

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

“FUNCIONALIZACIÓN DEL CUERO DE *ARAPAIMA GIGAS*
POR EL MÉTODO *EX SITU* CON NANOPARTÍCULAS DE
ÓXIDO DE COBRE (CuO)”

PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE
INGENIERO FÍSICO

ELABORADO POR:
ANDRES JOSUE REYES SOLIS

ASESOR:
DR. JOSE LUIS SOLIS VELIZ

LIMA-PERÚ

2022

Dedicatoria

Este trabajo está dedicado a mi familia. A mi hermana Elizabeth y a mi madre Nora quienes me apoyaron y ayudaron en todas las decisiones que tomé y a mi padre Josué quien me enseñó a pensar desde la niñez.

Agradecimientos

A de los doctores Jose Luis Solis Veliz y Mónica Marcela Gómez León, quienes siendo parte de un proyecto de investigación financiado por el Banco Mundial decidieron aceptarme dentro del grupo de investigación.

Al CITEccal – Lima, a sus investigadores y técnicos, quienes me dieron las facilidades para realizar este trabajo en sus laboratorios.

Al INECOL de México, a sus investigadores y técnicos, quienes me brindaron los resultados necesarios para la culminación de este trabajo.

A mi familia, amigos y colegas.

Prólogo

Este trabajo de investigación se inició gracias a la financiación económica del Banco Mundial mediante el proyecto N°02-2018-FONDECYT-BM-IADT-MU denominado “Funcionalización de textiles naturales y cuero mediante nanopartículas y microcápsulas para la obtención de indumentaria con propiedades antimicrobianas, antimicóticas, repelentes con protección UV” a cargo del Dr. Jose Luis Solis Veliz.

Inicialmente el reto principal de este proyecto fue lograr la funcionalización *in situ* de nanopartículas de CuO en muestras de cuero de paiche (brindadas por el Centro de Innovación Productiva y Transferencia Tecnológica del Cuero, Calzado e Industrias Conexas – CITEccal). Esta funcionalización comenzó sumergiendo las muestras de cuero en una solución de sulfato de cobre pentahidratado durante un tiempo determinado. Esto se realizó para lograr la difusión del cobre en el cuero (este proceso en la tintura de materiales textiles se denomina método de agotamiento). Posteriormente se sumergió este mismo cuero en una solución de hidróxido de sodio a una temperatura de 90°C. De esta forma se esperaba que las nanopartículas de CuO crezcan desde el mismo cuero.

Los principales problemas que se afrontaron fue la baja resistencia al calor del cuero (este se daña a temperaturas superiores a 50°C) y el alto grado de hidrolización del colágeno del cuero en presencia de bases fuertes (como el hidróxido de sodio). La solución a estos problemas fue realizar la síntesis *in situ* a temperaturas inferiores a 50°C y utilizar bajas concentraciones de hidróxido de sodio. Para ello, durante las pruebas realizadas en blanco (es decir sin cuero) se logró sintetizar nanopartículas de CuO a temperaturas inferiores a 50°C (25, 30, 35 y 40°C) y además se logró determinar el límite de concentración de hidróxido de sodio que resiste el cuero antes de dañarse. Sin embargo, a pesar de estos buenos resultados, no se pudo corroborar la formación de CuO en el cuero. Únicamente se pudo detectar por EDS cobre elemental en toda la superficie. Estos resultados implicaron que sí se estaba logrando impregnar complejos de cobre en el cuero por el método de agotamiento, mas no necesariamente CuO.

El siguiente paso que se tomó fue averiguar si es posible realizar una funcionalización *ex situ* con nanopartículas de CuO en el cuero. Para ello se realizó por separado la síntesis de nanopartículas de CuO (utilizando los mismos reactivos a 30°C, aprovechando que ya se había demostrado la síntesis de CuO a esa temperatura). Posteriormente las

nanopartículas fueron impregnadas en el cuero utilizando el mismo método de agotamiento. Finalmente se logró un buen resultado, obteniendo un cuero impregnado con nanopartículas de CuO.

El último paso que se realizó para la finalización de este trabajo fue comprobar si es posible realizar esta funcionalización utilizando botales de curtido. Estos botales, como su nombre indican, los utiliza la industria para curtir, recurrir y teñir las pieles de animales para la obtención del cuero. Los resultados de esta funcionalización, variando algunos parámetros de temperatura, tiempo y concentración demostró que sí es posible obtener un cuero funcionalizado con nanopartículas de CuO utilizando botales de curtido. Además, se probó más adelante que este cuero aprueba los estándares de control de calidad y posee propiedades antimicrobiales.

Los resultados de este trabajo, junto con las pruebas antibacteriales y antifúngicas de las nanopartículas y del cuero funcional realizadas por la magister Rosa Liliana Solis Castro (Universidad Nacional de Tumbes) y la doctora Nicolaza Pariona Mendoza y M.C. Zelene Durán Barradas (Instituto de Ecología, A.C. – México) fueron presentados en el III Simposio Internacional de Nanociencia y Nanotecnología Salud - Medio Ambiente - Energía, In memoriam Dr. Oscar Juan Perales Pérez (Res. Dec. N°69-2021/FCFYM-Dec), realizado en modalidad virtual del 10 al 12 de noviembre (anexo 1).

Resumen

Se ha logrado funcionalizar muestras de cuero de *Arapaima gigas* (paiche) con nanopartículas de óxido de cobre previamente sintetizadas. La síntesis del CuO se realizó a partir de una sal precursora de sulfato de cobre, 0,02M CuSO₄.5H₂O fue mezclada con una solución de NaOH estequiométrica dentro de las probetas de una máquina de teñido a alta temperatura. El rango de temperatura de síntesis fue entre 25 y 70°C, mientras que la velocidad, la gradiente y el tiempo de síntesis fueron 50RPM, 2°C/min y 30 min, respectivamente. Las muestras obtenidas en polvo se centrifugaron y se secaron en una estufa a 80 °C durante 24 h. El análisis de estas muestras por difracción de rayos X confirmó la síntesis del óxido de cobre incluso a temperaturas bajas, encontrándose solamente los picos correspondientes al CuO. Además de ello, la microscopia electrónica de barrido mostro la morfología de las nanopartículas sintetizadas de CuO que tiene una forma alargada, lo cual concuerda con la literatura e investigaciones previas.

La incorporación de las nanopartículas al cuero de Paiche se realizó por dos métodos. El primero fue utilizando la máquina de alta temperatura mediante una funcionalización por agotamiento y el segundo utilizando botales de curtido durante un proceso de recurtido. Por estereomicroscopía se pudo observar el cambio de coloración del cuero funcionalizado, obteniendo aglomeraciones negras en el cuero tratado en la máquina de alta temperatura y una coloración oscura homogénea en el cuero tratado en los botales de curtido. El análisis por difracción de rayos X de la muestra funcionalizada con 5% de CuO (respecto al peso del cuero) logró detectar los principales picos que son atribuibles al óxido de cobre impregnado. Por otro lado, mediante la espectroscopía de absorción atómica, en la muestra de cuero funcionalizada con 0,2%wt de CuO (respecto al peso del cuero) se encontró una concentración de 0,1352% de cobre en esta. Estas evidencias confirman la impregnación del CuO en el cuero.

Finalmente se realizaron las pruebas mecánicas, antimicrobiales y antifúngicas del cuero funcionalizado y del polvo de óxido de cobre sintetizado. El cuero tratado en los botales de curtido cumple con los estándares de control de calidad en las pruebas de resistencia al desgarro y tracción. Además, se concluyó que el polvo de CuO sintetizado posee propiedades antifúngicas contra las cepas *Asperguillus* sp. y *Penicillium* sp. (las cuales crecen espontáneamente en el cuero). Por otro lado, las muestras de cuero de paiche con

y sin tratamiento presentaron actividad antifúngica contra el *Penicillium* sp, mientras que en el caso de la bacteria *Escherichia coli* se observó inhibición en las muestras de cuero tratadas a diferencia de las muestras sin tratamiento.

ÍNDICE GENERAL

Dedicatoria	ii
Agradecimientos	iii
Prólogo	iv
Resumen.....	vi
ÍNDICE GENERAL.....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	x
ÍNDICE DE TABLAS	xii
Capítulo 1: Introducción.....	1
1.1 Planteamiento del problema	6
1.2 Hipótesis.....	7
1.3 Objetivos	7
1.3.1 Objetivo general.....	7
1.3.2 Objetivos específicos.....	7
1.4 Justificación	7
1.5 Antecedentes	8
Capítulo 2: Fundamento Teórico.....	10
2.1 Materia prima.....	10
2.1.1 <i>Arapaima gigas</i>	10
2.1.2 Nanopartículas	12
2.1.2.1. CuO: síntesis, nucleación y crecimiento.....	12
2.1.2.2. Citotoxicidad y propiedad antimicrobial de las nanopartículas de CuO	16
2.2 Proceso de curtido	17
2.2.1. Definición y metodología	17
2.2.2 Proceso de recurtido	18
2.3 Instrumentos y equipamiento	19
2.3.1 Instrumentos y reactivos.....	20
2.3.2 Máquina de alta temperatura	20
2.3.3 Botalitos de curtido	20
2.4 Técnicas de caracterización	21
2.4.1. Difracción de rayos X.....	21
2.4.2. Microscopía electrónica de barrido	23
2.4.3. Pruebas mecánicas.....	25

2.4.4.	Estereomicroscopía	27
2.4.5.	Espectroscopía de absorción atómica en flama para la detección de cobre	28
Capítulo 3:	Síntesis de CuO y funcionalización del cuero de paiche	29
3.1	Metodología y resultados de síntesis de CuO	29
3.2	Funcionalización del cuero de paiche en MAT	34
3.3	Funcionalización del cuero de paiche en botalitos de curtido	35
Capítulo 4:	Caracterización y resultados del cuero funcional	37
4.1	Difracción de Rayos X	37
4.2	Microscopía electrónica de barrido	38
4.3	Espectroscopía de absorción atómica del cuero	40
4.4	Estereomicroscopía del cuero	40
4.5	Pruebas mecánicas de la resistencia al desgarro, resistencia a la tracción y solidez del color al frote del cuero	42
4.6	Análisis antifúngico y antimicrobial	43
Capítulo 5:	Discusión	48
5.1	Estereomicroscopía, DRX, SEM y espectroscopía de absorción atómica del cuero de paiche funcionalizado en MAT	48
5.2	Estereomicroscopía y DRX del cuero de paiche funcionalizado en botalitos de curtido ..	50
5.3	Pruebas mecánicas del cuero funcionalizado en los botalitos de curtido.	50
5.4	Análisis antimicrobial y antifúngico.	51
Conclusiones	55
Recomendaciones	56
Referencias bibliográficas	57
Anexos	62
.1.	Resumen presentado en III Simposio Internacional de Nanociencia y Nanotecnología Salud - Medio Ambiente - Energía	63
.2.	Datos de los picos calculados con una aproximación Gaussiana	64
.3.	Análisis de espectroscopía de absorción atómica realizado por el laboratorio Plenge ...	65
.4.	Pruebas mecánicas de la resistencia al desgarro, resistencia a la tracción y solidez del color al frote del cuero realizadas por el Laboratorio de CITEccal	66
.5.	Crecimiento de hongo (en mm ²) realizado por el Laboratorio del INECOL México	76

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Importaciones de calzado durante el 2018.....	5
Figura 2. Comparativa del crecimiento promedio anual compuesto de las importaciones y exportaciones de calzado en el Perú del 2008 al 2018.....	5
Figura 3. VAB de manufactura de cuero y calzado en Perú a precios constantes de 2007 (2013 – 2019)	6
Figura 4. Composición de la piel del <i>Arapaima gigas</i>	11
Figura 5. Composición del tropocolágeno. a: Estructura helicoidal Gly X-Y, b: modelos de esfera de la hélice, c: molécula de tropocolágeno, d: molécula de colágeno vista de un extremo.	11
Figura 6. Celda unitaria de CuO.....	13
Figura 7. Esquema de crecimiento de una NP en función de su energía libre.....	15
Figura 8. Nucleación y crecimiento de las nanopartículas de CuO	16
Figura 9. Esquema de la toxicidad celular de las NP's de CuO	17
Figura 10. Proceso de curtido para piel de paiche.....	18
Figura 11. Proceso de recurtido explicado por etapas.....	18
Figura 12. Molécula de colágeno	19
Figura 13. Molécula de colágeno, con carga neta: (izquierda) neutra y (derecha) positiva.	19
Figura 14. Tambor de la MAT con 12 filas de cilindros (Transversal).....	20
Figura 15. Izquierda: Botalitos de teñido (CITECCAL), Derecha: esquema	21
Figura 16. Interferencia constructiva (a) y destructiva (b) de dos ondas dispersadas.	22
Figura 17. Difracción de rayos X sobre planos paralelos de átomos.	23
Figura 18. Difractómetro de rayos X, T: fuente de rayos X, S: muestra, C: detector	23
Figura 19. Esquema general de un microscopio electrónico de barrido.	24
Figura 20. Colisión electrón primario – objeto. Se observan los electrones secundarios (SE) y los retrodispersados (RE).....	25
Figura 21. Gráfica esfuerzo – deformación para la determinación de la resistencia a la tracción del cuero.....	26
Figura 22. Prueba de desgarro de doble filo para la determinación de la resistencia a la tracción para cueros.....	26
Figura 23. Superior: esquema de frotómetro, inferior: escala de grises ISO referencial para evaluar la degradación.	27
Figura 24. Esquema de funcionamiento de Espectroscopio de absorción atómica en flama.	28
Figura 25. Procedimiento de síntesis de CuO a distintas temperaturas.	30
Figura 26. DRX de muestras de polvo sintetizadas a 25, 30, 35 y 40°C.....	30
Figura 27. DRX de muestra de CuO sintetizada a 30°C	31

Figura 28. MEB de CuO sintetizado a 30°C.....	33
Figura 29. MEB de CuO sintetizado a 70°C.....	34
Figura 30. Proceso de funcionalización del cuero de paiche realizado en MAT.	35
Figura 31. Preparación de la piel del paiche para proceso de funcionalización en botalitos de teñido	36
Figura 32. DRX de paiche funcionalizado en MAT (superior) y en botalitos de curtido (inferior)	38
Figura 33. MEB de paiche de control	39
Figura 34. MEB de paiche funcionalizado en MAT.....	39
Figura 35. Estereomicroscopía del cuero de control (izquierda) y del cuero funcionalizado en MAT con 0.2%w/w CuO (derecha)	41
Figura 36. Cuero de paiche inicial, blanco y funcionalizado	41
Figura 37. Estereomicroscopía de muestras de cuero tratadas en los botalitos de teñido. (a): corte longitudinal a escala 1 mm, (b): corte transversal a escala 1 mm.....	41
Figura 38. Crecimiento del <i>Aspergillium sp.</i> a concentraciones de (izquierda a derecha): 0,5, 0,75 y 1,0 mg/ml de CuO sintetizado a (superior a inferior): 30, 60 y 90 °C.....	45
Figura 39. Crecimiento de <i>Penicillium sp.</i> a concentraciones de (izquierda a derecha): 0,5, 0,75 y 1,0 mg/ml de CuO sintetizado a (superior a inferior): 30, 60 y 90 °C.....	45
Figura 40. Prueba antifúngica (<i>Penicillium sp.</i>) del cuero de paiche control (izquierda y funcionalizado al 0,2%w/w CuO (derecha).	46
Figura 41. Prueba antimicrobial, cuero de paiche blanco (superior) y funcional (inferior), bacteria: <i>E. coli.</i>	47
Figura 42. Formación de aglomeraciones de CuO en cuero funcionalizado en MAT al 0,2%w/w CuO, escala de 100 um.....	48
Figura 43. DRX de muestras de cuero funcionalizadas en MAT con 5%w/w CuO	49
Figura 44. Corte transversal de muestras de cuero blancas y funcionalizadas en botalitos de curtido con 0,2%w/w CuO. Escala de 1 mm.....	50
Figura 45. Crecimiento promedio (en mm ²) de <i>Aspergillium sp.</i> en medio con CuO sintetizado a distintas temperaturas y concentraciones.....	52
Figura 46. Crecimiento promedio (en mm ²) de <i>Penicillium sp.</i> en medio con CuO sintetizado a distintas temperaturas y concentraciones.....	53
Figura 47. Colonias de <i>Penicillium sp.</i> en muestras de cuero blanca (izquierda) y funcional (derecha) sin crecimiento en ambos casos.	53
Figura 48. Prueba antimicrobial en paiche blanco (izquierda) y funcionalizado en botalitos con 0,2%w/w CuO (derecha). Inoculado con <i>E. coli.</i>	54

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Diametros de los nanocristales analizados en los picos (002) y (111).	32
Tabla 2. Parámetros de red y diametro del cristalito para las muestras de CuO sintetizadas a 25, 30, 35 y 40°C.....	32
Tabla 3. Proceso de funcionalización del cuero de paiche realizado en los botalitos de curtido	36
Tabla 4. Espectroscopía de absorción atómica del cuero de paiche funcionalizado en laboratorio al 0,2% w/w CuO	40
Tabla 5. Determinación de la resistencia al desgarro de cuero	42
Tabla 6. Determinación de la resistencia a la tracción de cuero	42
Tabla 7. Determinación de la solidez del color al frote.....	43
Tabla 8. Crecimiento promedio de Aspergillium sp. y Penicillium sp. según la temperatura de síntesis y concentración de CuO	46
Tabla 9. Promedio de las fuerzas de desgarro y tracción de las muestras de cuero blancas y funcionalizadas en botalitos con 0,2%w/w CuO y los valores mínimos requeridos por las normas técnico peruanas 20345 y 20347.	51

Capítulo 1: Introducción

El 6 de marzo de 2020 se detecta en el Perú el primer caso de coronavirus en un paciente joven procedente de Europa. El 15 de marzo del mismo año se decreta el estado de emergencia nacional y una cuarentena obligatoria que sería alargada durante los meses siguientes ante la rápida propagación del virus. Al mes de diciembre de 2021 la cantidad de fallecidos es de 202154 lo cual representa a 6,13 muertos por millón de habitantes (MINSA Perú, 2021). Este número de fallecidos por millón de habitantes es el más alto a nivel mundial, el segundo es Bulgaria con 4,38 muertos por millón de habitantes (Organización Mundial de la Salud, 2021). La razón del pésimo resultado de las estrategias de contención en el Perú sigue siendo aún tema de debate y de estudio, sin embargo, las principales causas de las que se puede sospechar son: el estado deficiente en el que se encuentra el sector salud en el Perú y su alto nivel de informalidad laboral. La crisis política que afectó al Perú entre finales del 2020 e inicios del 2021 no hizo más que empeorar estos problemas.

La capacidad de atención rebasada en el sector salud no solo es un problema en el Perú, en el resto del mundo a este problema se le ha agregado también el alto riesgo de contagio entre el personal sanitario ¹. Es por ello que a nivel global ha habido un renovado interés en la investigación de la funcionalización de materiales ². La finalidad principal es producir indumentaria de protección personal activas con propiedades antivirales. Estos materiales activos pueden ser también usados para la reducción de crecimiento o propagación de hongos y bacterias, mediante vestimentas, calzados o accesorios activos con propiedades antimicrobiales y antifúngicas. En el caso del cuero, actualmente se están estudiando diversas formas de su funcionalización (mediante el uso de nanopartículas, agentes antimicrobiales, biocidas naturales, etc.), buscando un cuero bioseguro y con alto valor comercial ³.

Breve historia del cuero

Desde la prehistoria, el hombre ha tenido que buscar distintas formas de defenderse contra los constantes peligros que le rodea: lluvias, frío extremo, animales salvajes e incluso guerras entre ellos. Es así como, al tener una piel muy frágil, inicialmente comenzó a usar las pieles de los animales que mataba para protegerse. Fue necesario retirar la capa

subcutánea de grasa de estas pieles para que se lograran tener una piel un poco más duradera. Luego, el posterior tratamiento de la piel produjo el cuero que se logró por métodos de secado, desengrasado y curtido más elaborados ⁴.

Fue durante la edad de piedra donde se empezaron a crear los primeros utensilios para el curtido. Es así que en el año 2008 se descubrió en la cueva Areni-1 de Armenia un zapato de cuero completo conservado en perfecto estado. Los análisis posteriores de radiocarbono determinaron que su fecha data de entre 3627 a 3377 Cal BC (años antes de Cristo), convirtiéndose así en el zapato de cuero más antiguo del mundo ⁵.

Durante la edad de bronce y hierro el calzado, las vestimentas e instrumentos de cuero fueron ampliamente utilizados por las antiguas culturas egipcias, griegas y romanas ⁴. Su uso se mantuvo durante la época media y el renacimiento, sin embargo, su verdadero apogeo se vio durante la revolución industrial. El uso de las máquinas industriales junto con la invención del curtido a base de sales de cromo, logró que se produjese grandes cantidades de cuero a una velocidad nunca antes vista.

En la actualidad, existen diversas denominaciones y tipos de cueros. Estas dependen del animal de donde se obtenga la piel, de la zona de la piel o del proceso que se sigue para su curtido. Algunas de las más comunes en el Perú son: cuero badana (pieles de carnero curtida), cuero vacuno, cuero gamuzón (cuero obtenido de la capa interna de la piel del animal), cuero wet blue (cuero obtenido utilizando sales de cromo) y cuero wet white (cuero sin cromo). Además de estos cueros, existen también cueros de pieles exóticas como por ejemplo los fabricados a partir de pieles de reptiles y pescados como el *Arapaima gigas* o comúnmente conocido como paiche.

El Paiche

En el ámbito local, la carne del paiche (pez que vive en la cuenca del río Amazonas) es consumida debido a su gran aporte proteico, su bajo contenido de grasas y su gran tamaño (un ejemplar adulto puede pesar entre 100 y 200 kg). Si bien es cierto que el paiche puede obtenerse mediante la pesca artesanal, en el año 2004 la producción sostenida de este recurso fue impulsada por el Gobierno Regional de Ucayali con el proyecto Acuicultura Artesanal para la Producción de Paiche en Jaulas Flotantes, en la Laguna de Imiría, Ucayali ⁶. Los resultados de este proyecto fueron el óptimo crecimiento y engorde en la jaula flotante, alcanzando pesos promedios de 12 kg. Es así como actualmente la

producción y consumo del paiche no está limitado a la pesca artesanal, habiendo también empresas particulares que apuestan por el cultivo y engorde de este recurso mediante la utilización de jaulas o estanques circulares.

A pesar de los beneficios del consumo de la carne de paiche producido en piscigranjas, esta, al igual que cualquier otra actividad, también genera desechos. Generalmente los restos de la actividad acuícola son las escamas y la piel del paiche (la piel de un paiche mediano mide entre 0,55 y 0,65 m²). Ante ello, el CITEccal (Centro de Innovación Productiva y Transferencia Tecnológica del Cuero, Calzado e Industrias Conexas), ha desarrollado e implementado, junto a la empresa Amazon Harvest de Loreto, un proyecto para el desarrollo y el uso del cuero de paiche, dándole así un valor agregado. El cuero obtenido a partir de la piel del paiche será utilizado por la industria de la marroquinería. Sin embargo, su impacto en la industria dependerá, de entre otros factores, de su utilidad como cuero activo (cuero con propiedades antifúngicas y antimicrobial).

Materiales funcionales

En la industria de la marroquinería la elección del tipo de cuero para la elaboración de vestimentas, calzados o accesorios dependerá del uso final y características que se busque en el material (grosor, flexibilidad, suavidad, fricción al tacto, etc.). Sin embargo, una característica común que se busca en todos los tipos de cueros es que sea durable y resistente a la putrefacción en ambientes cálidos y húmedos. Esta característica, que bien pueden conseguirse con procesos de curtido más elaborados, también es posible obtenerla aplicando tecnologías de materiales activos o funcionales.

En 1988 investigadores de la Universidad de Michigan observaron que es posible cambiar las propiedades de algunos materiales al reaccionar de forma distinta a estímulos distintos. En su caso, estudiaron el cambio de la viscosidad de un fluido cuando se le aplica una corriente eléctrica, sin embargo, en la actualidad la denominación de material funcional abarca a una cantidad considerable de materiales con propiedades físicas, mecánicas, químicas o biológicas que reaccionan bajo ciertas condiciones concretas ⁷.

En el caso del proceso de putrefacción del cuero, este ocurre debido a la presencia y crecimiento de hongos, por ello algunos investigadores han propuesto la elaboración de cueros activos con propiedades antimicrobianas (antibacterianas y antifúngicas)

utilizando microcapsulas de sustancias activas ⁷, nanopartículas de plata ⁸ y nanopartículas de óxidos metálicos ^{3,9-11}.

En particular, el uso de nanopartículas de óxido de cobre en textiles ha logrado tener resultados antimicrobiales satisfactorios. En el caso de la síntesis *in situ* de estas nanopartículas en telas, se ha logrado inhibir la bacteria *E. coli* reduciendo su crecimiento en telas activas entre un 91 y 99% ¹². Además de ello el óxido de cobre tiene la capacidad de inactivar varios tipos de virus ¹³. Recientemente, un estudio acerca de recubrimientos de poliuretano con partículas de Cu₂O sobre superficies de vidrio y acero inoxidable logró inactivar el SARS-CoV-2 de estas superficies rápidamente ¹⁴, este resultado hace que el estudio de materiales funcionales con nanopartículas de CuO sea de gran importancia bajo la coyuntura actual.

Finalmente, la producción de un cuero exótico y activo con propiedades antibacterianas y antifúngicas también posibilitarán la apertura de nuevos mercados afectando positivamente la industria y la economía de los pequeños productores, empresas de curtiembre y empresas de marroquinería.

Industria del cuero, situación actual

Según el Censo de Población y Vivienda (2017) del INEI en el Perú existen 45557 trabajadores en el sector cuero y calzado, lo cual representa el 4,6% de la PEAO (población económicamente activa ocupada) del sector manufactura ¹⁵. Mundialmente la producción de calzado se encuentra liderada por China con 13478 millones de pares producidos en el año 2018 ¹⁵. Además de esto China tiene el mayor porcentaje de importaciones de calzado con una participación del 53,1% (ver Fig. 1) durante el año 2018 ¹⁶.



Figura 1. Importaciones de calzado durante el 2018 (Fuente: Infotrade, adaptado de Carhuavilca ¹⁶)

En los últimos años en el Perú la importación del calzado ha ido creciendo anualmente a una tasa aproximada del 13,8%, mientras que las exportaciones solo han logrado una tasa del 4,2% (ver Fig. 2), obteniéndose así un valor importado 20 veces menor que el valor exportado ¹⁵.

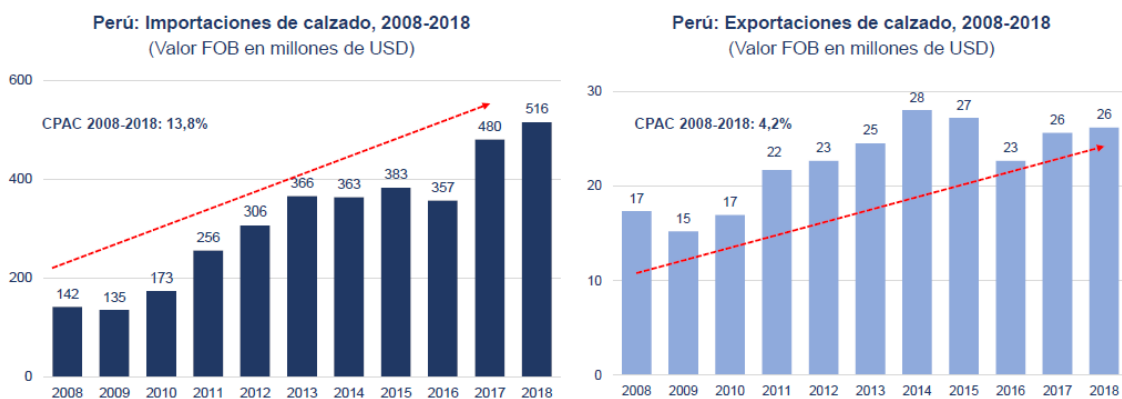


Figura 2. Comparativa del crecimiento promedio anual compuesto de las importaciones y exportaciones de calzado en el Perú del 2008 al 2018 ¹⁵

Es la gran competencia del mercado internacional lo que hace difícil el crecimiento de esta industria en el Perú. Esto finalmente queda evidenciado por el valor agregado bruto

(VAB) en la manufactura del cuero y calzado en el Perú (Figura 3). Obteniendo una disminución del VAB en el 2019 del 20% respecto al año anterior.

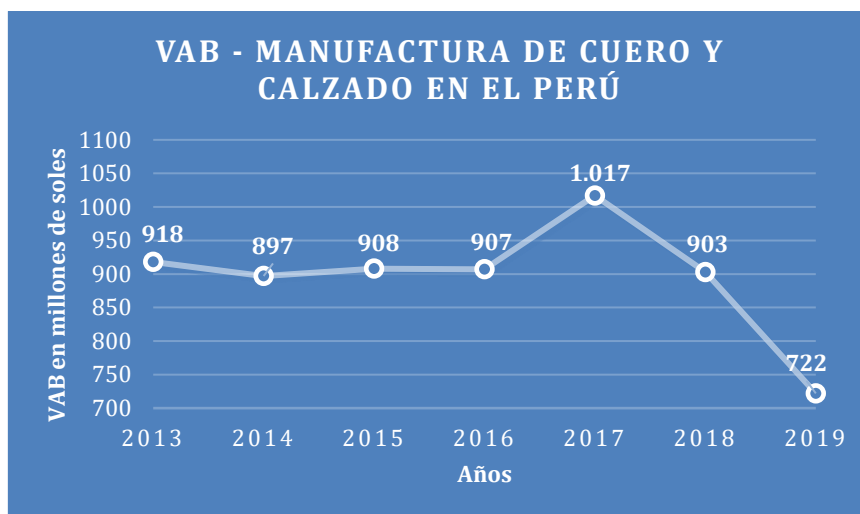


Figura 3. VAB de manufactura de cuero y calzado en Perú a precios constantes de 2007 (2013 – 2019). Fuente: INEI

1.1 Planteamiento del problema

Actualmente las preocupaciones por la pandemia producida por el SARS-CoV-2 sigue siendo relevante en el mundo haciendo que cada vez más personas busquen productos bioseguros. Además de ello el sector salud en el Perú se ha visto rebasado no logrando reducir efectivamente las tasas de contagio. Bajo esta situación, la aparición de nuevas cepas de este virus hace que los gobiernos busquen nuevas medidas de protección.

Por otro lado, de las Figuras 2 y 3 previas, según las estadísticas hasta el año 2019 la producción de cuero y calzado se ha ido reduciendo. Teniendo en cuenta que la pandemia por el SARS-CoV-2 durante los años 2020 y 2021 empeora la situación de esta industria, es de esperarse que la tendencia a la baja se mantenga. Esto afecta negativamente a la economía nacional, poniendo también en riesgo puestos laborales formales o en vías de formalización.

Actualmente ya existen en el Perú empresas dedicadas al cultivo del paiche en piscigranjas, sin embargo, estas lo hacen con el único objetivo de procesar su carne para la industria alimentaria. De esta forma se generan deshechos de pieles: una piel de paiche mediano puede tener un tamaño de entre 0,55 y 0,65 m², la cual normalmente se desperdiciaría durante el procesamiento de la carne.

1.2 Hipótesis

Utilizando nanopartículas de óxido de cobre se podría funcionalizar muestras de cuero de paiche, que adquieran actividad antimicrobial.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Funcionalizar el cuero de paiche durante el proceso de recurtido con nanopartículas de óxido de cobre sintetizadas por el método de precipitación.

1.3.2 Objetivos específicos

- I. Sintetizar y caracterizar nanopartículas de óxido de cobre.
- II. Realizar las pruebas laboratorio del proceso de funcionalización del cuero de paiche.
- III. Realizar la funcionalización del cuero de paiche en botalitos de curtido durante un proceso de recurtido.
- IV. Realizar los análisis de espectroscopía de absorción atómica (Cu) de los cueros de paiche funcionales.
- V. Realizar las pruebas mecánicas de la resistencia al desgarró, resistencia a la tracción, solidez del color al frote del cuero y pruebas antimicrobial de las nanopartículas de CuO sintetizado y del cuero funcional.

1.4 Justificación

La funcionalización de materiales como textiles, y cueros para la obtención de materiales con propiedades antimicrobianas es investigada actualmente debido a la demanda de los usuarios por productos duraderos y seguros. Bajo el contexto actual de la pandemia mundial por el Coronavirus SARS-CoV-2 esta demanda no hace más que acrecentarse ². Debido a esto la obtención de materiales funcionales con propiedades antivirales,

antibacteriales y antifúngicos ha sido propuesta por varios investigadores como un método eficaz de protección.

Generalmente la materia prima utilizada para la producción de estos cueros proviene de las pieles de origen vacuno (según estadísticas del INEI en el Perú se produjeron 922413 pie² de cuero vacuno durante el año 2019). Las propiedades/características antimicrobiales de estos cueros han sido ampliamente estudiadas ^{17,18}, a diferencia de otros cueros obtenidos a partir de la actividad acuícola, como lo es el paiche. El estudio riguroso de esta piel y su curtición ecoamigable permitiría la diversificación del mercado, utilizando la materia prima que normalmente sería desechada (piel de paiche) y creando nuevos nichos que impulsarían las industrias de la curtiembre y marroquinería seriamente dañadas tanto por la situación pandémica como por la competencia del mercado chino. De esta forma la creación de un mercado de cueros activos antimicrobiales exóticos y peruanos afectaría positivamente la economía nacional y sobretodo la salud de la población proveyendo a esta de materiales bioseguros.

Finalmente, las nanopartículas de CuO utilizadas para la funcionalización del paiche fueron elegidas debido a que el estudio citotóxico de estas nanopartículas se encuentra plenamente estudiado. Este mecanismo produce la muerte celular de las bacterias mediante la liberación y disolución de los iones Cu²⁺ los cuales producen una gran concentración de ROS (siglas en inglés de especies de oxígeno reactivo) al ingresar a la mitocondria de la bacteria, generando la desnaturalización de las proteínas del ADN, causando la ruptura y la muerte de la célula ¹⁹. Otros estudios han corroborado las propiedades de los iones de Cu²⁺ como antiviral, antialgal, antiparasítico y anticancerígeno ²⁰.

Es por ello por lo que, en la presente tesis se describe un método de funcionalización del cuero de paiche utilizando nanopartículas de CuO con la finalidad de dotar al material de propiedades antifúngicas y antibacterianas, evitando así su contaminación y retrasando su putrefacción.

1.5 Antecedentes

La impregnación de nanopartículas de óxido de cobre sobre distintos materiales con el fin de dotarles de propiedades antibacterianas y antifúngicas han logrado ser exitosas, en la

reducción bacterial de la *Staphylococcus aureus* y *Escherichia coli* ²¹ y fúngica del *Aspergillus niger* ²². En el caso del cuero, se han propuesto diversos métodos de funcionalización del material para otorgarle las propiedades deseadas. Entre los principales métodos se encuentran la incorporación de antibióticos, biocidas naturales, nanopartículas de plata y óxidos metálicos en el proceso de curtido ³.

Algunas investigaciones acerca de la funcionalización de materiales mediante la impregnación de nanopartículas se encuentran en las publicaciones realizadas por Velmurugan *et al.* ⁸, Sportelli *et al.* ²³, Liu *et al.* ²⁴, Lopez *et al.* ²⁵ y Carbalho *et al.* ²⁶ quienes utilizaron nanopartículas de plata para funcionalizar muestras de cuero, concluyendo que estas otorgan al material propiedades antimicrobiales.

Por otro lado, el uso de las nanopartículas de CuO y ZnO como agentes antimicrobiales también han conducido a resultados satisfactorios ⁹⁻¹¹, obteniendo, para el caso del CuO, zonas de inhibición de hasta 16 mm de diámetro para distintas cepas intrahospitalarias ⁹.

Capítulo 2: Fundamento Teórico

En este capítulo se explicará lo que se sabe teóricamente acerca de la constitución de la piel del paiche, el proceso de síntesis, nucleación y crecimiento de las nanopartículas, la citotoxicidad de las nanopartículas, los procesos de curtido y recurtido del cuero, los métodos de análisis por estereomicroscopía, pruebas antibacterianas, antifúngicas, mecánicas, la caracterización obtenida por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB), y finalmente los equipos, instrumentos y reactivos utilizados.

2.1 Materia prima

En esta sección se explicará el origen y la composición del cuero utilizado y la síntesis, crecimiento y nucleación teórica de las nanopartículas de CuO.

2.1.1 *Arapaima gigas*

Con un peso de hasta 200 kg, el *Arapaima gigas*, o comúnmente conocido como paiche, puede llegar a tener un tamaño superior a los 2 metros de longitud (Martin, M. 2009 p. 203) ²⁷. Generalmente se encuentra en la cuenca del río Amazonas y es pescado artesanalmente por su valor alimenticio. Actualmente el CITECCAL se encuentra implementando un método de curtición ecoamigable que genere pocos residuos tóxicos. Si bien es cierto que no existen estudios experimentales acerca de la composición química de este cuero, sí se han realizado estudios acerca de la composición de la piel y de sus escamas. La piel del *Arapaima gigas* está compuesta de fibras de colágeno de aproximadamente 1 μm de diámetro, su piel posee una capa externa compuesta de escamas con una dureza por microindentación de aproximadamente 550 MPa ²⁸. Esta dureza se debe a que las escamas del paiche se encuentran formadas por fibras de colágeno entrelazadas con cristales de hidroxiapatita (mineral formado por fosfato de calcio cristalino) ²⁹. Por otro lado, la piel interna del paiche tiene una dureza de aproximadamente 200 MPa y un espesor de 50 μm , debido principalmente a la presencia de fibras de colágeno multilaminadas. En la Figura 4 se muestra un esquema de la composición interna de la piel del *Arapaima gigas*. En la industria de la curtiembre el

lado de la piel más externa se denomina “lado flor”; mientras que el lado de la piel más interna, “lado carne”.

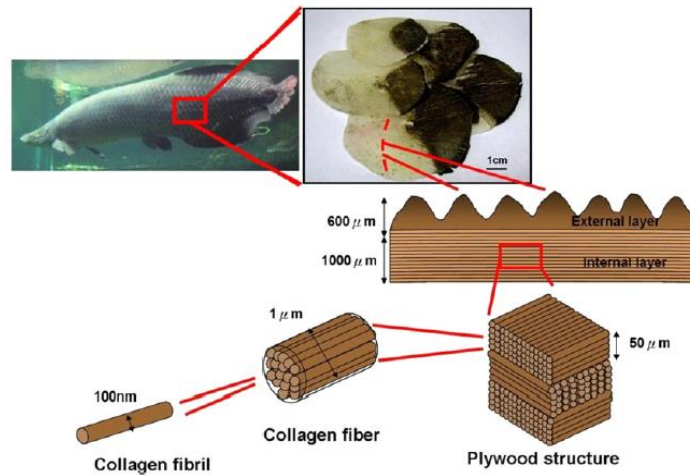


Figura 4. Composición de la piel del *Arapaima gigas* ²⁸

La molécula de colágeno se encuentra presente en todos los órganos y tejidos. Su función principal es dotar a estos tejidos una buena resistencia a la tracción.

El colágeno es una proteína compuesta de una triple hélice. Esta triple hélice, llamada también tropocolágeno) está formada por tres cadenas polipeptídicas α , las cuales están compuestas por varias uniones de aminoácidos ³⁰. Los aminoácidos que componen cada cadena α son por lo general la prolina ($C_5H_9NO_2$), la lisina ($C_6H_{14}N_2O_2$) y la glicina ($C_2H_5NO_2$).

El tropocolágeno es la unidad básica de la fibrilla de colágeno ³¹. Esta se encuentra estabilizada debido a los enlaces de hidrógeno presentes entre cada cadena α . En la figura 5 se observa la composición descrita.

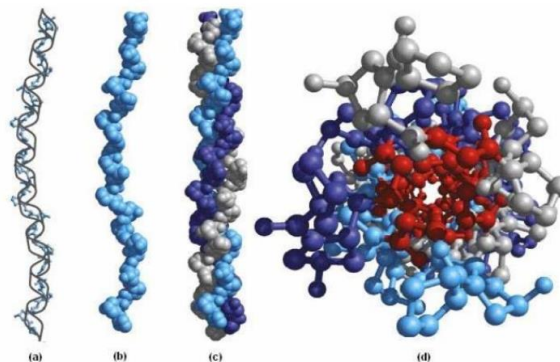


Figura 5. Composición del tropocolágeno. a: Estructura helicoidal Gly X-Y, b: modelos de esfera de la hélice, c: molécula de tropocolágeno, d: molécula de colágeno vista de un extremo ³¹.

Si bien es cierto que la estabilidad de la triple hélice se debe a los enlaces de hidrogeno presentes en la molécula, también los grupos OH de hidroxiprolina ayudan a la estabilización de esta. En la figura anterior la estructura helicoidal Gly X-Y tiene una secuencia constituida por glicina, X (que suele ser prolina) e Y (que puede ser prolina o hidroxiprolina). La composición del tropocolágeno puede variar según la función que desempeñe la molécula de colágeno.

2.1.2 Nanopartículas

Según la Iniciativa Nacional de Nanotecnología de los Estados Unidos de América:

"La nanotecnología es la capacidad de controlar y reestructurar la materia a niveles atómicos y moleculares en el rango de aproximadamente 1 a 100 nm, y explotar las distintas propiedades y fenómenos a esa escala en comparación a aquellas asociadas a átomos, moléculas individuales o materiales granulares" ³².

Es debido a este rango nanométrico que las nanopartículas pueden atravesar tejidos y la pared celular de los microorganismos. Además de ello, debido a que la relación del área superficial y volumen de las nanopartículas aumenta significativamente respecto a la de los materiales granulares, las nanopartículas obtienen características distintas de reactividad química ³³, pudiendo generar así cambios nocivos en el interior del núcleo celular. A continuación, se explica el proceso de crecimiento de las nanopartículas de CuO así como su mecanismo teórico de citotoxicidad.

2.1.2.1. CuO: síntesis, nucleación y crecimiento

El óxido de cobre (II) pertenece al sistema monoclinico, con un grupo cristalográfico de 2m o C2h ³⁴. El grupo espacial de su celda unidad es C2/c. Según Wyckoff (³⁵), los parámetros de celda para el CuO puro son: $a = 4.683$, $b = 3.4226$, $c = 5.1288$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 99.54^\circ$. Cuatro átomos de oxígeno coordinan el átomo de cobre en una configuración aproximadamente cuadrangular plana ^{34,36} (Figura 6).

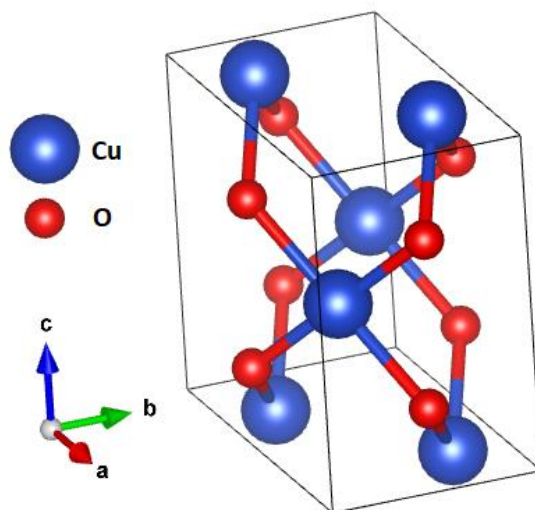
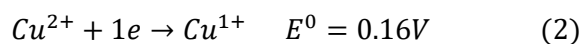
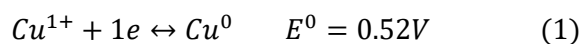


Figura 6. Celda unitaria de CuO (dibujado con el software Vesta)

Dependiendo de la sal de cobre utilizada durante el proceso de precipitación, la morfología de las nanopartículas de CuO obtenidas pueden ser de formas esféricas o alargadas^{9,37,38}. Para lograr la síntesis de CuO por el método de precipitación, se necesitan sales de cobre solubles. Es por ello que la utilización de sales de Cu^{2+} suele ser más conveniente para esta síntesis; debido a que, a diferencia de las sales de Cu^{1+} , estas sí suelen ser solubles en el agua³⁴.

La configuración electrónica del Cu^0 estable es $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$, generalmente se suele encontrar sus estados de oxidación Cu^{1+} , Cu^{2+} y Cu^{3+} , este último menos probable debido a su elevado potencial de ionización³⁹.

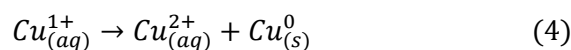
Analizando el potencial estándar de reducción:



Por lo tanto,



Así, en disolución acuosa los iones de Cu^{1+} suelen ser muy inestables³⁴ y se desproporcionan con facilidad en:



Algunas de las sales de Cu^{2+} son: $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$ y $Cu(CH_3COO)_2$. Para este estudio y elaboración de la tesis se utilizó la sal $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Estudios previos han confirmado que utilizando la sal $CuSO_4$ como precursor es posible obtener nanopartículas de CuO de formas alargadas ^{9,38,40}.

En términos generales, la síntesis inicial de las NP's se inicia con la interacción de los iones metálicos presentes en la solución. Estos, bajo ciertas condiciones de temperatura y concentración, generarán embriones de nanopartículas o también llamados "clusters", lo cuales, al colisionar unos con otros, empezarán a formar núcleos constituidos de algunos pocos átomos débilmente unidos. Posteriormente estos núcleos irán creciendo de forma paulatina debido a la constante colisión núcleo – ion metálico presente en la solución. Finalmente, el tamaño de los núcleos irá homogeneizándose en la solución debido al principio de maduración de Ostwald, el cual dicta que las partículas más pequeñas en la solución son las que se disuelven más rápido o, escrito de otra forma, las partículas más grandes asimilarán a las más pequeñas. Cabe resaltar que aquí la temperatura juega un rol importante, aumentando el crecimiento de las nanopartículas cuando esta aumenta y disminuyéndolas cuando esta disminuye ⁴¹.

Este procedimiento de nucleación, crecimiento y maduración, puede describirse termodinámicamente mediante el análisis de la energía libre. En este, la energía libre total, definida como la suma de las energías libres superficial y volumétrica, está definida en la siguiente fórmula (considerando núcleos esféricos):

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \quad (5)$$

donde $\Delta G_v = -\frac{k_B T \ln(S)}{v}$

De la ecuación (5) es posible encontrar un punto de máxima energía derivando la ecuación respecto a r e igualando a cero, obteniéndose la energía crítica del proceso.

$$\Delta G_{crit} = \frac{4}{3} \pi \gamma r_{crit}^2 \quad (6)$$

en donde el radio crítico es:

$$r_{crit} = \frac{2\gamma v}{k_B T \ln S} \quad (7)$$

El radio crítico es el mínimo tamaño de la NP a partir del cual el núcleo podrá crecer y madurar. Es decir, para valores menores al r_{crit} el núcleo se disolverá en la solución, mientras que para valores mayores, el núcleo crecerá. En la siguiente figura se esquematiza esta explicación.

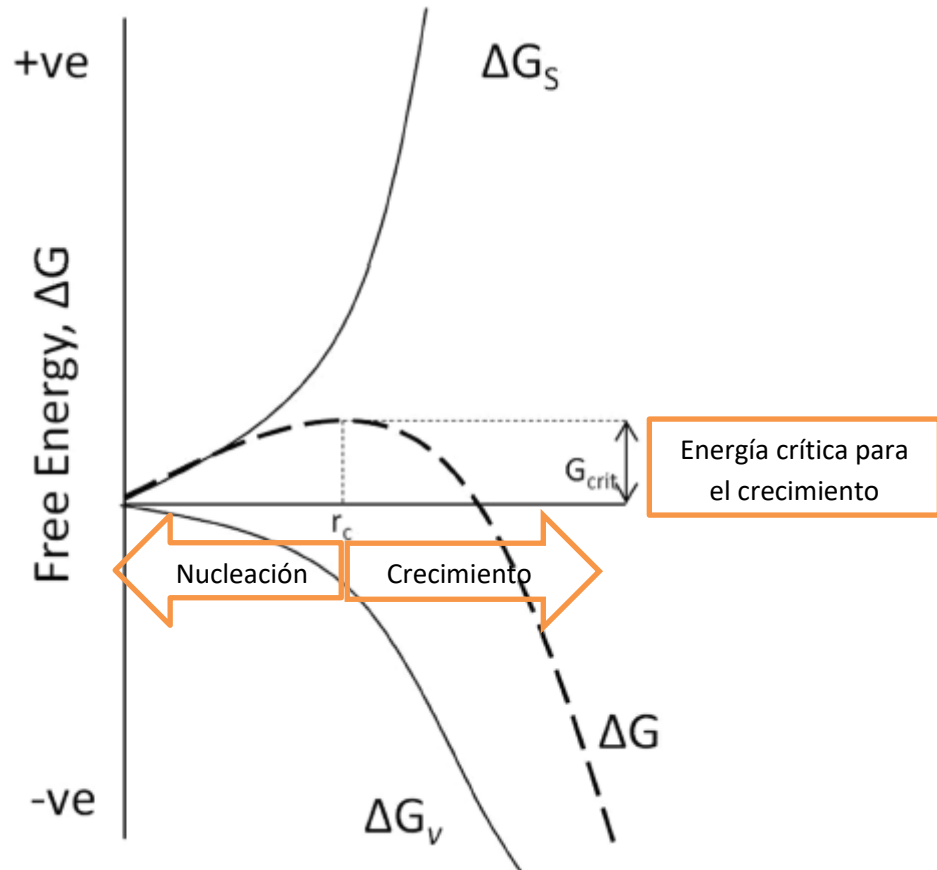


Figura 7. Esquema de crecimiento de una NP en función de su energía libre ⁴¹.

Además de este método de crecimiento, las partículas también pueden crecer mediante agregación con otras partículas. Esto sucede con mayor probabilidad cuando las nanopartículas adquieren un tamaño estable, continuando su crecimiento por agregación con otros núcleos más pequeños ⁴². Entre las principales formas de crecimiento por agregación, se encuentra la propuesta de Penn y Bannfield ^{43,44}. En esta las nanopartículas se atraen entre ellas por fuerzas de van der Waals y, buscando la configuración de más baja energía, las nanopartículas adyacentes se reordenan y autoensamblan compartiendo una orientación cristalográfica común ^{42,45}. Así estas partículas se combinan en una interfaz plana para reducir la energía total del sistema.

En el caso del CuO, este método de crecimiento por aglomeración orientada ha sido propuesto por diversos autores ^{38,45} para explicar la morfología alargada de estas nanopartículas.

En la Figura 8 se resume el proceso de crecimiento de nanopartículas de CuO sintetizado a partir de la sal CuSO₄ y NaOH por el método de precipitación. Esta comienza con la formación de Cu(OH)₂ a partir de los iones Cu²⁺ y OH⁻.

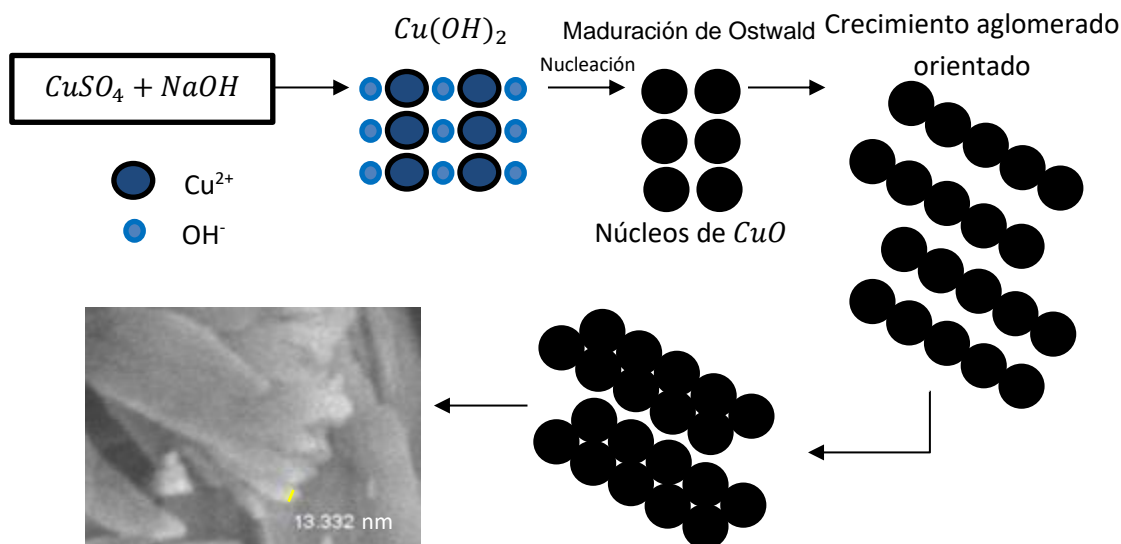


Figura 8. Nucleación y crecimiento de las nanopartículas de CuO Adaptado de Bhattacharjee A. ³⁸

2.1.2.2. Citotoxicidad y propiedad antimicrobial de las nanopartículas de CuO

Las nanopartículas de óxido de cobre presentan una alta toxicidad celular que hace posible la inhibición reproductiva de bacterias y hongos. La toxicidad de las nanopartículas de CuO se deben principalmente a dos factores: al estrés oxidativo inducido por la interacción intracelular de las nanopartículas de CuO y a la disolución de estas nanopartículas. Cuando las nanopartículas de CuO se incrustan en la pared celular, estas logran atravesarla por endocitosis. Una vez adentro, las nanopartículas de CuO, en lisosomas con condiciones ácidas, inhiben la actividad lisosomal y destruyen las membranas lisosómicas ⁴⁶. Finalmente, cuando las nanopartículas ingresan a la mitocondria, estas generan grandes cantidades de ROS (derivados de oxígeno como O₂, -OH y H₂O₂), debido a la interrupción de la cadena de transporte de electrones en la célula

¹⁹. La alta cantidad de ROS puede generar la mutación del ADN de la célula o su completa destrucción, impidiendo así su reproducción y por consiguiente matándola. En la Figura 9 se puede observar el comportamiento de estas nanopartículas al atravesar la pared celular.

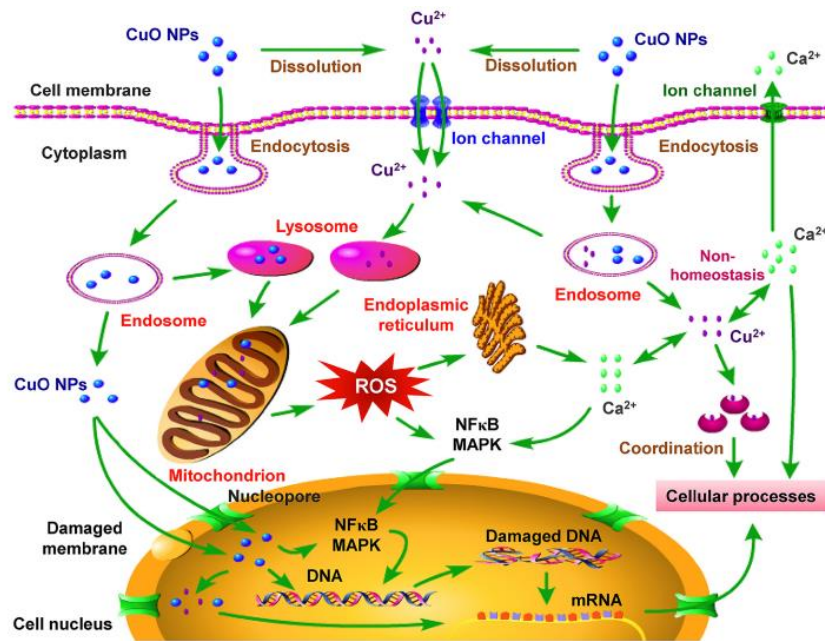


Figura 9. Esquema de la toxicidad celular de las NP's de CuO ¹⁹

2.2 Proceso de curtido

A continuación, se procederá a explicar la metodología del proceso de curtido, así como las etapas que componen el proceso de recurtido y su justificación química.

2.2.1. Definición y metodología

La curtición es el proceso por el cual se busca evitar la putrefacción de las pieles. Esto se realiza siguiendo un proceso de lavado, desengrasado, piquelado (acidular las pieles hasta un pH óptimo), curtido y recurtido (ver Figura 10). El curtido consiste en el entrelazamiento de las moléculas de colágeno, presentes en la piel del animal, utilizando compuestos (generalmente óxido de cromo o taninos) que se enlacen a estas moléculas, dotándolas así de una mayor consistencia estructural. En la siguiente figura se esquematiza el proceso de curtido seguido para la piel de paiche.

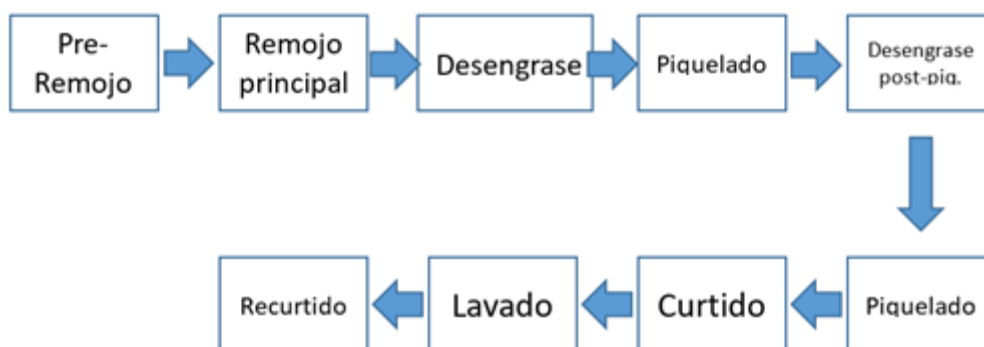


Figura 10. Proceso de curtido para piel de paiche (CITECCAL)

2.2.2 Proceso de recurtido

Durante el proceso de recurtido lo que se busca es entrelazar el compuesto curtiente utilizado durante el proceso de curtido (generalmente sales de cromo o taninos) con las cadenas de colágeno presentes en la piel.

Si bien es cierto que este proceso suele variar dependiendo del tipo y uso final que se le dará al cuero, este por lo general consiste en cuatro etapas: neutralizado, recurtido, fijación y engrase (Figura 11).

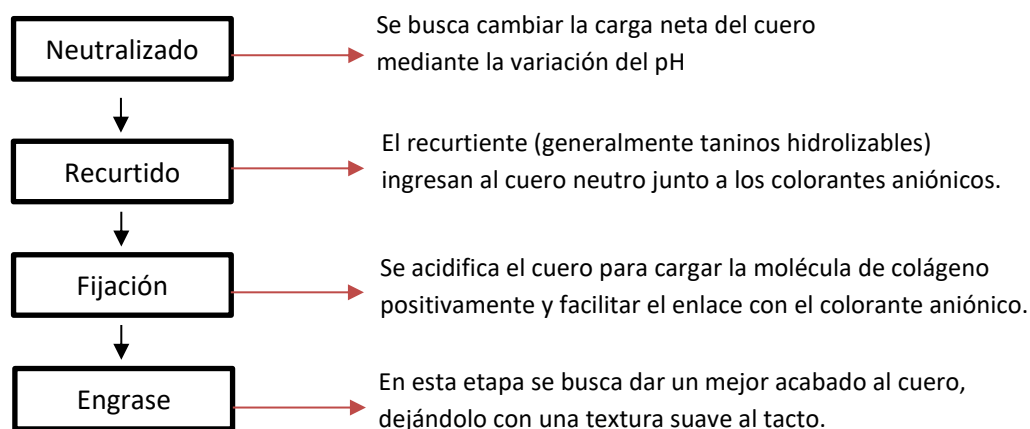


Figura 11. Proceso de recurtido explicado por etapas.

Inicialmente, sin un tratamiento previo, la molécula de colágeno del cuero estará cargada positiva o negativamente dependiendo del pH en el que se encuentre. Con la finalidad de asegurar la dispersión homogénea de los recurtientes y colorantes (generalmente aniónicos) a través de todo el material, se procede a neutralizarlo con baños alcalinos sucesivos. La neutralización se logra cuando el pH del cuero se encuentra en su punto isoeléctrico o pH_{PZC} (teóricamente el pH en el que el material se vuelve eléctricamente neutro)⁴⁷. En su pH_{PZC} , y consideran los dos grupos funcionales de la macromolécula de

colágeno (grupo carboxílico y amino), se va a tener la siguiente configuración (Figura 12).

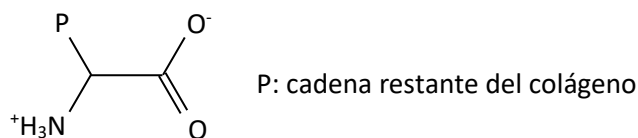


Figura 12. Molécula de colágeno

Con una carga neta igual a cero. Durante la etapa de recurtido se suelen utilizar taninos hidrolizables, debido a la facilidad con la que estos se unen a las proteínas y su rápida formación de enlaces. Uno de los taninos más comunes y que se han utilizado desde la antigüedad es la *Caesalpinia spinosa* o comúnmente conocida como Tara. Su principio activo (tanino) puede hidrolizarse con agua caliente y cargar negativamente a las fibras de colágeno ⁴⁸.

Finalmente, durante la etapa de fijación se disminuye el pH del baño, fijando el colorante aniónico a la molécula de colágeno. Esto sucede debido a que, al disminuir el pH del material, el grupo carboxílico del colágeno será neutralizado y por lo tanto la carga neta de la molécula de colágeno será positiva, favoreciendo así el enlace con los compuestos aniónicos (Figura 13) ⁴⁹.

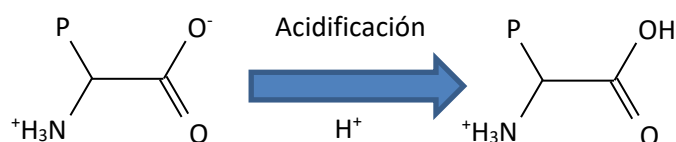


Figura 13. Molécula de colágeno, con carga neta: (izquierda) neutra y (derecha) positiva.

Esta etapa culmina con el engrase, en donde el cuero se pasa por baños sucesivos de aceites, con la finalidad de darle un mejor acabado.

2.3 Instrumentos y equipamiento

En esta sección se describen los instrumentos y equipamientos utilizados para la síntesis de las nanopartículas de CuO y la funcionalización del cuero de paiche mediante la máquina de alta temperatura y los botalitos de curtido.

2.3.1 Instrumentos y reactivos

- Material de laboratorio: pipetas de 10 mL, vasos de precipitado de 100 y 250 mL, probetas 25 mL, bagueta.
- Agitador magnético (Marca Yamato Modelo AREC-F)
- Balanza analítica (Marca Sartorius Modelo ENTRIS 224-1S)
- Batea de limpieza ultrasónica (Marca Cole-Palmer Series 8890)
- Sulfato de cobre pentahidratado (Marca J.A. Elmer 99%)
- Hidróxido de sodio (Marca Sharlau 98.5%)
- Agua destilada

2.3.2 Máquina de alta temperatura

La máquina de alta temperatura (MAT) utilizada durante la investigación fue de marca RAPID y modelo ECO DYER. Este modelo tiene 24 cilindros (con 150 mL de capacidad cada uno) en donde se pueden colocar los reactivos para la síntesis de CuO y las muestras de cuero para la funcionalización. La máquina utiliza un motor que permite girar los 24 cilindros colocados concéntricamente a un tambor (2 por fila). La máquina permite establecer la velocidad de giro del tambor hasta 50 RPM y la temperatura del sistema (que puede llegar hasta 140 °C). El usuario puede programar la máquina, controlando la velocidad de giro, la temperatura del sistema y el tiempo de funcionamiento. En la Figura 14 se muestra el esquema del equipo utilizado.

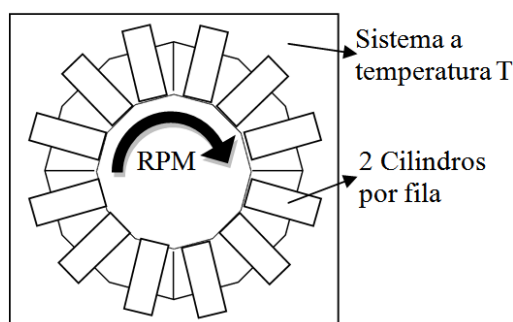


Figura 14. Tambor de la MAT con 12 filas de cilindros (Transversal)

2.3.3 Botalitos de curtido

Equipo en forma de bomo con un diámetro de 350 mm y ancho de 150 mm. Dentro de este se coloca el cuero o textil junto con el baño deseado. Este modelo puede rotar en sentido horario y antihorario. Posee 3 paletas que permiten la elevación del cuero al momento de su rotación. Su funcionamiento consiste en elevar el cuero y dejarlo caer en

el baño sucesivamente con la finalidad de facilitar el ingreso del recurtiente, tinte u otro compuesto al material. Es utilizado por los laboratorios de investigación y desarrollo del CITEccal para realizar pruebas de curtido, recurtido y teñido de muestras pequeñas de cuero de entre 1kg y 1.5kg (Figura 15).



Figura 15. Izquierda: Botalitos de teñido (CITECCAL), Derecha: esquema

2.4 Técnicas de caracterización

En esta sección se explicará las técnicas y equipos utilizados para la caracterización de las nanopartículas de CuO y del cuero de paiche.

2.4.1. Difracción de rayos X

El fenómeno de difracción es la desviación del haz a pasar por un obstáculo del orden de la longitud de onda del haz incidente. Luego de eso se puede producir un proceso de interferencia cuando dos ondas en fase, después de experimentar la difracción tienen recorridos distintos, mantienen la misma fase e interactúan mutuamente de forma constructiva sumando sus amplitudes. En la Figura 16, las ondas 1 y 2 se dispersan al recorrer caminos distintos, luego las ondas dispersadas que mantengan la misma fase interferirán constructivamente produciendo una onda con el doble de amplitud. Este fenómeno de difracción puede ocurrir con dos o más ondas dispersadas que interfieran constructivamente. En el caso contrario las ondas dispersadas interferirán parcial o destructivamente, reduciendo su amplitud a cero (ondas 3 y 4).

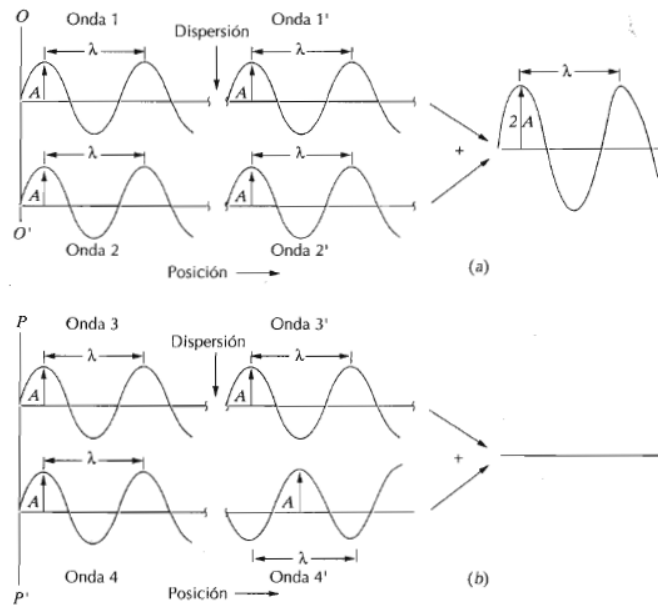


Figura 16. Interferencia constructiva (a) y destructiva (b) de dos ondas dispersadas ⁵⁰.

La difracción de rayos X (DRX) se utiliza para determinar la estructura cristalina de una muestra. Esta se fundamenta según la ley de Bragg. Según esta ley es posible dispersar un haz incidente de rayos X (paralelos, monocromáticos y en fase) sobre planos paralelos de átomos (con los mismos índices de Miller h, k y l) de forma que dos o más rayos de este haz interfieran constructivamente a un determinado ángulo θ , obteniendo así un haz difractado. En la Figura 17 dos rayos (1 y 2) siguen recorridos distintos debido al choque con los átomos P y Q. Para que los dos rayos dispersados interfieran constructivamente se tendrá que cumplir que la diferencia de caminos recorridos por los rayos 1 y 2 ($\underline{SQ} + \underline{QT}$) sea igual a n veces la longitud de onda del rayo incidente, es decir:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (8)$$

En donde n es un número entero, λ la longitud de onda, d_{hkl} la distancia interplanar y θ el ángulo de incidencia. De cumplirse esta ley, ambos rayos dispersados se encontrarán en fase y por consiguiente se obtendrá un haz difractado para el ángulo θ .

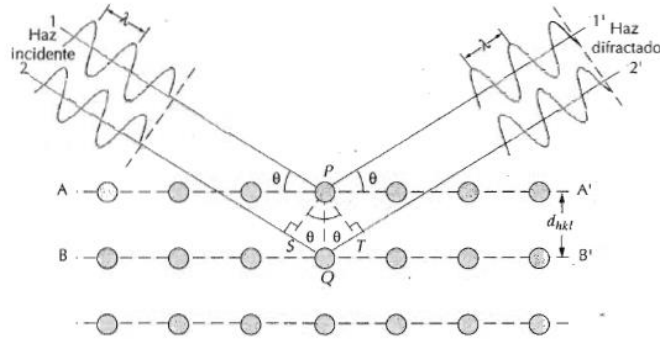


Figura 17. Difracción de rayos X sobre planos paralelos de átomos ⁵⁰.

La estructura y posición de los átomos que componen una muestra determinada harán que los rayos X emitidos sobre esta sean difractados siguiendo un patrón característico que será captado por un detector. Finalmente se generará un difractograma característico para cada muestra analizada. En la siguiente figura está esquematizado un difractómetro de rayos X. En este el ángulo de detección varía paulatinamente con la finalidad de encontrar el patrón característico de difracción para cada muestra.

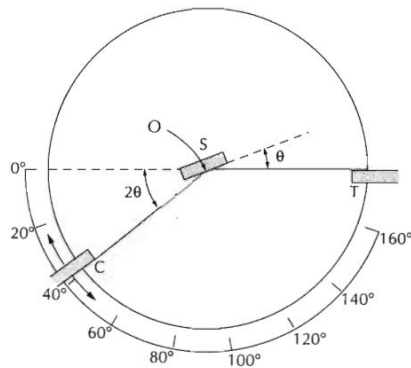


Figura 18. Difractómetro de rayos X, T: fuente de rayos X, S: muestra, C: detector ⁵⁰

El difractómetro utilizado para todos los análisis fue de la marca BRUKER, modelo D8 Advance.

2.4.2. Microscopía electrónica de barrido

Un microscopio electrónico de barrido (MEB) es utilizado, por lo general, para estudiar la morfología de los materiales. Para ello se utilizan detectores de electrones secundarios, retrodispersados, Auger, y detectores de rayos X. Los electrones primarios son generados y acelerados en la parte superior del microscopio debido a la presencia de una diferencia de potencial. Estos electrones atraviesan una columna en vacío mientras que al mismo tiempo son enfocados hacia una muestra mediante el uso de lentes magnéticas

condensadoras y objetivo. Posteriormente, el haz de electrones pasará a través de una bobina de barrido. Esta se utiliza para poder mover el haz electrónico en los ejes X e Y con la finalidad de registrar la imagen de la muestra analizada en un monitor sincronizado con la velocidad y frecuencia del movimiento del haz. Finalmente, la muestra a analizar se coloca al final de la columna óptica electrónica. En la siguiente figura se observa el esquema descrito.

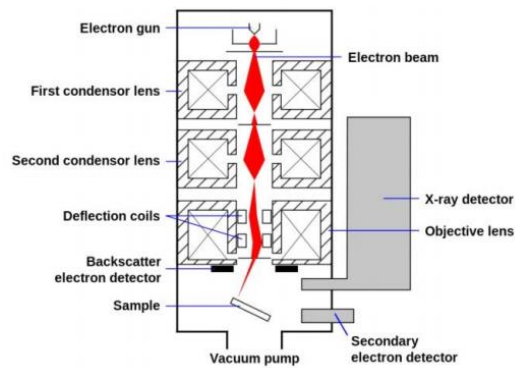


Figura 19. Esquema general de un microscopio electrónico de barrido ⁵¹.

Dependiendo del tipo de sensor que tenga el MEB, este podrá captar los electrones retrodispersados (RE) o secundarios (SE). Estos últimos son el producto de una colisión inelástica entre un grupo de electrones primarios y la superficie de una muestra cualquiera. Utilizados comúnmente para el análisis de la estructura morfológica de la muestra, estos SE pueden ser atraídos hacia un detector mediante la presencia de un campo eléctrico débil. En la Figura 20 se esquematiza la colisión entre un electrón primario externo y una muestra, seguido de la generación del electrón secundario.

Las aplicaciones de este tipo de microscopio son muy variadas. Son usados en la geología, en el estudio de materiales para la caracterización microestructural, en la metalurgia para el control de calidad de materiales, en la química para la medición del tamaño de las partículas y en la biología para la observación de la estructura de los tejidos y órganos animales y vegetales.

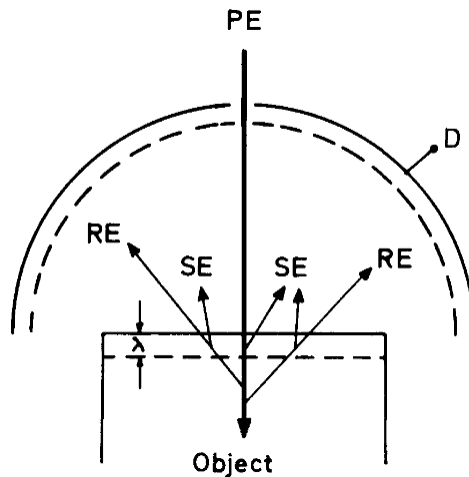


Figura 20. Colisión electrón primario – objeto. Se observan los electrones secundarios (SE) y los retrodispersados (RE) ⁵².

Los análisis de microscopía electrónica de barrido se realizaron utilizando el equipo Hitachi SU-8230.

2.4.3. Pruebas mecánicas

Las pruebas mecánicas más comunes que se requieren para el control de calidad de la producción del cuero son la resistencia a la tracción y al desgarro.

- Resistencia a la tracción (ISO 3376)

La resistencia a la tracción está definida como la máxima tensión que puede resistir un material antes de su ruptura. El esfuerzo o tensión está definida por la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (9)$$

En donde σ es la tensión, F la fuerza ejercida sobre el material y A_0 la sección transversal inicial del material. Luego la resistencia a la tracción estará definida como la máxima fuerza ejercida sobre el material dividida entre su sección inicial.

En el caso del cuero, su determinación está normada por la NTP ISO 3376:2012. Para ello se sujeta la muestra de cuero entre dos agarres neumáticos de una máquina de prueba de fuerza. Estos al desplazarse van ejerciendo una mayor tensión en el material (la cual será registrada por un software de medición) deformando el cuero hasta su ruptura. En la Figura 21 se ejemplifica una curva típica de esfuerzo – deformación del cuero. En esta figura la resistencia a la tracción será el punto máximo de la curva expresada en N/mm².

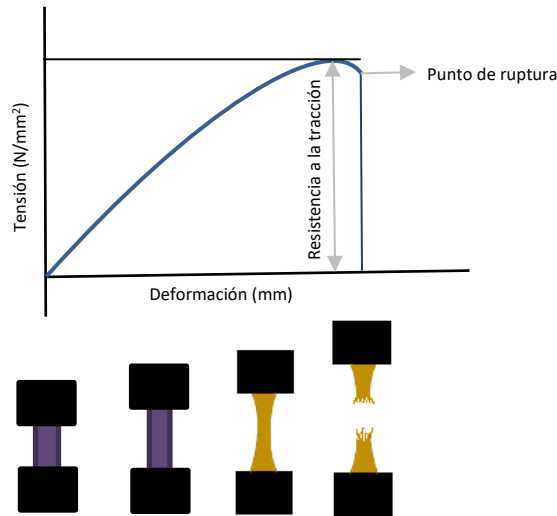


Figura 21. Gráfica esfuerzo – deformación para la determinación de la resistencia a la tracción del cuero

- Resistencia al desgarro (ISO 3377-2)

La resistencia al desgarro es la fuerza necesaria para comenzar o continuar un desgarro de un material bajo condiciones específicas ⁵³. Existen muchos mecanismos para determinar esta resistencia, sin embargo, en el caso del cuero se suele usar la prueba de desgarro de doble filo (NTP ISO 3377-2:2008). Para esta técnica se corta y retira de la muestra una zona hexagonal interna, luego mediante dos ganchos neumáticos se va ejerciendo tensión en el material hasta su ruptura. En la Figura 22 Se ejemplifica una curva típica de fuerza – desplazamiento para esta prueba, en donde la resistencia al desgarro será el punto máximo de esta curva (expresada en N).

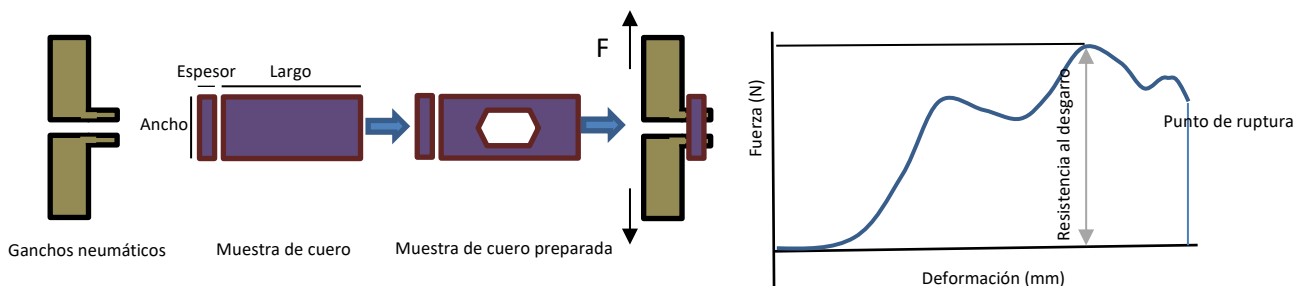


Figura 22. Prueba de desgarro de doble filo para la determinación de la resistencia a la tracción para cueros

- Solidez del color al frote (ISO 11640)

Cuando un material coloreado es frotado con otro material, es común que ocurra una transferencia de color del primer material al segundo. La solidez del color al frote

determina la cantidad de color transferido de un material a otra superficie ocurrida por frote. En el caso del cuero esta prueba se realiza siguiendo la norma NTP ISO 11640:2014. Utilizando un frotómetro, se procede a frotar en vaivén o ciclos el lado flor del cuero con un fieltro de lana de referencia (Figura 23). Esta prueba se hace en seco y en húmedo con 50 ciclos en seco y 20 en húmedo. Finalmente, la evaluación de la degradación del color del cuero y la descarga de color sobre el fieltro se realiza mediante la escala de grises ISO (ISO 105). Para ello se toma una fotografía de la muestra y, mediante un software de medición de color por imagen, la diferencia del color de la muestra se convertirá en una escala de grises. En esta escala se compara el cambio de color del material después del frote. La variación del color (de menor a mayor) se cuantifica de 1 a 5 (Figura 23).

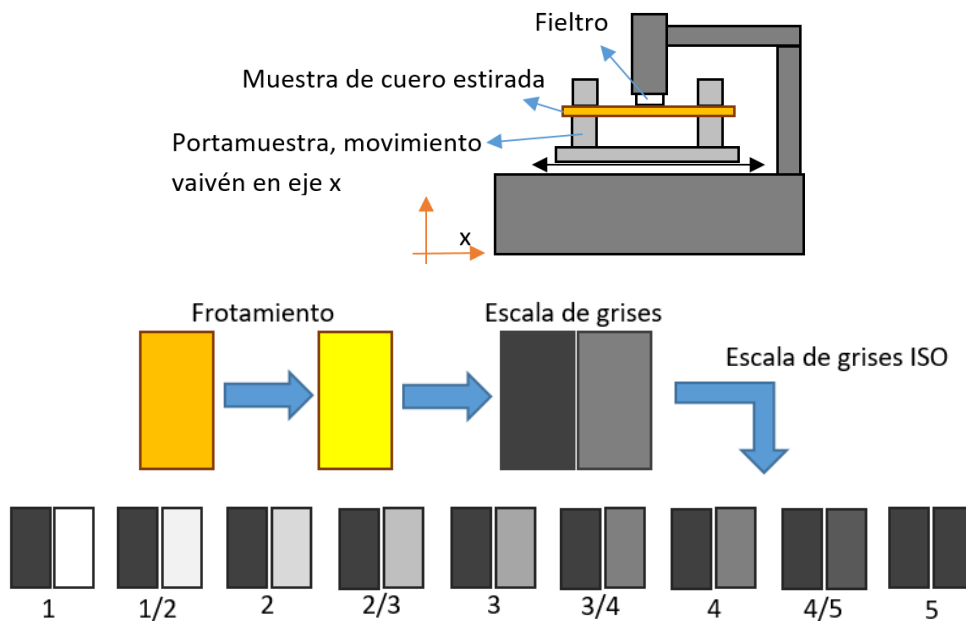


Figura 23. Superior: esquema de frotómetro, inferior: escala de grises ISO referencial para evaluar la degradación.

2.4.4. Estereomicroscopía

Un estereomicroscopio es un tipo de microscopio óptico que permite estudiar en detalle la superficie y el relieve de las muestras analizadas. En el caso de muestras opacas (como el cuero) utiliza un sistema de iluminación reflejado para la visualización de la imagen. El equipo utilizado para los análisis fue un estereomicroscopio trinocular LED modelo SM-3TZ-54S-10M "AMSCOPE" – USA.

2.4.5. Espectroscopía de absorción atómica en flama para la detección de cobre

El estudio de espectroscopía de absorción atómica en flama requiere que la muestra a analizar se encuentre en fase gaseosa. Para ello las muestras sólidas son previamente digeridas en una solución de ácido nítrico, posteriormente pasan por un proceso de atomización el cual consiste en nebulizar y evaporar las muestras en presencia de una flama. Con la muestra atomizada, la detección del cobre se realiza a partir de la emisión de la radiación electromagnética de un cátodo (en este caso de cobre) el cual posee una longitud de onda característica que es absorbida por los átomos metálicos de la muestra atomizada. Luego, la cantidad de radiación absorbida será proporcional a la concentración de átomos de cobre presentes en la muestra (ley de Lambert-Beer). Finalmente, la detección de la longitud de onda de interés (separada mediante un monocromador) será leída y registrada para el posterior análisis de absorbancia. Todo este proceso se encuentra resumido en la Figura 24.

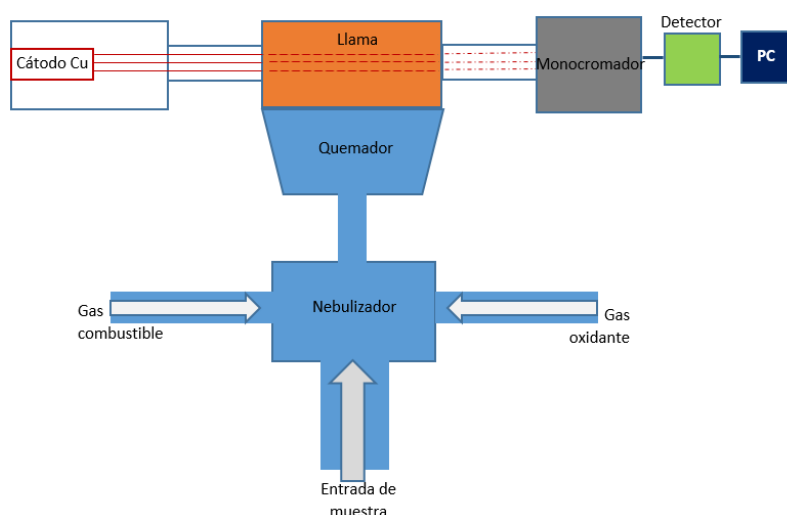


Figura 24. Esquema de funcionamiento de Espectroscopio de absorción atómica en flama.

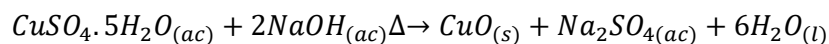
Con la finalidad de obtener resultados correctos, se realiza la calibración del equipo a partir de una disolución patrón comercial de cobre. Al finalizar la calibración del equipo, se obtiene una aproximación lineal de absorbancia en función de la concentración de cobre. Utilizando esta calibración, ya es posible proceder al análisis de la absorbancia de las muestras digeridas, para posteriormente calcular la concentración de cobre en estas.

Capítulo 3: Síntesis de CuO y funcionalización del cuero de paiche

Este capítulo se encuentra dividido en 3 secciones. En la primera se explicará el procedimiento seguido y los resultados obtenidos de la síntesis de CuO utilizando la máquina de alta temperatura a distintas temperaturas. En la siguiente sección, se explicará el método de funcionalización del cuero de paiche utilizando la MAT. Finalmente, en la última sección se explicará el procedimiento seguido para la funcionalización del cuero de paiche utilizando los botalitos de curtido durante un proceso de recurtido.

3.1 Metodología y resultados de síntesis de CuO

La síntesis de las nanopartículas de CuO fue realizada dentro del Laboratorio de materiales funcionales, energías renovables y eficiencia energética utilizando la máquina de alta temperatura. Siguiendo la siguiente reacción química:



Para realizar esta síntesis se prepararon dos soluciones: una de 0.02M CuSO₄·5H₂O y otra de NaOH estequiométrica. Ambas soluciones fueron directamente combinadas en las probetas de la MAT e ingresadas a esta. Las temperaturas del sistema elegidas fueron de 25, 30, 35, 40, 60, 70 y 90°C, de esta forma, al finalizar el proceso, se obtuvieron nanopartículas de CuO sintetizadas a 7 temperaturas distintas. Finalmente, las nanopartículas obtenidas fueron lavadas, secadas y molidas para su posterior análisis. Este procedimiento junto con todos los parámetros se encuentra detallado en la Figura 25.

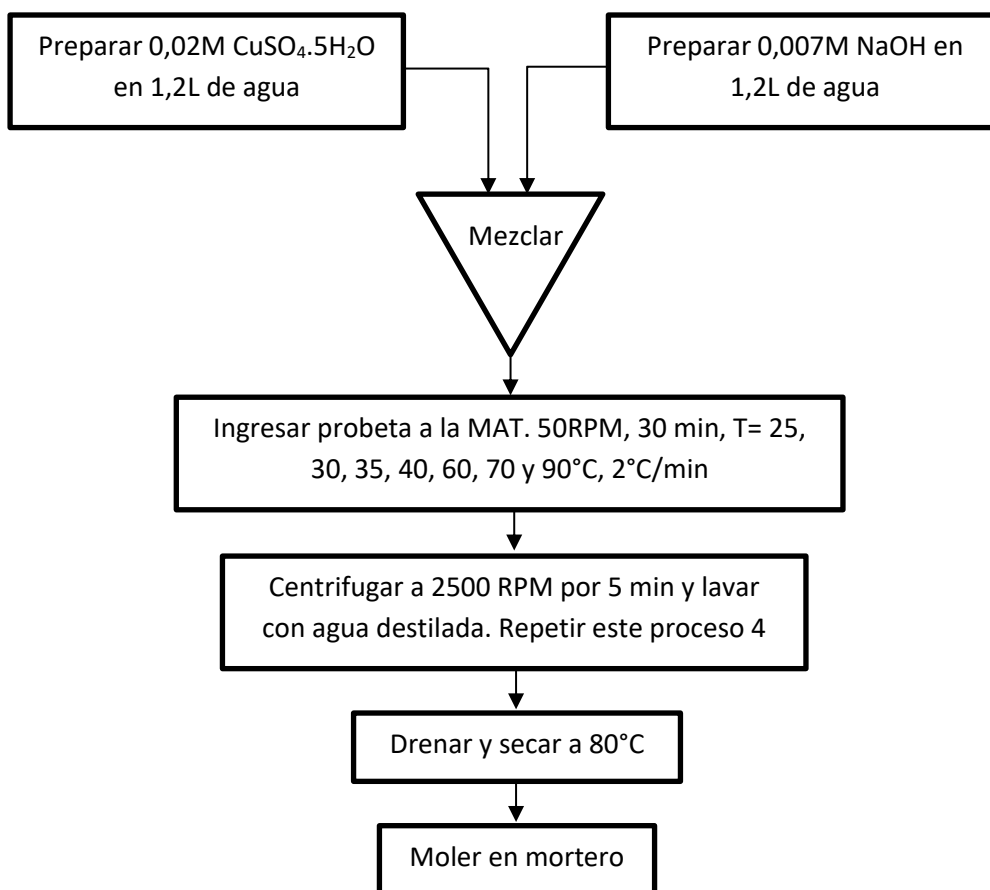


Figura 25. Procedimiento de síntesis de CuO a distintas temperaturas.

A continuación, se coloca el difractograma de las muestras de CuO obtenidas siguiendo el proceso descrito en la sección 3.1. Las temperaturas de síntesis fueron de 25, 30, 35 y 40 °C. El ruido que se detectó se debe a la poca cantidad de CuO que se colocó en el portamuestras. Esto fue corregido para el análisis del CuO sintetizado a 30°C (figura 27).

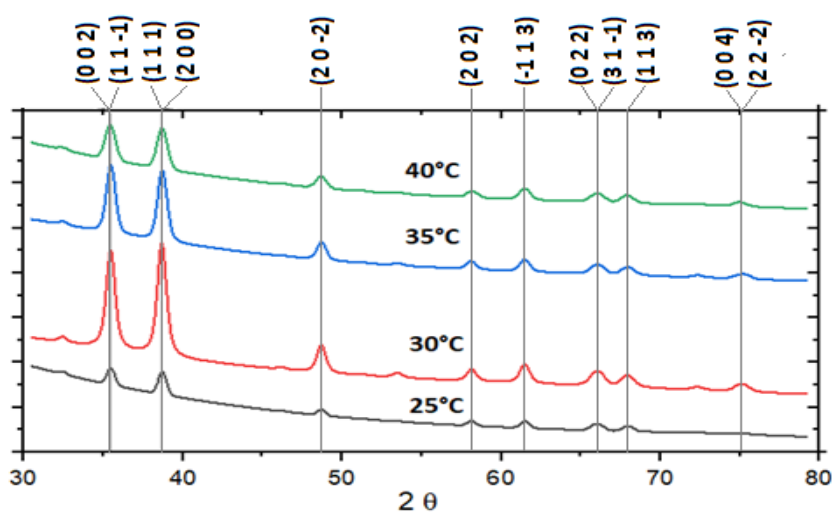


Figura 26. DRX de muestras de polvo sintetizadas a 25, 30, 35 y 40°C.

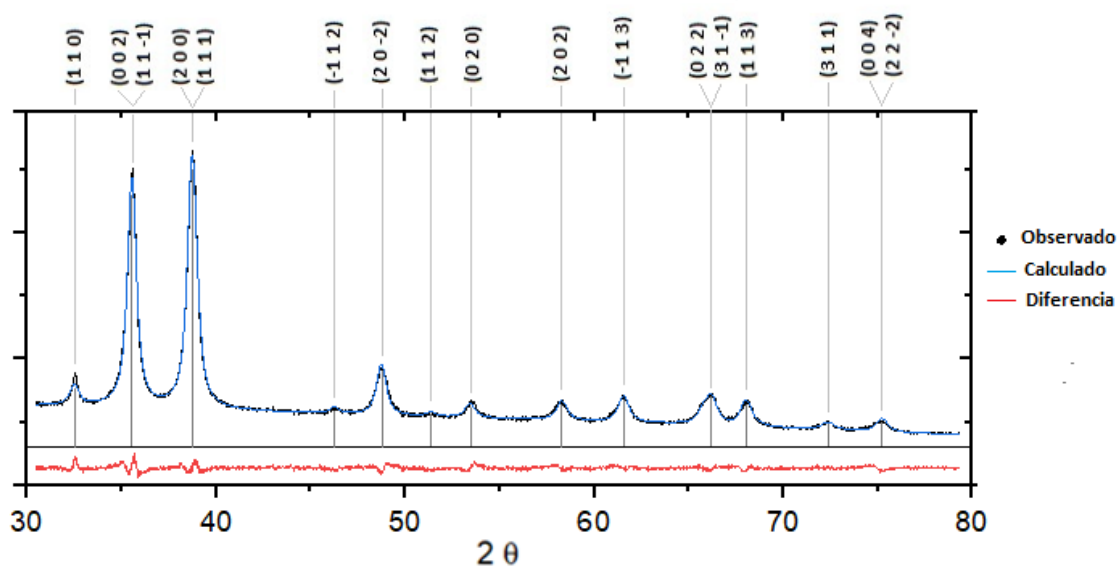


Figura 27. DRX de muestra de CuO sintetizada a 30°C

Del difractograma obtenido en la Figura 26 se puede observar la formación de dos picos en aproximadamente los ángulos 35,47 y 38,66 °. Según la literatura, el par de picos característicos de las nanopartículas de CuO se encuentran en $2\theta=35.6^\circ$ (002) y (11-1); y $2\theta=38.8^\circ$ (111) y (200) ⁵⁴. Esto confirmaría la síntesis de CuO incluso a temperaturas bajas. Considerando además que resulta difícil mantener temperaturas inferiores a 30°C durante el funcionamiento del equipo MAT, se decidió a utilizar el CuO sintetizado únicamente a 30°C para el proceso de funcionalización tanto en MAT como en los botalitos de curtido, reduciendo así también el gasto energético del proceso.

Los picos obtenidos, analizando el patrón obtenido a 30 °C (Figura 27), corresponden a la fase tenorita del CuO. El diámetro de los nanocristales formados a esta temperatura se calculó a partir de la ecuación de Sherrer utilizando los datos del difractograma y el software de análisis de datos OriginPro.

Según la ecuación de Sherrer:

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (8)$$

Donde:

- D: tamaño del cristal
- k: adimensional, considerando cristales esféricos se asume $k=0,9$
- λ : longitud de onda de los rayos X

- β : Ancho a la altura media del pico más intenso (FWHM) (Anexo 2: estos datos se calcularon con una aproximación Gausiana, sobre los picos analizados, utilizando el software OriginPro).
- θ : ángulo de Bragg

Eligiendo los picos (002) y (111), se obtienen los siguientes diámetros:

Tabla 1. Diámetros de los nanocristales analizados en los picos (002) y (111).

Picos	D(nm)
(002)	13,9 ± 0,06
(111)	12,7 ± 0,04

Posteriormente se corroboró esta información mediante el software TOPAS-5 que usa el método de Rietveld. Este software permite realizar diversos métodos de ajuste, eliminar el fondo o “background” (dispersión de rayos X generada por el equipo, mas no por la muestra) y refinar el patrón de difracción obtenido. En la Tabla 2 se encuentran los resultados obtenidos (parámetros de red y diámetros del cristalito) obtenidos por este software.

Tabla 2. Parámetros de red y diámetro del cristalito para las muestras de CuO sintetizadas a 25, 30, 35 y 40°C

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	D(nm)
CuO – 25°C	4,7099	3,4366	5,1600	16,1
CuO – 30°C	4,7156	3,4473	5,1576	11,7
CuO – 35°C	4,7032	3,4314	5,1593	12,4
CuO – 40°C	4,116	3,4392	5,1599	12,3

Finalmente se buscó corroborar estos valores con las dimensiones de las nanopartículas de CuO analizadas por MEB.

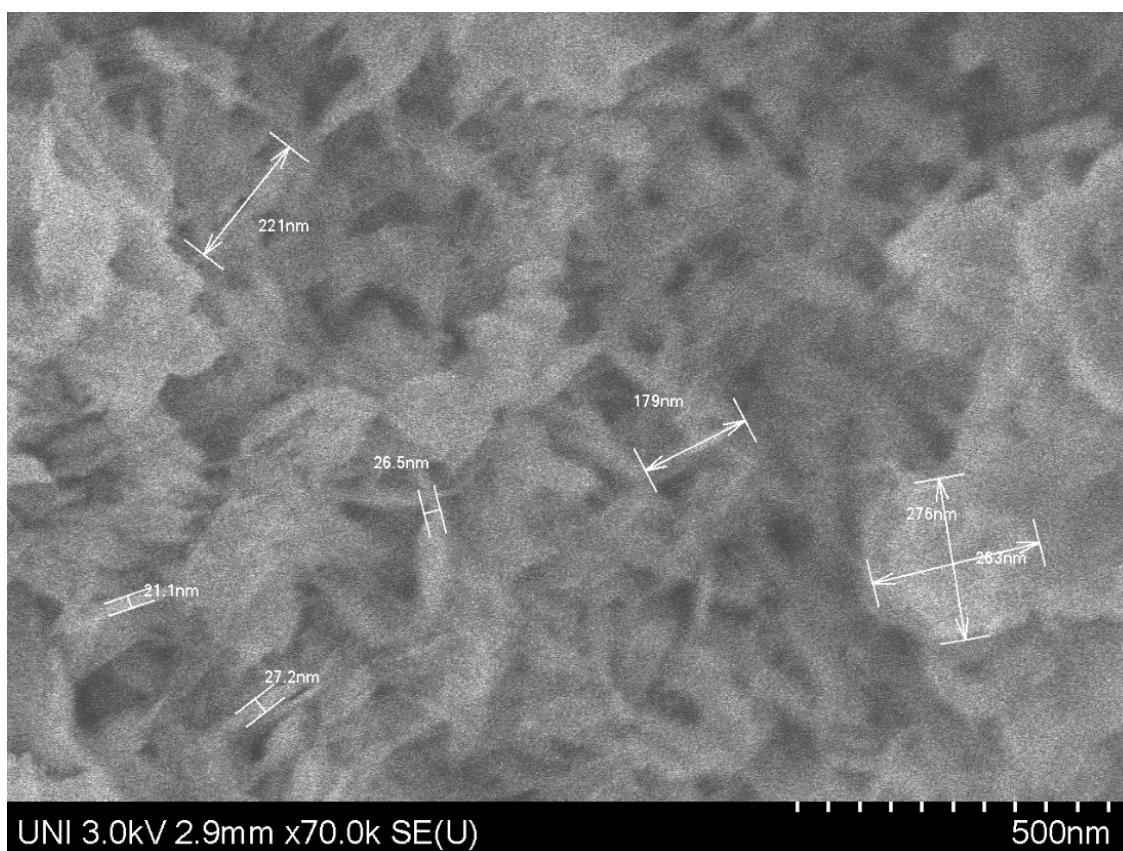


Figura 28. MEB de CuO sintetizado a 30°C

En la Figura 28 se puede observar las nanopartículas sintetizadas a 30°C. Estas toman formas aglomeradas y alargadas. A pesar de que no se logra medir con exactitud las dimensiones de cada nanopartícula, los tamaños de estas aglomeraciones son coherentes con los resultados obtenidos.

Adicionalmente a este resultado, también se realizó un análisis MEB de una muestra de CuO sintetizada a 70°C (sintetizada siguiendo el mismo procedimiento descrito en la figura 23). En este caso se obtuvo una micrografía más definida (figura 29) con nanopartículas de entre 13 y 17 nm de diámetro en la que es más notoria su aglomeración, observándose una forma alargada y orientación bien definida. Esto se justifica con la propuesta de crecimiento por aglomeración de las nanopartículas de Penn y Bannfield y con lo evidenciado por los distintos autores citados.

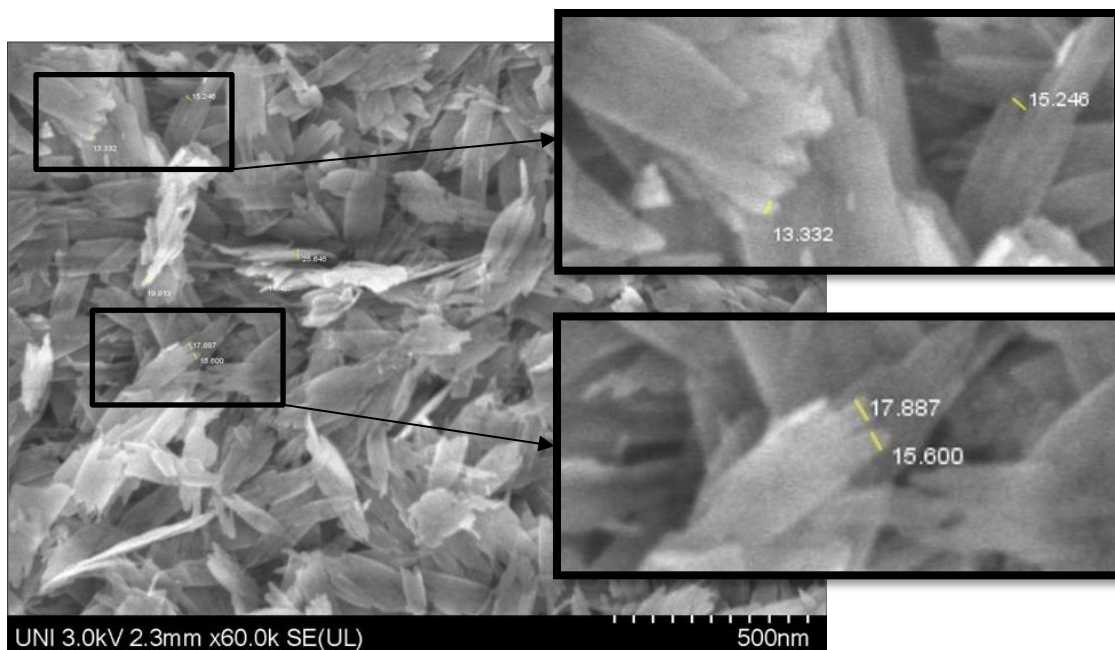


Figura 29. MEB de CuO sintetizado a 70°C

3.2 Funcionalización del cuero de paiche en MAT.

El proceso de funcionalización del cuero de paiche se realizó de dos formas. La primera utilizando la MAT y la segunda utilizando los botallitos de curtido. En esta sección se explicará el proceso seguido en el primer caso.

Antes de realizar esta funcionalización se cortaron y pesaron 4 muestras de cuero curtidas previamente (brindadas por el CITECCAL Lima). Para cada muestra se prepararon distintos %w/w de CuO (porcentaje de CuO respecto al peso del cuero): 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 y 5%, luego estas nanopartículas fueron agitadas magnéticamente y sonicadas para asegurar su dispersión y suspensión en el agua. Posteriormente la suspensión fue colocada dentro de las probetas de la MAT junto con el cuero sumergido en esta. Finalmente, la probeta fue ingresada a la máquina por 90 min y 30°C. El cuero final fue lavado y secado al aire libre. El procedimiento seguido se encuentra detallado en la Figura 30.

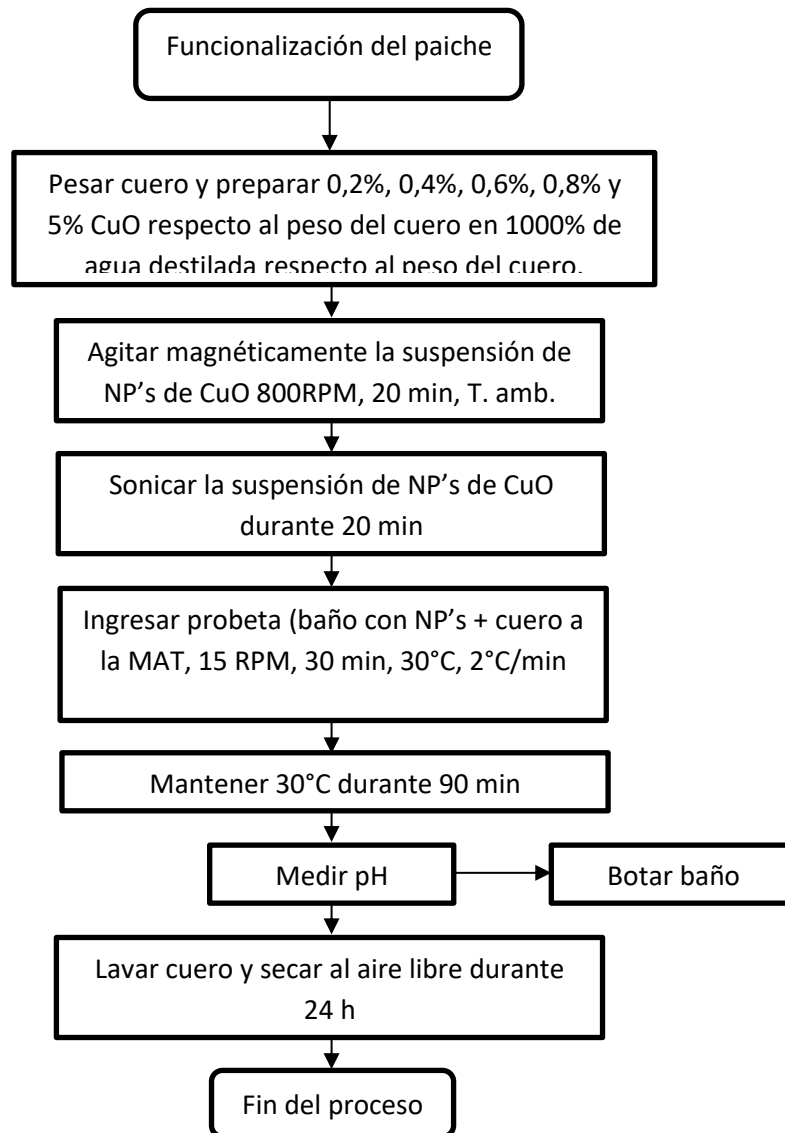


Figura 30. Proceso de funcionalización del cuero de paiche realizado en MAT.

3.3 Funcionalización del cuero de paiche en botalitos de curtido.

A diferencia del procedimiento seguido en la sección anterior, en este caso lo que se buscó fue obtener los mismos resultados utilizando los botalitos de curtido. Para realizar esta funcionalización se decidió agregar las nanopartículas durante el proceso de recurtido, específica e inmediatamente después de la etapa de neutralizado y lavado. Para ello se trabajó con un cuero previamente curtido y, con la finalidad de reducir la cantidad de parámetros, se trabajó sin recurtiente. Tal como se explicó en las secciones anteriores, el proceso de recurtido consta de 4 etapas: neutralizado, recurtido, engrase y fijación. En la tabla 3 se detallan los parámetros utilizados. Hay que resaltar que en este caso a la etapa

de “Recurtido” se la está denominando “Funcionalizado” debido a que es en esta en la que se agregan la nanopartículas.

Tabla 3. Proceso de funcionalización del cuero de paiche realizado en los botalitos de curtido

Proceso	% Peso	Producto	Rodar
Neutralizado	200%	Agua temperatura ambiente	
	1,5%	Formiato de sodio	15 min
	1,5%	Bicarbonato de sodio	15 min
	1,5%	Bicarbonato de sodio	15 min
	1,5%	Bicarbonato de sodio	15 min
Drenar			
Lavado	500%	Agua 35°C	15 min
Funcionalizado	200%	Agua temperatura ambiente	
	0,2%	CuO	90 min
Drenar y analizar			
Engrase	500%	Agua 60°C	
	5%	Aceite sintético soluble en agua	
	2%	Aceite sulfitado de manitas	
	3%	Aceite sulfatado	70 min
Fijación	1%	Ácido fórmico (1:10)	20 min
	0,5%	Ácido fórmico (1:10)	30 min
Drenar y lavar			
Secar al aire			

Para este proceso se utilizaron dos pieles enteras de paiche (en la Figura 31 se muestra una piel entera). De esta forma se prepararon muestras en blanco (muestras sin nanopartículas) y funcionales (muestras con nanopartículas) simétricas.

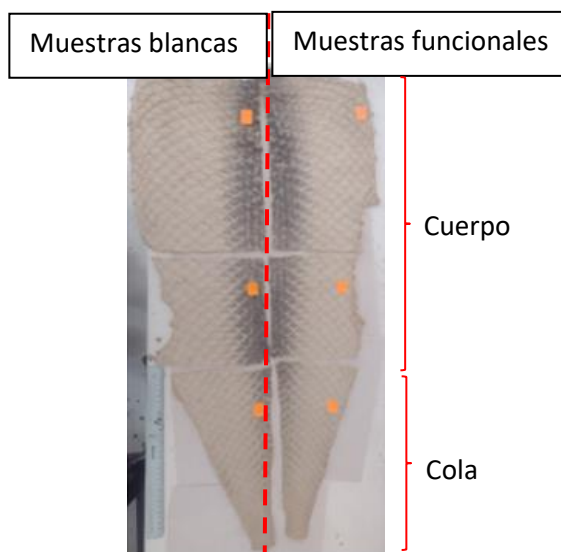


Figura 31. Preparación de la piel del paiche para proceso de funcionalización en botalitos de teñido

Capítulo 4: Caracterización y resultados del cuero funcional

En este capítulo se explica el método de caracterización utilizado para las muestras de cuero. Las pruebas de DRX, MEB, espectroscopía de absorción atómica y estereomicroscopía fueron realizadas sobre las muestras de cuero de paiche funcionalizadas en MAT con la finalidad de detectar CuO en ellas. Por otro lado, las muestras funcionalizadas en los botalitos de curtido fueron probadas mecánicamente (pruebas de resistencia al desgarro, a la tracción y de solides del color al frote) y biológicamente (prueba antimicrobial y antifúngica), con la finalidad de comprobar la utilidad de esta funcionalización utilizando equipos de curtiembre.

4.1 Difracción de Rayos X

Los análisis de DRX se realizaron con una fuente de radiación de Cu $\text{K}\alpha 1$ ($\lambda=0.15406$ nm) sobre las muestras de paiche blanco, funcionalizado en MAT (al 0,2 y 5 %w/w CuO) y funcionalizado en los botalitos de curtido (al 0,2%w/w CuO).

Preparación de las muestras:

- Cueros de paiche blanco y funcionales: en el caso del paiche funcionalizado en MAT, se realizó el análisis tanto del lado flor como del lado carne del cuero; mientras que en el caso del cuero funcionalizado en los botalitos de teñido, las muestras analizadas provinieron de la “cola” del pescado (figura 25) escogiendo muestras simétricas.

En la siguiente figura se muestra el difractograma obtenido del cuero de control en MAT (cuero sin nanopartículas), del cuero funcionalizado en MAT con 5%w/w CuO y de los cueros de control y funcionalizado con 0,2%w/w CuO en los botalitos de curtido.

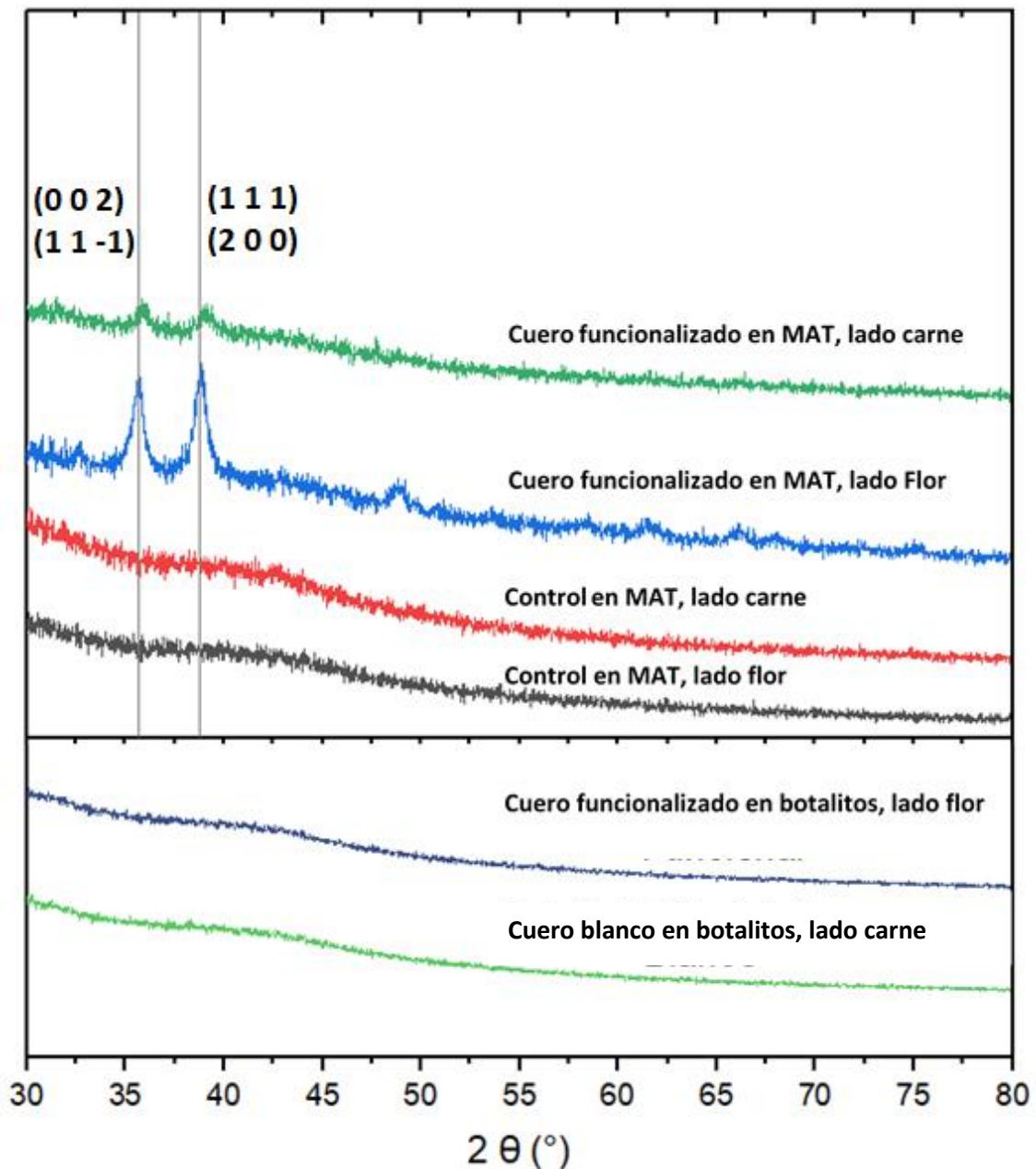


Figura 32. DRX de paiche funcionalizado en MAT (superior) y en botalitos de curtido (inferior)

4.2 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía fue realizada sobre las muestras de paiche blanco y funcionalizadas en MAT.

Preparación de las muestras:

- Cueros de paiche control y funcional: Se lavó un bisturí y una pinza con alcohol isopropílico y se procedió a cortar y raspar las zonas más oscuras de las muestras de cuero a analizar. El análisis se realizó sobre las fibras obtenidas de esta preparación (previamente secadas a 80°C durante 2 horas).

En las Figuras 33 y 34 se colocan las micrografías del paiche de control y funcionalizado en MAT respectivamente.

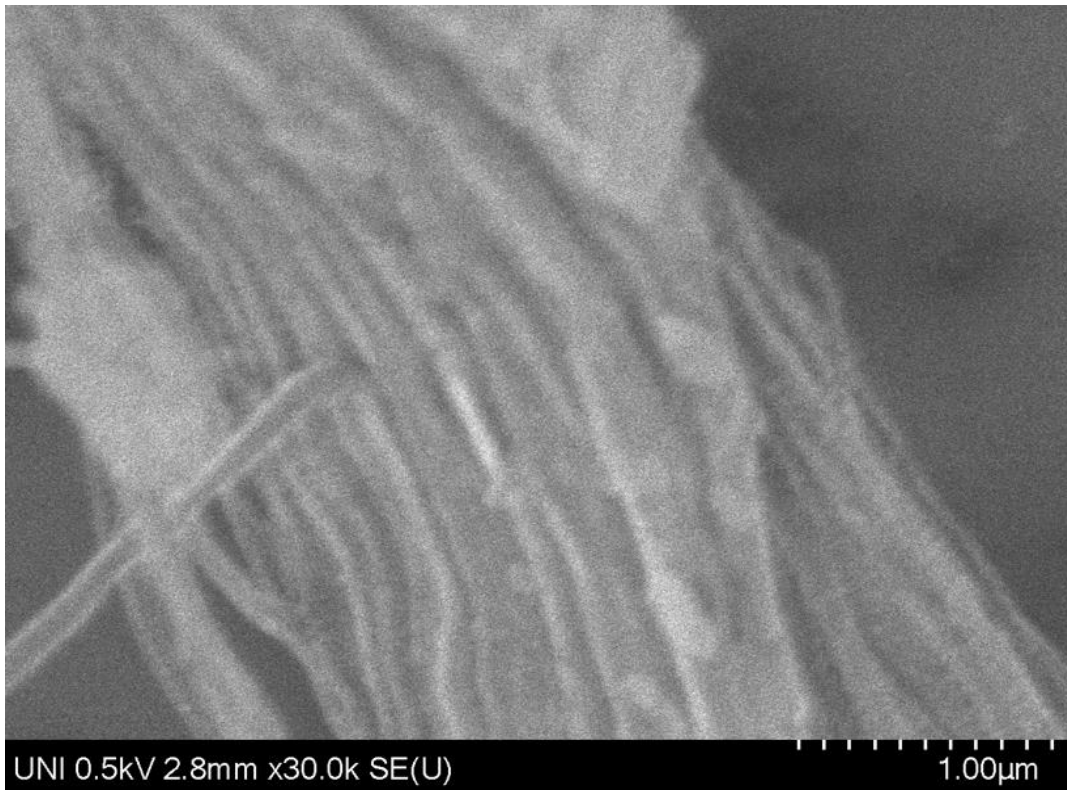


Figura 33. MEB de paiche de control

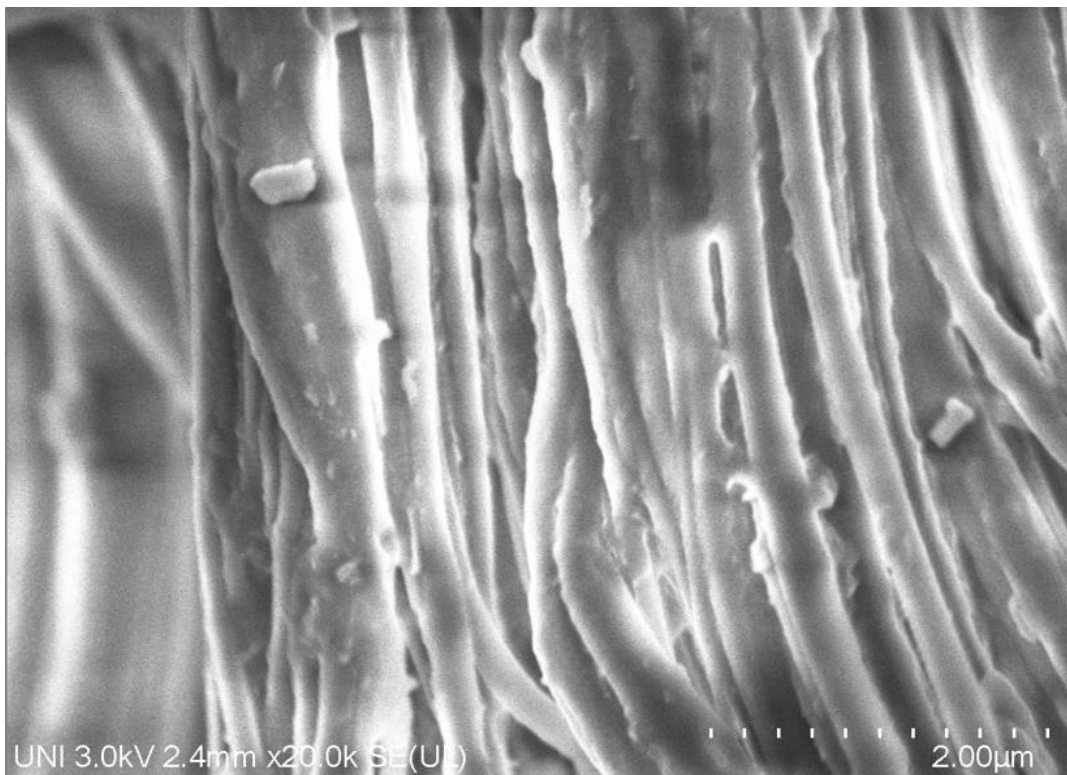


Figura 34. MEB de paiche funcionalizado en MAT

4.3 Espectroscopía de absorción atómica del cuero

Este análisis fue realizado por el laboratorio Plenge (anexo 3). Se buscó determinar la concentración de cobre en una muestra de control y en una funcionalizada en MAT. Para asegurar el control de calidad del ensayo se corrió un blanco y un estándar certificado de Canadá HV-2 con un valor de 0.57 %. En la siguiente tabla se colocan los resultados obtenidos.

Tabla 4. Espectroscopía de absorción atómica del cuero de paiche funcionalizado en laboratorio al 0,2% w/w CuO

	Muestra de control	Muestra funcional
Concentración	0,0012% Cu	0,1352% Cu

4.4 Estereomicroscopía del cuero

Este análisis se realizó en las muestras del paiche funcionalizado en laboratorio y en los botalitos de teñido.

Preparación de las muestras:

- Paiche funcionalizado en MAT: la muestra analizada fue la que a simple vista poseía una mayor impregnación de CuO (muestra más oscura).
- Paiche funcionalizado en botalitos de curtido: las muestras analizadas (control y funcionales) provinieron de la “cola” del pescado (Figura 30) escogiendo muestras simétricas. El análisis se hizo en cortes longitudinales y transversales.

En la Figura 35 se muestra el cambio de coloración del cuero al finalizar la funcionalización en MAT.

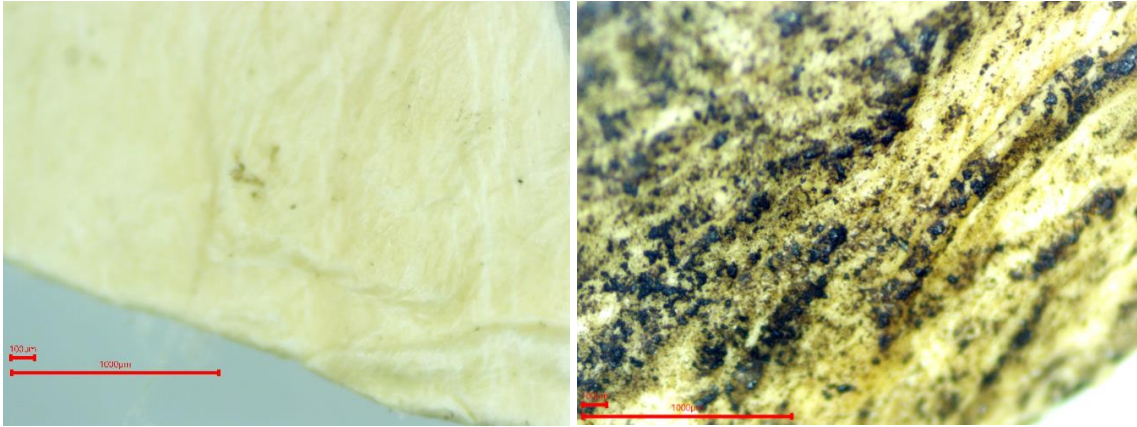


Figura 35. Estereomicroscopía del cuero de control (izquierda) y del cuero funcionalizado en MAT con 0.2% w/w CuO (derecha)

Finalmente, en las figuras 36 y 37 se muestran los resultados obtenidos de la funcionalización en los botalitos de curtido.

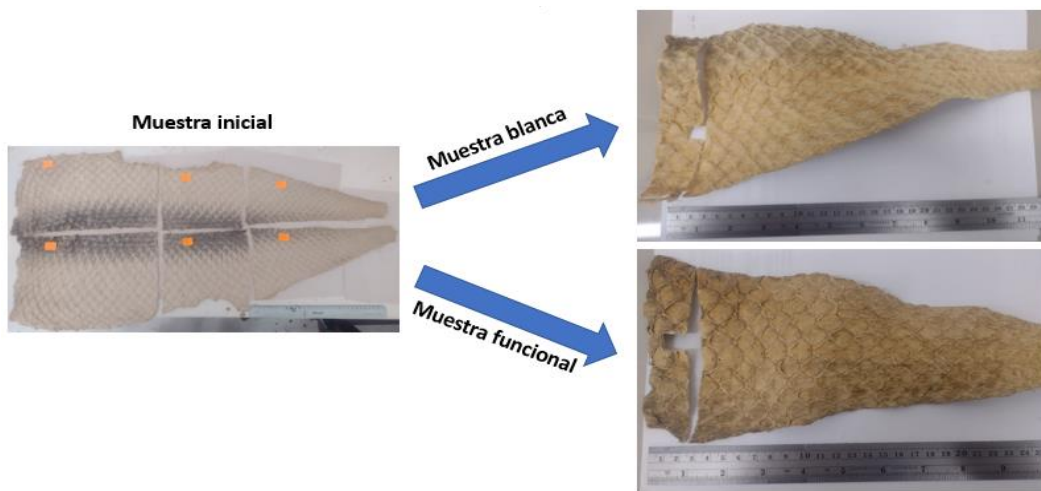


Figura 36. Cuero de paiche inicial, blanco y funcionalizado

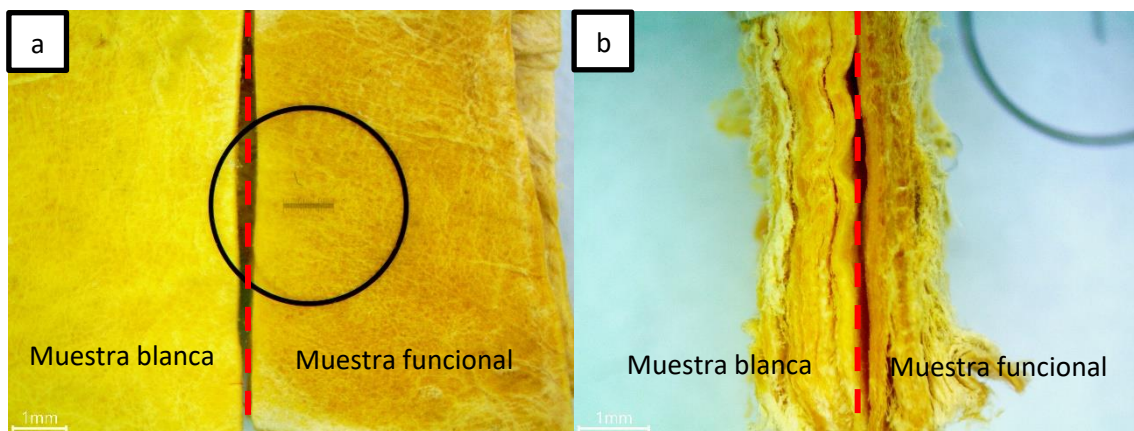


Figura 37. Estereomicroscopía de muestras de cuero tratadas en los botalitos de teñido. (a): corte longitudinal a escala 1 mm, (b): corte transversal a escala 1 mm

4.5 Pruebas mecánicas de la resistencia al desgarro, resistencia a la tracción y solidez del color al frote del cuero.

Estas pruebas fueron realizadas por el Laboratorio de CITEccal (anexo 4). Las tres pruebas mecánicas fueron realizadas sobre las muestras blancas y funcionalizadas en totalitos de la zona del “cuerpo” del paiche (Figura 31). Los análisis se realizaron siguiendo las normas:

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

En las siguientes tablas se muestran los resultados obtenidos para cada prueba.

Tabla 5. Determinación de la resistencia al desgarro de cuero

Muestra	Sentido	Espesor (mm)	Fuerza de desgarro (N)	Fuerza de desgarro promedio (N)
Blanca	A	2,26	311,27	270,82
	B	1,92	230,37	
Funcional	A	2,05	269,52	257,92
	B	1,86	246,31	

Tabla 6. Determinación de la resistencia a la tracción de cuero

Muestra	Sentido	Espesor (mm)	Fuerza de tracción (N/mm ²)	Fuerza de tracción promedio (N/mm ²)
Blanca	A	2,12	18,93	21,32
	B	1,95	23,72	
Funcional	A	2,05	12,90	15,20
	B	2,09	17,50	

Tabla 7. Determinación de la solidez del color al frote

Muestra	Filtro	N° de ciclos	Degradación	Descarga
Blanca	Seco	50	5	5
	Humedo	20	5	4/5
Funcional	Seco	50	5	5
	Humedo	20	5	4/5

4.6 Análisis antifúngico y antimicrobial

Las pruebas antifúngicas fueron realizadas por el Laboratorio del INECOL México (anexo 5). Las pruebas antifúngicas se realizaron sobre las nanopartículas de CuO sintetizadas a 30, 60 y 90°C en distintas concentraciones, y sobre las muestras de cuero de paiche blanco y funcionalizado en botalitos. La elección de los hongos utilizados para esta prueba se realizó identificando previamente las especies de hongos que crecen espontáneamente en una muestra de cuero.

La prueba antimicrobial se realizó con la inoculación del *Escherichia coli* sobre las muestras de cuero blanco y funcionalizado en botalitos.

Preparación de las muestras para pruebas antifúngicas:

- Identificación de especie de hongos: el aislamiento de los hongos crecidos espontáneamente en una muestra de cuero vacuno se realizó desinfectando cada trozo de cuero vacuno en soluciones de alcohol al 70%, hipoclorito de sodio al 3% y alcohol al 90%. Posteriormente se prepararon cajas petri con papel filtro y se agregó 3mL de agua estéril a cada una. Dentro de estas cámaras húmedas se colocó 1 trozo de cuero para su incubación a 25°C durante 2 días. Pasado este tiempo se separaron las colonias crecidas y se analizaron por microscopía para la determinación de su especie. Los hongos aislados fueron identificados como las especies: *Aspergillus* sp. y *Penicillium* sp. Es por ello que, en las siguientes pruebas antifúngicas que se realizaron para las nanopartículas de CuO y las muestras de cuero, se utilizaron estas dos especies.
- Nanopartículas de CuO: para este análisis se realizó el método del medio envenenado. Inicialmente se pesaron las nanopartículas en concentraciones de 0,5,

0,75 y 1 mg/ml, para un volumen de 10 ml de medio de cultivo cada una. Posteriormente se agregó 200 – 300 uL de agua esteril en las muestras. Estas fueron agitadas durante 20 segundos y sonicadas durante 30 min. La suspensión se transfirió a las cajas de Petri e inmediatamente se vació a estas 10 mL de medio de PDA (previamente esterilizadas con calor húmedo a 121°C durante 15 min a 15 psi). Finalmente, una vez solidificado el medio de cultivo, se realizó la siembra de las cepas fúngicas (*Aspergillus* sp. y *Penicillium* sp.) por cuadruplicado para cada concentración, y el tratamiento control por quintuplicado. Las cajas cerradas fueron incubadas a 25°C durante 7 días.

- Cueros de paiche blanco y funcionalizados en botalitos: Finalmente, la inoculación de estas cepas sobre el cuero de paiche se realizó agregando 10uL de una suspensión de esporas de 1×10^6 mL de cada hongo estudiado dispersándolo sobre toda la superficie de la piel. Cada muestra fue incubada a 25°C durante 72 horas, culminado este tiempo se procedió a analizar microscópicamente cada muestra para analizar el crecimiento de las colonias inoculadas.

Preparación de las muestras para prueba antimicrobial:

- Cueros de paiche blanco y funcionalizados en botalitos: la inoculación de la bacteria *E. coli* para esta prueba se realizó mediante la técnica de hisopado. Esta consiste en expandir el inóculo sobre una caja de petri en 3 direcciones (dos perpendiculares y una diagonal). Luego la muestra de cuero es colocada adentro de esta caja cerrada e incubada durante 18 horas a 37°C.

En las figuras 38 y 39 Se muestran los resultados antifúngicos obtenidos de las nanopartículas de CuO para el *Aspergillus* sp. y el *Penicillium* sp. respectivamente. Además, en la tabla 8 se muestra el crecimiento promedio de cada colonia.

Por otro lado, en la Figura 40 Se coloca el resultado antifúngico obtenido de las muestras de cuero de paiche.

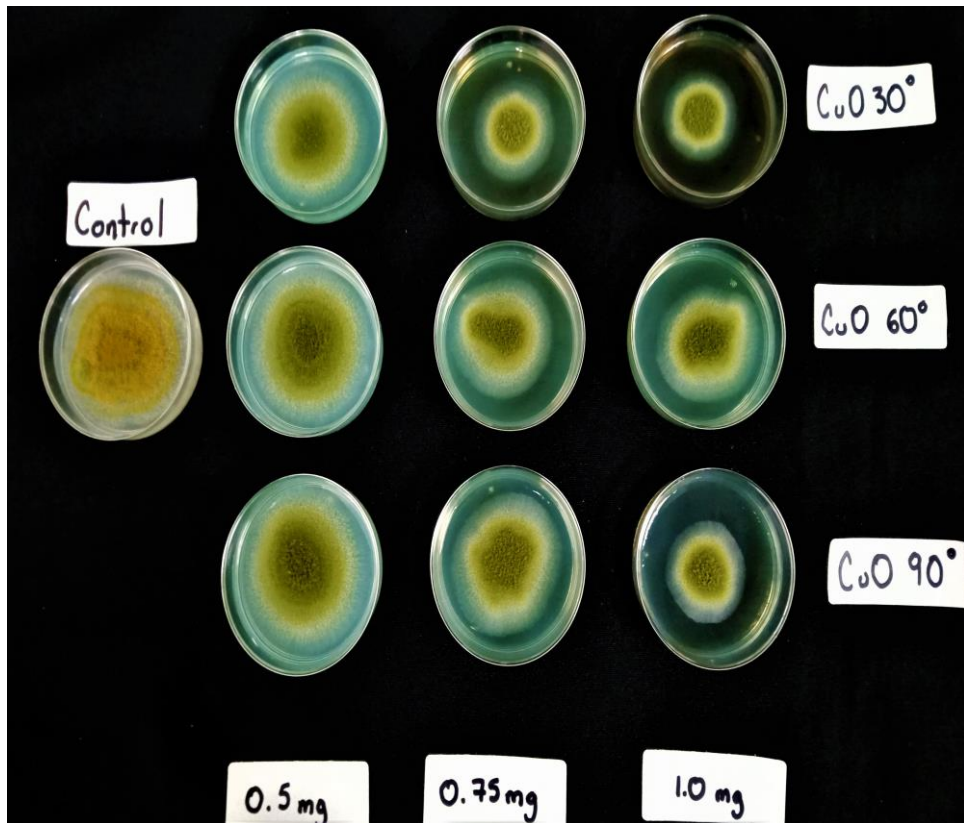


Figura 38. Crecimiento del *Aspergillus sp.* a concentraciones de (izquierda a derecha): 0,5, 0,75 y 1,0 mg/ml de CuO sintetizado a (superior a inferior): 30, 60 y 90 °C.

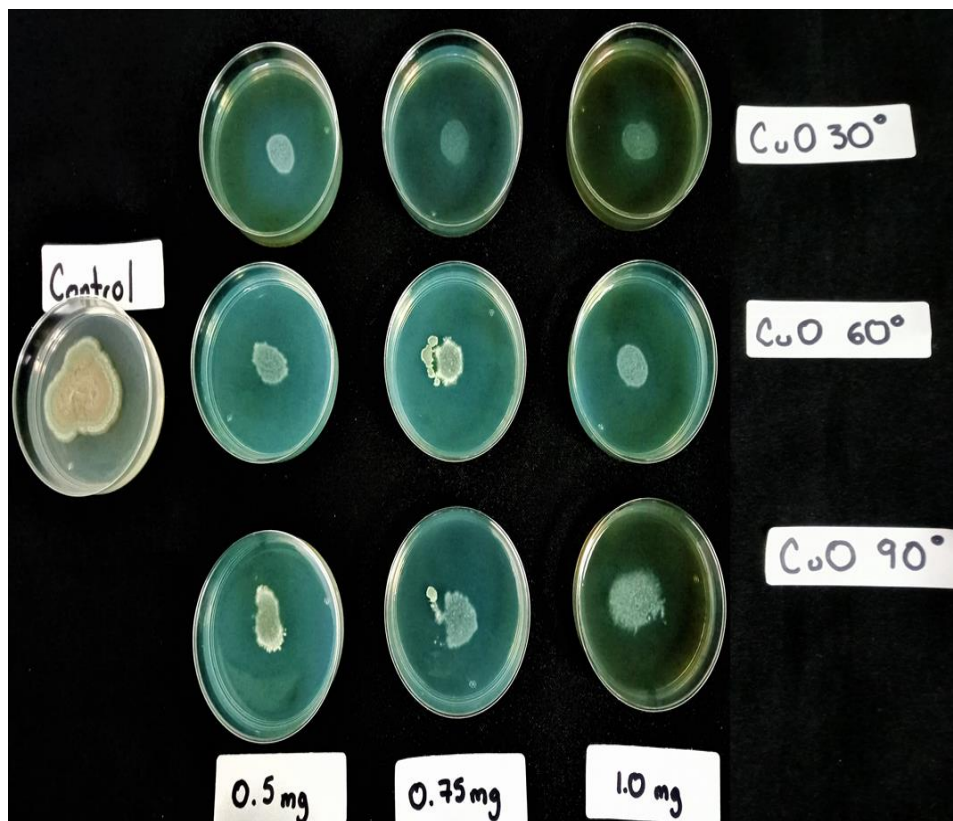


Figura 39. Crecimiento de *Penicillium sp.* a concentraciones de (izquierda a derecha): 0,5, 0,75 y 1,0 mg/ml de CuO sintetizado a (superior a inferior): 30, 60 y 90 °C.

Tabla 8. Crecimiento promedio de *Aspergillium* sp. y *Penicillium* sp. según la temperatura de síntesis y concentración de CuO

Hongo	Tratamiento	Concentración (mg/ml)	Crecimiento promedio (mm ²)
Aspergillium	Control	Control	1372.60
	CuO 30°	0,5	695.82
		0,75	415.56
		1,0	642.24
	CuO 60°	0,5	906.68
		0,75	747.09
		1,0	631.85
	CuO 90°	0,5	1017.16
		0,75	835.75
		1,0	720.91
Penicillium	Control	Control	917.03
	CuO 30°	0,5	182.15
		0,75	176.13
		1,0	220.78
	CuO 60°	0,5	343.59
		0,75	326.51
		1,0	170.48
	CuO 90°	0,5	208.37
		0,75	269.72
		1,0	292.89

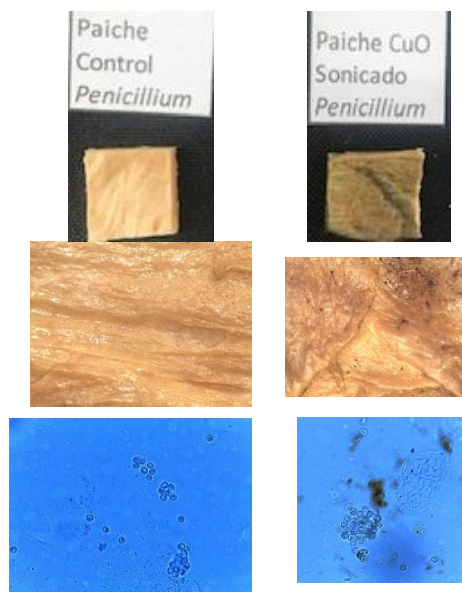


Figura 40. Prueba antifúngica (*Penicillium* sp.) del cuero de paiche control (izquierda y funcionalizado al 0,2% w/w CuO (derecha).

Finalmente, en la Figura 41 se observan los resultados de la inoculación de la *E. coli* en las muestras de paiche blanco y funcional al 0,2% w/w CuO.



Figura 41. Prueba antimicrobial, cuero de paiche blanco (superior) y funcional (inferior), bacteria: *E. coli*.

Capítulo 5: Discusión

Este capítulo está dividido en 4 secciones. En la primera se discute la caracterización (DRX, MEB, estereomicroscopía y AAS-Cu) del cuero funcionalizado en MAT; en la segunda sección, el análisis por DRX y estereomicroscopía del cuero funcionalizado en los botalitos y; finalmente en la tercera y cuarta sección, el análisis mecánico, antifúngico y antimicrobial de los cueros funcionalizados en los botalitos y de las nanopartículas sintetizadas.

5.1 Estereomicroscopía, DRX, SEM y espectroscopía de absorción atómica del cuero de paiche funcionalizado en MAT.

El análisis por estereomicroscopía fue realizado sobre la muestra funcional en MAT con 0,2%w/w CuO. En la Figura 37 y 42 se puede observar la formación de pequeñas aglomeraciones de CuO impregnadas en las fibras del cuero.

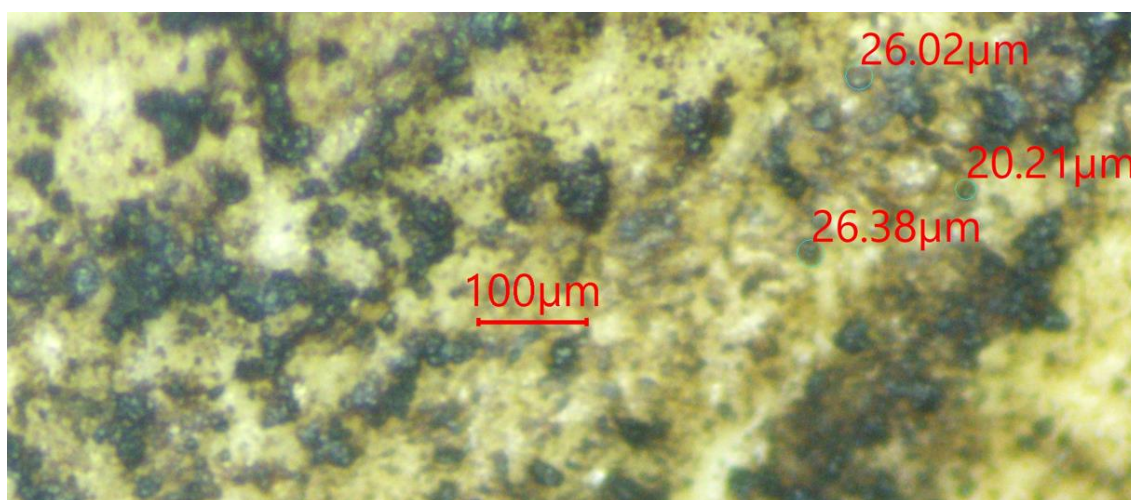


Figura 42. Formación de aglomeraciones de CuO en cuero funcionalizado en MAT al 0,2%w/w CuO, escala de 100 um.

Debido a la considerable cantidad de CuO que se pudo observar, se procedió a realizar el análisis por DRX de esta muestra, sin embargo, no se pudo detectar ningún pico en el difractograma. Esto principalmente se debe a que el porcentaje mínimo de detección del difractómetro utilizado es de 1%, además considerando que durante el proceso de curtido y recurtido de las pieles se usan diversos reactivos (bicarbonato de sodio, formiato de

sodio, engrasantes, recurtientes, etc.) se genera un ruido considerable en las muestras, lo cual dificulta la detección de CuO. Es por ello que se realizó también el DRX de las muestras funcionalizadas con 5%w/w CuO (Figura 32 y 43) en donde sí se logró obtener el par de picos (002) y (111) del CuO con una mayor intensidad en el lado flor del cuero (el lado externo de la piel), el cual es un resultado conveniente debido a que es en este lado principalmente en donde se busca impregnar las nanopartículas.

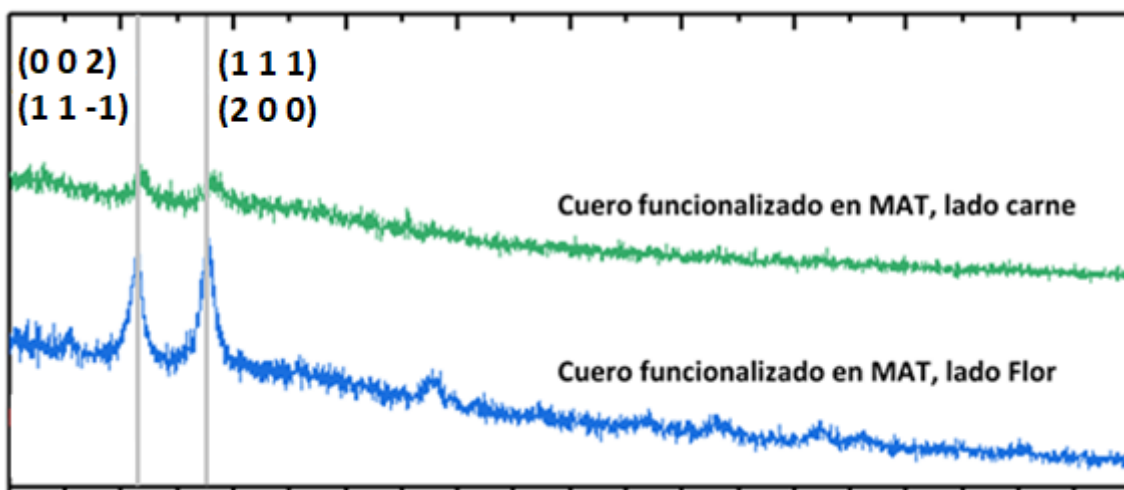


Figura 43. DRX de muestras de cuero funcionalizadas en MAT con 5%w/w CuO

Posterior a este análisis se realizó el MEB sobre el cuero funcionalizado al 0,2%w/w CuO (Figura 34). Si bien es cierto que en este análisis se pudieron detectar aglomeraciones impregnadas a las fibras del cuero, debido a las elevadas dimensiones que estas poseían (del orden de 2 micras), no se pudo confirmar que correspondieran a las nanopartículas de CuO.

Finalmente, el resultado que logró corroborar la existencia de cobre, y por consiguiente de CuO, fue el análisis por espectroscopía de absorción atómica (Tabla 4). En este análisis se detectó 0,0012% de Cu en las muestras de control (muestras no funcionalizadas) y 0,1352% en muestras funcionalizadas. Considerando que en la muestra funcional se utilizó 0,2%w/w CuO, esto confirmaría que parte de las nanopartículas de CuO suspendidas en el baño fueron agotadas e impregnadas en el cuero. Por otro lado, el 0,0012% detectado en las muestras blancas puede deberse a contaminaciones sufridas por el cuero durante el proceso de curtido o durante su manipulación.

Finalmente, todas las evidencias obtenidas confirmarían que mediante el proceso de funcionalización en MAT es posible funcionalizar muestras de cuero de paiche habiendo una mayor impregnación en el lado flor del cuero.

5.2 Estereomicroscopía y DRX del cuero de paiche funcionalizado en botalitos de curtido.

Mediante la funcionalización en botalitos de curtido (figura 37 y 44), se pudo observar que las nanopartículas de CuO lograron ingresar y difundirse uniformemente al interior del cuero (atestiguado por el cambio de coloración en el corte transversal), a diferencia de las muestras funcionalizadas en MAT en donde se formaron aglomeraciones bien definidas.



Figura 44. Corte transversal de muestras de cuero blancas y funcionalizadas en botalitos de curtido con 0,2% w/w CuO. Escala de 1 mm.

Sin embargo, debido a la baja concentración, al igual que en el caso de los cueros funcionalizados en MAT al 0,2% w/w CuO, no se pudo detectar el CuO en el difractograma obtenido (figura 32).

5.3 Pruebas mecánicas del cuero funcionalizado en los botalitos de curtido.

Las normas técnico peruanas ISO 20345 e ISO 20347 establecen que la fuerza de desgarro mínima de un cuero utilizado para calzado de seguridad y de trabajo es de 120 N; mientras

que la fuerza de tracción mínima, de 15 N/mm². Según la tabla 9 estos valores mínimos son superados en todos los cueros blancos y funcionalizados en botalitos.

Tabla 9. Promedio de las fuerzas de desgarro y tracción de las muestras de cuero blancas y funcionalizadas en botalitos con 0,2%w/w CuO y los valores mínimos requeridos por las normas técnico peruanas 20345 y 20347.

	Fuerza de desgarro promedio (N)	Fuerza de tracción promedio (N/mm ²)
Muestra Blanca	270,82	21,32
Muestra Funcional	257,92	15,20
NTP ISO 20345:2017	Mínimo: 120	≥ 15
NTP ISO 20347:2017	Mínimo: 120	≥ 15

Por otro lado, la norma NTP ISO 11640:2014 establece que el valor mínimo requerido de degradación del color del cuero es de 3, el cual es superado en todos los casos, tanto en las muestras de cuero blancas como en las funcionales (Tabla 7).

Con estos resultados mecánicos, se demuestra que el cuero funcionalizado en botalitos supera los controles de calidad para su uso en calzados.

5.4 Análisis antimicrobial y antifúngico.

Como ya se ha mencionado previamente, la utilización de las nanopartículas de CuO sintetizadas a 30°C fue justificada debido al menor gasto energético necesario para su producción, sin embargo, durante el análisis antifúngico se decidió investigar si la temperatura de síntesis afectaría positiva o negativamente a estas.

Los resultados del crecimiento promedio obtenido para el *Aspergillium sp.* (Figura 45) y el *Penicillium sp.* (Figura 46) demostraron que, en realidad, a una menor temperatura de

síntesis las nanopartículas de CuO mejoran su actividad antifúngica, inhibiendo en mayor grado el crecimiento de las colonias. Esto puede justificarse debido al método de crecimiento de las nanopartículas. El proceso de nucleación y crecimiento de las nanopartículas es un proceso termodinámico. Si este proceso se realiza a baja temperatura, el tamaño de las nanopartículas será menor, haciendo que la relación entre el área superficial y el volumen aumente, lo cual a su vez facilita la penetración de estas nanopartículas a través de la pared celular de los microorganismos, inhibiendo con mayor facilidad su crecimiento.

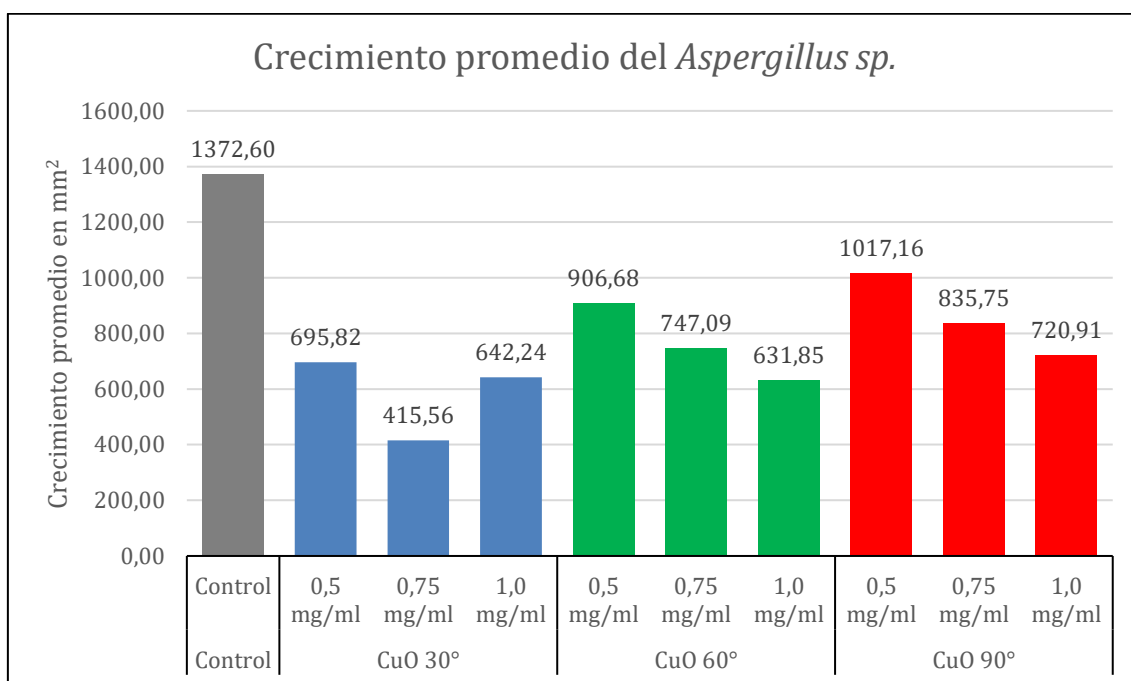


Figura 45. Crecimiento promedio (en mm²) de *Aspergillus sp.* en medio con CuO sintetizado a distintas temperaturas y concentraciones.

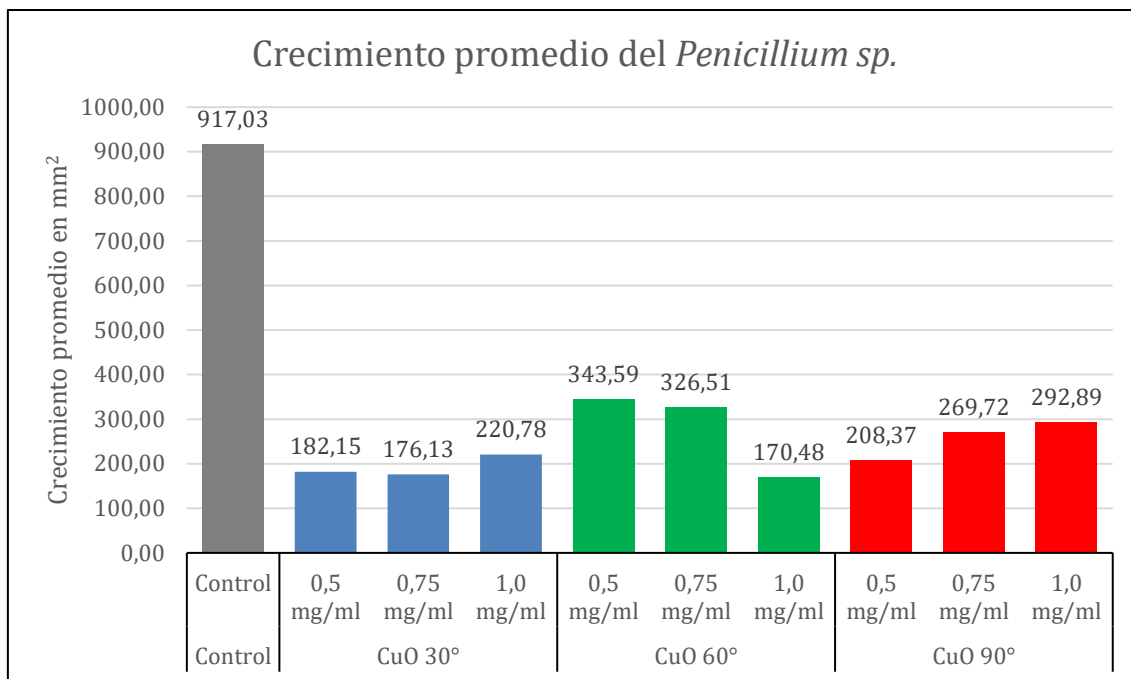


Figura 46. Crecimiento promedio (en mm²) de *Penicillium sp.* en medio con CuO sintetizado a distintas temperaturas y concentraciones.

Esta actividad antifúngica también se observó en las muestras de paiche blancas y funcionalizadas no lográndose observar en ambos casos crecimiento alguno de las colonias inoculadas (Figura 40 y 47).

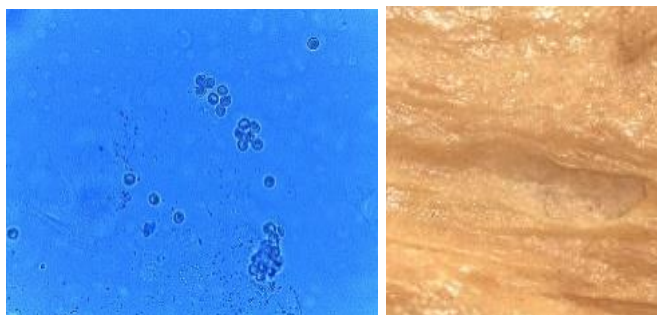


Figura 47. Colonias de *Penicillium sp.* en muestras de cuero blanca (izquierda) y funcional (derecha) sin crecimiento en ambos casos.

Finalmente, en la prueba antimicrobial con *E. coli* se logró observar que las muestras de cuero funcionalizadas presentan una actividad antibacteriana que no se logra observar en las muestras blancas de cuero (Figura 48).

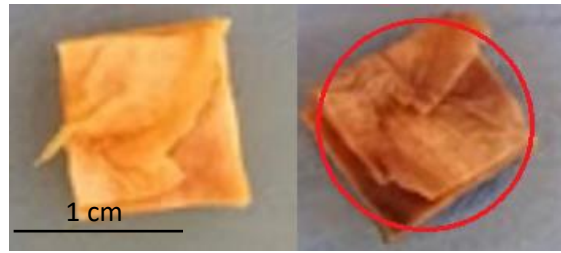


Figura 48. Prueba antimicrobial en paiche blanco (izquierda) y funcionalizado en botalitos con 0,2% w/w CuO (derecha). Inoculado con *E. coli*.

Conclusiones

Se logró sintetizar las nanopartículas de óxido de cobre a temperaturas de 25, 30, 35, 40, 60, 70 y 90°C, obteniendo un tamaño del cristalito de aproximadamente 13,94 nm para el pico (002) del DRX del CuO sintetizado a 30°C. Además, del análisis MEB del CuO sintetizado a 70°C, se obtuvo diámetros de entre 13 y 15 nm. Por otro lado, las nanopartículas sintetizadas a 30°C lograron una mayor actividad antifúngica que las sintetizadas a temperaturas más elevadas.

Se realizó la funcionalización del cuero de paiche utilizando la MAT a concentraciones de 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 y 5% w/w CuO logrando detectar los picos (002) y (111) del CuO en la última concentración (con una mayor intensidad en el lado flor del cuero). Además, mediante la espectroscopía de absorción atómica se logró detectar un 0,1352% de cobre en las muestras funcionalizadas con 0,2% w/w CuO.

Por otro lado, utilizando los botalitos de curtido para la funcionalización del cuero con 0,2% w/w CuO se obtuvo muestras de cuero con una coloración oscura uniforme tanto en cortes longitudinales como transversales, lo cual evidencia la difusión uniforme de las nanopartículas de CuO a través de todo el material. Finalmente, las pruebas de resistencia a la tracción y desgarro demostraron que en ambos casos los cueros funcionalizados en botalitos aprueban los controles de calidad necesarios para su uso en calzados según las normas técnico peruanas. Además, las pruebas antimicrobiales y antifúngicas de estos cueros demostraron que frente a la *E. coli* los cueros funcionalizados poseen una actividad antimicrobial, inhibiendo el crecimiento de esta bacteria, y frente a los hongos *Aspergillus sp.* y *Penicillium sp.* tanto las muestras blancas como las muestras funcionales con nanopartículas no permiten el crecimiento de las colonias en su superficie.

Recomendaciones

Algunas recomendaciones para realizar las pruebas de funcionalización en muestras de cuero y en especial cuero de paiche con nanopartículas de óxido de cobre son las siguientes:

- Es recomendable tamizar las nanopartículas a una malla determinada antes de su caracterización.
- Para realizar el proceso de funcionalización en MAT es preferible utilizar muestras de cuero alargadas y de geometría irregular. Esto se recomienda para evitar que la muestra se quede pegada en la superficie de la probeta del MAT.
- Para realizar el proceso de funcionalización en los botalitos de curtido, se recomienda sonicar la suspensión de óxido de cobre el mismo día que se realizará el proceso.

Como tema de trabajo a futuro se propone la síntesis de nanopartículas de óxido de cobre utilizando sales diferentes (nitrato de cobre, acetato de cobre, etc.) y de la misma forma, probar la funcionalización del cuero con las nuevas nanopartículas. Finalmente, resultaría interesante realizar la funcionalización del cuero después de la etapa de fijado. Esta etapa, realizada durante la funcionalización en los botalitos de curtido, cambia el pH y por lo tanto la carga eléctrica total del cuero.

Referencias bibliográficas

1. Palacios Cruz, M., Santos, E., Velázquez Cervantes, M. A. & León Juárez, M. COVID-19, una emergencia de salud pública mundial. *Rev. Clínica Española* **221**, 55–61 (2021).
2. Huang, H. *et al.* COVID-19: A Call for Physical Scientists and Engineers. *ACS Nano* **14**, 3747–3754 (2020).
3. Renganath Rao, R., Sathish, M. & Raghava Rao, J. Research advances in the fabrication of biosafety and functional leather: A way-forward for effective management of COVID-19 outbreak. *J. Clean. Prod.* **310**, 127464 (2021).
4. Harris, S. & Veldmeijer, A. J. Leather in archaeology: between material properties, materiality and technological choices. in *Why Leather? The material and cultural dimensions of leather* 144 (Sidestone Press, Leiden, 2014).
5. Pinhasi, R. *et al.* First Direct Evidence of Chalcolithic Footwear from the Near Eastern Highlands. *PLoS One* **5**, e10984 (2010).
6. Alcántara, F., Wust, W. H., Tello, S., Rebaza, M. & Del Castillo, D. *Paiche, el gigante del Amazonas*. (Instituto de Investigaciones de la Amazonía Peruana – IIAP, 2006).
7. Sánchez, M. M. Microencapsulación de sustancias activas para su incorporación en calzado. (Universidad de Alicante, 2016).
8. Velmurugan, P. *et al.* Antimicrobial fabrication of cotton fabric and leather using green-synthesized nanosilver. *Carbohydr. Polym.* **106**, 319–325 (2014).
9. Gómez León, M. M. *et al.* Nanopartículas de CuO y su propiedad antimicrobiana en cepas intrahospitalarias. *Rev. Colomb. Química* **46**, 28–36 (2017).
10. Gaidau, C. *et al.* ZnO nanoparticles for antimicrobial treatment of leather surface. *Rev. Chim.* **69**, 767–771 (2018).
11. Uribe Valenzuela, C. *et al.* Funcionalización de textiles de algodón con nanopartículas de ZnO₂. *Revista de la Sociedad Química del Perú* **82**, 216–231 (2016).
12. Román, L. E. *et al.* In situ growth of CuO nanoparticles onto cotton textiles. *Adv.*

Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol. **11**, 025009 (2020).

13. Román, L. E., Gomez, E. D., Solís, J. L. & Gómez, M. M. Antibacterial Cotton Fabric Functionalized with Copper Oxide Nanoparticles. *Molecules* **25**, 21 (2020).
14. Behzadinasab, S., Chin, A., Hosseini, M., Poon, L. L. M. & Ducker, W. A. Biological and Medical Applications of Materials and Interfaces A Surface Coating that Rapidly Inactivates SARS-CoV-2 A Surface Coating that Rapidly Inactivates SARS-CoV-2. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 34723–34727 (2020).
15. Cosavalente, I. Perú: Situación actual del sector cuero y calzado. in *IV Congreso Nacional de Cuero y Calzado – Lima 2019* 44 (2019).
16. Carhuavilca, D. La industria de calzado en el Perú. in *IV Congreso Nacional de Cuero y Calzado – Lima 2019* 32 (2019).
17. Chirilă, C., Deselnicu, V. & Crudu, M. Comparative study regarding the resistance of wet-white and wet-blue leather to the growth of fungi. *Leather Footwear J.* **14**, 107–120 (2014).
18. Rathore, D. S. Study of fungal Diversity on different types of Finished Leather and Leather Articles. *Res. J. Recent Sci.* **4**, 228–234 (2015).
19. Hou, J., Wang, X., Hayat, T. & Wang, X. Ecotoxicological effects and mechanism of CuO nanoparticles to individual organisms. *Environ. Pollut.* **221**, 209–217 (2017).
20. Ingle, A. P., Duran, N. & Rai, M. Bioactivity, mechanism of action, and cytotoxicity of copper-based nanoparticles: A review. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **98**, 1001–1009 (2014).
21. Safaei, M. & Taran, M. Optimized synthesis, characterization, and antibacterial activity of an alginate-cupric oxide bionanocomposite. *J. Appl. Polym. Sci.* **135**, 45682 (2018).
22. Safaei, M., Taran, M. & Imani, M. M. Preparation, structural characterization, thermal properties and antifungal activity of alginate-CuO bionanocomposite. *Mater. Sci. Eng. C* **101**, 323–329 (2019).
23. Sportelli, M. C. *et al.* Spectroscopic characterization and nanosafety of Ag-modified antibacterial leather and leatherette. *Nanomaterials* **7**, (2017).

24. Liu, G. *et al.* Fabrication of silver nanoparticle sponge leather with durable antibacterial property. *J. Colloid Interface Sci.* **514**, 338–348 (2018).
25. Lopez M, I. M. Antimicrobial Effect of Coated Leather Based on Silver Nanoparticles and Nanocomposites: Synthesis, Characterisation and Microbiological Evaluation. *J. Biotechnol. Biomater.* **05**, 1–10 (2015).
26. Carvalho, I. *et al.* Development of antimicrobial leather modified with Ag–TiO₂ nanoparticles for footwear industry. *Sci. Technol. Mater.* **30**, 60–68 (2018).
27. Martin, M. & Ministerio del ambiente. *Amazonía guía ilustrada de flora y fauna. Programa de Cooperación Hispano Peruano - Proyecto Araucaria XXI Nauta. Loreto, Perú.* (2009).
28. Lin, Y. S., Wei, C. T., Olevsky, E. A. & Meyers, M. A. Mechanical properties and the laminate structure of Arapaima gigas scales. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **4**, 1145–1156 (2011).
29. Torres, F. G., Troncoso, O. P., Nakamatsu, J., Grande, C. J. & Gómez, C. M. Characterization of the nanocomposite laminate structure occurring in fish scales from Arapaima Gigas. *Mater. Sci. Eng. C* **28**, 1276–1283 (2008).
30. Szpak, P. Fish bone chemistry and ultrastructure: Implications for taphonomy and stable isotope analysis. *J. Archaeol. Sci.* **38**, 3358–3372 (2011).
31. Barrenechea, E. Aprovechamiento de la piel de paiche (*Arapaima gigas*) para la obtención de colágeno. (Universidad Nacional Agraria La Molina, 2019).
32. Roco, M. C. The long view of nanotechnology development: the National Nanotechnology Initiative at 10 years. *J. Nanoparticle Res.* **13**, 427–445 (2011).
33. Leon, L., Chung, E. J. & Rinaldi, C. A brief history of nanotechnology and introduction to nanoparticles for biomedical applications. in *Nanoparticles for Biomedical Applications* 1–4 (Elsevier, 2020). doi:10.1016/B978-0-12-816662-8.00001-1
34. Piñón, M. F. E. Síntesis de Nanofibras de CuO, puro y Dopadas con Metales de Transición. (Centro de Investigación en Materiales Avanzados, 2017).
35. Wyckoff, R. W. G. CuO. in *Cryst. Struct.* 1 85–237 (Intersci. Publ. New York, 1963).

36. Wang, L., Wu, H., Desai, S. R. & Lou, L. Electronic structure of small copper oxide clusters: From Cu₂O to Cu₂O₄. *Phys. Rev. B* **53**, 8028–8031 (1996).
37. Ahamed, M., Alhadlaq, H. A., Khan, M. A. M., Karuppiah, P. & Al-Dhabi, N. A. Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Activity of Copper Oxide Nanoparticles. *J. Nanomater.* **2014**, 1–4 (2014).
38. Bhattacharjee, A. & Ahmaruzzaman, M. CuO nanostructures: facile synthesis and applications for enhanced photodegradation of organic compounds and reduction of p-nitrophenol from aqueous phase. *RSC Adv.* **6**, 41348–41363 (2016).
39. Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. a. & Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry, 6th Edition.* Wiley-Interscience: New York (1999).
40. Kumar, R., Shukla, S. K., Pandey, A., Srivastava, S. K. & Dikshit, A. Copper oxide nanoparticles: an antidermatophytic agent for Trichophyton spp. *Nanotechnol. Rev.* **4**, 401–409 (2015).
41. Thanh, N. T. K., Maclean, N. & Mahiddine, S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chem. Rev.* **114**, 7610–7630 (2014).
42. Zhang, Q., Liu, S. J. & Yu, S. H. Recent advances in oriented attachment growth and synthesis of functional materials: Concept, evidence, mechanism, and future. *J. Mater. Chem.* **19**, 191–207 (2009).
43. R. LEE PENN and Banfield, J. F. Oriented attachment and growth, twinning, polytypism, and formation of metastable phases: Insights from nanocrystalline TiO₂. *Am. Mineral.* **83**, 1077–1082 (1998).
44. Penn, R. L. & Banfield, J. F. Imperfect Oriented Attachment : Dislocation Generation in Defect-Free Nanocrystals Published by : American Association for the Advancement of Science Stable URL : <http://www.jstor.org/stable/2896116> Imperfect Oriented Attachment : Dislocation Generation i. *Science (80-)*. **281**, 969–971 (1998).
45. Lin, X. Z., Liu, P., Yu, J. M. & Yang, G. W. Synthesis of CuO nanocrystals and sequential assembly of nanostructures with shape-dependent optical absorption upon laser ablation in liquid. *J. Phys. Chem. C* **113**, 17543–17547 (2009).
46. Nohl, H. & Gille, L. Lysosomal ROS formation. *Redox Rep.* **10**, 199–205 (2005).

47. Singha, N. R., Chattopadhyay, P. K., Dutta, A., Mahapatra, M. & Deb, M. Review on additives-based structure-property alterations in dyeing of collagenic matrices. *J. Mol. Liq.* **293**, 111470 (2019).
48. Aouf, C. *et al.* Tara tannins as phenolic precursors of thermosetting epoxy resins. *Eur. Polym. J.* **55**, 186–198 (2014).
49. Beghetto, V., Zancanaro, A., Scrivanti, A., Matteoli, U. & Pozza, G. The Leather Industry : A Chemistry Insight Part I : an Overview of the Industrial Process. *Sci. Ca' Foscari* **1**, 12–22 (2013).
50. William, D. & Callister, J. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Reverté (1995).
51. Om Prakash Choudhary y Priyanka. Scanning electron microscope. Advantages and disadvantages in imaging components and applications. *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci.* **6**, 1877–1882 (2017).
52. Leamy, H. J. Charge collection scanning electron microscopy. *J. Appl. Phys.* **53**, (1982).
53. Hutten, I. M. Testing of Nonwoven Filter Media. in *Handbook of Nonwoven Filter Media* 245–290 (Elsevier, 2007). doi:10.1016/B978-185617441-1/50021-4
54. Etefagh, R., Azhir, E. & Shahtahmasebi, N. Synthesis of CuO nanoparticles and fabrication of nanostructural layer biosensors for detecting *Aspergillus niger* fungi. *Sci. Iran.* **20**, 1055–1058 (2013).

Anexos

.1. Resumen presentado en III Simposio Internacional de Nanociencia y Nanotecnología Salud - Medio Ambiente - Energía

Functional antimicrobial *Arapaima gigas* (Paiche) leather with copper oxide nanoparticles

Andres J. Reyes Solis, L.E. Roman, M.M Gomez, J.L. Solis

Science Faculty, National University of Engineering (Perú)

CuO nanoparticles were synthesized using solutions of 0.02M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mixed with a NaOH solution inside the test tubes of a high temperature exhaustion machine. The parameters used in the system were temperature: 30 °C, speed: 50RPM, gradient: 2 °C / min and time: 30 min. The samples obtained were centrifuged and washed. This last procedure was performed three more times. Finally, the samples were dried in the oven at 80 °C for 24 h and were ground for later analysis by X-ray diffraction and scanning microscopy (Figure 1a and b).

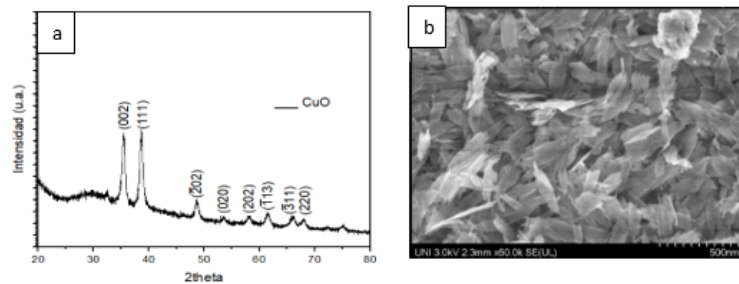


Figure 1. a) XRD of synthesized CuO and b) scanning micrographs of the CuO nanoparticles.

The incorporation of the nanoparticles into the leather was carried out in a tannery equipment during the retanning process. The process followed is detailed in table 1. The non-functional sample is shown in figure 2a and the functional sample in figure 2b.

Table 1. Functionalization process of paiche leather with CuO nanoparticles			
Process	% Weight	Product	Roll
Neutralization	200%	Water	
	1.50%	Sodium formate	15 min
	1.50%	Sodium bicarbonate	15 min
	1.50%	Sodium bicarbonate	15 min
	1.50%	Sodium bicarbonate	15 min
Drain water			
Functionalization	200%	Water	
	0.20%	CuO	90 min
Greased	500%	Water 60 °C	
	5%	Synthetic water soluble oil	
	2%	Sulphited oil	
	3%	Sulfated oil	70 min
Fixation	1%	Formic acid (1:10)	20 min
	0.5%	Formic acid	30 min
Drain and wash			
Drying			

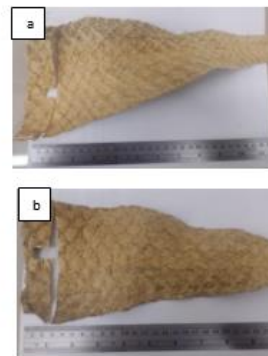


Figure 2. a) non-functional sample and b) functional sample

The functional leather samples showed a zone of inhibition unlike the non-functional samples against *E. coli* bacteria.

.2. Datos de los picos calculados con una aproximación Gausiana

Nonlinear Curve Fit (Gauss) (2/12/2021 16:34:45)

Parameters						
		Value	Standard Error	t-Value	Prob> t	Dependency
Peak1(C)	y0	126790.47841	17927.55947	7.07238	1.80491E-12	0.23146
	xc	32.52737	0.0058	5610.16354	0	1.26815E-9
	w	0.3502	0.01163	30.1186	6.9144E-176	0.33966
	A	4565494.33586	131081.25549	34.59199	3.6144E-228	0.34403
	sigma	0.1751	0.00561			
	Height	1.0402E7	266551.33694			
Peak2(C)	y0	126790.47841	17927.55947	7.07238	1.80491E-12	0.23146
	xc	35.54462	8.89367E-4	39966.22164	0	8.25437E-10
	w	0.56837	0.00179	294.86396	0	0.33853
	A	5.20572E7	156960.88732	326.19177	0	0.3487
	sigma	0.25419	8.92899E-4			
	Height	0.56856	0.0021			
Peak3(C)	y0	126790.47841	17927.55947	7.07238	1.80491E-12	0.23146
	xc	36.74274	8.36718E-4	46162.76761	0	6.48826E-10
	w	0.56167	0.00168	333.36134	0	0.33906
	A	6.41054E7	167650.44687	381.66252	0	0.35026
	sigma	0.28083	8.42354E-4			
	Height	0.66131	0.00168			
Peak4(C)	y0	126790.47841	17927.55947	7.07238	1.80491E-12	0.23146
	xc	46.75861	0.00498	10036.40381	0	2.58027E-10
	w	0.63926	0.00976	65.48651	0	0.33885
	A	1.34421E7	179498.9342	74.86059	0	0.35253
	sigma	0.31963	0.00488			
	Height	0.75267	0.01149			
Peak5(C)	y0	126790.47841	17927.55947	7.07238	1.80491E-12	0.23146
	xc	53.54157	0.01362	3891.76772	0	8.46175E-10
	w	0.48264	0.02734	17.85497	4.1878E-07	0.33828
	A	3144097.60111	155408.42739	20.23698	1.46300E-96	0.34794
	sigma	0.24132	0.01367			
	Height	0.56268	0.03219			
Peak6(C)	y0	126790.47841	17927.55947	7.07238	1.80491E-12	0.23146
	xc	56.22885	0.01346	4324.67363	0	1.08763E-10
	w	0.63023	0.02796	23.29129	2.88119E-112	0.33979
	A	4746563.26179	178183.26692	26.63832	1.78487E-143	0.35233
	sigma	0.31511	0.01363			
	Height	0.74204	0.03188			
Peak7(C)	y0	126790.47841	17927.55947	7.07238	1.80491E-12	0.23146
	xc	61.53671	0.00971	6335.8069	0	1.30755E-10
	w	0.64189	0.01962	32.88196	7.05493E-209	0.33961
	A	6763319.03949	176872.17396	37.6007	2.67902E-283	0.35294
	sigma	0.32066	0.00976			
	Height	0.75577	0.02298			
Peak8(C)	y0	126790.47841	17927.55947	7.07238	1.80491E-12	0.23146
	xc	66.08347	0.00946	6987.57834	0	2.57334E-5
	w	0.74779	0.01902	39.31108	7.22846E-284	0.34092
	A	8733917.05164	194581.85767	44.88657	0	0.35555
	sigma	0.3739	0.00951			
	Height	0.88046	0.0224			
Peak9(C)	y0	126790.47841	17927.55947	7.07238	1.80491E-12	0.23146
	xc	68.06897	0.01052	6468.80344	0	4.07841E-5
	w	0.56213	0.02113	26.12628	1.54003E-138	0.33893
	A	4680890.53361	166483.17351	28.92188	8.21803E-177	0.34683
	sigma	0.27607	0.01057			
	Height	0.65009	0.02488			
Peak10(C)	y0	126790.47841	17927.55947	7.07238	1.80491E-12	0.23146
	xc	72.32487	0.03275	2208.59523	0	2.98161E-10
	w	0.64146	0.06582	9.74588	3.4889E-22	0.33697
	A	2003875.77333	176807.64678	11.44453	2.09124E-28	0.35259
	sigma	0.32073	0.03091			
	Height	0.78526	0.0715			
Peak11(C)	y0	126790.47841	17927.55947	7.07238	1.80491E-12	0.23146
	xc	75.13022	0.02749	2732.51017	0	3.19675E-10
	w	0.74954	0.0553	13.30941	5.48486E-40	0.34929
	A	2960521.44438	193628.90551	15.28967	2.93127E-51	0.3555
	sigma	0.37027	0.02795			
	Height	0.67162	0.06512			
Peak11(C)	y0	126790.47841	17927.55947	7.07238	1.80491E-12	0.23146
	xc	75.13022	0.02749	2732.51017	0	3.19675E-10
	w	0.74954	0.0553	13.30941	5.48486E-40	0.34929
	A	2960521.44438	193628.90551	15.28967	2.93127E-51	0.3555
	sigma	0.37027	0.02795			
	Height	0.67162	0.06512			

Reduced Chi-Sq = 3420765912
 COVD(C) = 0.992716594512
 Iterations Performed = 17
 Total Iterations in Direction = 17
 Fit converged. Chi-Sqr tolerance value of 1E-9 was reached.
 Standard Error was scaled with square root of reduced Chi-Sqr.
 sigma, FWHM, Height are derived parameters.

Statistics	
Number of Points	3830
Degrees of Freedom	3796
Reduced Chi-Sqr	9.48038E11
Residual Sum of Squares	3.56116E15
R-Square (COD)	0.96028
Adj. R-Square	0.96019
Fit Status	Succeeded(100)

Fit Status Code
 100: Fit converged. Chi-Sqr tolerance value of 1E-9 was reached.

	y0		xc		w		A		sigma		FWHM		Height		Statistics	
	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Reduced Chi-Sqr	Adj. R-Square
Peak1(C)	126790.47841	17927.55947	32.52737	0.0058	0.3502	0.01163	4565494.33586	131081.25549	0.1751	0.00561	0.41232	0.01366	1.0402E7	266551.33694	9.48038E11	0.96019
Peak2(C)	126790.47841	17927.55947	35.54462	8.89367E-4	0.56837	0.00179	5.20572E7	156960.88732	0.25419	8.92899E-4	0.56856	0.0021	8.10703E7	247899.96675		
Peak3(C)	126790.47841	17927.55947	36.74274	8.36718E-4	0.56167	0.00168	6.41054E7	167650.44687	0.28083	8.42354E-4	0.66131	0.00168	9.1066E7	235877.88707		
Peak4(C)	126790.47841	17927.55947	46.75861	0.00498	0.63926	0.00976	1.34421E7	179498.9342	0.31963	0.00488	0.75267	0.01149	1.6777E7	221143.85107		
Peak5(C)	126790.47841	17927.55947	53.54157	0.01362	0.48264	0.02734	3144097.60111	155408.42739	0.24132	0.01367	0.56268	0.03219	5198252.07185	254405.56988		
Peak6(C)	126790.47841	17927.55947	56.22885	0.01346	0.63023	0.02796	4746563.26179	178183.26692	0.31511	0.01363	0.74204	0.03188	6009198.33467	222712.05447		
Peak7(C)	126790.47841	17927.55947	61.53671	0.00971	0.64189	0.01962	6763319.03949	176872.17396	0.32066	0.00976	0.75577	0.02298	8406919.79185	220685.7082		
Peak8(C)	126790.47841	17927.55947	66.08347	0.00946	0.74779	0.01902	8733917.05164	194581.85767	0.3739	0.00951	0.88046	0.0224	9318971.31636	204535.47441		
Peak9(C)	126790.47841	17927.55947	68.06897	0.01052	0.56213	0.02113	4680890.53361	166483.17351	0.27607	0.01057	0.65009	0.02488	7197843.99112	237913.02371		
Peak10(C)	126790.47841	17927.55947	72.32487	0.03275	0.64146	0.06582	2003875.77333	176807.64678	0.32073	0.03091	0.78526	0.0715	2462527.48676	220764.78647		
Peak11(C)	126790.47841	17927.55947	75.13022	0.02749	0.74954	0.0553	2960521.44438	193628.90551	0.37027	0.02795	0.67162	0.06512	3186765.04022	205515.24889		

ANOVA					
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F-Value	Prob>F
Regression	33	3.65735E17	1.10829E16	11715.04318	0
Residual	3796	3.56116E15	9.48038E11		
Uncorrected Total	3830	3.90619E17			
Corrected Total	3829	3.68328E17			

C: At the 0.05 level, the fitting function is significantly better than the function y=constant.

.3. Análisis de espectroscopía de absorción atómica realizado por el laboratorio Plenge



REPORTE DE LABORATORIO N°

L000018149

Pág. 1

Cliente:	ANDRES JOSUE REYES SOLIS	Orden de Trabajo:	
Dirección:	S/N	Fecha de Ingreso:	11/08/2021
RUC / DNI /Otros:	72645248	Fecha de Resultados:	14/08/2021
Atención:		Cantidad de Muestras:	9
Referencias:	Mostrador		

Código CHP	Descripción de la Muestra	Tipo de Ensayo	Elemento	Resultado	Unidad	Rango de Trabajo
112219	AL CU 3 gL	Cu-AAS	Cu	12	ppm	10 a 10000
112220	RL CU 1.2	Cu-AAS	Cu	11	ppm	10 a 10000
112221	0.4% CU 0/0,r	Cu-AAS	Cu	1746	ppm	10 a 10000
112222	0.2%CUO Dir.	Cu-AAS	Cu	718	ppm	10 a 10000
112223	AS 1%1:10	Cu-AAS	Cu	5291	ppm	10 a 10000
112224	IZ g/L 8P.V.	Cu-AAS	Cu	88	ppm	10 a 10000
112225	CONTROL	Cu-AAS	Cu	12	ppm	10 a 10000
112226	AS 0.2%1:10	Cu-AAS	Cu	1352	ppm	10 a 10000
112227	PILOTO	Cu-AAS	Cu	391	ppm	10 a 10000

Notas:

vobo

C.H. PLENGE & CIA S.A

 ALICIA HUAMANIZARRA
 ING. QUIMICO CIP 32143

Los remanentes de las muestras se guardarán por un periodo 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

4. Pruebas mecánicas de la resistencia al desgarro, resistencia a la tracción y solidez del color al frote del cuero realizadas por el Laboratorio de CITEccal

INFORME DE ENSAYO N° 247-01/2021/LAB/CITEccal

Rímac, 04 de noviembre de 2021

1. DATOS DEL SOLICITANTE:

Nombre: CITECCAL (ÁREA DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO)
Domicilio Legal: Av. Caquetá N° 1300. Rímac
Teléfono: 3820115
Correo electrónico: lmarrufo@itp.gob.pe
Objetivo del ensayo: Investigación: CONTRATO N° 022018-FONDECYT-BM-IADT-MU. Proyecto "Funcionalización del cuero de paiche (arapaima gigas) con nanopartículas de CuO por el método de agotamiento"

2. DATOS DE LA MUESTRA

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



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: 28 y 29 de octubre de 2021



Firmado digitalmente por
MENESES BEGAZO Maria Luz
FAU 20131369477 soft
Método: Doy V. 1.1
Fecha: 04.11.2021 09:39:04 -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	2,26	311,27	270,82
3	B	1,92	230,37	

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: $50 \pm 5\%$



Firmado digitalmente por
 MENESES BEGAZO Maria Luz
 FAU 20131369477 soft
 Motivo: Day Y: B
 Fecha: 04.11.2021 09:39:18 -05:00

*Resultados***Cuero**

Número de probetas ensayadas	Sentido	Espesor (mm)	Fuerza de tracción (N/mm ²)	Fuerza de tracción promedio (N/mm ²)
3	A	2,12	18,93	21,32
3	B	1,95	23,72	

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 de la solidez del color al frote:*Condiciones ambientales del acondicionamiento de la muestra:*

Humedad relativa: 50 ± 5%
 Temperatura: 23 ± 2°C
 Tiempo de acondicionamiento: 48 horas (se reportan 48 horas de acondicionamiento antes del ensayo)

Condiciones ambientales del ensayo:

Temperatura ambiental: 23 ± 2°C
 Humedad relativa ambiental: 50 ± 5%

Cuero:

Número de probetas ensayadas: 2

Resultados:

Filtro	Nº de ciclos	Degradación	Descarga
Seco	50	5	5
Húmedo	20	5	4/5

Los resultados se expresan asignando una nota según la escala de grises, cuyos valores de mayor a menor son: 5, 4/5, 4, 3/4, 3, 2/3, 2, 1/2, 1.

Métodos de ensayo:

- NTP ISO 3377-2:2008. CUERO. Ensayos físicos y mecánicos. Determinación de la resistencia al desgarro. Parte 2: Desgarro doble
- NTP ISO 3376:2012. CUERO. Ensayos físicos y mecánicos. Determinación de la resistencia a la tracción y del porcentaje de alargamiento.



Firmado digitalmente por
 MENESES BEGAZO Maria Luz
 FAU 20131369477 soft
 Método: Doy V° B°
 Fecha: 04.11.2021 09:39:28 -05:00

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.



Firma Digital

Firmado digitalmente por MENESES
BEGAZO Maria Luz FAU
20131369477 soft
Motivo: Soy el autor del documento
Fecha: 04.11.2021 09:39:52 -05:00

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.



Firmado digitalmente por
MENESES BEGAZO Maria Luz
FAU 20131306477 soft
Motivo: Doy V° B°
Fecha: 04.11.2021 09:39:41 -05:00

INFORME DE ENSAYO N° 247-02/2021/LAB/CITEccal

Rímac, 04 de noviembre de 2021

1. DATOS DEL SOLICITANTE:

Nombre: CITECCAL (ÁREA DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO)
Domicilio Legal: Av. Caquetá N° 1300. Rímac
Teléfono: 3820115
Correo electrónico: lmarufo@itp.gob.pe
Objetivo del ensayo: Investigación: CONTRATO N° 022018-FONDECYT-BM-IADT-MU.
Proyecto "Funcionalización del cuero de paiche (arapaima gigas) con nanopartículas de CuO por el método de agotamiento"

2. DATOS DE LA MUESTRA

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



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: 28 y 29 de octubre de 2021

 Firma Digital

Firmado digitalmente por
MENESES REGAZO María Luz
FAU 20131389477 soft
Motivo: Day V B
Fecha: 04.11.2021 09:40:03 -05:00

5.LOCALIZACION DE LA ZONA DE TOMA DE MUESTRA: No aplica**6.ENSAYOS****6.1 Determinación de la resistencia al desgarró de cuero:***Condiciones ambientales del acondicionamiento de la muestra:*

Humedad relativa: 50 ± 5%
 Temperatura: 23 ± 2°C
 Tiempo de acondicionamiento: 48 horas (se reportan 48 horas de acondicionamiento antes del ensayo)

Condiciones ambientales del ensayo:

Temperatura ambiental: 23 ± 2°C
 Humedad relativa ambiental: 50 ± 5%

*Resultados***Cuero**

Número de probetas ensayadas	Sentido	Espesor (mm)	Fuerza de desgarró (N)	Fuerza de desgarró promedio (N)
3	A	2,05	269,52	257,92
3	B	1,86	246,31	

Observaciones:

La muestra es una pieza, se desconoce el sentido del espínazo (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 ± 5%
 Temperatura: 23 ± 2°C
 Tiempo de acondicionamiento: 48 horas (se reportan 48 horas de acondicionamiento antes del ensayo)

Condiciones ambientales del ensayo:

Temperatura ambiental: 23 ± 2°C
 Humedad relativa ambiental: 50 ± 5%



Firmado digitalmente por
 MENESES REGAZO Maria Luz
 FAU 20131369477 soft
 Motivo: Doy V° B°
 Fecha: 04.11.2021 09:40:11 -05:00

*Resultados***Cuero**

Número de probetas ensayadas	Sentido	Espesor (mm)	Fuerza de tracción (N/mm ²)	Fuerza de tracción promedio (N/mm ²)
3	A	2,05	12,90	15,20
3	B	2,09	17,51	

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 de la solidez del color al frote:*Condiciones ambientales del acondicionamiento de la muestra:*

Humedad relativa: 50 ± 5%
 Temperatura: 23 ± 2°C
 Tiempo de acondicionamiento: 48 horas (se reportan 48 horas de acondicionamiento antes del ensayo)

Condiciones ambientales del ensayo:

Temperatura ambiental: 23 ± 2°C
 Humedad relativa ambiental: 50 ± 5%

Cuero:

Número de probetas ensayadas: 2

Resultados:

Filtro	Nº de ciclos	Degradación	Descarga
Seco	50	5	5
Húmedo	20	5	4/5

Los resultados se expresan asignando una nota según la escala de grises, cuyos valores de mayor a menor son: 5, 4/5, 4, 3/4, 3, 2/3, 2, 1/2, 1.

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 alargamiento.



Firmado digitalmente por
 MENESES BEGAZO María Luz
 FAU 20131369477 soft
 Motivo: Doy V° B°
 Fecha: 04.11.2021 09:40:20 -05:00

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.



Firmado digitalmente por MENESES
BEGAZO Maria Luz FAU
20131369477.aad
Motivo: Soy el autor del documento
Fecha: 04.11.2021 09:40:38 -05:00

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.



Firmado digitalmente por
MENESES BECANO Maria Luz
FAUJ 20131369477 soft
Motivo: Day V' 5'
Fecha: 04.11.2021 09:40:29 -05:00

.5. Crecimiento de hongo (en mm²) realizado por el Laboratorio del INECOL México

Hongo	Tratamiento	Replica		primer	segundo	tercer	Cuarto
Asperguillus	Control	1	0.00	998.24	1365.81	1789.93	0.00
	Control	2	0.00	1133.33	1319.47	1654.84	0.00
	Control	3	0.00	1055.58	1590.44	1885.75	0.00
	Control	4	0.00	934.63	1162.39	1808.78	0.00
	Control	5	0.00	827.81	1317.12	1845.69	0.00
	CuO 30° 0.5	1	0.00	414.69	660.52	1519.75	0.00
	CuO 30° 0.5	2	0.00	329.87	469.67	1485.98	0.00
	CuO 30° 0.5	3	0.00	487.73	777.55	1698.03	0.00
	CuO 30° 0.5	4	0.00	431.97	636.17	1520.53	0.00
	CuO 30° 0.75	1	0.00	268.61	282.74	753.98	0.00
	CuO 30° 0.75	2	0.00	283.53	346.36	779.12	0.00
	CuO 30° 0.75	3	0.00	268.61	298.45	706.07	0.00
	CuO 30° 0.75	4	0.00	367.57	447.68	1072.07	0.00
	CuO 30° 1.0	1	0.00	706.07	181.43	816.82	0.00
	CuO 30° 1.0	2	0.00	226.98	346.36	660.52	0.00
	CuO 30° 1.0	3	0.00	263.89	431.97	980.18	0.00
	CuO 30° 1.0	4	0.00	311.02	298.45	572.56	0.00
	CuO 60° 0.5	1	0.00	510.51	854.52	1555.09	0.00
	CuO 60° 0.5	2	0.00	569.42	933.06	1625.78	0.00
	CuO 60° 0.5	3	0.00	589.05	900.85	1553.52	0.00
	CuO 60° 0.5	4	0.00	471.24	754.77	1587.29	0.00
	CuO 60° 0.75	1	0.00	408.41	565.49	1133.33	0.00
	CuO 60° 0.75	2	0.00	395.84	614.97	1162.39	0.00
	CuO 60° 0.75	3	0.00	681.73	1017.09	1625.78	0.00
	CuO 60° 0.75	4	0.00	998.24	1055.58	1806.42	0.00
	CuO 60° 1.0	1	0.00	483.81	678.59	1319.47	0.00
	CuO 60° 1.0	2	0.00	328.30	469.67	961.33	0.00
	CuO 60° 1.0	3	0.00	172.79	452.39	829.38	0.00
	CuO 60° 1.0	4	0.00	381.70	471.24	949.55	0.00
	CuO 90° 0.5	1	0.00	508.94	803.46	1317.12	0.00
	CuO 90° 0.5	2	0.00	628.32	929.91	1698.03	0.00
	CuO 90° 0.5	3	0.00	683.30	852.16	1734.95	0.00
	CuO 90° 0.5	4	0.00	592.19	852.16	1698.03	0.00
	CuO 90° 0.75	1	0.00	431.97	571.77	1014.74	0.00
	CuO 90° 0.75	2	0.00	681.73	879.65	1317.12	0.00
	CuO 90° 0.75	3	0.00	501.09	589.05	1253.50	0.00
CuO 90° 0.75	4	0.00	530.15	614.97	1223.65	0.00	
CuO 90° 1.0	1	0.00	241.90	1046.15	1610.07	0.00	
CuO 90° 1.0	2	0.00	268.61	328.30	660.52	0.00	
CuO 90° 1.0	3	0.00	253.68	428.83	706.07	0.00	
CuO 90° 1.0	4	0.00	188.50	445.32	881.22	0.00	
Hongo	Tratamiento	Replica		primer	segundo	tercer	Cuarto
Penicillium	Control	1	0.00	706.86	742.20	998.24	0.00

Control	2	0.00	593.76	530.15	777.55	0.00
Control	3	0.00	565.49	626.75	760.27	0.00
Control	4	0.00	610.26	842.73	998.24	0.00
Control	5	0.00	962.12	1046.15	1288.06	0.00
CuO 30° 0.5	1	0.00	122.52	153.94	153.94	0.00
CuO 30° 0.5	2	0.00	132.73	132.73	153.94	0.00
CuO 30° 0.5	3	0.00	164.93	132.73	142.94	0.00
CuO 30° 0.5	4	0.00	142.94	131.95	112.31	0.00
CuO 30° 0.75	1	0.00	267.04	280.39	282.74	0.00
CuO 30° 0.75	2	0.00	122.52	112.31	103.67	0.00
CuO 30° 0.75	3	0.00	109.96	148.44	148.44	0.00
CuO 30° 0.75	4	0.00	176.72	132.73	132.73	0.00
CuO 30° 1.0	1	0.00	188.50	164.93	175.93	0.00
CuO 30° 1.0	2	0.00	173.57	219.91	200.28	0.00
CuO 30° 1.0	3	0.00	193.99	155.51	190.07	0.00
CuO 30° 1.0	4	0.00	268.61	268.61	313.37	0.00
CuO 60° 0.5	1	0.00	881.22	955.05	1014.74	0.00
CuO 60° 0.5	2	0.00	160.22	160.22	122.52	0.00
CuO 60° 0.5	3	0.00	200.28	186.93	296.88	0.00
CuO 60° 0.5	4	0.00	188.50	213.63	360.50	0.00
CuO 60° 0.75	1	0.00	273.32	412.34	424.12	0.00
CuO 60° 0.75	2	0.00	395.84	307.09	469.67	0.00
CuO 60° 0.75	3	0.00	213.63	362.85	226.20	0.00
CuO 60° 0.75	4	0.00	551.35	362.85	530.15	0.00
CuO 60° 1.0	1	0.00	103.67	241.90	113.10	0.00
CuO 60° 1.0	2	0.00	153.15	78.54	153.15	0.00
CuO 60° 1.0	3	0.00	173.57	142.94	122.52	0.00
CuO 60° 1.0	4	0.00	120.95	141.37	117.81	0.00
CuO 90° 0.5	1	0.00	173.57	186.93	208.92	0.00
CuO 90° 0.5	2	0.00	188.50	213.63	226.98	0.00
CuO 90° 0.5	3	0.00	253.68	282.74	408.41	0.00
CuO 90° 0.5	4	0.00	282.74	373.07	537.21	0.00
CuO 90° 0.75	1	0.00	361.28	376.99	483.81	0.00
CuO 90° 0.75	2	0.00	226.98	240.33	296.88	0.00
CuO 90° 0.75	3	0.00	362.85	329.87	395.84	0.00
CuO 90° 0.75	4	0.00	318.87	306.31	384.85	0.00
CuO 90° 1.0	1	0.00	268.61	254.47	296.88	0.00
CuO 90° 1.0	2	0.00	424.12	462.60	511.30	0.00
CuO 90° 1.0	3	0.00	345.58	325.16	280.39	0.00
CuO 90° 1.0	4	0.00	412.34	343.22	424.12	0.00