuero funcionalizado en la máquina de agotamiento al 0,4 % de ZnO, frente al *Staphylococcus aureus* luego de 48h de incubación. Se puede observar en la imagen el halo de inhibición que se genera debido a la sensibilidad de las nanopartículas frente a esta bacteria. El halo medido fue de aproximadamente de 16 mm de longitud.

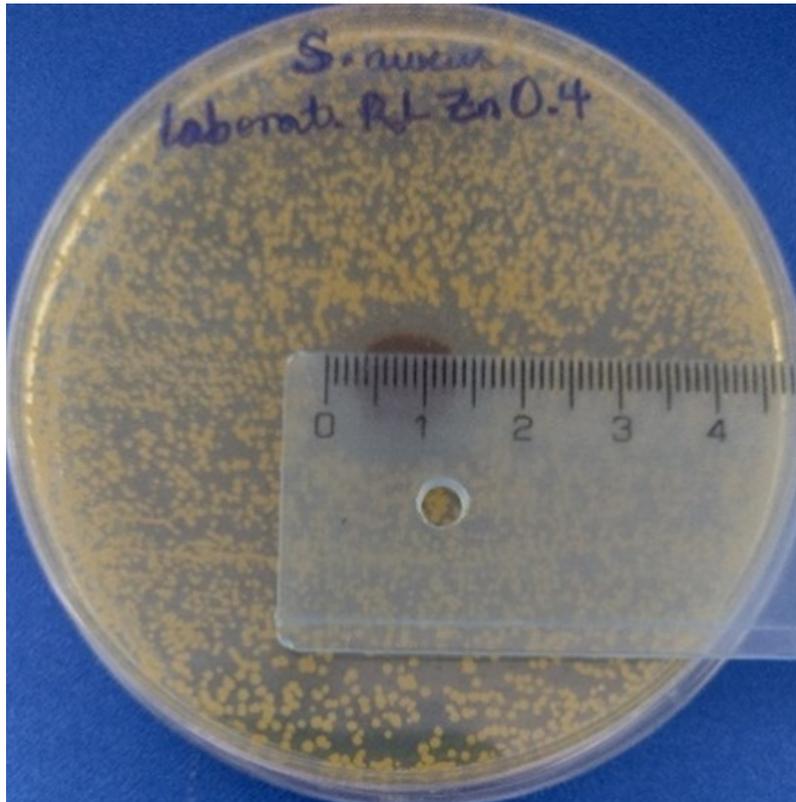


Figura 33. Halo de inhibición del *Staphylococcus aureus* frente al cuero funcionalizado con ZnO al 0,4%.

4.9. Evaluación mecánica del cuero

A continuación, se presentan los resultados de las diferentes pruebas mecánicas que se realizaron a los cueros funcionalizados, para comprobar si cumplen con el estándar de calidad para este material.

4.9.1. Resistencia al desgarro

La Tabla 4 muestra el registro de las fuerzas máximas que se obtuvieron al momento que los cueros funcionalizados se desgarraran completamente. A cada cuero se le hicieron 3 ensayos para cada sentido (uno perpendicular al otro). Se observa que las fuerzas de desgarro promedio para los cueros control, ZnO 1,2 % y ZnO 2% son superiores a la fuerza mínima de desgarro establecido por la NTP ISO 20344:2017.

Tabla 4. Resistencia al desgarro de los cueros funcionalizados.

Cuero	Control		ZnO 1.2%		ZnO 2 %	
	Fuerza de desgarro (N)	Espesor (mm)	Fuerza de desgarro (N)	Espesor (mm)	Fuerza de desgarro (N)	Espesor (mm)
A	230,91	2,59	178,30	2,42	205,57	2,58
B	205,01	2,48	176,14	2,44	205,08	2,58
Promedio	217,96		177,22		205,33	
Norma técnica	NTP ISO 20344:2017 Corte: Resistencia al desgarro. Mínimo 120 N					

Nota. El número de probetas ensayadas fueron 3 para cada sentido (B es perpendicular a A).

4.9.2. Resistencia a la tracción y porcentaje de elongación

La Tabla 5 muestra los resultados de los esfuerzos de tracción a los que fueron sometidos los cueros funcionalizados al momento de romperse. Igual que en la prueba anterior, a cada cuero se le hicieron 3 ensayos para cada sentido (uno perpendicular al otro). Se observa que las resistencias a la tracción promedio para los cueros control, ZnO 1,2 % y ZnO 2% son superiores a la fuerza mínima de resistencia a la tracción establecido por la NTP ISO 3376:2012.

Tabla 5. Resistencia a la tracción de los cueros funcionalizados.

Muestra	Control		ZnO 1.2%		ZnO 2 %	
	Fuerza de tracción (N/mm ²)	Espesor (mm)	Fuerza de tracción (N/mm ²)	Espesor (mm)	Fuerza de tracción (N/mm ²)	Espesor (mm)
A	19,10	2,58	18,04	2,57	15,04	2,52
B	20,05	2,65	17,59	2,53	16,81	2,51
Promedio	19,58		17,82		15,93	
Norma técnica	NTP ISO 3376:2012 Serraje: Resistencia a la tracción. ≥ 15 N/mm ²					

Nota. El número de probetas ensayadas fueron 3 para cada sentido (B es perpendicular a A).

La Tabla 6 muestra los porcentajes de alargamientos de los cueros funcionalizados al ser sometidos a una carga especificada. Finalmente, con los resultados obtenidos se comprueba que los cueros funcionalizados cumplen con los estándares de calidad.

Tabla 6. Porcentaje de elongación de los cueros funcionalizados.

Muestra	Control	ZnO 1.2%	ZnO 2%
Sentido	Porcentaje de elongación (%)	Porcentaje de elongación (%)	Porcentaje de elongación (%)
A	77,90	79,78	77,60
B	76,94	73,99	69,14
Promedio	77,42	76,88	73,37

Nota. El número de probetas ensayadas fueron 3 para cada sentido (B es perpendicular a A).

Conclusiones

Se sintetizaron nanopartículas de ZnO por el método de precipitación rápida a temperaturas de reacción de 30, 60 y 90 °C usando como precursor 0.5 M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y como agente precipitante 1 M de NaOH.

Se caracterizaron por DRX las nanopartículas de ZnO sintetizadas a diferentes temperaturas de reacción, obteniendo como resultado una estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita. Donde efectivamente se comprobó que el compuesto obtenido era ZnO. Se calculó el tamaño medio de los cristalitas mediante el programa TOPAS Academic, obteniendo tamaños de 27 nm, 24 nm y 22 nm para las temperaturas de reacción de 30, 60 y 90 °C, respectivamente.

Se caracterizaron por SEM las nanopartículas de ZnO sintetizadas a diferentes temperaturas de reacción y se identificaron las morfologías, siendo estas semi esféricas para una temperatura de reacción de 30 °C y alargadas para las temperaturas de 60 y 90 °C.

Se realizaron las funcionalizaciones de los cueros *wet-blue* en la etapa de recurtido aplicando las nanopartículas de ZnO. Observándose un cambio de coloración con respecto a los cueros sin funcionalizar.

Se caracterizaron por DRX y SEM los cueros funcionalizados, y se comprobó la presencia de nanopartículas de ZnO en la superficie de estos cueros, además se caracterizó por EDS al cuero funcionalizado con 10% (w/w) de ZnO, encontrándose en un área seleccionada un porcentaje atómico de 1,54 % del elemento zinc.

Se caracterizaron los cueros funcionalizados por AAS para determinar la concentración de Zn presentes en las muestras. Obteniendo como resultado 0,003, 0,006 y 0,04 % (w/w) para los cueros control, 0,4% (w/w) y 0,8% (w/w) respectivamente.

Se realizaron las evaluaciones antifúngicas de las nanopartículas de ZnO, observándose un efecto inhibitorio mucho mayor contra el hongo *Penicillium sp* a diferencia del hongo *Aspergillus sp*. Además, no hubo diferencia significativa en la inhibición con respecto al cambio de temperatura de reacción y a la concentración de nanopartículas que se aplicó.

Se realizaron las evaluaciones antifúngicas a los cueros funcionalizados, observándose el efecto inhibitorio para el hongo *Penicillium sp* a partir de una concentración de ZnO de 0.8% (w/w). Para el caso del hongo *Aspergillus sp* el cuero no presentó inhibición.

Se realizó la evaluación antimicrobiana del cuero funcionalizado con ZnO al 0.4% (w/w). Observándose halos de inhibición de 18 mm contra el *Staphylococcus aureus*.

Se realizaron las evaluaciones mecánicas de resistencia al desgarro, tracción y porcentaje de elongación a los cueros funcionalizados, los resultados indicaron que estos cumplen con los ensayos de calidad establecidos para el cuero.

Recomendaciones

Algunas recomendaciones para la obtención de nanopartículas, funcionalización del cuero y caracterización son las siguientes:

Si se sintetiza una gran cantidad de nanopartículas, es recomendable dejar reposar la dispersión por al menos un día para facilitar la decantación y el centrifugado.

Las nanopartículas deberán ser correctamente lavadas y molidas para eliminar las impurezas y obtener una buena caracterización.

Si el cuero *wet-blue* empieza a secarse por estar almacenado por varios días, es recomendable humectarlo dejándolo reposar en agua durante varias horas.

El cuero *crust* que se obtiene después de la funcionalización se arruga con facilidad, antes de realizar la caracterización de estos cueros, se deberá aplanar usando rodillos u otras alternativas para obtener un buen resultado.

Referencias

- Ahsanulhaq, Q., Kim, S. H., Kim, J. H., & Hahn, Y. B. (2008). Structural properties and growth mechanism of flower-like ZnO structures obtained by simple solution method. *Mater. Res. Bull.*, *43*(12), 3483–3489.
- Akman, S., Demirata-Ozturk, B., & Tokman, N. (2007). Chapter 17 - Atomic Absorption Spectroscopy. In Y. Picó (Ed.), *Food Toxicant Analysis: Techniques, Strategies and Developments* (pp. 637–665). Elsevier.
- Baig, N., Kammakakam, I., Falath, W., & Kammakakam, I. (2021). Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Mater. Adv.*, *2*(6), 1821–1871.
- Bao, Y., Feng, C., Wang, C., Ma, J., & Tian, C. (2017). Hygienic, antibacterial, UV-shielding performance of polyacrylate/ZnO composite coatings on a leather matrix. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, *518*, 232–240.
- Beghetto, V., Zancanaro, A., Scrivanti, A., Matteoli, U., & Pozza, G. (2013). The Leather Industry: A Chemistry Insight Part I : an Overview of the Industrial Process. *Sciences at Ca' Foscari*, *1*, 12–22.
- Bhuiyan, M. R. A., & Mamur, H. (2021). A brief review on the synthesis of zno nanoparticles for biomedical applications. *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, *18*(3).
- Choudhary, O. P., & Ka, P. (2017). Scanning Electron Microscope: Advantages and Disadvantages in Imaging Components. *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci.*, *6*(5), 1877–1882.
- Covington, A. (1997). Modern tanning chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, *26*(2), 111–126.
- Dahman, Y. (2017). Chapter 6 - Nanopolymers. In Y. Dahman, K. Deonanan, T. Dontsos, & A. Iammatteo (Eds.), *Nanotechnology and Functional Materials for Engineers* (pp. 121–144). Elsevier.
- Dimapilis, E. A. S., Hsu, C. S., Mendoza, R. M. O., & Lu, M. C. (2018). Zinc oxide nanoparticles for water disinfection. *Sustain. Environ. Res.*, *28*(2), 47–56.

- Donald, R., & Askeland. (1998). *Ciencia e Ingenieria de los Materiales* (3a. ed.). International Thomson Editores, S. A, de C. V.
- Elsayed, H., Hasanin, M., & Rehan, M. (2021). Enhancement of multifunctional properties of leather surface decorated with silver nanoparticles (Ag NPs). *J. Mol. Struct.*, *1234*, 1–15.
- Eyring, M. B. (2003). Spectroscopy in Forensic Science. In *Encyclopedia of Physical Science and Technology* (3rd ed., pp. 637–643). Elsevier.
- Faraji, M., Yamini, Y., & Salehi, N. (2021). Characterization of magnetic nanomaterials. In M. Ahmadi, A. Afkhami, & T. Madrakian (Eds.), *Magnetic Nanomaterials in Analytical Chemistry* (pp. 39–60). Elsevier.
- Gaidau, C., Ignat, M., Iordache, O., Popescu, L. M., Piticescu, R. M., Mara Ditu, L., & Ionescu, M. (2018). ZnO nanoparticles for antimicrobial treatment of leather surface. *Revista de Chimie*, *69*(4), 767–771.
- Goodhew, P., Humphreys, J., & Beanland, R. (2001). *Electron Microscopy and Analysis* (3a. ed). Taylor & Francis.
- Jaimes, O. D., Rincón, I. C., & Peña-Pedraza, H. (2018). Método de la correlación en un cristal de ZnO. *Ciencia En Desarrollo*, *9*(2), 57–67.
- Kafle, B. P. (2020). Chapter 6 - Introduction to nanomaterials and application of UV–Visible spectroscopy for their characterization. In *Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry* (pp. 147–198). Elsevier.
- Kale, M. B., Luo, Z., Zhang, X., Dhamodharan, D., Divakaran, N., Mubarak, S., Wu, L., & Xu, Y. (2019). Waterborne polyurethane/graphene oxide-silica nanocomposites with improved mechanical and thermal properties for leather coatings using screen printing. *Polymer*, *170*, 43–53.
- Katiyar, A., Kumar, N., Shukla, R. K., & Srivastava, A. (2019). Influence of alkali hydroxides on synthesis, physico-chemical and photoluminescence properties of zinc oxide nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, *29*, 885–889.
- Khan, M. F., Hameedullah, M., Ansari, A. H., Ahmad, E., Lohani, M. B., Khan, R. H., Alam, M. M., Khan, W., Husain, F. M., & Ahmad, I. (2014). Flower-shaped ZnO nanoparticles synthesized by a novel approach at near-room temperatures with

- antibacterial and antifungal properties. *International Journal of Nanomedicine*, 9(1), 853–864.
- Kolahalam, L. A., Kasi Viswanath, I. V., Diwakar, B. S., Govindh, B., Reddy, V., & Murthy, Y. L. N. (2019). Review on nanomaterials: Synthesis and applications. *Materials Today: Proceedings*, 18, 2182–2190.
- Kothandam, R. K., Jayavel, R., & Gupta, S. (2017). Zinc oxide (ZnO) nanoparticles for enhancement of fastness properties in cationic finishing. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 112(5), 162–167.
- Koutu, V., Shastri, L., & Malik, M. M. (2017). Effect of temperature gradient on zinc oxide nano particles synthesized at low reaction temperatures. *Mater. Res. Express*, 4(3), 1–11.
- Li, Y., Gao, D., Ma, J., & Lü, B. (2011). Synthesis of vinyl polymer/ ZnO nano composite and its application in leather tanning agent. *Mater. Sci. Forum*, 694, 103–107.
- Lin, L., Han, Y., Fuji, M., Endo, T., Wang, X., & Takahashi, M. (2008). Synthesis of hexagonal ZnO microtubes by a simple soft aqueous solution method. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 116(1350), 198–200.
- Liu, G., Haiqi, G., Li, K., Xiang, J., Lan, T., & Zhang, Z. (2018). Fabrication of silver nanoparticle sponge leather with durable antibacterial property. *Journal of Colloid and Interface Science*, 514, 338–348.
- Lu, H., Tang, S. Y., Yun, G., Li, H., Zhang, Y., Qiao, R., & Li, W. (2020). Modular and Integrated Systems for Nanoparticle and Microparticle Synthesis-A Review. *Biosensors*, 10(11), 1–34.
- Macoveanu, G., Chelaru, C., Ignat, M., Albu, L., & Gurau, D. (2018). Validation of method for determining the isoelectric point of protein solutions. *Leather and Footwear Journal*, 18(1), 53–66.
- Maestre, I., Paya, F., Cuesta, N., Arán, F., Martínez, M., Orgilés, C., & Bertazzo, M. (2015). Antimicrobial Effect of Coated Leather Based on Silver Nanoparticles and Nanocomposites: Synthesis, Characterisation and Microbiological Evaluation. *Journal of Biotechnology & Biomaterials*, 5(1), 1–10.

- Maxwell, C. A. (2007). *Animal Hide Processing: Impact on Collagen Structure*. Doctoral Thesis. Cardiff University, Wales.
- Monshi, A., Foroughi, M. R., & Monshi, M. R. (2012). Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2(3), 154–160.
- Nawaz, H. R., Solangi, B. A., Zehra, B., & Nadeem, U. (2011). Preparation of Nano Zinc Oxide and its Application in Leather as a Retanning and Antibacterial Agent. *Canadian Journal on Scientific and Industrial Research*, 2(4), 164–170.
- Noorzai, S., & Verbeek, C. (2020). Collagen: From Waste to Gold. In *Biotechnological Applications of Biomass* (pp. 1–36). IntechOpen.
- Nuñez, M., & Orozco, J. (2016). *Implementación de un bombo de acabados del cuero para el estudio del proceso de recurtido y tinte de cueros de especies menores para el laboratorio de Ingeniería Agroindustrial de la Universidad Nacional de Chimborazo*. Tesis de Pregrado. Universidad Nacional Mayor de Chimborazo, Ecuador.
- Özgür, Ü., Avrutin, V., & Morkoç, H. (2018). Zinc Oxide Materials and Devices Grown by Molecular Beam Epitaxy. In M. Henini (Ed.), *Molecular Beam Epitaxy* (pp. 343–375). Elsevier.
- Pan, H., Wang, S., Wang, X., Gong, C., & Ding, T. (2020). Synergistic effects of hydrophilic nano-SiO₂/graphene oxide @ copolymer nanocomposites in tanning leather. *Advanced Powder Technology*, 31(9), 3910–3920.
- Pung, S.-Y., Lee, W.-P., & Aziz, A. (2012). Kinetic Study of Organic Dye Degradation Using ZnO Particles with Different Morphologies as a Photocatalyst. *International Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, 1–9.
- Saad, W. S., & Prud'Homme, R. K. (2016). Principles of nanoparticle formation by flash nanoprecipitation. *Nano Today*, 11(2), 212–227.
- Sánchez, M. (2016). *Microencapsulación de sustancias activas para su incorporación en calzado*. Tesis de Doctorado. Universidad de Alicante, España.
- Sharma, G., Gupta, V. K., Agarwal, S., Kumar, A., Thakur, S., & Pathania, D. (2016). Fabrication and characterization of Fe@MoPO nanoparticles: Ion exchange behavior

- and photocatalytic activity against malachite green. *Journal of Molecular Liquids*, 219, 1137–1143.
- Sibilla, S., Godfrey, M., Brewer, S., Budh-Raja, A., & Genovese, L. (2015). An overview of the beneficial effects of hydrolysed collagen as a nutraceutical on skin properties: Scientific background and clinical studies. *The Open Nutraceuticals Journal*, 8(1), 29–42.
- Silva, P. (2005). Propiedades físicas y químicas del cuero para calzado de seguridad. *Tecnología En Marcha*, 18(1), 37–47.
- Silvipriya, K. S., Krishna Kumar, K., Bhat, A. R., Dinesh Kumar, B., John, A., & Lakshmanan, P. (2015). Collagen: Animal sources and biomedical application. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 5(3), 123–127.
- Tavakoli, S., & Klar, A. S. (2020). Advanced hydrogels as wound dressings. *Biomolecules*, 10(8), 1–20.
- Ulrich, N. (2003). SPECTROSCOPY / Atomic Emission and Absorption. In B. Caballero (Ed.), *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition* (pp. 5441–5447). Elsevier.
- Vaseem, M., Umar, A., & Hahn, Y. (2010). ZnO Nanoparticles: Growth, Properties, and Applications. In *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications* (Vol. 5, pp. 1–36). Scientific American.
- William, D., & Callister, J. (2009). *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales* (2a. ed.). Limusa S.A, de C.V.
- Worden, R. H. (2005). ANALYTICAL METHODS/Geochemical Analysis (Including X-ray). In R. Selley, R. Cocks, & I. Plimer (Eds.), *Encyclopedia of Geology* (pp. 54–76). Elsevier.
- Wu, C., Qiao, X., Chen, J., Wang, H., Tan, F., & Li, S. (2006). A novel chemical route to prepare ZnO nanoparticles. *Materials Letters*, 60(15), 1828–1832.
- Zhang, H., Yang, D., Ji, Y., Ma, X., Xu, J., & Que, D. (2004). Low Temperature Synthesis of Flowerlike ZnO Nanostructures by Cetyltrimethylammonium Bromide-Assisted Hydrothermal Process. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(13), 3955–3958.

Anexos

A. Abstract presentado en el III Simposio Internacional de Nanociencia y NanoTecnología

Functionalized fungicidal leather with ZnO nanoparticle

C. Mendoza, M. Gomez, J.L. Solis

Faculty of Sciences, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Tupac Amaru 210, Lima, Peru

ZnO nanoparticles have been synthesized by rapid precipitation method. The 50 ml solutions of $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.5 M) and NaOH (1 M) were mixed in a steel cylinder. Then the cylinder was placed in the Eco Dyer depletion machine and constantly stirred at 50 rpm for 30 min at a reaction temperature of 30 °C. The obtained sample was centrifuged at 3000 rpm for 5 min, then decanted and washed. Finally, it was dried in the oven at 80 °C for 20 h.

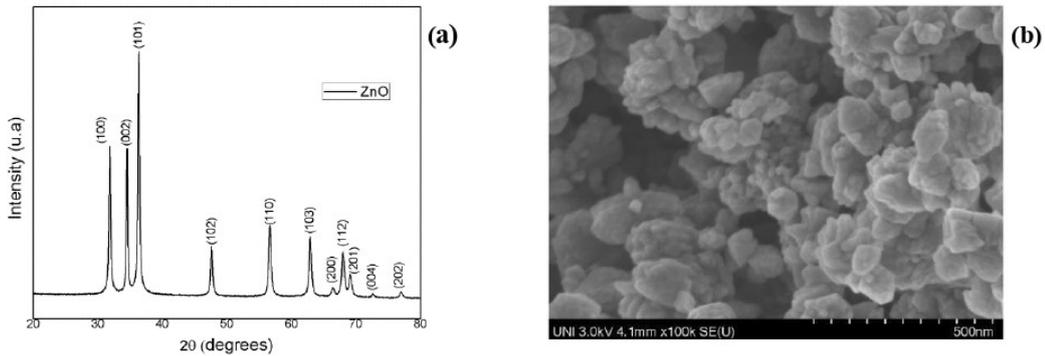


Figure 1. (a) X-ray diffractogram of ZnO nanoparticles. (b) Micrograph of ZnO nanoparticles.

ZnO nanoparticles were characterized by XRD, observing well-defined peaks (Figure 1a.) corresponding to the wurtzite-like crystal structure of ZnO. Subsequently, the ZnO nanoparticles were characterized by SEM. In the micrograph of Figure 1.b it can be observed that the nanoparticles present a hemispherical morphology and are agglomerated between them.

The synthesized nanoparticles were applied in conventional leather retanning and finishing processes, the Table 1 shows the used process for the leather functionalization with ZnO.

Table 1. Functionalization and retanning process of wet-blue leather with ZnO

Process	%Mass	Ingredients	Rotate
Wash	200%	Water 35 °C	10 min
Drain			
Neutralization	100%	Water 35 °C	45 min
	1%	Sodium Bicarbonate (1:10)	pH=5.0
Drain and wash			10 min
Retanning	150%	Water 45 °C	45 min
	10%	Kroatan FS	
	2%	NP's of ZnO	
Escurrido y lavado			10 min
Fatliquoring	150%	Water 65 °C	45 min
	10%	Synthetic oil (F61.46L)	
	0.2%	formic Acid (1:10)	15 min
Drain and wash			10 min
Drying			

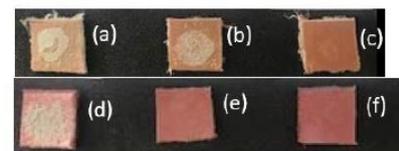


Figure 2. Antifungal evaluations for retanned leathers (a) control, (b) ZnO 0.4 % (w/w), (c) ZnO 0.8% (w/w) and finished hides (d) control, (e) ZnO 1g/L, (f) ZnO (3g/L).

Each leather sample was inoculated with 10 μ L of a spore suspension of the fungus *Penicillium sp* and incubated at 25°C for 72 h. Figure 2. the antifungal property of the retanned functionalized leather can be observed starting from a ZnO concentration of 0.8% (w/w) and for the case of the finish, it presents the antifungal property starting from a ZnO concentration of 1 g/L.

Keywords: Nanoparticle, Functionalized, Leather, fungicidal.

B. EDS del cuero funcionalizado con 10%(w/w) de ZnO

EDAX TEAM

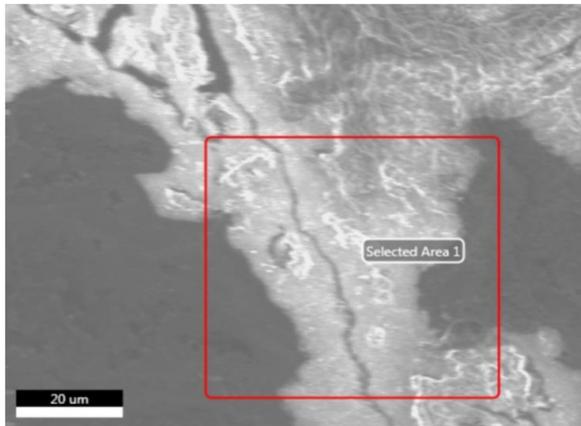


Page1

Fco PAraguay

Author: administrator
Creation: 06/01/2022 6:39:24 PM
Sample Name: ZnO 10

Area 2

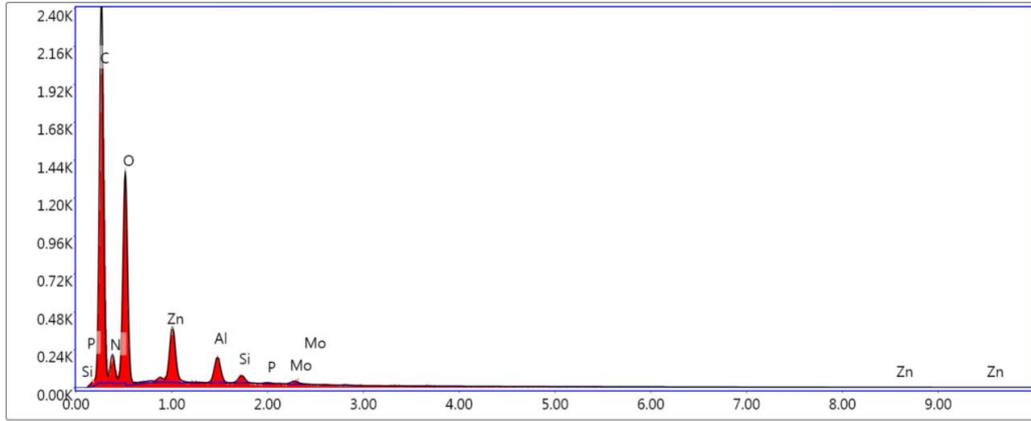


Notes:

Selected Area 1

kV: 15 Mag:1000 Takeoff: 28 Live Time(s): 50 Amp Time(μs):3.84 Resolution:(eV)128.8

Selected Area 1 - Det 1



Lsec: 50.0 8 Cnts 4.840 keV Det: Octane Super A

eZAF Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
C K	47.57	57.24	518.16	7.22	0.2339	1.0435	0.4712	1.0000
N K	9.19	9.48	36.19	16.52	0.0118	1.0163	0.1259	1.0000
O K	33.96	30.68	316.76	10.47	0.0660	0.9927	0.1957	1.0000
ZnL	6.97	1.54	78.51	6.76	0.0387	0.7353	0.7561	0.9996
AlK	1.46	0.78	52.18	8.44	0.0091	0.8748	0.7124	1.0022
SiK	0.37	0.19	14.89	16.69	0.0027	0.8927	0.8101	1.0034
P K	0.05	0.02	1.56	74.76	0.0004	0.8562	0.8861	1.0057
MoL	0.43	0.06	7.16	38.81	0.0031	0.6663	1.1097	1.0002

C. Reporte de la caracterización por AAS a los cueros funcionalizados



LABORATORIO
PLENGE

REPORTE DE LABORATORIO Nº

L000018150

Pág. 1

Cliente: ANDRES JOSUE REYES SOLIS
 Dirección: S/N
 RUC / DNI /Otros: 72645248
 Atención:
 Referencias: Mostrador

Orden de Trabajo:
 Fecha de Ingreso: 11/08/2021
 Fecha de Resultados: 14/08/2021
 Cantidad de Muestras: 6

Código CHP	Descripción de la Muestra	Tipo de Ensayo	Elemento	Resultado	Unidad	Rango de Trabajo
112228	AL CO	Zn-AAS	Zn	66	ppm	10 a 10000
112229	AL ZN 3 gL	Zn-AAS	Zn	66	ppm	10 a 10000
112230	RP Zn 0.4	Zn-AAS	Zn	59	ppm	10 a 10000
112231	RL CO	Zn-AAS	Zn	29	ppm	10 a 10000
112232	RL Zn 1.2	Zn-AAS	Zn	44	ppm	10 a 10000
112233	RP Zn 0.8	Zn-AAS	Zn	408	ppm	10 a 10000

Notas:

VºBº

C.H. PLENGE & CIA. S.A.

 ALICIA HUAMAN-LARRA
 ING. QUIMICO CIP 32143

Los remanentes de las muestras se guardarán por un período de 3 meses, vencido el plazo se procederá al desecho de las mismas.

Este informe no podrá ser reproducido parcialmente sin autorización de C.H. PLENGE & CIA. S.A.

ORIGINAL

C.H. PLENGE & CIA. S.A.
 Av. Del Ejército 1142, Miraflores, Lima 15074 - Perú
 T. 441 3959 / 441 8106 FAX (511) 441 4729
 www.plengelab.pe

D. Reporte de las evaluaciones mecánicas de los cueros funcionalizados

INFORME DE ENSAYO N° 248-01/2021/LAB/CITEccal

Rímac, 05 de noviembre de 2021

1. DATOS DEL SOLICITANTE:

Nombre: CITECCAL (ÁREA DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO)
Domicilio Legal: Av. Caquetá N° 1300. Rímac. Lima
Teléfono: 3820115
Correo electrónico: lmarrufo@itp.gob.pe
Objetivo del ensayo: Investigación: CONTRATO N° 022018-FONDECYT-BM-IADT-MU.
Proyecto "Aplicación de las nanopartículas de óxido de zinc en las etapas de recurtido y acabado del cuero para su funcionalización"

2. DATOS DE LA MUESTRA

Nombre del Producto: Cuero
Identificación y descripción de la muestra:
Dos piezas, de forma irregular, color natural. **La muestra es identificada por el cliente como "CONTROL"**. El uso de la muestra fue identificado por el cliente como "Cuero para capellada de calzado de caballero".



3. LUGAR Y FECHA DE RECEPCIÓN DE LA MUESTRA: Laboratorio de CITEccal - Av. Caquetá N° 1300. Rímac, 26 de octubre de 2021

4. FECHA DE LOS ENSAYOS: 03 y 04 de noviembre de 2021



Firmado digitalmente por
MENESES BEGAZO Maria Luz
FAU_20131369477 soft
Motivo: Doy V. B'
Fecha: 05.11.2021 12:10:20 -05:00

5.LOCALIZACION DE LA ZONA DE TOMA DE MUESTRA: No aplica

6.ENSAYOS

6.1 Determinación de la resistencia al desgarro de cuero:

Condiciones ambientales del acondicionamiento de la muestra:

Humedad relativa: $50 \pm 5\%$
Temperatura: $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$
Tiempo de acondicionamiento: 48 horas (se reportan 48 horas de acondicionamiento antes del ensayo)

Condiciones ambientales del ensayo:

Temperatura ambiental: $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$
Humedad relativa ambiental: $50 \pm 5\%$

Resultados

Cuero

Número de probetas ensayadas	Sentido	Espesor (mm)	Fuerza de desgarro (N)	Fuerza de desgarro promedio (N)
3	A	2,59	230,91	217,96
3	B	2,48	205,01	

Observaciones:

La muestra es una pieza, se desconoce el sentido del espino (paralelo o perpendicular); por lo cual se designa A y B (B es perpendicular al A).

6.2 Determinación de la resistencia a la tracción de cuero:

Condiciones ambientales del acondicionamiento de la muestra:

Humedad relativa: $50 \pm 5\%$
Temperatura: $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$
Tiempo de acondicionamiento: 48 horas (se reportan 48 horas de acondicionamiento antes del ensayo)

Condiciones ambientales del ensayo:

Temperatura ambiental: $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$
Humedad relativa ambiental: $50 \pm 5\%$

Resultados

Cuero

Número de probetas ensayadas	Sentido	Espesor (mm)	Fuerza de tracción (N/mm ²)	Fuerza de tracción promedio (N/mm ²)
3	A	2,58	19,10	19,58
3	B	2,65	20,05	

Observaciones:

La muestra es una pieza, se desconoce el sentido del espinazo (paralelo o perpendicular); por lo cual se designa A y B (B es perpendicular al A).

6.3 Determinación del porcentaje de elongación de cuero:

Condiciones ambientales del acondicionamiento de la muestra:

Humedad relativa: $50 \pm 5\%$
Temperatura: $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$
Tiempo de acondicionamiento: 48 horas (se reportan 48 horas de acondicionamiento antes del ensayo)

Condiciones ambientales del ensayo:

Temperatura ambiental: $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$
Humedad relativa ambiental: $50 \pm 5\%$

Resultados

Cuero

Número de probetas ensayadas	Sentido	Porcentaje de elongación (%)	Porcentaje de elongación promedio (%)
3	A	77,90	77,42
3	B	76,94	

Observaciones:

La muestra es una pieza, se desconoce el sentido del espinazo (paralelo o perpendicular); por lo cual se designa A y B (B es perpendicular al A).

Métodos de ensayo:

1. NTP ISO 3377-2:2008. CUERO. Ensayos físicos y mecánicos. Determinación de la resistencia al desgarro. Parte 2: Desgarro doble
2. NTP ISO 3376:2012. CUERO. Ensayos físicos y mecánicos. Determinación de la resistencia a la tracción y del porcentaje de alargamiento.
3. NTP ISO 11640:2014. CUERO. Ensayos de solidez del color . Solidez del color al frote de vaivén
4. NTP ISO 2419 2016. CUERO. Ensayos físicos y mecánicos. Preparación y acondicionamiento de muestras.

Lic. Maria Luz Meneses Begazo
CQP 991
Unidad de Laboratorio de
CITEccal

PRESCRIPCIONES

1. CITEccal responde únicamente por los resultados consignados en este informe, los cuales se refieren exclusivamente a los materiales o muestras que se indican en el mismo y que quedan en su poder.
2. Salvo mención expresa las muestras para ensayos, han sido elegidas y enviadas al laboratorio por el solicitante.
3. Ninguna de las indicaciones formuladas en este informe pueden tener el carácter de garantía para las marcas comerciales que en su caso se citen.
4. Generalmente cuando el cliente proporcione la cantidad adecuada de muestra, y salvo indicación expresa, los materiales de ensayo se conservarán tres meses después de su utilización y tras este plazo, no se podrán realizar comprobaciones.
5. Los resultados se consideran como propiedad del solicitante y sin autorización previa, CITEccal se abstendrá de comunicarlo a un tercero. Sin embargo, pasado un mes de la entrega del informe, CITEccal podrá publicar los resultados con fines estadísticos o científicos, manteniendo siempre la confidencialidad del solicitante.
6. CITEccal no se hace responsable en ningún caso, de la interpretación o uso indebido que pueda hacerse de este documento.
7. La reproducción total o parcial de este documento sin la autorización escrita de CITEccal está totalmente prohibida.
8. Ante posibles discrepancias en los resultados, se procederá a una comprobación, siempre y cuando el cliente proporcione la cantidad adecuada de muestra.
9. Los resultados de los informes de ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce.

INFORME DE ENSAYO N° 248-02/2021/LAB/CITEccal

Rímac, 05 de noviembre de 2021

1. DATOS DEL SOLICITANTE:

Nombre: CITECCAL (ÁREA DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO)
Domicilio Legal: Av. Caquetá N° 1300. Rímac. Lima
Teléfono: 3820115
Correo electrónico: lmarrufo@itp.gob.pe
Objetivo del ensayo: Investigación: CONTRATO N° 022018-FONDECYT-BM-IADT-MU.
Proyecto "Aplicación de las nanopartículas de óxido de zinc en las etapas de recurtido y acabado del cuero para su funcionalización"

2. DATOS DE LA MUESTRA

Nombre del Producto: Cuero

Identificación y descripción de la muestra:

Dos piezas, de forma irregular, color natural. **La muestra es identificada por el cliente como "ZnO 1.2%"**. El uso de la muestra fue identificado por el cliente como "Cuero para capellada de calzado de caballero".



3. LUGAR Y FECHA DE RECEPCIÓN DE LA MUESTRA: Laboratorio de CITEccal - Av. Caquetá N° 1300. Rímac, 26 de octubre de 2021

4. FECHA DE LOS ENSAYOS: 03 y 04 de noviembre de 2021



5.LOCALIZACION DE LA ZONA DE TOMA DE MUESTRA: No aplica

6.ENSAYOS

6.1 Determinación de la resistencia al desgarro de cuero:

Condiciones ambientales del acondicionamiento de la muestra:

Humedad relativa: $50 \pm 5\%$
Temperatura: $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$
Tiempo de acondicionamiento: 48 horas (se reportan 48 horas de acondicionamiento antes del ensayo)

Condiciones ambientales del ensayo:

Temperatura ambiental: $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$
Humedad relativa ambiental: $50 \pm 5\%$

Resultados

Cuero

Número de probetas ensayadas	Sentido	Espesor (mm)	Fuerza de desgarro (N)	Fuerza de desgarro promedio (N)
3	A	2,42	178,30	177,22
3	B	2,44	176,14	

Observaciones:

La muestra es una pieza, se desconoce el sentido del espinazo (paralelo o perpendicular); por lo cual se designa A y B (B es perpendicular al A).

6.2 Determinación de la resistencia a la tracción de cuero:

Condiciones ambientales del acondicionamiento de la muestra:

Humedad relativa: $50 \pm 5\%$
Temperatura: $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$
Tiempo de acondicionamiento: 48 horas (se reportan 48 horas de acondicionamiento antes del ensayo)

Condiciones ambientales del ensayo:

Temperatura ambiental: $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$
Humedad relativa ambiental: $50 \pm 5\%$

Resultados

Cuero

Número de probetas ensayadas	Sentido	Espesor (mm)	Fuerza de tracción (N/mm ²)	Fuerza de tracción promedio (N/mm ²)
3	A	2,57	18,04	17,82
3	B	2,53	17,59	

Observaciones:

La muestra es una pieza, se desconoce el sentido del espinazo (paralelo o perpendicular); por lo cual se designa A y B (B es perpendicular al A).

6.3 Determinación del porcentaje de elongación de cuero:

Condiciones ambientales del acondicionamiento de la muestra:

Humedad relativa: $50 \pm 5\%$
Temperatura: $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$
Tiempo de acondicionamiento: 48 horas (se reportan 48 horas de acondicionamiento antes del ensayo)

Condiciones ambientales del ensayo:

Temperatura ambiental: $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$
Humedad relativa ambiental: $50 \pm 5\%$

Resultados

Cuero

Número de probetas ensayadas	Sentido	Porcentaje de elongación (%)	Porcentaje de elongación promedio (%)
3	A	79,78	76,88
3	B	73,99	

Observaciones:

La muestra es una pieza, se desconoce el sentido del espinazo (paralelo o perpendicular); por lo cual se designa A y B (B es perpendicular al A).

Métodos de ensayo:

1. NTP ISO 3377-2:2008. CUERO. Ensayos físicos y mecánicos. Determinación de la resistencia al desgarro. Parte 2: Desgarro doble
2. NTP ISO 3376:2012. CUERO. Ensayos físicos y mecánicos. Determinación de la resistencia a la tracción y del porcentaje de alargamiento.
3. NTP ISO 11640:2014. CUERO. Ensayos de solidez del color . Solidez del color al frote de vaivén
4. NTP ISO 2419 2016. CUERO. Ensayos físicos y mecánicos. Preparación y acondicionamiento de muestras.

Lic. Maria Luz Meneses Begazo
CQP 991
Unidad de Laboratorio de
CITEccal

PRESCRIPCIONES

1. CITEccal responde únicamente por los resultados consignados en este informe, los cuales se refieren exclusivamente a los materiales o muestras que se indican en el mismo y que quedan en su poder.
2. Salvo mención expresa las muestras para ensayos, han sido elegidas y enviadas al laboratorio por el solicitante.
3. Ninguna de las indicaciones formuladas en este informe pueden tener el carácter de garantía para las marcas comerciales que en su caso se citen.
4. Generalmente cuando el cliente proporcione la cantidad adecuada de muestra, y salvo indicación expresa, los materiales de ensayo se conservarán tres meses después de su utilización y tras este plazo, no se podrán realizar comprobaciones.
5. Los resultados se consideran como propiedad del solicitante y sin autorización previa, CITEccal se abstendrá de comunicarlo a un tercero. Sin embargo, pasado un mes de la entrega del informe, CITEccal podrá publicar los resultados con fines estadísticos o científicos, manteniendo siempre la confidencialidad del solicitante.
6. CITEccal no se hace responsable en ningún caso, de la interpretación o uso indebido que pueda hacerse de este documento.
7. La reproducción total o parcial de este documento sin la autorización escrita de CITEccal está totalmente prohibida.
8. Ante posibles discrepancias en los resultados, se procederá a una comprobación, siempre y cuando el cliente proporcione la cantidad adecuada de muestra.
9. Los resultados de los informes de ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce.

INFORME DE ENSAYO N° 248-03/2021/LAB/CITEccal

Rímac, 05 de noviembre de 2021

1. DATOS DEL SOLICITANTE:

Nombre: CITECCAL (ÁREA DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO)
Domicilio Legal: Av. Caquetá N° 1300. Rimac. Lima
Teléfono: 3820115
Correo electrónico: lmarrufo@itp.gob.pe
Objetivo del ensayo: Investigación: CONTRATO N° 022018-FONDECYT-BM-IADT-MU.
Proyecto "Aplicación de las nanopartículas de óxido de zinc en las etapas de recurtido y acabado del cuero para su funcionalización"

2. DATOS DE LA MUESTRA

Nombre del Producto: Cuero
Identificación y descripción de la muestra:
Dos piezas, de forma irregular, color natural. **La muestra es identificada por el cliente como "ZnO 2%"**.
El uso de la muestra fue identificado por el cliente como "Cuero para capellada de calzado de caballero".



3. LUGAR Y FECHA DE RECEPCIÓN DE LA MUESTRA: Laboratorio de CITEccal - Av. Caquetá N° 1300. Rímac, 26 de octubre de 2021

4. FECHA DE LOS ENSAYOS: 03 y 04 de noviembre de 2021



Firmado digitalmente por
MENESES BEGAZO Maria Luz
FAU 20131369477 soft
Motivo: Doy V° B°
Fecha: 05.11.2021 12:10:48 -05:00

5.LOCALIZACION DE LA ZONA DE TOMA DE MUESTRA: No aplica

6.ENSAYOS

6.1 Determinación de la resistencia al desgarro de cuero:

Condiciones ambientales del acondicionamiento de la muestra:

Humedad relativa: $50 \pm 5\%$
Temperatura: $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$
Tiempo de acondicionamiento: 48 horas (se reportan 48 horas de acondicionamiento antes del ensayo)

Condiciones ambientales del ensayo:

Temperatura ambiental: $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$
Humedad relativa ambiental: $50 \pm 5\%$

Resultados

Cuero

Número de probetas ensayadas	Sentido	Espesor (mm)	Fuerza de desgarro (N)	Fuerza de desgarro promedio (N)
3	A	2,58	205,57	205,33
3	B	2,58	205,08	

Observaciones:

La muestra es una pieza, se desconoce el sentido del espinazo (paralelo o perpendicular); por lo cual se designa A y B (B es perpendicular al A).

6.2 Determinación de la resistencia a la tracción de cuero:

Condiciones ambientales del acondicionamiento de la muestra:

Humedad relativa: $50 \pm 5\%$
Temperatura: $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$
Tiempo de acondicionamiento: 48 horas (se reportan 48 horas de acondicionamiento antes del ensayo)

Condiciones ambientales del ensayo:

Temperatura ambiental: $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$
Humedad relativa ambiental: $50 \pm 5\%$

Resultados

Cuero

Número de probetas ensayadas	Sentido	Espesor (mm)	Fuerza de tracción (N/mm ²)	Fuerza de tracción promedio (N/mm ²)
3	A	2,52	15,04	15,93
3	B	2,51	16,81	

Observaciones:

La muestra es una pieza, se desconoce el sentido del espinazo (paralelo o perpendicular); por lo cual se designa A y B (B es perpendicular al A).

6.3 Determinación del porcentaje de elongación de cuero:

Condiciones ambientales del acondicionamiento de la muestra:

Humedad relativa: $50 \pm 5\%$
Temperatura: $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$
Tiempo de acondicionamiento: 48 horas (se reportan 48 horas de acondicionamiento antes del ensayo)

Condiciones ambientales del ensayo:

Temperatura ambiental: $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$
Humedad relativa ambiental: $50 \pm 5\%$

Resultados

Cuero

Número de probetas ensayadas	Sentido	Porcentaje de elongación (%)	Porcentaje de elongación promedio (%)
3	A	77,60	73,37
3	B	69,14	

Observaciones:

La muestra es una pieza, se desconoce el sentido del espinazo (paralelo o perpendicular); por lo cual se designa A y B (B es perpendicular al A).

Métodos de ensayo:

1. NTP ISO 3377-2:2008. CUERO. Ensayos físicos y mecánicos. Determinación de la resistencia al desgarro. Parte 2: Desgarro doble
2. NTP ISO 3376:2012. CUERO. Ensayos físicos y mecánicos. Determinación de la resistencia a la tracción y del porcentaje de alargamiento.
3. NTP ISO 11640:2014. CUERO. Ensayos de solidez del color . Solidez del color al frote de vaivén
4. NTP ISO 2419 2016. CUERO. Ensayos físicos y mecánicos. Preparación y acondicionamiento de muestras.

Lic. Maria Luz Meneses Begazo
CQP 991
Unidad de Laboratorio de
CITEccal

PRESCRIPCIONES

1. CITEccal responde únicamente por los resultados consignados en este informe, los cuales se refieren exclusivamente a los materiales o muestras que se indican en el mismo y que quedan en su poder.
2. Salvo mención expresa las muestras para ensayos, han sido elegidas y enviadas al laboratorio por el solicitante.
3. Ninguna de las indicaciones formuladas en este informe pueden tener el carácter de garantía para las marcas comerciales que en su caso se citen.
4. Generalmente cuando el cliente proporcione la cantidad adecuada de muestra, y salvo indicación expresa, los materiales de ensayo se conservarán tres meses después de su utilización y tras este plazo, no se podrán realizar comprobaciones.
5. Los resultados se consideran como propiedad del solicitante y sin autorización previa, CITEccal se abstendrá de comunicarlo a un tercero. Sin embargo, pasado un mes de la entrega del informe, CITEccal podrá publicar los resultados con fines estadísticos o científicos, manteniendo siempre la confidencialidad del solicitante.
6. CITEccal no se hace responsable en ningún caso, de la interpretación o uso indebido que pueda hacerse de este documento.
7. La reproducción total o parcial de este documento sin la autorización escrita de CITEccal está totalmente prohibida.
8. Ante posibles discrepancias en los resultados, se procederá a una comprobación, siempre y cuando el cliente proporcione la cantidad adecuada de muestra.
9. Los resultados de los informes de ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce.