



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN A DISTANCIA  
MÁSTER UNIVERSITARIO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA**

**TRABAJO DE FIN DE MÁSTER  
MÓDULO DE QUÍMICA INORGÁNICA E INGENIERÍA QUÍMICA**

**APLICACIONES DE LA NANOTECNOLOGÍA EN LA  
INDUSTRIA TEXTIL**

**Autor/a: Fernando Martín Villa**

**Tutor/a: Jesús Álvarez Rodríguez**

**FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y QUÍMICA TÉCNICA  
Septiembre 2018**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN A DISTANCIA  
MÁSTER UNIVERSITARIO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA**

**TRABAJO DE FIN DE MÁSTER  
MÓDULO DE QUÍMICA INORGÁNICA E INGENIERÍA QUÍMICA**

**APLICACIONES DE LA NANOTECNOLOGÍA EN LA  
INDUSTRIA TEXTIL**

**Autor/a: Fernando Martín Villa**

**Tutor/a: Jesús Álvarez Rodríguez**

**FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y QUÍMICA TÉCNICA  
Septiembre 2018**

## **ÍNDICE**

1.- Introducción. ....	1
2.- Objetivos. ....	1
3.- Nanomateriales. ....	2
4.- Incorporación de nanomateriales a los productos textiles. ....	6
5.- Aplicaciones textiles. ....	11
5.1. Nanotecnología en la industria textil. ....	11
5.2 Propiedades a mejorar. ....	12
5.2.1. Repelencia al agua y al aceite. ....	13
5.2.2. Resistencia al fuego. ....	15
5.2.3. Resistencia antimicrobiana. ....	28
5.2.4. Resistencia UV. ....	32
5.2.5. Resistencia a las arrugas. ....	34
5.2.6. Propiedades antiestáticas. ....	35
5.2.7. Tejidos autolimpiables. ....	36
5.2.8. Propiedades mecánicas. ....	38
5.3. Tejidos inteligentes (“smart textiles”). ....	45
6.- Nanomateriales. Principales riesgos para la salud. ....	57
6.1 Toxicidad. ....	57
6.1.1 Factores de los que depende la nanotoxicidad. ....	58
6.1.2 Principales vías de penetración. ....	59
6.1.3 Efectos sobre la salud de las personas. ....	61
6.2 Efecto sobre el medio ambiente. ....	63
6.3 Otros riesgos. ....	64
7.- Conclusiones. ....	64
8.- Bibliografía. ....	67

## **ÍNDICE DE ABREVIATURAS**

ABS	Copolímero acrilonitrilo-estireno-butadieno	MLR	Pérdida de masa
AgNWs	Nanoalambres de plata	MMT	Montmorillonita
APP	Polifosfato de amonio	MOFs	Estructuras metal-orgánicas
ATH	Trihidróxido de aluminio	MWNTs/	Nanotubos de carbono de pared
BB	Ácido bórico-borax	MWCNTs	múltiple
BDP	Bisfenol A bis(difenilfosfato)	NPs	Nanopartícula
CMCS	Carboximetilquitosano	OFET	Transistor orgánico de efecto de campo
CNTFs	Nanofibras de nanotubos de carbono	OLED	Diodo emisor de luz orgánico
CNTs	Nanotubos de carbono	OTFTs	Transistores orgánicos de capa fina
CSR	Nanopartículas poliméricas núcleo-coraza	PA	Poliamida
DMAc	Dimetilacetamida	PA-6	Poliamida 6
DPER	Dipentaeritritol	PAN	Poliacrilonitrilo
ECG	Electrocardiograma	PBS	Polibutileno succinato
EEG	Electroencefalograma	PBT	Polibutiltereftalato
EHC	Calor efectivo de combustión	PC	Policarbonato
EOG	Electro-oculograma	PDMS	Polidimetilsiloxano
EVA	Etilvinilacetato	PE	Polietileno
GO	Óxido de grafeno	PEDOT	Poli(3,4-etilendioxitiofeno)
GPTMS	Glicidiltrimetoxisilano	PEEK	Polieteretercetona
HDPE	Polietileno de alta densidad	PEO	Óxido de polietileno
HFP	Hexafluoropropileno	PET	Polietilentereftalato
HRR	Velocidad de calor liberado	PHRR	Pico máximo de velocidad de calor liberado
LDH	Hidróxidos dobles laminares	PLA	Ácido poliláctico
LDH	Hidróxidos dobles laminares	PMMA	Polimetilmetacrilato
LDPE	Polietileno de baja densidad	POSS	Silsesquioxano oligomérico poliédrico
LED	Diodo emisor de luz	PP	Polipropileno
LOI	Índice de oxígeno límite	PPy	Polipirrol
MA	Melamina	PS	Poliestireno
MDH	Dihidróxido de magnesio	PSS	Poliestireno sulfonado

PU	Poliuretano
PVA	Polivinilalcohol
PVDF	Polifluoruro de vinilideno
RGO	Óxido de grafeno reducido
SBS	Copolímero estireno-butadieno-estireno
SC	Supercapacitador
SWNTs	Nanotubos de carbono de pared sencilla
TCP	Fosfato tricálcico
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TENG	Nanogenerador triboeléctrico
TFT	Transistor de capa fina
THR	Calor total liberado
TOF	Tiempo hasta extinción de llama
TSR	Humo total liberado
TTI	Tiempo hasta la ignición
UPF	Factor de protección ultravioleta
ZrP	Fosfato de circonio

## 1.- Introducción.

La industria textil tiene un peso importante en la economía mundial y es uno de los sectores más influyentes a la hora de definir tratados o acuerdos comerciales a nivel internacional. Los materiales que fabrica son productos de consumo masivo que forman parte de nuestra vida diaria y generan enormes cantidades de empleos directos o indirectos<sup>1</sup>. La cifra de negocio en 2016 excedió los 726 mil millones de dólares, y se estima que en torno a 120 millones de empleos están relacionados con esta industria a nivel mundial.<sup>2</sup>

Por otra parte, en muchos campos de la ciencia y la ingeniería se está experimentado un desarrollo tecnológico que incluye la utilización de materiales novedosos y de enorme complejidad estructural. Las dimensiones nanométricas de estos nuevos materiales permiten su integración en sistemas inteligentes, que incorporan tecnologías de la información en la estructura misma de los materiales<sup>3</sup>. La industria textil no puede permanecer ajena a este cambio tecnológico. La demanda creciente en aspecto, funcionalidad y conectividad en el mundo de la moda ha motivado el desarrollo de productos textiles basados en la nanotecnología. En las últimas décadas numerosas nanoestructuras y nanomateriales se han depositado o tejido sobre prendas textiles. Para ello, ha sido necesario desarrollar nuevos métodos de fabricación<sup>4</sup>.

En este trabajo se hace una revisión de las aplicaciones más relevantes de la nanotecnología, dentro del ámbito de la industria textil. El campo de aplicación es muy amplio. Afecta tanto a prendas de uso cotidiano como a tejidos especiales, de uso industrial o militar y a otras aplicaciones tecnológicas. Las principales líneas de trabajo se pueden agrupar en dos grandes grupos:

- Mejora de propiedades de fibras y tejidos.
- Integración de sensores y tecnologías de la información (tejidos inteligentes).

## 2.- Objetivos.

Los objetivos de este trabajo son los siguientes:

- Realizar una revisión bibliográfica de los avances más recientes efectuados en el campo de las aplicaciones de la nanotecnología en la industria de confección de prendas textiles.

- Identificar los nanomateriales utilizados en el desarrollo de fibras técnicas empleadas en prendas de protección personal, en lo que se refiere a la mejora de propiedades tales como resistencia al fuego, propiedades tensiles y confort.
- Evaluar el estado del arte respecto al uso y la viabilidad técnica de nanocomposites en matrices de polímeros sintéticos.
- Identificar el grado de desarrollo de las aplicaciones actuales y su viabilidad desde el punto de vista de fabricación a escala comercial. Identificar las limitaciones existentes.
- Conocer los riesgos para la salud y el impacto medioambiental asociados a la utilización de los nanomateriales. Conocer los riesgos específicos asociados a su utilización en productos textiles. Conocer los límites de exposición, dentro del marco de la legislación vigente.

### 3.- Nanomateriales.

Las propiedades de los nanomateriales difieren significativamente de los mismos materiales a mayor escala. Dos propiedades fundamentales explican esta diferencia<sup>5,6</sup>:

- **Elevada superficie específica.** Al disminuir el tamaño de las partículas, aumenta su superficie específica, de manera que una mayor proporción de átomos se encuentran en la superficie. Los átomos que se encuentran en la superficie, no tienen el mismo entorno que los que se encuentran en el interior, y esto confiere unas propiedades diferentes a medida que disminuye el tamaño.

Una de las propiedades afectadas por el tamaño de la partícula es la reactividad química. Un material presentado bajo el formato de partículas de pequeño tamaño es más reactivo químicamente que uno formado por partículas de mayor tamaño.

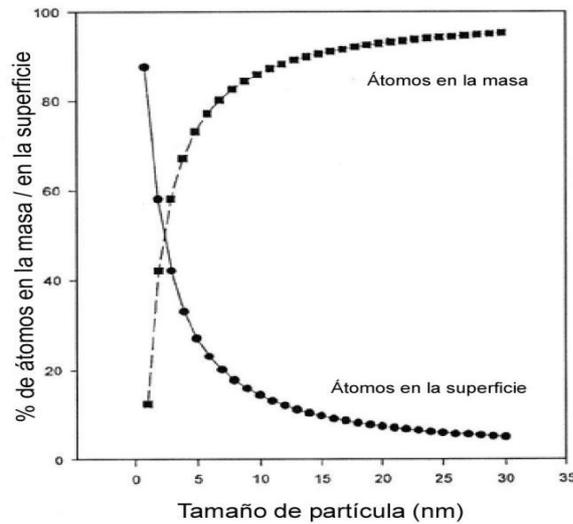


Figura 1. % de átomos en la superficie frente a tamaño de partícula<sup>7</sup>.

- **Efecto cuántico.** Cuando se reducen las partículas a tamaños muy pequeños se modifica su estructura electrónica, pasando los electrones confinados a ocupar diferentes niveles de energía. Los movimientos de los electrones se ven obstaculizados al estar sometidos a un confinamiento cuántico en la dirección en la que el material presenta dimensiones nanométricas (< 100 nm). Como consecuencia del confinamiento electrónico manifiestan propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas muy diferentes a las partículas de mayor tamaño del mismo material. La sílice, componente mayoritario de la arena, no emite luz. Sin embargo, las nanopartículas de sílice emiten luz, como consecuencia de la restricción en la movilidad de sus electrones.



Figura 2. Emisión de luz de diferentes puntos cuánticos (quantum dots) en función del tamaño de NP<sup>6</sup>.

Los materiales empleados en nanotecnología son de naturaleza y formas muy variados. Una primera clasificación se puede hacer **en función del número de dimensiones nanométricas** presentes en la estructura considerada, según la norma ISO/TS 80004:2-2015<sup>8</sup>. De manera genérica, se denomina nano-objeto a un material con alguna de sus dimensiones dentro de la escala nanométrica (1 nm – 100 nm).

- 1 dimensión en escala nanométrica.
  - Nanoplaca.
  - Nanocinta.
- 2 dimensiones en escala nanométrica.
  - Nanofibra.
  - Nanotubo.
  - Nanovarilla.
  - Nanohilo.
- 3 dimensiones en escala nanométrica.
  - Nanopartícula.
  - Punto cuántico (“quantum dot”).

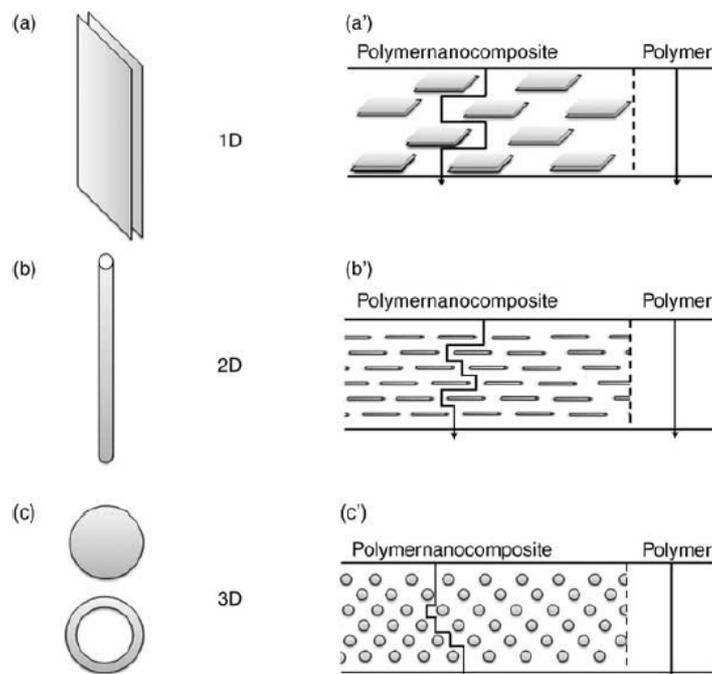


Figura 3. Distintas geometrías de nanopartícula y su aplicación en nanocomposites con efecto barrera<sup>9</sup>.

Otra clasificación de interés es **según la naturaleza u origen de los nanomateriales**<sup>10-13</sup>:

- Basados en carbono.
  - Negro de carbono.
  - Fullerenos.
  - Nanotubos de carbono.
  - Grafeno.
- Basados en metales.
  - Nanopartículas de oro y plata.
  - Nanopartículas magnéticas (cobalto, hierro).
  - Nanopartículas de óxidos metálicos ( $\text{TiO}_2$ , y  $\text{ZnO}$ ).
  - Puntos cuánticos. ("quantum dots").
- Dendrímeros.
- Nanocomposites:
  - Orgánicos.
  - Inorgánicos.

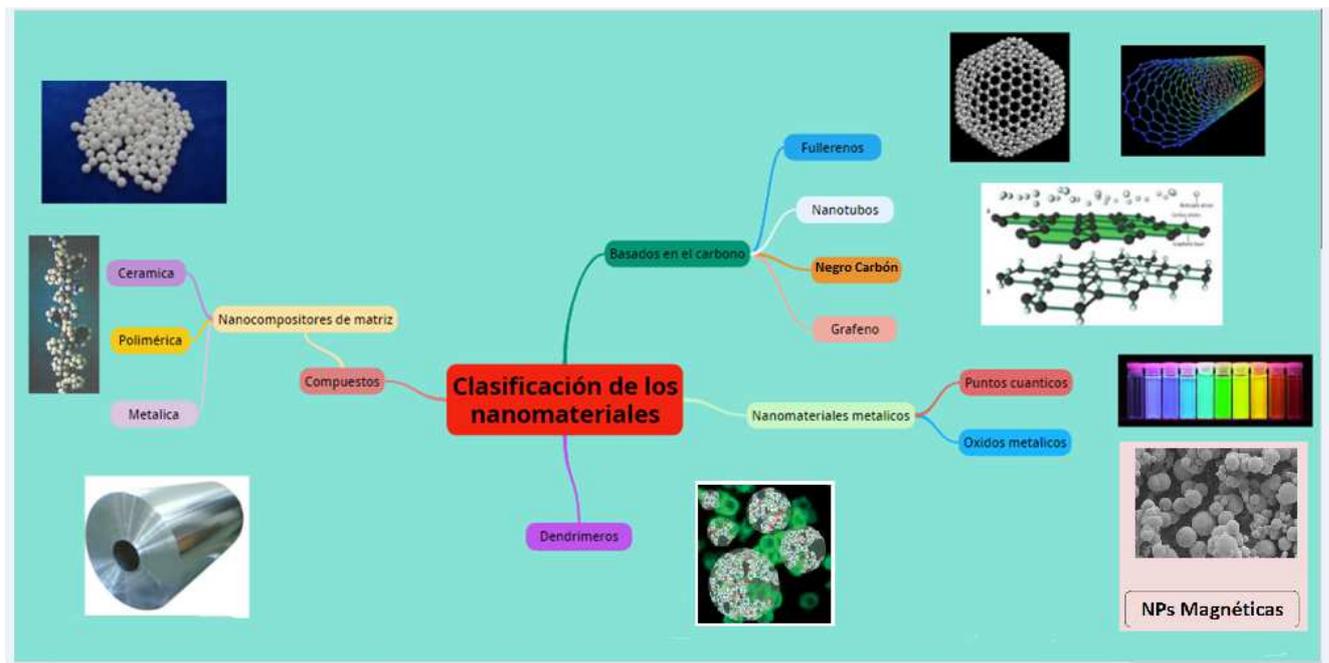


Figura 4. Clasificación de los nanomateriales<sup>14</sup>.

## 4.- Incorporación de nanomateriales a los productos textiles.

Todas las prendas textiles siguen un proceso de manufactura muy parecido, basado en la maquinaria textil tradicional. Las prendas textiles se fabrican a partir de copos de fibra en un proceso que sigue sucesivas etapas. El primer paso es obtener el hilo a partir del copo de fibra mediante los procesos tradicionales de hilatura. En una segunda etapa, se tejen los hilos para obtener la tela. Finalmente, se confecciona la prenda a partir de la tela.

Según sea el origen del copo de fibra cabe hablar de fibras naturales, artificiales o sintéticas<sup>15</sup>:

- Las fibras naturales textiles pueden ser de origen animal (lana, seda) o vegetal (algodón, lino, cáñamo).
- Las fibras artificiales se obtienen a partir de la disolución de un polímero natural (normalmente celulosa), modificado químicamente (rayón-viscosa, acetato de celulosa).
- Las fibras sintéticas se obtienen de la síntesis de polímeros a partir de derivados del petróleo (nylon, poliéster, fibras acrílicas).

Las características nanoscópicas pueden incorporarse a las fibras y productos textiles de las siguientes maneras<sup>6</sup>:

- Producción directa de fibras con dimensiones nanométricas (nanofibras).

Es posible producir directamente fibras con diámetro nanométrico. El procedimiento de fabricación más utilizado es el electrohilado. Polímero en solución o fundido, cargado eléctricamente, se hace pasar a través de una boquilla de dimensiones muy reducidas. A una cierta distancia de la boquilla se coloca un plato colector puesto a tierra. Entre la boquilla y el plato colector se genera una diferencia de potencial elevada, normalmente en torno a 1 – 30 kV. Al alcanzarse un determinado valor crítico, se genera un jet de solución o fundido de polímero que viaja desde la boquilla al plato colector. Durante este recorrido el disolvente se evapora, o solidifica el fundido, y los filamentos producidos son estirados, de manera que sobre el plato colector se recoge una maraña de fibras muy finas, cuyo diámetro puede variar entre 10 nm y 1000 nm<sup>6,16,17</sup>. Las nanofibras se utilizan en tejidos filtrantes y vendajes médicos, en prendas de protección y en la fabricación de dispositivos electrónicos para tejidos inteligentes. También se pueden utilizar como material de relleno en la formación de determinados nanocomposites<sup>16,18</sup>.

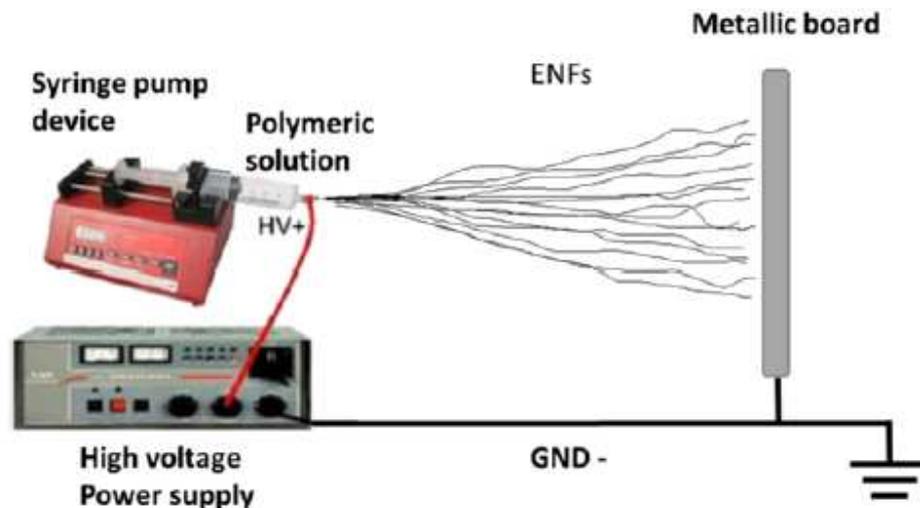


Figura 5. Esquema simplificado del proceso de electrohilado<sup>17</sup>.

- Producción de nanocomposites.

Los nanomateriales se pueden incorporar a las fibras artificiales y sintéticas en forma de nanocomposites. El material de relleno será el nanomaterial de interés y la matriz del nanocomposite será el polímero fundido o la solución de polímero precursor de la fibra que dará lugar al producto textil. El nanocomposite se inyecta en la solución o fundido de polímero justo antes de ser extrusionado y convertido en filamentos. Los nanomateriales más utilizados son nanopartículas y nanotubos de carbono. Con pequeñas cantidades de nanorelleno (2% v/v) se consiguen mejoras considerables en propiedades mecánicas y térmicas<sup>6</sup>. El principal inconveniente es conseguir una dispersión homogénea de los nanomateriales en la matriz de polímero. Por este motivo, en ocasiones es necesario modificar su superficie mediante funcionalización con determinados compuestos<sup>19-21</sup>.

- Recubrimientos y películas.

Otra manera de incorporar nanomateriales es mediante películas protectoras y recubrimientos. Normalmente se aplican sobre tejidos o prendas confeccionadas. También se pueden aplicar a los hilos con los que se confeccionan las telas. El recubrimiento en sí puede tener dimensiones nanométricas o bien ser simplemente la fase transportadora utilizada para depositar los nanomateriales sobre la superficie que se quiere recubrir<sup>6</sup>.

Los principales métodos de aplicación de nanorecubrimientos son los siguientes<sup>22</sup>:

- Métodos de impregnación, secado y curado (*Pad-dry-cure method*).

La prenda se hace pasar por una serie de baños con soluciones de nanopartículas y posteriormente es secada y curada bajo determinadas condiciones de temperatura, presión y pH<sup>22</sup>.

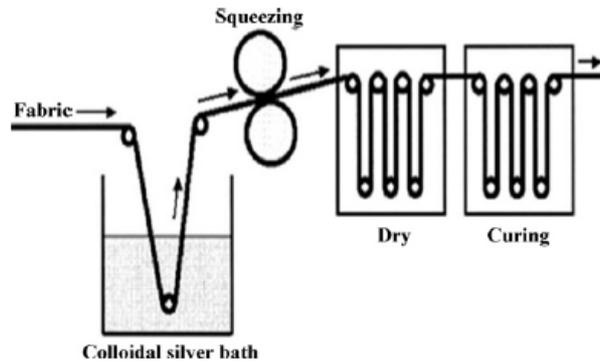


Figura 6. Esquema simplificado del proceso de impregnación-secado-curado<sup>23</sup>.

- Ensamblaje por capas (*Layer by layer assembly*).

Consiste en la construcción por pasos de una fina película mediante interacciones electrostáticas. El sustrato se sumerge en una serie de soluciones de polielectrolitos de carga opuesta, de manera que se consigue el ensamblaje de capas alternantes, cargadas positiva y negativamente, apiladas sobre la superficie del sustrato.

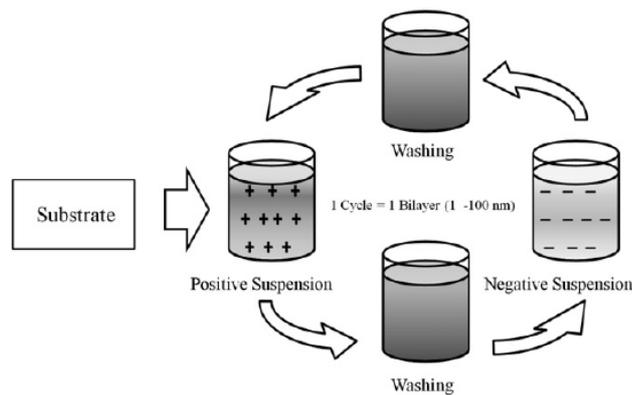


Figura 7. Representación de un proceso de ensamblaje por capas<sup>24</sup>.

- o Proceso sol-gel.

Se basa en una reacción que tiene lugar en dos pasos (hidrólisis y condensación), a temperaturas cercanas a la ambiental. Se parte de una solución de alcóxidos semi-metálicos, para obtener recubrimientos inorgánicos o híbridos orgánicos – inorgánicos.

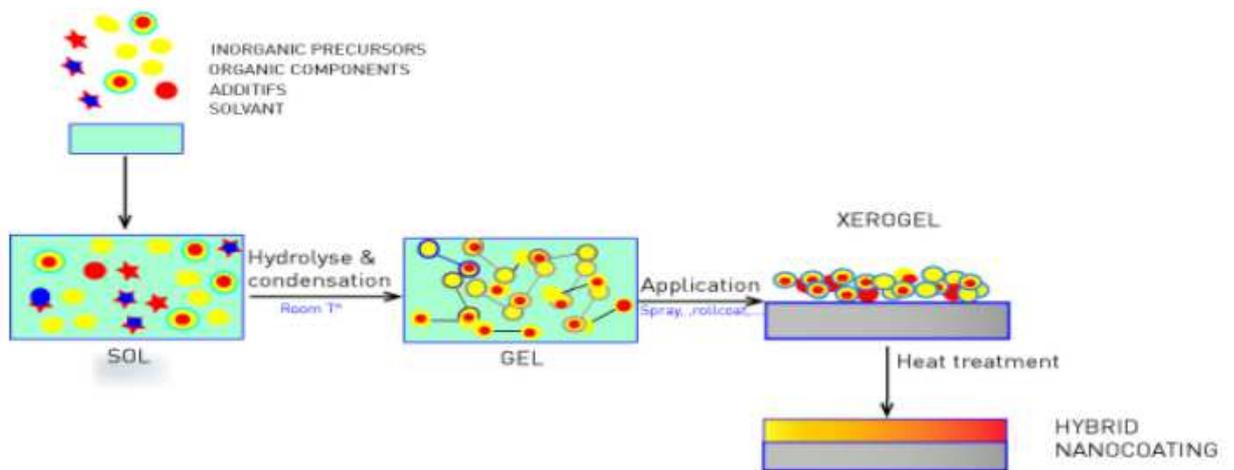


Figura 8. Recubrimiento mediante la técnica sol-gel<sup>25</sup>.

El control de los parámetros de la reacción (pH, temperatura, naturaleza y estructura de alcóxidos, tiempo de reacción, concentración de precursores) determina la morfología y estructura de la red de óxidos que forma el recubrimiento.

- o Tratamiento de plasma.

Es una técnica de tratamiento de superficies que permite injertar pequeños grupos funcionales y macromoléculas sobre distintos tipos de sustratos, sin alterar básicamente otras propiedades del material tratado. Mediante un arco eléctrico se genera una corriente de gas parcialmente ionizado a alta temperatura. Un gas inerte transporta el material empleado en el recubrimiento hasta el chorro de plasma, que lo proyecta sobre el sustrato a recubrir. Esta técnica se puede emplear también como tratamiento de superficies, previo al empleo de otra técnica de recubrimiento del tejido.

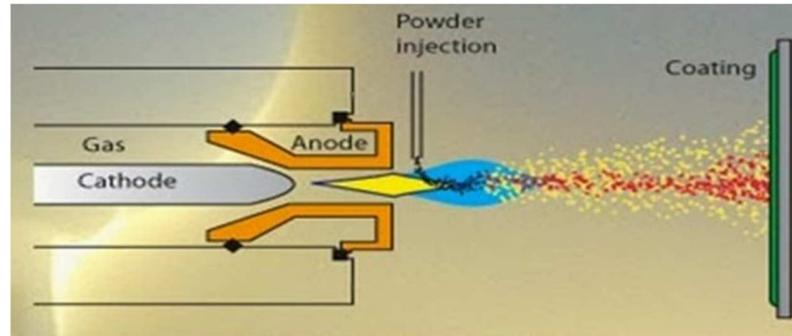


Figura 9. Recubrimiento mediante tratamiento de plasma<sup>26</sup>.

La utilización de recubrimientos y películas es muy versátil. Permite emplear diferentes tipos de nanopartículas, tanto en fibras artificiales y sintéticas como naturales, utilizando normalmente agua como disolvente, lo cual es una gran ventaja desde el punto de vista medioambiental. Los recubrimientos así aplicados son de espesor muy fino y no interfieren con otras propiedades de la prenda como confort, color o resistencia mecánica. El mayor inconveniente es la persistencia de la capa protectora formada después de repetidos ciclos de lavado<sup>22</sup>.

- Incorporación de membranas con características nanoscópicas.

También se pueden incorporar membranas con alguna característica nanoscópica (espesor, tamaño de poros, nanopartículas) en la confección de la prenda final.

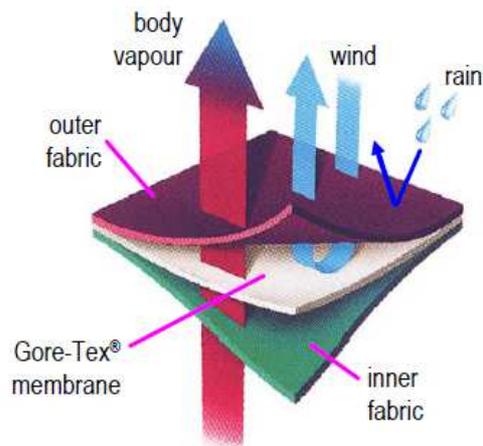


Figura 10. Incorporación de membrana de Gore-Tex® con nanopartículas de carbono en confección de prenda textil<sup>6</sup>.

El siguiente diagrama representa el flujo de producción de una prenda textil. Sobre él se indica en qué puntos se añadirían características nanoscópicas en forma de nanocomposite, nanorecubrimiento o nanomembrana. Las nanofibras podrían incorporarse como integrante de cualquiera de ellos (normalmente como nanocomposite o nanomembrana).

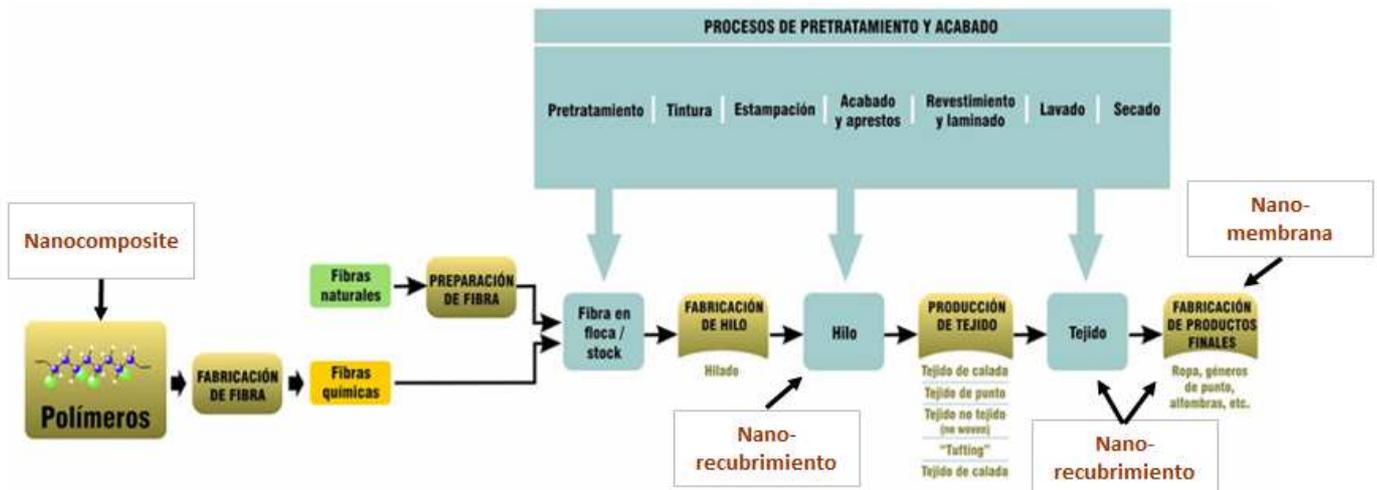


Figura 11. Flujo de producción textil e incorporación de nanomateriales<sup>27</sup>.

## 5.- Aplicaciones textiles.

### 5.1. Nanotecnología en la industria textil.

El primer grupo de aplicaciones lo constituye la **mejora de propiedades** de fibras y tejidos. Un objetivo primordial de la industria textil ha sido la mejora de ciertos atributos estéticos y de confort de las prendas y también de determinadas propiedades funcionales. En este sentido, la nanotecnología aporta un gran número de herramientas y técnicas que permiten mejorar las propiedades de los tejidos, muchos de ellos basados en modificaciones de su superficie<sup>28</sup>. En las últimas décadas numerosas nanoestructuras y nanomateriales se han depositado o tejido sobre prendas textiles para mejorar una gran variedad de propiedades, según se ilustra en el siguiente esquema:



Figura 12. Mejora de propiedades de los productos textiles<sup>10</sup>.

Una característica de estas aplicaciones de los nanomateriales es la **multifuncionalidad**. Esta multifuncionalidad se deriva en ocasiones del nanomaterial utilizado. Los nanotubos de carbono se utilizan para mejorar propiedades como el retardo al fuego, resistencia mecánica y conductividad eléctrica. Nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  se utilizan para mejorar la resistencia UV, proporcionar propiedades antimicrobianas y características de autolimpieza a los tejidos.

El otro grupo de aplicaciones de la nanotecnología es más novedoso. Consiste en la integración de las tecnologías de la información en el diseño de la propia prenda, en lo que se denomina **tejidos inteligentes ("smart textiles")**. Son tecnologías muy avanzadas que permiten mejorar la funcionalidad de las prendas textiles mediante la incorporación de sensores diversos, microprocesadores, indicadores luminosos, fibra óptica, todo ello alimentado por baterías incorporadas a la propia prenda. El desarrollo de los nanomateriales ha permitido que estos dispositivos pasen de ser estructuras rígidas a substratos flexibles, ligeros y sin costuras, totalmente integrados en la prenda textil<sup>4</sup>.

## 5.2 Propiedades a mejorar.

A continuación, se describen algunas aplicaciones de la nanotecnología encaminadas a mejorar las propiedades y la funcionalidad de las prendas textiles.

### 5.2.1. Repelencia al agua y al aceite.

Muchas de las aplicaciones en este campo se basan en la estructura de la hoja de loto<sup>4,6,10,29</sup>. La hoja de loto permanece seca y limpia incluso en las aguas más pantanosas. Tiene una microestructura con protuberancias que sobresalen entre 20 y 40 micras. Por encima de ella hay una nanoestructura compuesta por nanocristales de cera, de dimensiones entre 2 y 200 nm. Esta superficie rugosa minimiza el contacto entre la gota de líquido y la superficie, y le confiere un carácter hidrofóbico muy pronunciado, con ángulos de contacto mayores de 160 grados. La gota de agua rodará por encima de la hoja de loto sin mojarla. Las partículas de suciedad se adherirán con más fuerza a la gota de agua que al sustrato sólido y rodarán junto con ella.

Cuando un líquido se deposita sobre un sólido, las tensiones superficiales de sólido y líquido generan un ángulo de contacto entre la gota de líquido y la superficie del sólido. Cuanto mayor sea el ángulo de contacto, la gota mojará menos al sólido<sup>15</sup>. Cuando el ángulo de contacto es superior a  $150^\circ$  se habla de carácter superhidrófobo. Mediante la incorporación de nanomateriales se puede modificar la rugosidad de la superficie a nivel nanoscópico. La rugosidad de la superficie es un factor geométrico que afecta al ángulo de contacto de la gota. La estructura nanoscópica creada puede aumentar el ángulo de contacto y aumentar el carácter hidrófobo de la superficie. Por otra parte, el aire atrapado entre las rugosidades y la gota de líquido disminuye la interfaz efectiva sólido-agua, contribuyendo también a aumentar la hidrofobicidad<sup>30</sup>.

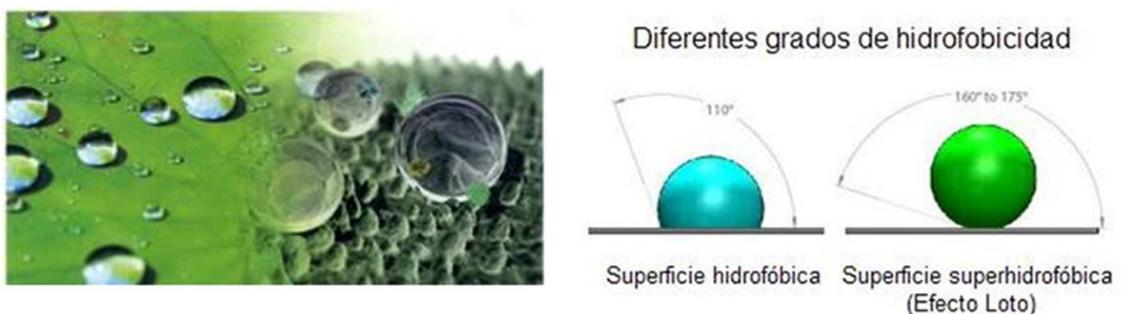


Figura 13. El efecto hidrofóbico de la hoja de loto<sup>31</sup>.

A continuación, se citan algunas de las aplicaciones más relevantes en este campo:

- La compañía suiza Schoeller Textil AG (Suiza) ha desarrollado el producto Nanosphere®. Esta aplicación crea una nanoestructura similar a la hoja de loto. Modifica la superficie del tejido en base a un recubrimiento de nanopartículas de silicona que se aplica mediante un proceso del tipo sol-gel. El tratamiento es estable tras 50 -80 ciclos de lavado.<sup>6,10,29</sup>
- Las universidades estadounidenses de Clemson y de Clarkson han desarrollado otro método que imita el efecto de la hoja de loto. Se ha aplicado sobre tejidos de poliéster. Consiste en dos capas de poli-glicidil-metacrilato, entre las que se insertan nanopartículas de plata. Este tejido multicapa se ha obtenido mediante la tecnología de deposición por plasma<sup>6</sup>.
- La firma estadounidense Nano-Tex ha desarrollado un método innovador, de gran eficacia para repeler agua y aceite. Consiste en unas estructuras en forma de “nano-vellosidades” (“nano-whiskers”) que se adhieren al tejido, creando un colchón de aire muy fino entre la superficie de la tela y el entorno. Esto evita que las gotas de agua y aceite entren en contacto con el tejido. Ante la presencia de detergentes, las vellosidades se pliegan y permiten que el agua penetre en la tela en los ciclos de lavado de la prenda. La aplicación de calor durante el secado vuelve a alinear las “nano-vellosidades” en su posición de repelencia al agua y al aceite<sup>6,28,29</sup>. El tratamiento se basa en partículas fluorinadas y se aplica mediante inmersión o rociado, seguido de curado. Se puede aplicar a tejidos y a prendas ya confeccionadas.

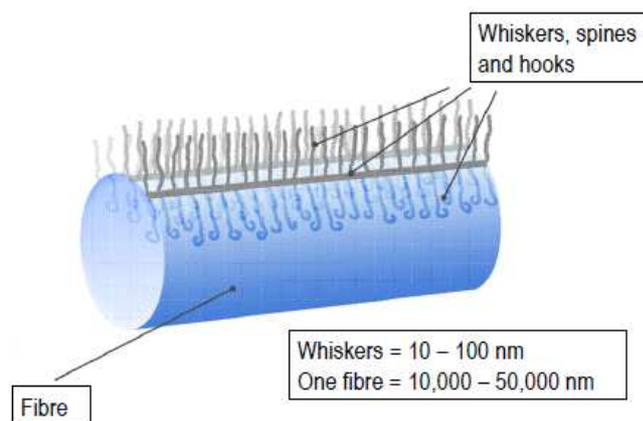


Figura 14. “Nano-vellosidades” de la aplicación Nanotex<sup>6</sup>.

- Otros tratamientos son capaces también de impartir protección simultánea contra el agua y los aceites. Con este propósito, se han depositado nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ ,

fabricadas mediante el método sol-gel sobre tejidos de algodón. Las prendas se sometieron a un tratamiento posterior con polidimetilsiloxano (PDMS) para aumentar su carácter hidrofóbico. Se consiguieron ángulos de contacto con gotas de agua superiores a 155°. La oleofobicidad se consiguió tratando las nanopartículas, una vez depositadas sobre el tejido, con sustancias perfluoroalquiladas<sup>4</sup>.

- Otros diseños se han inspirado también en ejemplos de la naturaleza, aparte del ya mencionado de la hoja de loto. La microestructura de las plumas de pato se ha intentado imitar en tratamientos superficiales de tejidos de algodón y poliéster. El tratamiento se basa en la precipitación de una solución de quitosano sobre el tejido y posterior tratamiento con un compuesto de silicona, que crea una superficie de rugosidad nanométrica sobre la prenda<sup>4</sup>.

### 5.2.2. Resistencia al fuego.

Esta aplicación es importante en la confección de tejidos industriales y prendas de protección (trabajadores de industrias petroquímicas, bomberos, militares, policías). También se utiliza en tejidos empleados en la fabricación de alfombras y tapicería.

Los retardantes de llama se utilizan para aumentar la resistencia de los polímeros al fuego. En su mecanismo de actuación se distinguen varias zonas:

- Zona de llama.
- Capa de carbonilla.
- Polímero fundido.
- Polímero subyacente.

En la zona de llama, los volátiles procedentes de la reacción del polímero reaccionan con el oxígeno del aire y generan radicales libres y calor. La capa de carbonilla es la zona crítica en la combustión del polímero. Controla la transferencia de masa y energía entre la fase condensada y el gas. El polímero fundido es la zona de degradación térmica. Es donde se generan los productos volátiles de la descomposición del polímero, que migran a través de la estructura porosa de la capa de carbonilla hasta entrar en contacto con la zona de llama. El polímero subyacente está en contacto con el polímero fundido, pero permanece intacto. Se llama **fase gaseosa** a la zona de llama, y **fase condensada** al resto de zonas que intervienen en el mecanismo de combustión<sup>32</sup>.

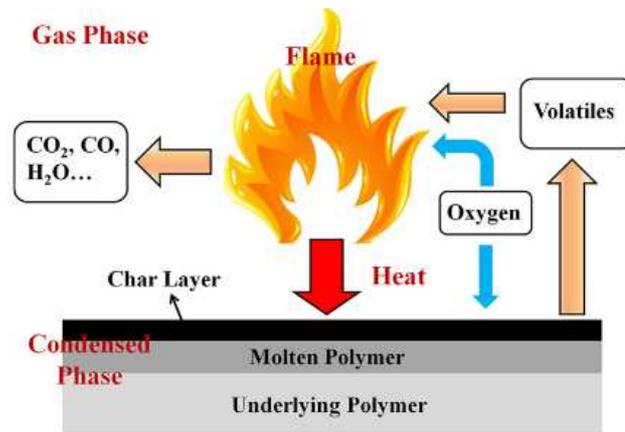


Figura 15. Modelo de mecanismos de retardo de llama<sup>32</sup>.

Los retardantes de llama pueden actuar en la fase gaseosa o en la fase condensada:

- Los retardantes de llama que actúan en la fase gaseosa son sustancias que liberan radicales que interfieren en la combustión de los productos volátiles resultantes de la pirólisis del polímero. Es el caso de los retardantes de llama que contiene compuestos halogenados.
- Los retardantes de llama que actúan en la fase condensada promueven la formación de una capa de carbonilla que protege la superficie del material. Hacen de barrera que inhibe el paso de sustancias volátiles a la zona de flama y protegen al polímero.

La efectividad de retardantes de llama se mide mediante distintos parámetros obtenidos a partir de pruebas normalizadas. Los más utilizados son los siguientes:

- **Índice límite de oxígeno (LOI, Limiting Oxygen Index)**. Mínima concentración de oxígeno en la mezcla oxígeno/nitrógeno que, o bien mantiene la flama en la combustión de la muestra durante 3 minutos, o bien consume una longitud de 5 cm de la muestra. Cuanto más alto sea este valor, mejor será el comportamiento del polímero ante el fuego. Se considera que material es auto-extinguible cuando este valor es superior al 21%, aunque para muchas aplicaciones se requieren valores superiores al 30%<sup>33</sup>.
- **Test UL-94V**. Test estandarizado para evaluar la inflamabilidad de plásticos. Se expone la muestra a la flama durante un tiempo y después se retira. En función de los resultados, se clasifica en V0 (el fuego se extingue en 10 segundos sin goteo), V1 (el fuego se extingue en 30 segundos sin goteo), V2 (el fuego se extingue en 30 segundos con goteo).

- **Cono calorimétrico.** Test estandarizado según norma ISO 5660. La muestra se introduce en un horno eléctrico radiante, de forma cónica. Se calculan los siguientes parámetros:
  - Velocidad de calor liberado (HRR, heat release rate).
  - Pico máximo de velocidad de calor liberado (PHRR, peak heat release rate).
  - Calor total liberado (THR, total heat released).
  - Tiempo hasta la ignición (TTI, time to ignition).
  - Tiempo hasta extinción (TOF, time to flameout).
  - Calor efectivo de combustión (EHC, effective heat of combustion).
  - Pérdida de masa (MLR, mass loss rate).
  - CO, CO<sub>2</sub>.
  - Humo total liberado (TSR, total smoke release).

En este tipo de prueba se comparan los valores de los parámetros anteriores frente a probetas de polímero sin tratar.

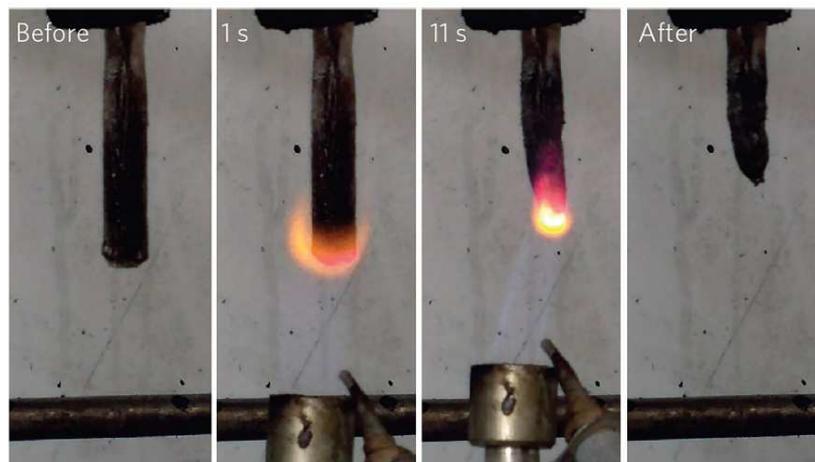


Figura 16. Test UL-94V de un nanocomposite de espuma anisotrópica, nanofibra de carbono, óxido de grafeno, y nanovarilla de sepiolita <sup>32</sup>.

Los retardantes de llama tradicionales utilizan compuestos halogenados, fosforados, nitrogenados, trihidróxido de aluminio (ATH) y dihidróxido de magnesio (MDH)<sup>34</sup>. Para ser efectivos requieren concentraciones elevadas, que pueden afectar a otras propiedades del polímero que protegen. Por otra parte, la utilización de retardantes halogenados en las prendas textiles presenta ciertos riesgos por su potencial toxicidad, por lo que está siendo cuestionada su

utilización en este campo<sup>35</sup>. Los retardantes de llama basados en nanomateriales ofrecen una alternativa que está siendo evaluada en los últimos años.

Los principales nanomateriales utilizados como retardantes de llama se pueden agrupar de la siguiente manera<sup>32,34-36</sup>:

- Basados en carbono:
  - Fullerenos, grafeno, nanotubos de carbono, negro de carbono.
- Nanoarcillas.
  - Arcillas naturales modificadas:
    - Tipo esmectita.
      - Montmorillonita, saponita, laponita, sepiolita, hectorita, rectorita, bentonita, vermiculita.
    - Tipo caolinita.
    - Tipo clorita.
  - Arcillas sintéticas:
    - Montmorillonita y hectorita.
    - Hidróxidos dobles laminares (LDH).
- Nano-óxidos.
  - $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
- Nanohidróxidos.
  - Trihidróxido de aluminio (ATH).
- Silsesquioxanos oligoméricos poliédricos (POSS).

La mayoría de ellos actúan en la fase condensada, al formar una capa de carbonilla que cubre la superficie y actúa como barrera que reduce los volátiles susceptibles de incorporarse a la llama.

La mayor parte de las aplicaciones se ha llevado a cabo sólo a escala de laboratorio. Los nanomateriales se han probado de dos maneras distintas:

- Nanocomposites de matriz polimérica.
- Recubrimientos y películas sobre muestras de tejido.

## **NANOCOMPOSITES DE MATRIZ POLIMÉRICA.**

La mayoría de las aplicaciones hacen referencia a mejoras en las propiedades de composites poliméricos. La matriz polimérica es normalmente un polímero precursor de fibras sintéticas por hilatura. Hay pocas referencias que hagan mención explícita a nanocomposites hilados y transformados en fibras<sup>37</sup>. Por una parte, está la dificultad de conseguir extrusionar el polímero sin que rompan los filamentos, debido al diferente comportamiento reológico ocasionado por la dispersión de las nanopartículas en la matriz del polímero. Por otra parte, la mayor superficie específica de los filamentos dificulta que en ocasiones se obtenga un espesor adecuado de la capa protectora de carbonilla que permita evaluar la eficacia de la protección contra el fuego.

### **Nanocomposites basados en compuestos de carbono<sup>32</sup>.**

Forman una capa protectora de carbonilla que protege el material polimérico de la llama y ralentiza el flujo de material inflamable procedente de la descomposición del polímero. Fullerenos, CNTs y negro de carbono pueden, además, absorber radicales activos e interrumpir la reacción en cadena de la combustión.

Los nanoaditivos de carbono puro son incompatibles con los polímeros orgánicos y no pueden formar composites homogéneos. En muchos casos es necesario modificarlos superficialmente para mejorar la interacción interfacial con el polímero y mejorar la dispersión de las nanopartículas.

Sólo el negro de carbono se ha usado a nivel industrial debido a su producción a gran escala y bajo coste. CNTs, grafeno y fullereno se han probado a nivel de laboratorio. La mayoría de los nanocomposites de grafeno y CNTs se preparan en base a disolventes para obtener una dispersión homogénea, pero esto no es viable a escala industrial.

La combinación con otros materiales retardantes ha tenido resultados muy positivos.

### ***Fullereno.***

Se han preparado nanocomposites de polipropileno (PP)/fullereno mediante procesos de extrusión en fundido. La estabilidad térmica conseguida se atribuye a la capacidad del fullereno de atrapar radicales en la fase condensada. Se puede funcionalizar con nanotubos de carbón

(CNTs), lo que mejora la resistencia a la llama por la acción sinérgica del efecto de captura de radicales libres del fullereno y el efecto barrera de la red formada por CNTs.

### **Nanotubos de carbono, CNTs.**

Se emplean tanto los de pared sencilla (SWNTs) como de pared múltiple (MWNTs). Se pueden utilizar en su forma prístina, funcionalizados o mezclados con otros retardantes de llama.

- Nanotubos de carbono (Prístinos o puros).

Mejoran la resistencia al fuego de diversos polímeros PP, PE, EVA, PS, PLA, PMMA, PA, PC, PEEK, polibenzoxacinas, resinas epoxi.

- Nanotubos funcionalizados.
  - Modificación de la superficie de CNTs por agentes acoplantes, para mejorar su dispersión en la matriz de polímero.
  - Unión covalente a retardantes de llama orgánicos, para mejorar el rendimiento de la formación de carbonilla.
  - Hibridación con partículas inorgánicas para mejorar el retardo de llama.

Se han hecho ensayos con matrices de PP, resina epoxi, EVA, ABS y algodón.

El siguiente gráfico muestra la influencia de la dispersión y concentración de SWNTs en los resultados del test de cono calorimétrico (HRR) en un composite de PMMA.

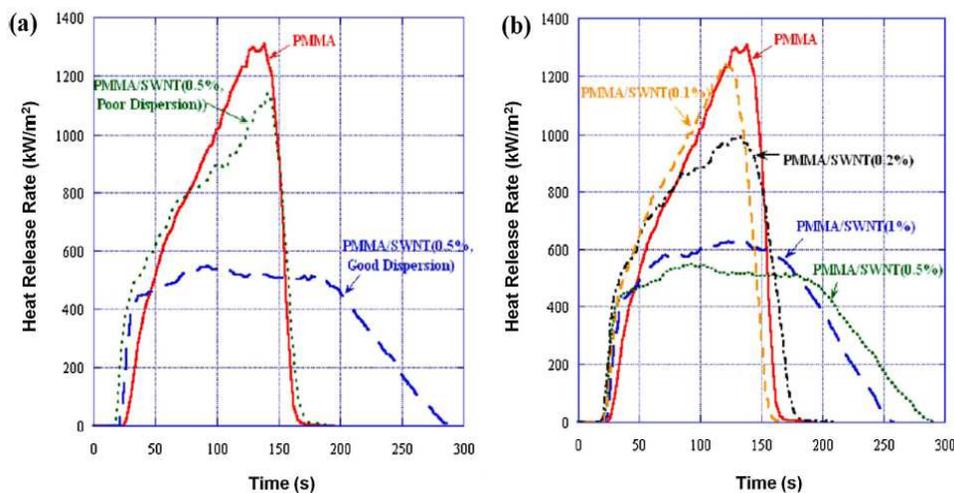


Figura 17. Resultados del test de cono calorimétrico (HRR) de composite de PMMA y SWNTs. (a) efecto de la dispersión de los SWNTs. (b) efecto de la concentración de SWNTs<sup>32</sup>.

El efecto de la dispersión de los SWNTs se muestra en la siguiente figura, donde se aprecia la formación de una capa de carbonilla de espesor homogéneo cuando se consigue una buena dispersión en la matriz del polímero. Por el contrario, una pobre dispersión deja espacios vacíos y sin protección de la acción de la llama.

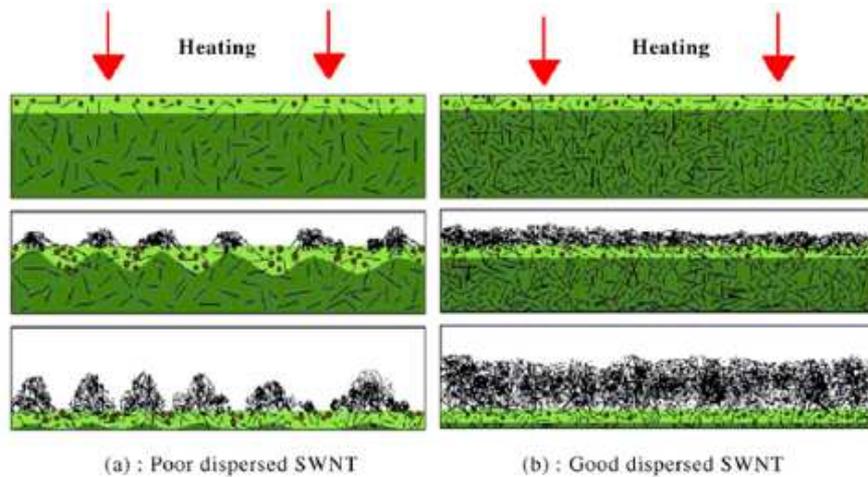


Figura 18. Efecto de la dispersión de SWNTs en la formación de la capa de carbonilla<sup>38</sup>.

- Combinación de nanotubos con otros retardantes de llama:

Los nanocomposites de CNTs exhiben baja inflamabilidad en términos de velocidad de liberación de calor, pero fallan con otros indicadores de retardo de llama (LOI, test UL-94). Se combinan con otros retardantes de llama para crear un efecto sinérgico que mejore estos otros indicadores. Algunos ejemplos son:

- Nanocomposites de MWNTs/BDP/PET.
- Sinergismo entre CNTs y arcilla o hipofosfito de aluminio. La arcilla promueve el grado de formación de la carbonilla en el nanocomposite de MWNTs/arcilla/ABS.

### **Grafeno.**

- Utilización de grafeno puro (prístino).

Es muy estable a la combustión. Su morfología típica en forma de plaqueta crea un camino o sendero tortuoso que dificulta la difusión de los productos de pirólisis. Se ha preparado nanocomposite de grafeno/polipropileno(PP) mediante un proceso de extrusión

en fundido. Se ha conseguido una disminución del PHHR del 76%, en comparación con el PP sin retardante. El grado de retardo de llama depende del contenido en óxido de grafeno (GO).

- Funcionalización con retardantes orgánicos.

El óxido de grafeno (GO) es precursor del grafeno. Tiene muchos grupos funcionales y dobles enlaces  $-C=C-$  que proporcionan sitios activos para la funcionalización del grafeno. La modificación superficial convierte al GO hidrofílico en hidrofóbico, lo que facilita su dispersión en la matriz del polímero. Se han sintetizado composites de grafeno funcionalizado con retardantes de llama con silicio y fósforo, que han mostrado ser efectivos con resinas epoxi, poli-urea, PVA y PMMA.

- Híbridos inorgánicos.

Se han preparado híbridos de hidróxidos dobles laminares (LDH) /grafeno y óxidos metálicos/grafeno mediante un proceso de auto-ensamblaje. Se ha conseguido reducir el riesgo de fuego en resinas epoxi, PMMA, PBT, PBS, PA-6.

- Sinergias con otros retardantes de llama.

El grafeno tiene una sinergia especial con CNTs. Se han preparado composites con 0,5% p/p CNTs+ 0,5% p/p grafeno en matriz de PP. Se ha conseguido una reducción de PHRR del 73%. También se han obtenido excelentes propiedades anti-goteo durante la combustión.

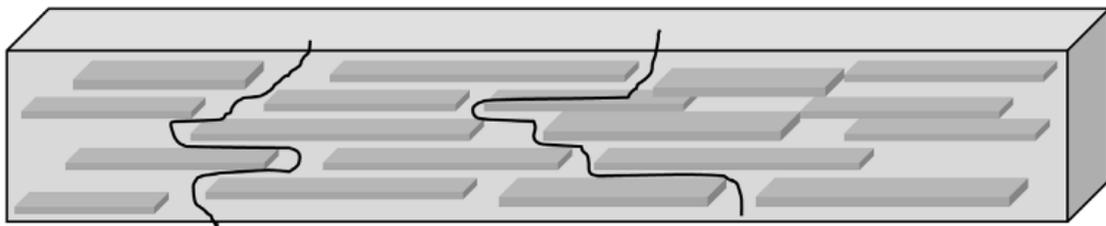


Figura 19. Difusión de los productos de pirólisis a través de un composite de polímero con nanoplacas de grafeno<sup>32</sup>.

### **Negro de carbono.**

Es un material de relleno abundante, de bajo coste, baja densidad y con buena conductividad eléctrica. Se han preparado nanocomposites (10% p/p) para mejorar la estabilidad térmica del PP (PHRR = -74%). Tiene un importante efecto sinérgico con otros retardantes de llama:

- Se han preparado nanocomposites  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ /negro de carbono/PLA.
- También se han preparado nanocomposites con diversas poliolefinas, en combinación con grafeno o CNTs.

### **Nanocomposites basados en arcillas.**

Las nanoarcillas son unas de las nanopartículas más utilizadas en el campo de los retardantes de llama. Pueden ser naturales o sintéticas, de carácter catiónico o aniónico. Están constituidas por placas en las que el espesor tiene dimensiones nanométricas. Se caracterizan por tener fuertes enlaces covalentes entre las láminas que forman su estructura, por lo que se dispersan con dificultad en la matriz de polímero. Para mejorar su dispersión es necesario modificar su superficie mediante el injerto de polímeros o grupos funcionales ("grafting") o mediante intercambio con cationes o aniones orgánicos<sup>36</sup>.

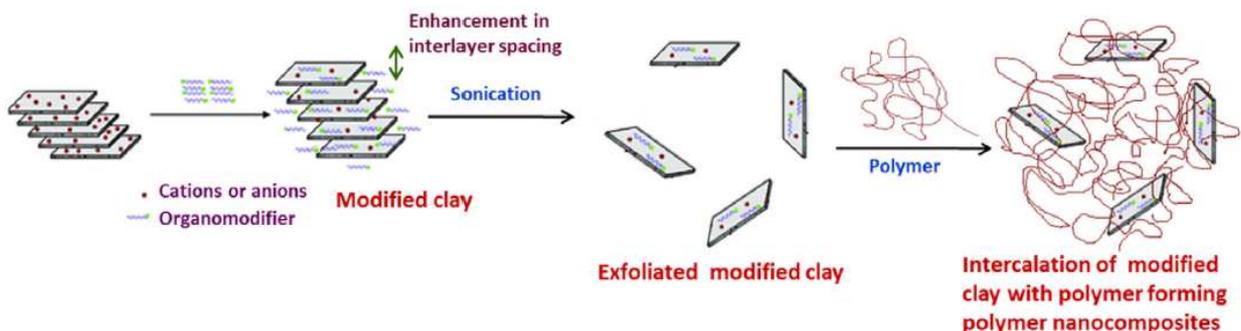


Figura 20. Modificación de nanoarcillas e intercalado entre moléculas de polímero para formar un nanocomposite<sup>36</sup>.

Las arcillas más utilizadas como retardante de llama son la montmorillonita (MMT), la hectorita y los hidróxidos dobles laminares (LDH). Se han empleado en la protección contra el fuego de diversos polímeros, según se muestra en los siguientes ejemplos:

- Nanocomposite de poliamida 6 (PA6) con montmorillonita organo-modificada. Reducción de PHRR del 58%<sup>38</sup>.
- Nanocomposite de resina epoxi con montmorillonita (10% p/p). Reducción de PHRR del 68%<sup>39</sup>.
- Nanocomposite de etil-vinil-acetato (EVA) y montmorillonita (5% p/p y 10% p/p). Reducción de PHRR del 78% y 80%, respectivamente<sup>35</sup>.
- Reducción del pico máximo de liberación de calor (PHRR = -42%) en nanocomposites de poliestireno (PS) con nanopartículas de hectorita modificada. Se muestran los resultados en el siguiente gráfico<sup>36</sup>.

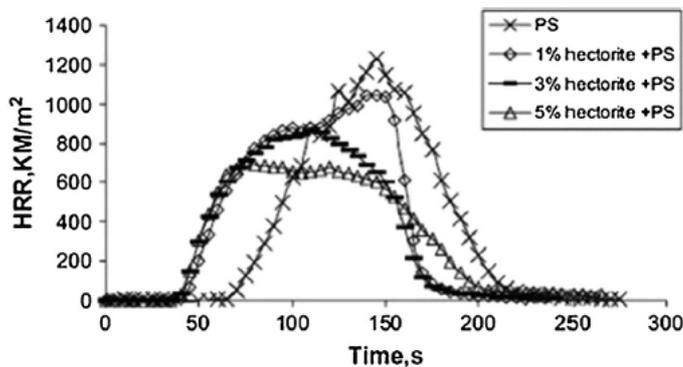


Figura 21. Reducción de PHRR de nanocomposites de PS y distintas concentraciones de hectorita modificada<sup>36</sup>.

- Preparación de nanocomposite de poliestireno (PS) con nanoplacas de hectorita sintética. Se obtuvo una reducción del PHRR del 47%<sup>36</sup>.
- Nanocomposite de nylon 6 con hidróxidos dobles laminares (LDH) modificados con dodecilsulfato. Reducción del 38% en el flujo de calor liberado (HRR)<sup>36</sup>.
- Nanocomposite de polimetilmetacrilato (PMMA) e hidróxidos dobles laminares (LDH) modificados con benzoato. Reducción del 52% en flujo máximo de calor (PHRR)<sup>36</sup>.

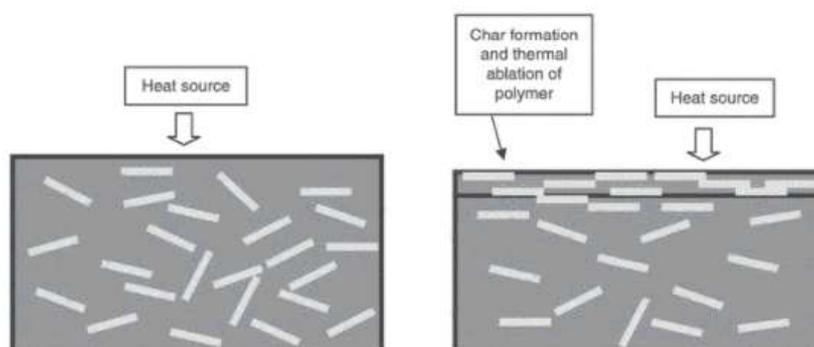


Figura 22. Mecanismo de migración de silicatos organo-modificados y formación de capa protectora de carbonilla<sup>40</sup>.

### Nano-óxidos.

Hay pocas referencias respecto a la utilización de nano-óxidos como nanorellenos de composites. Se han incorporado nano-óxidos de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en nanocomposites de PMMA<sup>40</sup>. La mejora en la estabilidad térmica se atribuye a la restricción en la movilidad de las cadenas de polímero por su adsorción en las superficies inorgánicas. Se obtuvieron reducciones en PHHR del 50% ( $\text{TiO}_2$ ) y 37% ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), para cantidades similares de nano-óxido (20% p/p)<sup>38</sup>.

### Nano-hidróxidos.

El trihidróxido de aluminio (ATH) es un retardante de llama muy utilizado. En su forma nanométrica, se fabrica en forma de láminas de 25 nm de espesor. Como nanocomposite, se utiliza en combinación con otros retardantes de llama por su efecto sinérgico, lo que mejora la protección contra el fuego. Se ha estudiado su efecto en resinas epoxi, en combinación con un agente intumescente, polifosfato de amonio (APP). Se midió una reducción del 58% en el pico máximo de flujo de calor (PHRR). Se piensa que la formación de la forma cristalina estable de  $\text{AlPO}_4$  contribuye a mejorar las propiedades mecánicas y aislantes de la capa de carbonilla formada<sup>33,41</sup>. Se ha ensayado la misma combinación ATH-APP en polipropileno (PP), con la presencia de un agente formador de carbonilla (dipentaeritrol, DPER). Se obtuvo una reducción del 56% en el pico máximo de flujo de calor (PHRR)<sup>41</sup>.

### Silsesquioxanos oligoméricos poliédricos (POSS).

Son compuestos inorgánicos de silicio en forma de nano-jaula, con fórmula empírica  $(\text{RSiO}_{1.5})_8$ , rodeados por 8 grupos orgánicos en las esquinas, lo que favorece su compatibilidad con polímeros orgánicos. Es precursor de compuestos cerámicos, estables a alta temperatura.

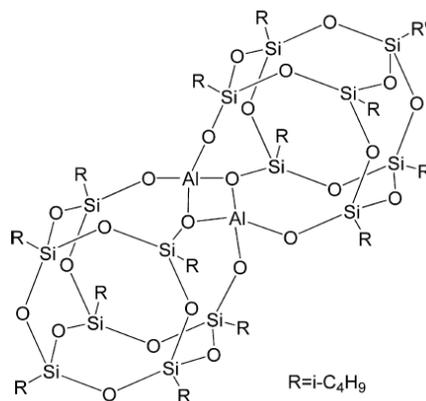


Figura 23. Estructura de Al-isobutil-silsesquioxano<sup>38</sup>.

Los grupos orgánicos R pueden ser de naturaleza variada, lo que permite su funcionalización selectiva, en función de la matriz de polímero que se quiere proteger<sup>38</sup>:

- Se han conseguido reducciones de 70% en el pico máximo de flujo de calor (PHHR) en composites de metil-fenil-polisilsequioxano (10% p/p) con poliamidas (PA).
- En composites de polipropileno (PP) se han medido reducciones del 43% en PHRR, con cargas del 10% p/p de Al-isobutil-silsesquioxano.

## RECUBRIMIENTOS Y PELÍCULAS.

A continuación, se detallan ejemplos de aplicaciones de los principales métodos de aplicación de nanorecubrimientos con propiedades de retardo de llama:

- Métodos de impregnación, secado y curado (*Pad-dry-cure method*).
  - Hidrotalcita sobre tejido de polietilentereftalato (PET). Aumento del tiempo de ignición (TTI) de 166 s a 290 s. Mejora de resultados con pretratamiento de plasma de oxígeno frío<sup>22</sup>.
  - Hidrotalcita y sílica sobre algodón, con pretratamiento de plasma de oxígeno frío<sup>22</sup>.
  - Silsesquioxano oligomérico poliédrico (POSS) sobre algodón. Aumento de TTI de 14 a 24 s, y reducción de PHHR (-30%). Se utilizó resina de formaldehído como aglutinante<sup>22</sup>.

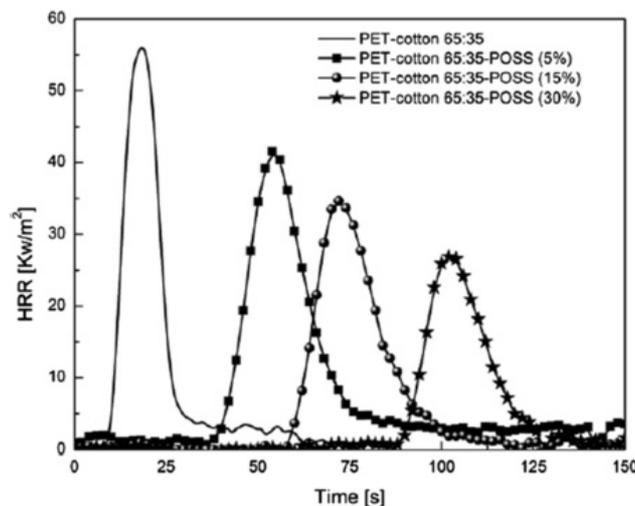


Figura 24. Curvas de velocidad de liberación de calor (HRR) de tejidos de algodón tratadas con un retardante de llama de fósforo y diferentes concentraciones de POSS mediante impregnación<sup>17</sup>.

- Aplicación de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y de fosfato de quitosano sobre tejido de algodón<sup>42</sup>. Se mejoró el índice límite de oxígeno respecto a la muestra sin tratar, que pasó de 17% a 23%. Al mismo tiempo, se mejoró la resistencia antibacteriana del tejido.
- Ensamblaje por capas (*Layer by layer assembly*).

La primera utilización documentada de este método fue en la deposición de un recubrimiento multicapa formada por ácido polifosfórico y nanopartículas de quitosano sobre seda. Otros ejemplos son los siguientes<sup>22</sup>:

- Nanoplacas de laponita, acopladas con polietilenimina sobre algodón.
  - Película de capas de alúmina coloidal recubierta de sílice y de nanopartículas de sílice para proteger tejidos de PET. Se obtuvo un aumento del tiempo de ignición ( $\text{TTI} = +22\%$ ) y disminución del pico máximo de flujo de calor ( $\text{PHHR} = -34\%$ ).
  - Nanopartículas de quitosano y polifosfato amónico (APP) en la protección de tejidos de algodón. La combinación quitosano-APP actúa como un agente intumescente.
- Proceso sol-gel.

Es una técnica de utilización reciente en el campo de retardantes de llama. Se suele combinar sílice como fase oxídica, con otros retardantes de llama a base de compuestos fosforados o nitrogenados<sup>22</sup>. Algunos ejemplos citados en la literatura son los siguientes:

- Recubrimiento con nanopartículas de sílice de mezclas de algodón y poliéster. Se obtuvieron aumentos del tiempo de ignición (TTI) del 98% y reducciones del flujo máximo de calor del 34% (PHHR), respecto a tejido sin tratar<sup>22</sup>.
- Mezclas de nanopartículas de sílice con nanoplacas de fosfato de circonio (ZrP) han mejorado el índice límite de oxígeno de 19% a 30% en ensayos hechos sobre tejidos de algodón<sup>22</sup>.
- Preparación de nanorecubrimientos híbridos formados por nanopartículas de sílice, un modificador de superficie y distintos retardantes de llama. El modificador de superficie empleado (KH560) fue una silicona modificada. Como retardantes de llama se ensayaron melamina (MA), ácido bórico-bórax (BB) y trifenilfosfato. Se estudió su aplicación sobre tejidos de algodón, poliéster y mezclas de ambos. Se midió el índice limitante de oxígeno (LOI), como evaluación del comportamiento ante la llama. El mejor resultado se obtuvo para la combinación  $\text{SiO}_2$ -KH560-BB, con valores de LOI por encima del 25%<sup>43</sup>.

- Tratamiento de plasma.
  - Preparación previa de superficies en la incorporación de nanopartículas de hidrotalcita sobre tejidos de polietilentereftalato (PET)<sup>22</sup>.

### 5.2.3. Resistencia antimicrobiana.

Las fibras naturales son más susceptibles al crecimiento microbiano, pero cualquier tipo de fibra puede proporcionar un ambiente propicio al crecimiento bacteriano ante determinadas condiciones ambientales de humedad y calor. Los textiles con resistencia antimicrobiana son aquellos que tienen la capacidad de inhibir el crecimiento de microbios y otros microorganismos como bacterias, hongos, algas y virus. Se utilizan fundamentalmente en aplicaciones médicas y sanitarias tales como vendas, implantes, pañales, toallas, ropa de cama y uniformes. También está muy difundida su utilización en la confección de prendas deportivas para prevenir olores, manchas e infecciones<sup>44</sup>.

La eficacia de los tratamientos antibacterianos se evalúa mediante dos tipos de pruebas<sup>45</sup>:

- Test de difusión sobre placa de agar. Test cualitativo que se basa en la inspección visual de muestras que han estado en contacto con bacterias inoculadas sobre placas con nutriente agar.
- Test de suspensión o crecimiento bacteriano. Son test cuantitativos. Se incuban bacterias en un medio líquido a una concentración determinada, bajo condiciones estandarizadas, y se inoculan sobre muestras de tejido. Se compara el crecimiento de la población de bacterias entre una muestra tratada con agente bactericida y otra sin tratar.

Para impartir propiedades antibacterianas se han utilizado principalmente nanopartículas de plata, dióxido de titanio y óxido de zinc, También se han utilizado nanopartículas de oro, en aplicaciones más limitadas<sup>4,17,29,45</sup>. En la literatura también se mencionan algunas aplicaciones de nanopartículas de origen vegetal como la *Zadarachta Indica* (nimbo de la India)<sup>46</sup> o como el quitosano<sup>10,45</sup>.

## Nanopartículas de plata.

Cuando entran en contacto con bacterias y hongos, afectan a su metabolismo e inhiben el crecimiento celular<sup>29</sup>. Los iones de plata pueden desnaturalizar las proteínas y causar la muerte celular debido a su reacción con los grupos nucleofílicos de los aminoácidos. También interfieren en la respiración celular, el metabolismo basal del sistema de transporte de electrones de la célula y en el transporte de substratos a través de la membrana celular<sup>4,10,29</sup>.

Por otra parte, los iones metálicos pueden catalizar la producción de radicales activos de oxígeno, que pueden a su vez oxidar la estructura molecular de las bacterias. Este mecanismo no requiere un contacto directo entre el agente antimicrobiano y las bacterias porque el oxígeno activo producido puede difundir desde la fibra hasta el entorno que le rodea<sup>45</sup>.

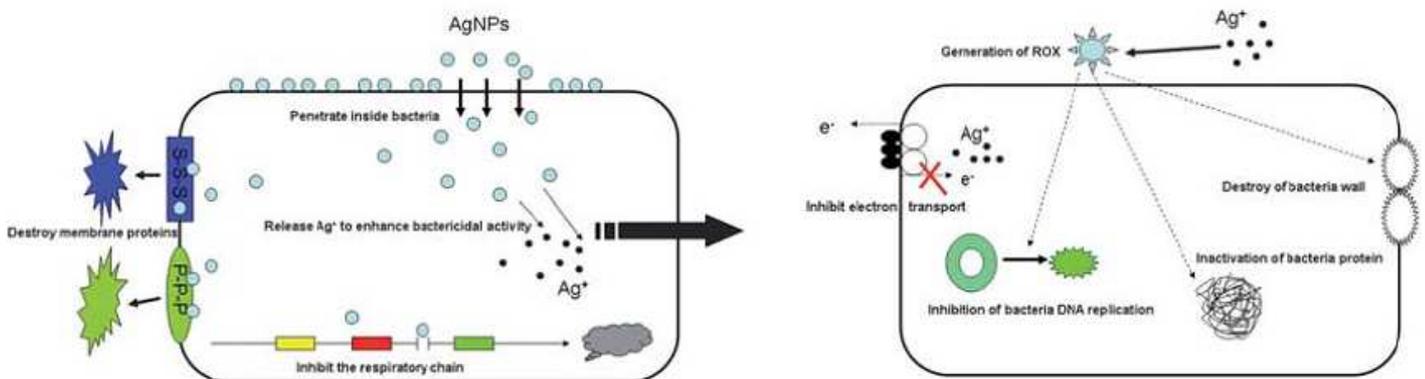


Figura 25. Mecanismos de acción bactericida de nanopartículas de plata<sup>45</sup>.

Las nanopartículas de plata inhiben la multiplicación y crecimiento de las bacterias y hongos causantes de infecciones, malos olores y comezón. Por esta razón se utilizan mucho en prendas deportivas y calcetines. Se utilizan también en otros productos de salud, como vendajes para quemados<sup>29</sup>.

- **Nanopartículas de oro.**

Su utilización es reciente. Tienen una aplicación muy específica antibacteriana en problemas dérmicos y acné. Se utilizan mucho en jabones y cosméticos industriales, puesto que pueden remover materiales de la piel y controlar la capa sebácea<sup>45</sup>. Se han utilizado también en fieltros de polipropileno, con gran eficacia bactericida<sup>17</sup>.

- **Nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.**

El TiO<sub>2</sub> es un fotocatalizador. Esta propiedad permite su utilización en muchos campos como tejidos autolimpiables, protección antibacteriana y protección contra la radiación UV. Cuando el TiO<sub>2</sub> es iluminado con una luz cuya energía es superior a su ancho de banda (3.2 eV), los electrones saltan de la banda de valencia a la banda de conducción, lo que da lugar a la formación de pares de electrones (e<sup>-</sup>) y de huecos eléctricos (h<sup>+</sup>) sobre la superficie del fotocatalizador. Los electrones negativos y el oxígeno se combinarán para formar la especie activa O<sub>2</sub><sup>-</sup>. Los huecos eléctricos positivos reaccionarán con el agua formando radicales activos hidroxilos. Las dos especies formadas son químicamente inestables y reaccionarán con cualquier compuesto orgánico que se deposite en la superficie del catalizador para formar CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. A través de este tipo de reacciones, el fotocatalizador puede descomponer la materia orgánica, moléculas generadoras de olor, bacterias y virus<sup>4,29,45,47</sup>.

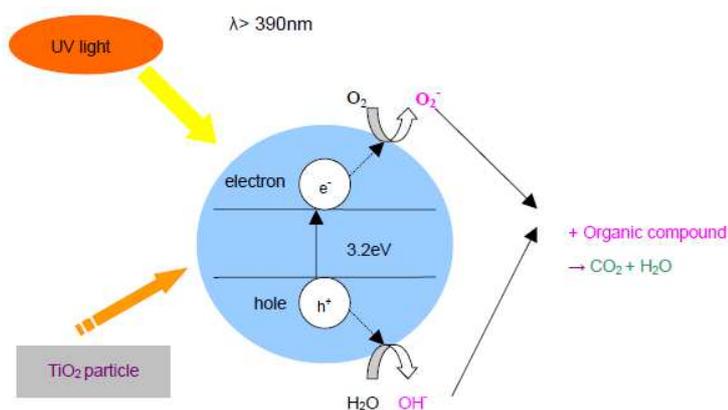


Figura 26. Mecanismo fotocatalítico de TiO<sub>2</sub><sup>29</sup>.

- **Nanopartículas de ZnO.**

Es también un fotocatalizador y su mecanismo de actuación es similar al del TiO<sub>2</sub>. Su ancho de banda es ligeramente superior (3,77 eV)<sup>4,29,45,47</sup>.

En la literatura se recogen las siguientes aplicaciones:

- Utilización de nanopartículas de Ag y fosfato tricálcico (Ag/TCP) sobre tejidos de poliamida 6 (PA-6), para protección frente a *escherichia coli* y *estreptococo sanguinis*. Se obtuvieron eficacias bactericidas del 99,99% y 100%, respectivamente<sup>17</sup>.
- La eficacia de la acción bactericida de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> se puede mejorar mediante pretratamiento con enzimas. Se trató una mezcla de poliéster y lana con enzimas que hidrolizaron la superficie del tejido, aumentando su actividad superficial. A continuación, se sumergió en un baño con ultrasonidos, donde se puso en contacto con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y un agente entrecruzante. Se obtuvieron eficacias bactericidas de 99% (0,25% TiO<sub>2</sub>) y del 100% (0,75% TiO<sub>2</sub>) frente a la bacteria *escherichia coli*<sup>17</sup>.
- Se prepararon polímeros híbridos a base de glicidiltrimetoxisilano (GPTMS) y nanopartículas de ZnO. Se aplicaron sobre muestras de mezclas de algodón y poliéster. Se estudió su eficacia bactericida frente a *escherichia coli* y *micrococo luteo*. El resultado obtenido dependió del tamaño de las nanopartículas de ZnO. Para tamaños entre 30 y 60 nm, se obtuvo una eficacia bactericida del 100%. Para tamaños entre 600 y 650 nm, la eficacia obtenida fue sólo del 93% (*escherichia coli*) y 97% (*micrococo luteo*)<sup>17</sup>.
- Preparación de una película de nanocomposite de gelatina y nanopartículas de ZnO. Se comprobó la resistencia mediante test de cultivo de bacterias frente a *estafilococo áureo* y *escherichia coli*. Se obtuvieron los mejores resultados a concentraciones de 0,05% p/p de ZnO. Se comprobó la efectividad del método después de 10 ciclos de lavado<sup>48</sup>.
- Preparación de composite de nanopartículas de ZnO y carboximetilquitosano (CMCS) para su aplicación sobre tejidos de algodón, previamente pretratados con plasma frío de oxígeno. Se midió su actividad antibacteriana según test de crecimiento bacteriano aplicado a *estafilococo áureo* y *klebsiella pneumoniae*. Se obtuvo muy buena resistencia antibacteriana, incluso después de 30 ciclos de lavado. El pretratamiento de plasma facilitó la dispersión de las partículas de ZnO y sus persistencia después de repetidos ciclos de lavado<sup>49</sup>.
- Recubrimiento de origen natural obtenido a partir de nanopartículas de *Azadirachta Indica* (nimbo de la india) y quitosano, ensayados en tejidos de algodón para mejorar

su resistencia antibacteriana. Se estudió su resistencia frente al *estafilococo áureo* y *escherichia coli*. Se evaluó la eficacia del tratamiento mediante tests de Agar y de cultivo bacteriano. En ambos casos los resultados fueron muy positivos. La acción antimicrobiana se atribuye a los compuestos químicos presentes en las nanopartículas de *Azadirachta Indica* que incluye alcaloides, taninos y esteroides<sup>46</sup>.

#### 5.2.4. Resistencia UV.

La resistencia a los rayos UV en los textiles se refiere a la capacidad de una fibra o tela para resistir la radiación UV. Esto puede ser importante para la preservación del textil, pues la radiación UV es causa de degradación y envejecimiento de las prendas. Por otra parte, se sabe que largas exposiciones a la radiación UV pueden provocar importantes problemas en la salud. Los textiles que ofrecen protección UV garantizan una mínima exposición de la piel a las radiaciones UV procedentes del sol. Esto es especialmente importante en prendas destinadas a ropa deportiva, bañadores, ropa de trabajo para exteriores, toldos, sombrillas, etc<sup>44</sup>.

La radiación UV se clasifica en distintos tipos, según la longitud de onda: UVA (400 a 315 nm), UVB (315 a 280 nm) y UVC (280 a 100 nm).

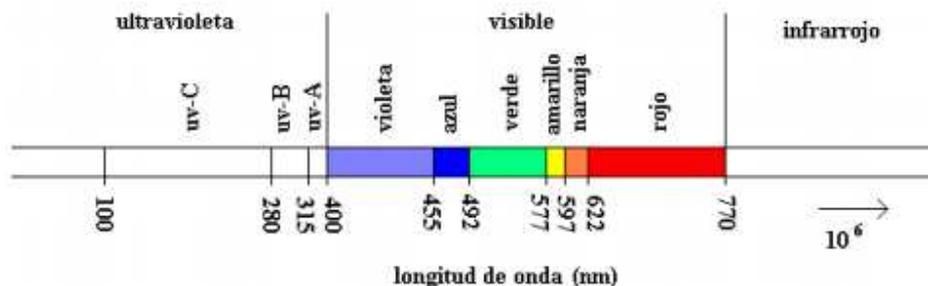


Figura 27. Espectro de la radiación solar<sup>50</sup>.

La mayor parte de la radiación UVC es filtrada por la capa de ozono de la atmósfera, por lo que las prendas textiles deben de proteger fundamentalmente frente a los rayos UVA y UVB<sup>51</sup>.

El grado de protección de una prenda frente a la radiación UV se mide mediante un test estandarizado que asocia a cada prenda un factor de protección (UPF, Ultraviolet Protection Factor). Este factor, se relaciona con la cantidad de radiación ultra violeta transmitida y absorbida por el tejido<sup>50</sup>:

- Tejido con UPF entre 15-24. Buena protección. Transmiten entre un 4,2-6,7 % de radiación UV.
- Tejidos con UPF entre 25-39. Protección muy buena. Transmiten entre 2,6% y 4,1 % de radiación UV.
- Tejidos con UPF  $\geq 40$ . Protección excelente. Transmiten menos del 2,5 % de la radiación UV.



Figura 28. Factor de protección de una prenda textil<sup>52</sup>.

Los óxidos semiconductores inorgánicos, tales como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , son conocidos agentes bloqueantes de la radiación UV. De ellos, los más utilizados en la protección de prendas textiles son el dióxido de titanio,  $\text{TiO}_2$ , y el óxido de zinc,  $\text{ZnO}$ . Las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  absorben y dispersan la radiación UV de manera más eficiente que los correspondientes óxidos a escala convencional<sup>4,10,29,47</sup>. Se debe esto a la gran superficie específica de las nanopartículas, lo que aumenta la eficacia en el bloqueo de la radiación UV. Para partículas pequeñas la dispersión de la luz es un fenómeno predominante a tamaños de partícula aproximadamente iguales a un décimo de la longitud de onda de la radiación incidente. Según esto, el tamaño de partícula óptimo para dispersar de manera eficiente radiaciones de longitud de onda entre 200 y 400 nm estará entre 20 y 40 nm<sup>4,29,47</sup>.

El mecanismo por el cual estas sustancias bloquean la radiación UV es cuestión de debate entre los investigadores. El más estudiado es el  $\text{TiO}_2$ . Algunos opinan que se debe a que el  $\text{TiO}_2$  refleja la mayor parte de la radiación UV incidente, debido a su elevado índice de refracción. Otros opinan que se debe a que absorbe la radiación UV, debido a su carácter semiconductor y sus propiedades fotocatalíticas<sup>51</sup>.

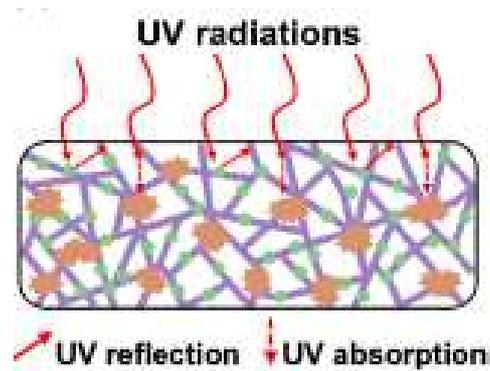


Figura 29. Mecanismos de bloqueo de la radiación UV<sup>51</sup>.

Algunas aplicaciones en el campo de la nanotecnología son las siguientes:

- Deposición de una fina capa de  $\text{TiO}_2$  mediante el método sol-gel para proteger tejidos de algodón. Se obtuvo un factor  $\text{UPF} = 50+$  (es el máximo valor obtenible en la calificación de un tejido). La protección UV se mantuvo tras 50 ciclos de lavado<sup>4,10,29,47,53</sup>.
- Formación de membranas nanofibrosas mediante técnicas de electrohilado a partir de una solución de poliacrilonitrilo (PAN) y poliuretano (PU) en DMAc, a la que se añade nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en diversas concentraciones<sup>51</sup>. A valores bajos de concentración se obtuvieron valores de  $\text{UPF}=17$ , pero al subir concentración hasta el 2% p/p se obtuvieron valores máximos de protección ( $\text{UPF}= 50+$ )<sup>51</sup>.
- Utilización de nanovarillas de  $\text{ZnO}$  para proteger algodón. Se obtuvieron valores de  $\text{UPF}$  elevados ( $\text{UPF}=50+$ )<sup>4,10,29,47,54</sup>.
- Recubrimientos de origen natural obtenido a partir de nanopartículas de *Azadirachta Indica* (nimbo de la india) y quitosano, ensayados en tejidos de algodón para mejorar su resistencia antibacteriana, demostraron también una muy buena resistencia a la radiación UV, con factores superiores a  $\text{UPF}= 50+$ <sup>46</sup>.
- Preparación de composite de nanopartículas de  $\text{ZnO}$  y carboximetilquitosano (CMCS) para su aplicación sobre tejidos de algodón previamente pretratados con plasma frío de oxígeno. Se obtuvo un factor de protección  $\text{UPF} = 50+$ <sup>55</sup>.

### 5.2.5. Resistencia a las arrugas.

La formación de arrugas en los tejidos no es sólo un problema estético o de confort. Puede debilitar el tejido y reducir su ciclo de vida, al hacerlo más sensible al deterioro por abrasión. La

razón por la que algunos tejidos tiene más facilidad a formar arrugas se debe en parte a factores de tipo químico, en función del tipo de fibra, y en parte a factores mecánicos, más relacionados con la forma en la que se ha confeccionado el tejido. La lana y la seda suelen presentar buena resistencia a las arrugas, a diferencia de los tejidos con celulosa, como el algodón y el rayón-viscosa. En los materiales de celulosa, la formación de puentes de hidrógeno tiene gran influencia en las propiedades del tejido. Cuando un material a base de celulosa se moja y vuelve a secar, los enlaces de puente de hidrógeno se rompen y se vuelven a formar en nuevas posiciones, dando lugar a la formación de arrugas. En las fibras sintéticas, este tipo de enlace no tiene tanta importancia, y el mecanismo de formación de arrugas está relacionado con cambios de temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea y el posterior enfriamiento bajo presión<sup>44</sup>.

Tradicionalmente, se han empleado resinas sintéticas como tratamiento antiarrugas. Presentan el inconveniente de que pueden afectar negativamente a otras propiedades del tejido, como la resistencia a la abrasión, teñibilidad, absorción de agua y transpirabilidad. Como alternativa, se han propuesto algunas aplicaciones de nanorecubrimientos para proporcionar resistencia a las arrugas. Se han utilizado nanopartículas de dióxido de titanio y de sílice, según se detalla a continuación<sup>4,10,29,47</sup>:

- Se han aplicado nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  a tejidos de algodón y seda, utilizando ácido carboxílico como catalizador bajo la acción de radiación UV, para facilitar la formación de enlaces cruzados entre las moléculas de celulosa y los grupos ácidos, y evitar así la formación de arrugas.
- Se han utilizado nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  con anhídrido maleico como catalizador para mejorar la resistencia al arrugado de tejidos de seda.

#### **5.2.6. Propiedades antiestáticas.**

Las fibras artificiales tienen más facilidad para acumular electricidad estática que las naturales, debido a su menor capacidad de absorber humedad del ambiente. La acumulación de electricidad estática puede ocasionar un problema de comodidad y confort para la persona que lleva la prenda, pero en determinados ambientes de trabajo puede suponer un problema de seguridad adicional (trabajadores de refinerías, gasolineras).

En la industria textil, los materiales se hacen pasar a alta velocidad sobre superficies de contacto, lo que genera cargas estáticas por fricción en los tejidos que están siendo procesados. Esto puede dar lugar a problemas de manufactura y de calidad de los tejidos, al poder contaminarse con partículas atraídas por la carga estática. También puede ocasionar riesgos de seguridad para los trabajadores. Por estas razones, se han aplicado aditivos de tipo surfactante, tanto a lo largo de los procesos de manufactura y confección como en las prendas finales<sup>44</sup>. En el terreno de la nanotecnología se han ensayado distintas alternativas<sup>4,29</sup>:

- Se han utilizado nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, “nano-vellosidades” de ZnO y nanopartículas de SnO<sub>2</sub>, dopadas con antimonio. Todos estos materiales son conductores eléctricos y disipan la carga estática acumulada sobre los tejidos.
- Deposición de nano-partículas de ZnO mediante un proceso de impregnación, secado y curado sobre tejido de poliéster. Se redujo la densidad de carga de  $58 \times 10^{-7} \text{ C m}^{-2}$  a  $0,95 \times 10^{-7} \text{ C m}^{-2}$ .
- La combinación de nanopartículas de Ag, Au y ZnO sobre tejido de poliéster redujo la carga estática en un 78%.
- Se utilizaron nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas con antimonio para reducir la carga estática de fibras de poliacrilonitrilo (PAN). Se incorporaron a los filamentos de la fibra durante el proceso de hilado de la solución de PAN. Las nanopartículas difundieron en las fibras, creando canales conductores de electricidad con propiedades antiestáticas.
- También se han utilizado nanosoles de silano, que reducen la carga estática al absorber humedad del aire a través de sus grupos hidroxilos.
- Gore-Tex® ha desarrollado una membrana antiestática para ropas de protección a partir de nanopartículas conductoras de electricidad injertadas en membranas de teflón, lo que genera una red conductora de electricidad que evita la formación de zonas aisladas con carga estática. Este método supera las limitaciones de aditivos y recubrimientos, que pueden deteriorarse tras repetidos ciclos de lavado.

### 5.2.7. Tejidos autolimpiables.

La resistencia a las manchas se refiere a la capacidad de un tejido de aguantar la decoloración ocasionada por el contacto con líquidos y con superficies de sólidos. Las manchas se forman generalmente como consecuencia del carácter hidrofílico de los tejidos.

Cuando un líquido es absorbido sobre un tejido, al secarse se decolora, formando una mancha. Partículas finas procedentes del contacto con sólidos también pueden adherirse a la superficie de los tejidos y mancharlos. Los tejidos se protegen contra las manchas evitando la absorción de líquidos y la adherencia de partículas. Para ello se suelen utilizar recubrimientos superficiales y aditivos<sup>44</sup>. Desde el punto de vista de la nanotecnología hay dos líneas de investigación distintas, que se basan en propiedades ya mencionadas en este trabajo<sup>47</sup>:

- La primera de ellas se basa en los métodos que modifican la rugosidad de las superficies, descritos al estudiar la repelencia al agua y al aceite, como por ejemplo los basados en el efecto hoja de loto. Las gotas de agua deslizan sobre la superficie del tejido sin mojarlo y se adhieren a las partículas de suciedad, retirándolas de su superficie.

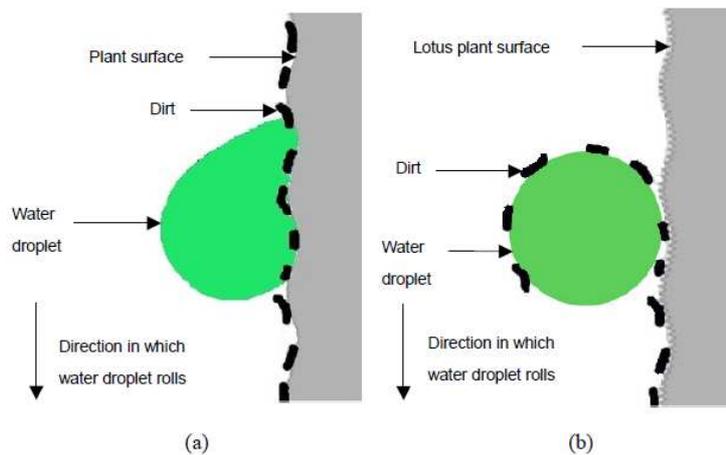


Figura 30. Mecanismo de tejido autolimpiante basado en efecto loto (NanoSphere®). (a) gota de agua deslizándose sobre la superficie de una planta. (b) gota de agua deslizándose sobre una hoja de loto<sup>29</sup>.

- La segunda de ellas se basa en el efecto fotocatalítico del  $\text{TiO}_2$ . Las partículas de naturaleza orgánica depositadas sobre el tejido se descomponen en agua y  $\text{CO}_2$  bajo la acción de la radiación UV. En relación con esta aplicación, se han preparado recubrimientos de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  dopadas con nitrógeno<sup>56</sup>. De esta manera, se consigue bajar el ancho de banda de 3,2eV a 2,98eV, lo que aumenta su actividad fotocatalítica, inducida bajo luz visible, y mejora su eficiencia de auto-limpieza. Se ha ensayado sobre algodón, mediante la evaluación de la degradación de azul de metileno, con resultados muy positivos.

### 5.2.8. Propiedades mecánicas.

Tanto en el procesado industrial textil como en su uso, las fibras textiles pueden estar sometidas a esfuerzos de tracción, compresión, flexión, cizallado, torsión y fricción. La vida útil de las prendas y su resistencia al desgaste va a depender de las propiedades mecánicas de las fibras y de la de los tejidos que conforman. Estas propiedades son especialmente importantes en tejidos de uso industrial, pues pueden estar sometidos a estados tensionales muy demandantes<sup>57</sup>. Un caso extremo es la fibra para-aramida Kevlar®, utilizada en prendas de protección balística y en la fabricación de cables de alta resistencia.

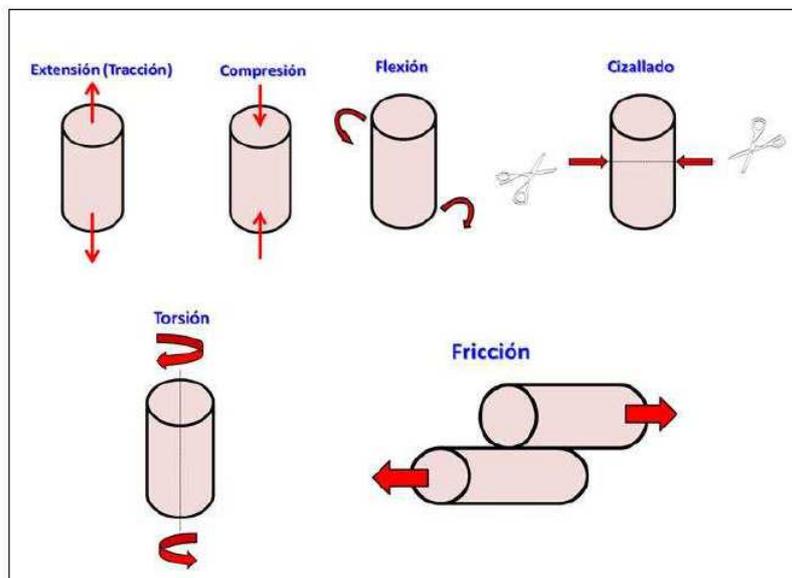


Figura 31. Tensiones a las que están sometidas las fibras textiles<sup>58</sup>.

Las principales propiedades mecánicas son: carga de rotura, tenacidad, elongación, módulo elástico o de Young, resistencia a la rotura, rigidez a la flexión, rigidez a la torsión y torsión de rotura. Se obtienen a partir de diferentes ensayos. El más típico es el ensayo de carga-alargamiento. La probeta de tejido se sujeta entre dos mordazas que se van alejando progresivamente, y se registra en cada momento la tensión o esfuerzo aplicado frente a la deformación longitudinal<sup>59</sup>.

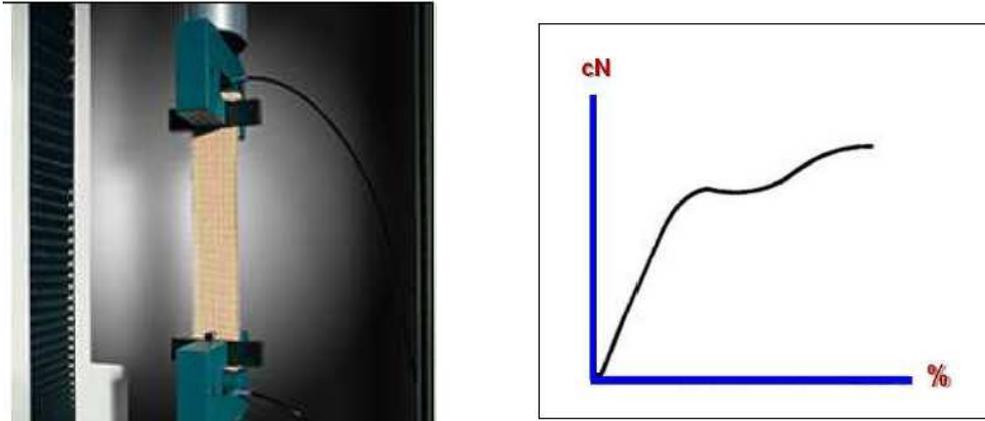


Figura 32. Ensayo de carga y alargamiento a la rotura por tracción axial<sup>59</sup>.

Los nanomateriales más utilizados para mejorar las propiedades tensiles de los tejidos son los siguientes:

- Basados en carbono:
  - Grafeno, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono.
- Nanoarcillas.
  - Arcillas naturales modificadas:
    - Tipo esmectita.
      - Montmorillonita, saponita, laponita, sepiolita, hectorita, rectorita, bentonita, vermiculita.
    - Tipo caolinita.
    - Tipo clorita.
  - Arcillas sintéticas:
    - Montmorillonita y hectorita.
    - Hidróxidos dobles laminares (LDH).

Estos materiales se explicaron con más detalle al estudiar los retardantes de llama. Se pueden incorporar de dos maneras a los productos textiles:

- Mediante la formación de nanocomposites de matriz polimérica y posterior transformación en filamentos.
- Mediante la aplicación de recubrimientos y películas sobre tejidos.

## NANOCOMPOSITES DE MATRIZ POLIMÉRICA.

Los nanorellenos se utilizan para mejorar las propiedades mecánicas de los polímeros, por su capacidad para resistir el mecanismo de propagación de grietas. Sin embargo, en ocasiones no se alcanzan los resultados esperados debido a factores como una deficiente dispersión de las nanopartículas, formación de aglomerados, que actúan como acumuladores de tensión, y a una interacción interfacial débil<sup>60</sup>.

### Nanocomposites basados en compuestos de carbono.

Los nanotubos de carbono (CNTs) son materiales de gran resistencia mecánica. Presentan también muy buenas propiedades de conductividad térmica y eléctrica, lo que les hace excelentes candidatos para numerosas aplicaciones técnicas. Sus buenas propiedades mecánicas han hecho que se utilicen como material de refuerzo en matrices de polímero. Su aplicación se ha visto bastante limitada debido a su mala dispersión y falta de alineamiento en la matriz de polímero<sup>20</sup>. Para solventar este problema se han propuesto diferentes alternativas, que pasan por la formación de nanofibras a partir de nanotubos de carbono (CNTFs)<sup>4,6,20,61,62</sup>. Las nanofibras de carbono (CNTFs) se pueden utilizar directamente en aplicaciones textiles, o bien como material de relleno en nanocomposites. Sin embargo, las propiedades mecánicas de las nanofibras de carbono son inferiores a las de los nanotubos de carbono individuales. Se debe esto a la débil interacción interfacial entre los nanofilamentos adyacentes, lo que dificulta la transferencia de carga entre las nanofibras<sup>62</sup>. Se han ensayado distintas opciones que mejoran las prestaciones mecánicas de la CNTFs, al tiempo que mantienen su buena dispersión en la matriz de polímero:

- Park et al. obtuvieron CNTFs de alto módulo elástico mediante reacciones de entrecruzamiento. Las reacciones de entrecruzamiento entre CNTFs se favorecieron utilizando *p*-diaminofenol<sup>61</sup>. Se obtuvo una resistencia a la tracción de 3,7 N/tex, ligeramente superior al de la fibra de carbono comercial de mayor resistencia mecánica (3,6 N/tex).



Figura 33. Entrecruzamiento de fibras de nanotubos de carbono<sup>61</sup>.

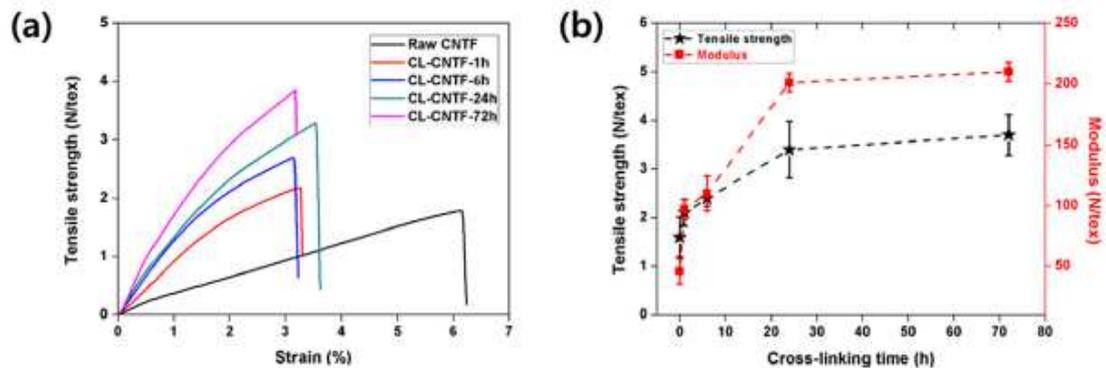


Figura 34. (a) Curvas tensión-deformación de fibras de nanotubos de carbono entrecruzados. (b) Resistencia a la tracción y módulo de Young de nanotubos de carbono entrecruzados, frente al tiempo de entrecruzamiento<sup>61</sup>.

- Sui et al. han desarrollado una estructura jerárquica a niveles múltiples, desde escala nanoscópica hasta escala macroscópica, imitando la estructura de los tendones humanos<sup>20</sup>. El composite se ensayó en resina epoxi. Los CNTFs se obtuvieron a partir de CNTs mediante hilado seco de matrices de CNTs. Mediante distintos tratamientos superficiales, se consiguieron agrupar las nanofibras de carbono en cuatro niveles jerárquicos: CNTs individuales, agrupamientos de CNTs (sin penetración de matriz de polímero), CNTFs y composite de CNTFs (rodeados por matriz de polímero). La figura 35 muestra la manera en que se ensamblaron jerárquicamente estos niveles.

Se estudió la resistencia a la tracción y la tenacidad de los composites obtenidos, y se compararon los resultados con los de un composite convencional, con CNTs uniformemente distribuidos (figura 36). Los mejores resultados se obtuvieron para la estructura multinivel jerarquizada. La interfase así creada absorbe energía en el estirado y contribuye a evitar la propagación de grietas.

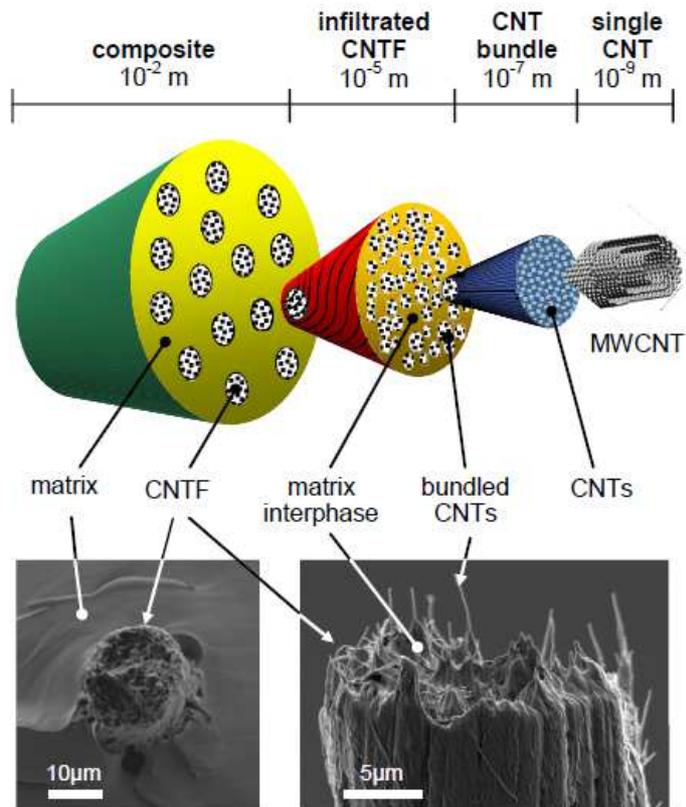


Figura 35. Esquema de un composite multinivel jerarquizado<sup>20</sup>.

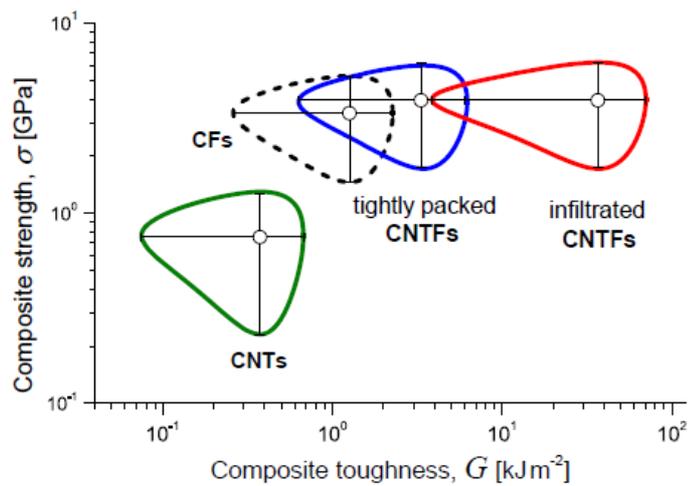


Figura 36. Resistencia a la tracción frente a tenacidad para distintos composites<sup>20</sup>.

- Wang et al. sintetizaron CNTFs a partir de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) mediante el método de deposición química de vapor. Infiltraron nanopartículas de óxido de grafeno (GO) entre los haces de nanofibras de carbono para aumentar el esfuerzo cortante entre las nanofibras<sup>62</sup>.

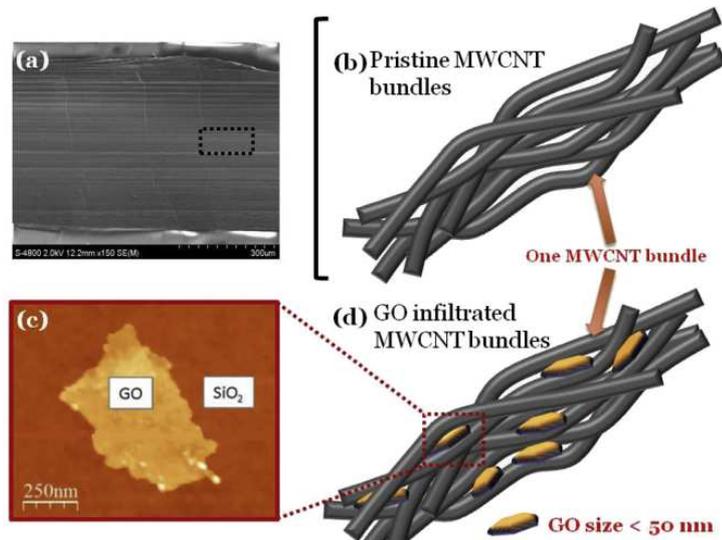


Figura 37. Infiltración de óxido de grafeno (GO) entre nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) para mejorar propiedades mecánicas.<sup>62</sup>

Otros ejemplos de aplicaciones de nanotubos de carbono son los siguientes:

- Se consiguió hilar un nanocomposite de polipropileno con nanofibras de tubos de carbono (5% p/p), mediante un proceso convencional de hilado fundido (melt spinning). Se aumentó el módulo elástico un 50% y la resistencia a la compresión un 100%<sup>4</sup>.
- Zylon es el nombre comercial de la fibra sintética *p*-fenilenobenzobisoxazol (PBO), fabricado por la empresa japonesa Toyobo. Es la fibra sintética con mayor resistencia a la tracción. Se ha conseguido una mejora del 50% de esta propiedad mediante la incorporación de nanotubos de carbono a la fibra (10% p/p)<sup>6</sup>.

### Nanocomposites basados en arcillas.

Las arcillas modificadas se usan en la preparación de nanocomposites para mejorar las propiedades térmicas, mecánicas, de barrera y de retardo a la llama. Para facilitar su dispersión en la matriz de polímero suele ser necesario modificar su superficie mediante distintos métodos.

A continuación se citan diversas aplicaciones en las que se han mejorado las propiedades mecánicas de las matrices de polímero mediante la dispersión de nanopartículas de arcilla<sup>36</sup>:

- Nanopartículas de montmorillonita modificadas con octadecilamina se ensayaron en matrices de poliamida y de polietileno de baja densidad, con mejora de las propiedades mecánicas en ambos casos.
- Utilización de montmorillonita organo-modificada para mejorar las propiedades mecánicas de nanocomposites de poliimida (módulo, tensión de rotura, elongación a la rotura).
- Preparación de nanocomposite de sepiolita y poliamida 6. Mejora del 180% en el módulo elástico.
- Nanocomposite de hectorita organo-modificada en matrices de poliamida 66 y polietileno de baja densidad (LDPE). Aumento del módulo elástico respecto a las matrices poliméricas sin tratar.
- Nanocomposite de bentonita organo-modificada y poliamida. Mejora de la resistencia a la tracción del 53% y del 140% al impacto (test de Charpy).
- Nanocomposite de hidróxidos dobles laminares (LDH) en matrices de poliimida y polietileno. Mejora de propiedades mecánicas respecto al polímero no tratado.
- Preparación de nanocomposite de hidróxidos dobles laminares (LDH) y polietileno de alta densidad (HDPE). Se procesó mediante la técnica de hilado en fundido (*melt spinning*), con buenas condiciones de procesabilidad y muy buenas propiedades mecánicas de los filamentos formados.

Se prepararon diferentes nanocomposites de poliuretano y cloisita30B (montmorillonita natural, modificada con sales de amonio cuaternaria) con diferentes concentraciones de nanoarcilla. Se observó un aumento del 100% en resistencia a la tracción (figura 38).

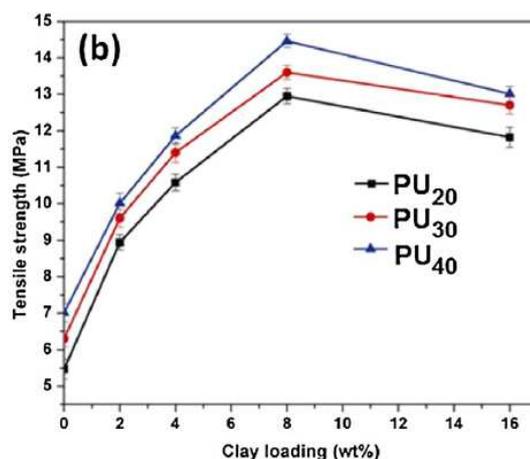


Figura 38. Resistencia a la tracción de distintos composites de poliuretano y cloisita30B.<sup>36</sup>

## RECUBRIMIENTOS Y PELÍCULAS.

También se pueden incorporar las nanopartículas a los tejidos mediante la impregnación con soluciones para formar recubrimientos o películas. Es el procedimiento habitual cuando se trata de fibras naturales, pero también se emplea con fibras artificiales y sintéticas.

- Se preparó un nanocomposite con nanotubos de carbono y polibutilacrilato. Este composite se aplicó sobre tejidos de algodón mediante un tratamiento de inmersión, secado, curado y acabado. La resistencia a la tracción pasó de 0,25kN, para muestras de algodón sin tratar, a 0,5 kN<sup>4</sup>.
- El Kevlar® es una *p*-aramida utilizada en la fabricación de chalecos anti-bala. Se ha conseguido mejorar su resistencia al impacto, según el test balístico  $V_{50}$ , mediante la incorporación de nanopartículas. Se ensayaron dos tipos de nanopartículas: nanotubos de carbono (CNTs) y unas nanopartículas poliméricas, del tipo núcleo-coraza (core-shell rubber, CSR), fabricadas por la compañía japonesa Kaneka. Las nanopartículas se fijaron sobre láminas de Kevlar utilizando una resina epoxi, mediante un proceso de termo-fijado. Se mejoraron los resultados del test balístico respecto a paneles de Kevlar sin tratar en un 8% (CSR) y un 7,3% (CNTs), respectivamente<sup>63</sup>.

### 5.3. Tejidos inteligentes (“smart textiles”).

Avances recientes en el campo de la electrónica han permitido la integración de componentes electrónicos en las prendas de vestir, lo que ha dado lugar a una nueva generación de productos textiles conocidos como *tejidos inteligentes (smart textiles)*<sup>64</sup>. Son tejidos que son capaces de alterar su naturaleza en respuesta a cambios en el entorno. Integran las funciones necesarias de sensores, procesamiento de datos, lógica y control para modificar alguna de sus propiedades, en función a estímulos externos de carácter físico o químico<sup>3,65,66</sup>.

Los elementos fundamentales que se requieren para desarrollar los tejidos inteligentes son los siguientes<sup>64</sup>:

- Un tejido de alta conductividad que permita conectar los distintos elementos.
- Transistores.
- Diodos emisores de luz (LED).
- Dispositivos fotónicos.

- Sensores de alta sensibilidad.
- Fuentes de suministro de energía.
- Supercapacitores que almacenen la energía.

La idea consiste en dotar a la prenda de una serie de sensores que midan los parámetros físicos o químicos de interés, microprocesadores que permitan almacenar y procesar los datos y dispositivos luminosos para mostrar determinada información. Para alimentar todos estos componentes hacen falta fuentes de energía y dispositivos que la almacenen, incorporados a la propia prenda. Y por último, hace falta un tejido conductor que interconecte todos estos dispositivos y facilite la transferencia de datos y el suministro de energía.

Al conjunto de dispositivos electrónicos que se incorporan a la prenda se les denomina dispositivos electrónicos “*vestibles*” (del inglés, *wearable electronics*, WE).



Figura 39. Esquema del funcionamiento de una prenda inteligente. Integra un nanogenerador triboeléctrico (TENG), un supercapacitor (SC) y dispositivos electrónicos “*vestibles*” (WE)<sup>67</sup>.

El inconveniente de los microdispositivos electrónicos tradicionales es que presentan cierta rigidez. Es necesario incorporarlos a la prenda mediante costuras, y con el uso continuado pueden terminar por soltarse de la prenda. La nanotecnología ha permitido fabricar estos

dispositivos electrónicos sobre sustratos flexibles, ligeros y sin costuras, totalmente integrados en la prenda textil<sup>4</sup>.

A continuación, se detallan aplicaciones de la nanotecnología en la elaboración de este tipo de dispositivos.

- Textiles conductores.

En la fabricación de tejidos de alta conductividad se utilizan tres tipos de materiales: polímeros, compuestos de carbono y compuestos metálicos. El conseguir tejidos conductores es fundamental para asegurar la conectividad entre los dispositivos electrónicos embebidos en la prenda. Se ha conseguido mejorar sus prestaciones mediante el empleo de nanomateriales, tanto en lo que se refiere a conductividad eléctrica como a flexibilidad y resistencia al doblado de la prenda. Se muestran algunos ejemplos a continuación:

- Síntesis de nanofibras de polipirrol (PPy) de alta conductividad, que se depositan sobre la prenda textil mediante un proceso de polimerización *in-situ*<sup>64</sup>.
  - Recubrimiento de fibras de celulosa, poliéster y algodón con nanotubos de carbono<sup>4,64</sup>.
  - Recubrimiento de fibras de nylon-6 con óxido de grafeno reducido (RGO) mediante un proceso de ensamblaje electrostático<sup>64</sup>.
  - Recubrimiento por inmersión y secado posterior de hilos de nylon, poliéster y algodón con nanoalambres de plata (AgNWs)<sup>64</sup>.
  - Recubrimiento de fibras de Kevlar con nanocomposite de nanopartículas de plata (AgNPs)<sup>64</sup>.
- Transistores.

Un transistor es un semiconductor que es capaz de amplificar y convertir una señal electrónica. Son un bloque fundamental en la construcción de cualquier componente electrónico y es muy importante su integración dentro de la prenda textil. Los más utilizados en prendas textiles son los transistores orgánicos de capa fina (*OTFTs*, de su nomenclatura en inglés) por su flexibilidad, bajo peso y fabricación sencilla<sup>64</sup>. Aunque en la literatura se encuentran muchas referencias relativas a nanotransistores, hay muy pocas en relación a su utilización en prendas textiles como tales:

- Formación de un transistor orgánico de efecto de campo (*organic field effect transistor, OFET*), en el que el electrodo o terminal puerta consiste en un hilo de algodón recubierto por un nanocomposite polimérico de nanopartículas de oro (Au NPs)<sup>68</sup>.
- Transistor de capa fina (*thin-film transistor, TFT*) a base de In-Ga-ZnO, depositado sobre un sustrato de fibra de vidrio de dimensiones nanométricas (< 10 nm)<sup>69</sup>.
- Diodos emisores de luz (LED).

Son semiconductores que emiten luz visible al recombinarse pares de electrones-huecos. Los OLEDs son diodos emisores de luz, en los que el semiconductor es un compuesto orgánico. Los OLEDs son especialmente compatibles con los productos textiles por su mayor flexibilidad, menor coste de fabricación, menor tiempo de respuesta y menor consumo energético<sup>64</sup>. En su producción se han utilizado nanocomponentes:

- Vohra et al. fabricaron un diodo OLED en base a nanofibras de mezclas de polímero obtenidas mediante un proceso de electrohilado<sup>70</sup>. Los polímeros ensayados fueron F8BT y óxido de polietileno (F8BT/PEO) y F8BT y poliestireno sulfonado (F8BT/PSS). F8BT es un polímero conjugado semiconductor de la familia de los benzotodiazoles, muy utilizado en fotelectrónica.
- Kwon et al. elaboraron un método de fabricación de diodos orgánicos de emisión de luz (OLED) sobre sustratos de fibras de polietilentereftalato (PET), que incluía la deposición de nanopartículas de ZnO (5 nm). Es un proceso de fabricación simple, económico y a baja temperatura<sup>71</sup>.



Figura 40. Diodo orgánico emisor de luz (OLED) en cuya síntesis se han empleado nanopartículas de ZnO<sup>71</sup>.

- Dispositivos fotónicos.

Son aquellos dispositivos que, incorporados a la prenda, hacen que esta cambie de color en función de las características de la fuente de iluminación incidente. Se consigue de dos maneras<sup>4</sup>:

- Mediante fibras de Bragg. Son estructuras que constan de un núcleo sólido o hueco, rodeado de nanocapas dieléctricas periódicas con altos y bajos índices de refracción. Actúa como un filtro de banda estrecha, en función de la longitud de onda. Si recibe luz procedente de una fuente de banda ancha sólo se propaga y refleja luz con una anchura espectral muy estrecha, correspondiente a un determinado color. El resto de colores se difumina. Se ha probado en tejidos de seda<sup>72</sup>.
- Mediante matrices de naturaleza plasmónica formadas por nanopartículas de Ag, Au y Ru. El color en los tejidos se debe al empaquetamiento tan estrecho de las nanopartículas. Se ha probado en tejidos de algodón<sup>73</sup>.

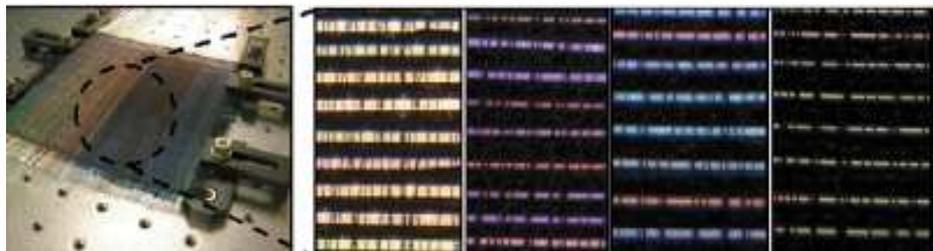


Figura 41. Fibras de Bragg tejidas en una prenda de seda negra. La foto muestra los cambios de color en función de la iluminación ambiente<sup>4</sup>.

- Sensores.

Son dispositivos que detectan determinadas características del entorno. Los más usados son medidores de presión, temperatura, humedad, composición química, sonido y vibraciones<sup>64</sup>.

- Los sensores de presión son de los más utilizados. Se ha conseguido desarrollar un sensor en forma de fibras elásticas conductoras a partir de un nanocomposite formado por nanopartículas de plata (Ag NPs), nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) y una matriz de copolímero polifluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno (PVDF-HFP). Una estructura parecida se ha conseguido a partir de nanoalambres de plata (Ag NWs), nanopartículas de plata y una matriz de copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS). En ambos casos se obtuvo un

sensor capaz de detectar el movimiento humano. Incorporado a un guante, la prenda era capaz de transmitir a una pantalla de ordenador el lenguaje de signos y de dirigir los movimientos de un dron o un pequeño robot<sup>64</sup>.

- Un nuevo tipo nanomateriales que puede tener muchas aplicaciones en la detección de gases son las estructuras metal-orgánicas (MOFs). Se preparan a partir de ligandos orgánicos y nodos metálicos, mediante un proceso de auto-ensamblaje. Se obtienen estructuras con muy buena respuesta eléctrica ante estímulos, elevada superficie específica, porosidad y flexibilidad, lo que les convierte en materiales apropiados para su incorporación a prendas textiles. Smith et al. han desarrollado un sensor quimio-resistivo a partir de estructuras metal-orgánicas que se han probado sobre tejidos de algodón y poliéster. Se obtuvo un sensor robusto y flexible, capaz de detectar cuantitativamente analitos gaseosos diversos, tales como NO, H<sub>2</sub>S y H<sub>2</sub>O, a nivel de ppms<sup>74</sup>.



Figura 42. Utilización de sensores de presión en prendas textiles para dirigir el movimiento de un dron y un pequeño robot<sup>95</sup>.

- Fuentes de suministro de energía.

Los dispositivos electrónicos incorporados a las prendas textiles, necesitan fuentes de energía independientes y durables. Actualmente se están estudiando diversos sistemas de generación de energía que, en combinación con los supercapacitores, eviten el uso de baterías recargables. Hay dos tipos de fuentes de suministro de energía<sup>64</sup>:

- Dispositivos que aprovechan la energía del cuerpo humano.
  - Energía mecánica y movimiento:
    - Nanogeneradores piezoeléctricos.

- Nanogeneradores tribológicos.
- Energía térmica:
  - Nanogeneradores termoeléctricos.
- Células solares.

Se están utilizando nanomateriales para conseguir dispositivos ligeros y flexibles que se adapten fácilmente a la prenda, según se detalla a continuación:

- Los *nanogeneradores piezoeléctricos* aprovechan la energía generada por cambios en el estado tensional de la prenda, ocasionado por el movimiento del cuerpo<sup>64</sup>:
  - Nanogenerador consistente en un electrodo de Pt recubierto con nanoalambres de ZnO.
  - Nanogenerador flexible fabricado a partir de nanoalambres de BaTiO<sub>3</sub> y policloruro de vinilo (PVC). Se probó con éxito en el codo de una prenda textil (1,9 V y 24 nA).
- Los *nanogeneradores triboeléctricos* generan energía a partir de la fricción de dos fibras. Cuando dos superficies de polímeros distintos se frotan, se generan cargas de distinto signo sobre la superficie de cada polímero. Debido a la formación de una capa dipolo, se genera una diferencia de potencial y una corriente eléctrica:
  - Nanogenerador triboeléctrico (TENG) obtenido a partir de dos tipos de hilos de algodón pretratados y recubiertos con nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) y nanotubos de carbono (CNTs) teflonados. Se probó con éxito en una camiseta (2,4 V)<sup>64</sup>.
  - Nanogenerador triboeléctrico (TENG) obtenido a partir de fibras de poliéster recubiertas de Ni y de fibras de poliéster recubiertas de Ni-parileno. El nanogenerador se probó sobre tejido de algodón<sup>67</sup>.
- Los *nanogeneradores termoeléctricos* aprovechan la propia temperatura del cuerpo humano para generar energía eléctrica. Du et al. prepararon un nanogenerador termoeléctrico a partir de un composite de nanoláminas de una aleación de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> y PEDOT:PSS<sup>75</sup>.
- Las *células solares* absorben la luz solar en materiales que son capaces de generar pares de electrones-huecos que se separan y recogen en cátodos y ánodos, respectivamente. No son muy utilizados en textiles por su elevado coste

y baja eficiencia de conversión (en torno al 3%). Hay algunas referencias de células solares construidas a partir de nanocomponentes<sup>64</sup>:

- Fabricación de hilos con comportamiento fotovoltaico a partir de nanoalambres de Cd (Cd NWs) y nanotubos de carbono (CNTs).
- Célula solar de perovskita (mineral de  $\text{CaTiO}_3$ ), soportada sobre fibras de nanotubos de carbono (CNTs).

- Supercapacitores.

Almacenan la energía generada para poder alimentar a los distintos dispositivos de la prenda de manera continuada. Constan de un polímero conductor y un óxido de un metal de transición. El mecanismo de almacenamiento de energía depende de las reacciones redox entre estos materiales. Para poder ser integrados en las prendas textiles tienen que ser flexibles<sup>64</sup>. Algunos ejemplos que utilizan nanotecnología son los siguientes:

- Arquitectura híbrida de nanoalambres de óxido de zinc hidrogenado (HZnO), recubiertos de  $\text{MnO}_2$ , ensamblado sobre un tejido flexible de carbono<sup>64</sup>.
- Estructura compuesta por nanotubos de  $\text{TiO}_2$  y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs), sobre alambre de titanio<sup>64</sup>.
- Formación de electrodos capacitivos al recubrir filamentos de poliéster con una película de Ni y otra de óxido de grafeno reducido (RGO)<sup>67</sup>.

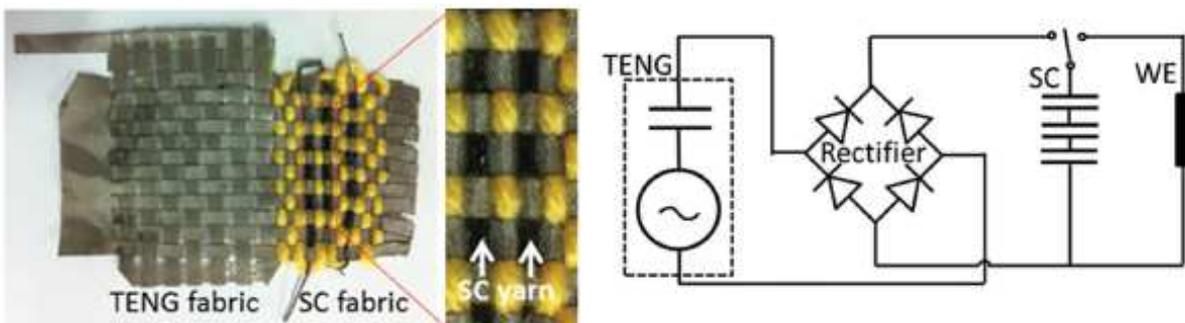


Figura 43. Tejido textil autoalimentado eléctricamente, con un nanogenerador triboeléctrico (TENG) y un supercapacitador. Se representa el circuito eléctrico equivalente para alimentar un dispositivo electrónico “vestible” (WE)<sup>67</sup>.

### Aplicaciones de los tejidos inteligentes.

La integración de componentes electrónicos flexibles en las prendas abre un campo enorme de posibilidades. El rango de aplicaciones es amplísimo, y va desde sofisticados uniformes de trabajadores expuestos a condiciones ambientales de riesgo, hasta aplicaciones de color e iluminación en el mundo de la moda o el diseño de juguetes. Los sectores involucrados son numerosos: medicina y salud, deportes y “fitness”, moda y diseño, seguridad, automoción y transporte, geotextiles, iluminación, aplicaciones industriales, industria militar, energía, telecomunicaciones, etc<sup>66</sup>. En el futuro, cabe pensar que los programadores podrán desarrollar aplicaciones (“Apps”) específicas para camisetas y otras prendas de vestir<sup>76</sup>.

A continuación, se muestran algunos ejemplos representativos:

- Prendas de protección.

*Proetex* es un proyecto subvencionado por la Unión Europea para desarrollar prendas inteligentes para bomberos y brigadas de rescate y emergencia. Dentro de esta iniciativa, se ha desarrollado una prenda interior que monitoriza el estado fisiológico de su portador (temperatura corporal, ritmo cardíaco y respiratorio, saturación de oxígeno en sangre, estado de deshidratación, electrolitos). Al mismo tiempo, sus prendas exteriores y botas tienen sensores que pueden monitorizar condiciones agresivas del entorno (temperatura, posición de trabajo y actividad, detección de gases tóxicos, etc.). Tiene también antena integrada en la prenda para comunicación con el exterior<sup>77</sup>.



Figura 44. Prendas inteligentes con diversos sensores y esquema de comunicaciones del Proyecto Proetex<sup>78</sup>.

- Medicina y salud.
  - La compañía *Philips* ha desarrollado una manta inteligente para proporcionar de manera controlada tratamientos de fototerapia a bebés<sup>66</sup>.
  - La compañía *Vivometrics* ha desarrollado la prenda inteligente *LifeShirt*. La prenda recoge y analiza datos cardio-pulmonares y posturales. Correlaciona datos medidos por dispositivos periféricos, como presión sanguínea, saturación de oxígeno en sangre, diversos electrogramas (EEG, EOG), movimientos periódicos de las piernas, temperatura corporal y accesos de tos. El sistema recoge datos durante la rutina diaria del paciente, lo que facilita su seguimiento médico<sup>66</sup>.
  - Investigadores del Departamento de Biomedicina de la fundación Don Gnocchi de Milán han diseñado la prenda inteligente *MagIC* con diversos sensores que miden el ritmo cardíaco y respiratorio, almacenan y transmiten datos. Permite el seguimiento en tiempo real de pacientes con graves afecciones cardíacas. También se ha usado para monitorizar el estado físico de alpinistas italianos mientras escalaban el Everest<sup>79</sup>.



Figura 45. Camiseta inteligente *MagIC* con sensor de ritmo respiratorio y electrocardiograma (ECG) incorporados a la prenda<sup>96</sup>.

- Deportes.
  - La firma *ADIDAS* ha desarrollado las prendas inteligentes *Climalite* y *Climachill* que regulan la temperatura del deportista durante los entrenamientos y competiciones. También ha desarrollado la camiseta inteligente *Techfit Shirt*, que monitoriza el ritmo cardíaco durante los entrenamientos<sup>80,81</sup>.

- La compañía *OMsignal* ha comercializado la prenda *Biometric SmartWear*, que es capaz de monitorizar diversos parámetros biométricos de interés, controlar la humedad y el olor, y ajustar la compresión de la prenda para favorecer la circulación sanguínea y el rendimiento muscular, en función de la intensidad del ejercicio. Tiene conectividad con teléfonos inteligentes y “tablets” mediante la “App” correspondiente. Otras firmas han lanzado también productos similares (*Hexoskin, Ralph Lauren, Cityzen Sciences, Athos*)<sup>82</sup>.
- Tejidos interactivos y moda<sup>66</sup>.
  - En el mundo de la moda se han introducido efectos luminosos en prendas de diseño de tipo interactivo. Estos efectos pueden ser aleatorios o programados. Efectos luminosos parecidos se han incorporado a productos de decoración del hogar, como muebles y cortinas.
  - *KENPO* y *Levi's* han comercializado prendas que contienen reproductores MP3 integrados en el tejido, que se controlan mediante botones igualmente integrados en la prenda. Las firmas *Eleksen, Fibertronic* y *O'Neill* tienen productos que emplean la misma tecnología.
  - La universidad australiana de *Wollongong* ha desarrollado prendas interiores inteligentes que ajustan la compresión que ejercen, en función de la postura y movimiento, aumentando de esta manera el grado de confort.



Figura 46. Chaqueta con MP3 y botones de control integrados en la prenda, y vestido inteligente con efectos luminosos<sup>83</sup>.

- Automoción.

Los automóviles utilizan recubrimientos textiles en su interior y ofrecen un posible campo de aplicación para los textiles inteligentes. Se utilizan en calefacción de asientos y en paneles luminosos y de mando, integrados en asiento o volante. La firma *BMW* ha desarrollado un prototipo innovador llamado *Gina*. Sustituye la carrocería por un tejido inteligente que recubre el exterior del coche. No presenta prácticamente ninguna ranura, evita la entrada de agua, y es resistente al frío y al calor. Es muy resistente, y tiene una gran capacidad de dilatación, lo que recuerda a la piel humana. La forma de este tejido se puede adaptar, según las necesidades de conducción. Un alerón trasero se eleva de manera automática al sobrepasar una determinada velocidad. Controla distintas funcionalidades que oculta si no se utilizan. Los faros permanecen ocultos bajo el tejido exterior en los momentos en los que no hacen falta y se abren cuando el conductor va a hacer uso de ellos, de manera análoga a los párpados. Para acceder al motor se abre una especie de cremallera en el capó<sup>66,84</sup>.



Figura 47. Recubrimiento textil inteligente del BMW *Gina*<sup>84</sup>.

- Comunicaciones.

Investigadores de la Universidad de Tampa, en colaboración con la empresa Patria, han desarrollado una antena textil robusta que puede operar en diferentes condiciones ambientales. La incorporación de este tipo de antena a prendas textiles, permite su interconectividad con dispositivos externos como ordenadores, teléfonos inteligentes y “tablets”<sup>65</sup>.

### Algunas limitaciones.

Para llegar a ser totalmente comerciales, los tejidos inteligentes deben de superar las siguientes limitaciones técnicas<sup>4,64,66</sup>:

- En una prenda, los dispositivos electrónicos van a estar sometidos a esfuerzos muy grandes. Se necesita desarrollar dispositivos que sean lo suficientemente flexibles para soportar estos estados tensionales. Los dispositivos rígidos corren el riesgo de soltarse de la prenda. A pesar de los esfuerzos hechos en investigación y desarrollo, muchos de los tejidos inteligentes no utilizan dispositivos flexibles, sino que utilizan todavía componentes electrónicos rígidos<sup>85</sup>.
- Los dispositivos incorporados a las prendas deben ser capaces de resistir los sucesivos ciclos de lavado sin deteriorarse ni perder su funcionalidad.
- Se debe avanzar más en el desarrollo de dispositivos de generación y almacenamiento de energía para que tengan la capacidad y autonomía suficientes para alimentar a todos los dispositivos electrónicos en la prenda.

## 6.- Nanomateriales. Principales riesgos para la salud.

### 6.1 Toxicidad.

Debido a su mayor reactividad, las nanopartículas tienen mayor probabilidad de ser tóxicas que la misma sustancia en dimensiones no nanométricas. Un ejemplo lo constituye el  $\text{TiO}_2$ , que en la toxicología clásica está considerado como no citotóxico. Sin embargo, estudios recientes de experimentación animal indican que las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  se comportan como una sustancia citotóxica y carcinógena pulmonar<sup>86</sup>.

A fecha de hoy existe mucha incertidumbre en torno a las propiedades de los nanomateriales, sus mecanismos de transporte y transformación y su acción sobre los seres vivos y el medio ambiente<sup>86-89</sup>. Los pocos estudios que existen son in-vitro o sobre animales. No se dispone de datos toxicológicos sobre los potenciales efectos en trabajadores bajo exposiciones prolongadas, ni en los usuarios de productos finales de nanomateriales de diseño<sup>86,88</sup>.

Este vacío de información impide que se puedan definir valores límites ambientales y de exposición en lugares de trabajo. Algunos organismos lanzan sus propias propuestas, que no tienen un carácter uniforme debido a los diferentes criterios y metodologías empleados.<sup>86</sup> A la

incertidumbre en cuanto a los efectos, se une un vacío legal que es necesario cubrir a partir de estudios epidemiológicos<sup>86,87</sup>.

### 6.1.1 Factores de los que depende la nanotoxicidad.

Los efectos para la salud humana están condicionados por los siguientes factores<sup>13,90</sup>:

- Factores referentes a la exposición a los nanomateriales.

Estos factores son, básicamente, las vías de penetración, la duración de la exposición y la concentración.

Las vías de penetración son múltiples, siendo la principal la respiratoria. Se explican con más detalle en el apartado 5.1.2.

En la toxicología clásica, cuanto mayor es la duración y la frecuencia de la exposición, mayor es el efecto tóxico. Otro tanto sucede con la concentración. En el caso de los nanomateriales no es necesariamente así. Mayores concentraciones de determinados nanomateriales en el ambiente pueden producir efectos contrarios a los esperados según la toxicología tradicional, ya que los nanomateriales pueden tender a aglomerarse o agregarse, lo que puede disminuir su toxicidad.

La exposición en el ámbito laboral a los nanomateriales puede minimizarse o evitarse mediante el uso de medidas de protección colectivas e individuales. Se necesita una legislación clara que defina los sistemas de protección del personal expuesto a las nanopartículas, tanto desde el punto de vista de uso de equipos de protección individual (EPI), como soluciones administrativas y de ingeniería.

- Factores dependientes de las características físico-químicas de los nanomateriales.

El número de parámetros físico-químicos necesarios para caracterizar un nanomaterial es considerable. Incluye factores tales como composición química, tamaño, forma, carga superficial, área efectiva y reactividad. Otros parámetros a tener en cuenta son la presencia de recubrimientos y grupos funcionales, y el potencial del nanomaterial para generar radicales libres de gran capacidad oxidante (*ROS, reactive oxidative species*).

Numerosos estudios sugieren que la toxicidad es probablemente mayor para nanomateriales de forma tubular o alargada, seguida de los de forma irregular y siendo

menor para los de forma esférica. Hay también factores propios de los sistemas que poseen varias capas, como los nanotubos de carbono. La citotoxicidad de los nanotubos de carbono de pared sencilla es superior a la de los de pared múltiple.

También hay que considerar su capacidad de deposición pulmonar, carácter hidrofóbico o hidrofílico, capacidad de atravesar membranas biológicas, solubilidad, bio-persistencia, rutas tras su incorporación al cuerpo humano y tendencia a la aglomeración.

Todos estos factores influyen en la farmacocinética y farmacodinámica de los nanomateriales y, por lo tanto, en sus potenciales efectos sobre las personas.

- Factores dependientes del individuo expuesto.

Los potenciales efectos para la salud dependen también de la sensibilidad de cada individuo. En ella influyen factores como edad, sexo, estado de gestación o lactancia, antecedentes patológicos, estado de salud, obesidad. Una nanopartícula liposoluble se podrá almacenar en un órgano diana en función del contenido en tejido graso.

La ruta seguida por el nanomaterial en el organismo dependerá de las características fisiopatogénicas del individuo, tales como índice de masa corporal, vascularización, funciones renal y hepática, sistema inmunológico y endocrinológico. También pueden influir hábitos poco saludables, como alcoholismo, tabaquismo, consumo de drogas y automedicación.

### 6.1.2 Principales vías de penetración.

Los individuos pueden estar expuestos a través de tres vías de entrada al cuerpo humano: vía inhalatoria, dérmica y vía digestiva<sup>91,92</sup>.

#### Vía inhalatoria.

En función del tamaño y propiedades físico-químicas los nanomateriales se pueden depositar en distintos compartimentos del aparato respiratorio. Las partículas de tamaño nanométrico (<100 nm) se depositan por difusión, y el lugar de depósito depende del tamaño de partícula. Las nanopartículas de diámetro entre los 10 y 20 nm se depositan mayoritariamente en los alveolos pulmonares, por lo que son las más preocupantes por sus potenciales efectos en la salud.

### Vía dérmica.

La piel es otra vía de entrada, dependiente de varios factores de carácter individual, tales como integridad de la piel o patologías que deterioran la barrera cutánea. Las nanopartículas de tamaño menor o igual a 40 nm pueden atravesar la capa córnea de la piel, llegar a la dermis, de ahí a los vasos sanguíneos y circulación general, y desde aquí a los diversos órganos, tejidos y células.

La forma de las nanopartículas es un factor también influyente. Las partículas esféricas atraviesan más fácilmente la piel que las que tienen forma elipsoidal.

### Vía digestiva.

Esta vía tiene importancia en el caso de utilización de productos alimentarios que contengan nanomateriales o de alimentos que han estado envasados en bolsas o recipientes con nanomateriales. Es poco probable desde el punto de vista de higiene laboral.

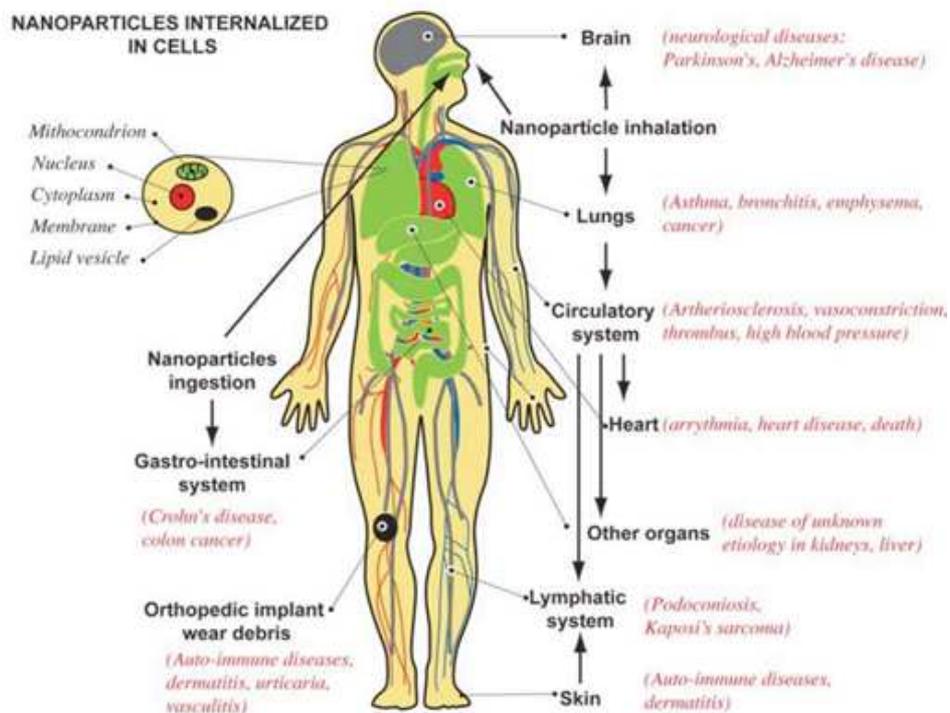


Figura 48. Vías de entrada en el cuerpo humano y órganos afectados por exposición a nanopartículas<sup>93</sup>.

### 6.1.3 Efectos sobre la salud de las personas.

- Efectos a nivel celular.

El principal mecanismo involucrado en la aparición de patologías está relacionado con la producción de radicales libres e interferencia de nanopartículas con el metabolismo celular. Las especies reactivas de oxígeno (ROS, *reactive oxygen species*), son radicales libres originados por reducción del  $O_2$ : el radical superóxido  $O_2^-$ , el peróxido de hidrogeno,  $H_2O_2$ , y el radical hidroxilo,  $OH\bullet$ . Su formación se produce en presencia de iones metálicos. Los radicales libres de oxígeno pueden atacar a distintos componentes celulares como la membrana, proteínas, péptidos y ADN. También pueden provocar la muerte celular programada (apoptosis), mediante la activación de la proteasa caspasa-1<sup>87,89</sup>. El siguiente esquema representa posibles mecanismos de citotoxicidad de nanopartículas de plata<sup>89</sup>.

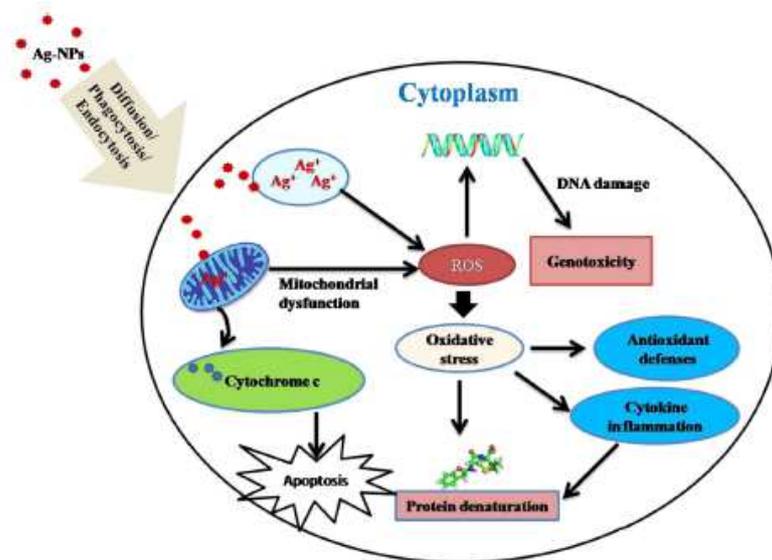


Figura 49. Mecanismos de citotoxicidad de nanopartículas de plata.<sup>89</sup>

- Efectos sobre el aparato respiratorio.<sup>86</sup>

Hay muchos estudios en animales y en cultivos *in vitro*, pero son pocos los casos documentados en personas. En 2009 se llevó a cabo un estudio en China en el que se documentó la afectación de siete trabajadoras por enfermedad respiratoria grave con disnea, derrame pleural, fibrosis pulmonar y granulomas pleurales, tras inhalación de nanopartículas de sílice y nanosilicatos. Dos de las trabajadoras fallecieron a los 18 meses. La observación posterior de los tejidos pulmonares mediante TEM (microscopía electrónica de transmisión) reveló la presencia de nanopartículas de sílice y de nanosilicatos de 30 nm de diámetro.

En estudios de experimentación animal, los nanotubos de carbono han dado lugar a inflamación pulmonar, fibrosis pulmonar, granulomas y citotoxicidad pulmonar. Algunos nanotubos de carbono se acumulan en los pulmones y tienen una biopersistencia y comportamiento similar a las fibras de amianto. Se ha documentado el caso de algunas de las personas que participaron en las operaciones de rescate tras los atentados del 11 de septiembre de 2001 en Nueva York. Tras sufrir enfermedades pulmonares muy severas, las biopsias pulmonares de algunos de estos afectados, con insuficiencia respiratoria grave, mostraron la presencia de nanotubos de carbono.

- Efectos sobre la piel.<sup>86</sup>

Se ha descrito algún caso clínico de dermatitis de contacto alérgica en un trabajador de un laboratorio de investigación científica expuesto a nanomateriales de tipo dendrímeros.

No hay evidencias de contaminación vía dérmica por transferencia de nanomateriales desde las prendas textiles<sup>44</sup>. Sin embargo, existe esta preocupación y se han hecho estudios de transferencia de nanopartículas de plata a sudor artificial<sup>4</sup>.

- Efectos sobre el aparato digestivo y excretor.<sup>86</sup>

La ingesta accidental o la deglución de las nanopartículas retenidas en las vías altas del sistema respiratorio favorecerán su paso al tracto digestivo. También es posible la ingesta de nanopartículas liberadas desde envases alimentarios, cosméticos, etc.

El hígado es un órgano fundamental en la metabolización de los agentes tóxicos. Hay un gran desconocimiento de los efectos de los nanomateriales sobre la función hepática. Hay estudios de experimentación animal que demuestran que los hepatocitos de rata tratados con nanopartículas sufren estrés oxidativo e inducen lesiones hepáticas. Se piensa que la presencia de ciertas nanopartículas podría producir hepatitis.

El riñón es un órgano esencial para la eliminación de agentes tóxicos. Lo hace mediante filtración plasmática de los agentes que han sido previamente transformados en el hígado, para transformarlos en hidrosolubles. Estudios con nanotubos de carbono demuestran que pueden ser filtrados en los riñones y excretados. La posible acumulación de nanotubos de carbono en el riñón puede ocurrir, condicionada por los valores del potencial zeta (la filtración glomerular depende de la carga eléctrica). No se dispone de estudios suficientes para determinar los efectos de las nanopartículas sobre el riñón humano. Se han encontrado

evidencias de acumulación de nanopartículas en los riñones en estudios realizados en animales.

- Efectos sobre el sistema circulatorio.<sup>86</sup>

Se ha encontrado relación estadísticamente significativa entre la contaminación ambiental por partículas ultrafinas y la cardiopatía isquémica, arritmias e insuficiencias cardíacas. Determinadas nanopartículas son susceptibles de alterar el ritmo cardio-vascular, incrementado la morbilidad y la mortalidad. Las nanopartículas de dióxido de silicio pueden producir activación de plaquetas en la sangre, formación de ateroscleróticas y trombosis.

- Efectos sobre la gestación embrionaria y desarrollo infantil.<sup>86</sup>

Algunos estudios describen efectos de toxicidad embrionaria y teratógenos en animales. Nanopartículas de sílice menores de 70 nm o nanopartículas de TiO<sub>2</sub> menores de 35 nm pueden atravesar la barrera placentaria y causar daños al embrión. La posibilidad de que las nanopartículas puedan desplazarse fácilmente desde su lugar de entrada hasta cualquier órgano plantea la posibilidad de que se puedan afectar tejidos en desarrollo en el niño y el adolescente.

- Efectos sobre el sistema endocrino.<sup>86</sup>

Los disruptores endocrinos son sustancias capaces de simular el comportamiento de hormonas y provocar disfunciones y enfermedades en el sistema hormonal endocrinológico. Aunque no se dispone de estudios concluyentes al respecto, es lógico pensar la hipótesis de que los nanomateriales puedan ser perturbadores endocrinos. Así lo recoge la OMS en un informe emitido en 2016.

## 6.2 Efecto sobre el medio ambiente.

La incorporación al medio ambiente tiene lugar fundamentalmente a través de los efluentes líquidos, lodos y emisiones gaseosas de procesos industriales. Los ecosistemas acuáticos son fuente de especial preocupación. Se ha llevado a cabo un estudio para evaluar el impacto de nanopartículas de plata, óxido de grafeno, nanopartículas de óxido de zinc y nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sobre los ecosistemas acuáticos, a través de los siguientes parámetros<sup>87</sup>:

- Toxicidad sobre algas y plantas.
- Toxicidad sobre vertebrados.
- Toxicidad sobre microbios.

Las conclusiones del estudio fueron las siguientes:

- La transformación, transporte y toxicidad de las nanopartículas depende de propiedades fisicoquímicas (forma, tamaño, carga superficial) y factores ambientales (pH, temperatura, fuerza iónica, luz UV, presencia de electrolitos y otros contaminantes).
- La acción toxicológica es mediante la formación de especies iónicas y especies reactivas de oxígeno (*ROS*).
- Se necesita mejor entendimiento de propiedades de los nanomateriales y de sus mecanismos de transporte y transformación, para entender su acción sobre el medio ambiente.
- Es necesario actualizar la legislación ambiental actual para incorporar las medidas de protección adecuadas a los riesgos presentados por los nanomateriales.

En el caso particular de los productos textiles, existe preocupación por la posible incorporación de nanomateriales al medio ambiente a través del agua empleada en los ciclos de lavado de la prenda<sup>4</sup>.

### 6.3 Otros riesgos.

Algunos nanomateriales que se propagan por vía aérea pueden actuar como combustibles a partir de ciertas concentraciones y generar riesgos de incendio o explosión<sup>86,94</sup>. Ciertos nanomateriales pueden convertirse de modo imprevisto en catalizadores químicos y causar reacciones no intencionadas.<sup>86</sup>

## 7.- Conclusiones.

- 1) La nanotecnología ha revolucionado la ciencia de materiales al permitir la fabricación de nuevos materiales con propiedades excepcionales. Las propiedades químicas y físicas de los nanomateriales los hacen muy adecuados para su utilización en la industria textil.
- 2) Un primer campo de aplicaciones lo constituye la mejora de determinadas propiedades funcionales de los tejidos, tales como repelencia al agua y aceite, resistencia antimicrobiana protección UV, resistencia al fuego, tejidos autolimpiables, resistencia a las arrugas, propiedades antiestáticas y propiedades mecánicas.
- 3) Para mejorar estas propiedades los nanomateriales se pueden incorporar a los productos textiles como nanocomposites, recubrimientos o membranas.
- 4) Frente a los composites tradicionales, los nanocomposites presentan la ventaja de conseguir mejoras en las propiedades de interés con mucha menor proporción de material de relleno. Sin embargo, se requiere una dispersión homogénea de los nanomateriales en la matriz de polímero, lo que viene dificultado por su tendencia a la aglomeración, por lo que puede ser necesario modificar su superficie mediante funcionalización con determinados compuestos. La presencia de nanomateriales en la matriz de polímero modifica el comportamiento reológico del polímero y puede ocasionar problemas de procesabilidad durante el extrusionado de la solución o fundido de polímero para su conversión en filamentos. Todo ello puede limitar el desarrollo de algunas aplicaciones.
- 5) Los tratamientos superficiales y recubrimientos son versátiles y sencillos de aplicar. Permiten conseguir recubrimientos de espesores mínimos, sin afectar a otras características de la prenda. Su mayor inconveniente es la permanencia de los nanomateriales tras repetidos ciclos de lavado.
- 6) El otro grupo de aplicaciones, muy novedosas y con gran proyección de futuro, son los tejidos inteligentes (“smart textiles”). Incorporan a la prenda los sensores y dispositivos electrónicos necesarios para cambiar alguna de sus propiedades en respuesta a estímulos externos. Permiten monitorizar variables bio-médicas del individuo y parámetros del entorno, controlar determinadas propiedades de la prenda y compartir esta información con estaciones remotas, ordenadores, “tablets” y móviles, lo que abre un campo amplio de oportunidades en los sectores médico, deportivo y de protección ante emergencias. También pueden incorporar dispositivos fotónicos que cambian el color de la prenda en función de la iluminación exterior,

lo que ha atraído la atención del mundo de la moda. Sin embargo, su desarrollo comercial puede verse limitado en la actualidad, ya que se necesita seguir trabajando en el desarrollo de dispositivos electrónicos que sean lo suficientemente flexibles para soportar los esfuerzos a que está sometida una prenda, capaces de resistir los sucesivos ciclos de lavado, y en la mejora de los dispositivos de generación y almacenamiento de energía.

- 7) Existe una gran preocupación por la liberación no controlada de nanopartículas y sus efectos sobre la salud de las personas y el medio ambiente. No se dispone de datos toxicológicos sobre los potenciales efectos en los trabajadores bajo exposiciones prolongadas, ni en los usuarios de los productos. Se necesita un mejor entendimiento de las propiedades de los nanomateriales y de sus mecanismos de transporte y transformación para entender su acción sobre las personas y el medio ambiente.
- 8) Es necesario actualizar la legislación laboral y ambiental vigentes para incorporar las medidas de protección adecuadas a los riesgos presentados por los nanomateriales.
- 9) La nanotecnología abre un amplio campo de posibilidades en el sector de los productos textiles pero las limitaciones mencionadas, el desconocimiento de los efectos de los nanomateriales sobre la salud y el medio ambiente y la ausencia de un marco legal hacen que su desarrollo comercial pueda verse retrasado.

## 8.- Bibliografía.

- (1) <http://www.akron.com.mx/application/public/wordpress/la-importancia-de-la-industria-textil/> (último acceso: 18-09-2018).
- (2) <https://shenglufashion.com/2018/06/28/call-for-papers-textile-and-apparel-trade-and-trade-policy-in-the-21st-century-global-economy/> (último acceso: 18-09-2018).
- (3) Setua, D. K. Emerging Technologies in Polymer-Coated Textiles: Smart, Intelligent and Nano-Structured Fibres and Fabrics. In *Advances in Polymer Coated Textiles*; Smithers Rapa Technology, 2012.
- (4) Yetisen, A. K.; Qu, H.; Manbachi, A.; Butt, H.; Dokmeci, M. R.; Hinestroza, J. P.; Skorobogatiy, M.; Khademhosseini, A.; Yun, S. H. Nanotechnology in Textiles. *ACS Nano*. American Chemical Society March 22, 2016, pp 3042–3068.
- (5) Serena, P. A. *La Nanotecnología*.; CSIC, Ed.; Los Libros de la Catarata: Madrid, 2010.
- (6) Cookson, P. G.; Wang, X. Nanotechnology Applications in Fibres & Textiles. *Eng. Technol.* **2005**, No. December, 1–45.
- (7) <http://nuevastecnologiasymateriales.com/por-que-las-nanoparticulas-tienen-propiedades-muy-diferentes-los-materiales-de-mayor-tamano/> (último acceso: 18-09-2018).
- (8) <https://www.iso.org/standard/54440.html> (último acceso: 18-09-2018).
- (9) Arrieta, Marina Patricia; Peponi, Laura; López, Daniel; López, Juan; Kenny, J. M. An Overview of Nanoparticles Role in the Improvement of Barrier Properties of Bioplastics for Food Packaging Applications. In *Food Packaging - Nanotechnology in the Agri-Food Industry, Volume 7 - 12*; ELSEVIER, Ed.; 2017.
- (10) Patra, J. K.; Gouda, S. Application of Nanotechnology in Textile Engineering: An Overview. *J. Eng. Technol. Res.* **2013**, 5 (5), 104–111.
- (11) Saleh, Tawfik Abdo; Gupta, V. K. Synthesis, Classification and Properties of Nanomaterials. In *Nanomaterial and Polymer Membranes - Synthesis, Characterization, and Applications*; ELSEVIER, 2016.
- (12) Anu Mary Ealia, S.; Saravanakumar, M. P. A Review on the Classification, Characterisation, Synthesis of Nanoparticles and Their Application. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2017**, 263, 032019.

- (13) <http://www.larioja.org/larioja-client/cm/relaciones-laborales/images?idMmedia=647122> (último acceso: 23-09-2018).
- (14) [https://www.goconqr.com/p/2698858-Clasificaci-n-de-los-nanomateriales-mind\\_maps](https://www.goconqr.com/p/2698858-Clasificaci-n-de-los-nanomateriales-mind_maps) (último acceso: 18-09-2018).
- (15) Fernández de Piérola, Inés; Esteban Pacios, M. I. *Polímeros Técnicos*. UNED: Madrid 2010.
- (16) Mohammadzadehmoghadam, S.; Dong, Y.; Jeffery Davies, I. Recent Progress in Electrospun Nanofibers: Reinforcement Effect and Mechanical Performance. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2015**, *53* (17), 1171–1212.
- (17) Rivero, P. J.; Urrutia, A.; Goicoechea, J.; Arregui, F. J. Nanomaterials for Functional Textiles and Fibers. *Nanoscale Res. Lett.* **2015**, *10* (1), 1–22.
- (18) Mohapatra, H. S.; Chatterjee, A.; Maity, S. Nanotechnology in Fibers and Textiles. *Int. J. Recent Technol. Eng.* **2013**, *2* (5), 132–138.
- (19) Henrique, P.; Camargo, C.; Satyanarayana, K. G.; Wypych, F. Nanocomposites : Synthesis , Structure , Properties and New Application Opportunities. *Mater. Res.* **2009**, *12* (1), 1–39.
- (20) Sui, X.; Greenfeld, I.; Cohen, H.; Zhang, X.; Li, Q.; Wagner, H. D. Multilevel Composite Using Carbon Nanotube Fibers (CNTF). *Compos. Sci. Technol.* **2016**, *137*, 35–43.
- (21) Joshi, M.; Bhattacharyya, A. Nanotechnology - A New Route to High-Performance Functional Textiles. *Text. Prog.* **2011**, *43* (3), 155–233.
- (22) Alongi, J.; Carosio, F.; Malucelli, G. Current Emerging Techniques to Impart Flame Retardancy to Fabrics: An Overview. *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, *106*, 138–149.
- (23) Hebeish, A.; El-Naggar, M. E.; Fouda, M. M. G.; Ramadan, M. A.; Al-Deyab, S. S.; El-Rafie, M. H. Highly Effective Antibacterial Textiles Containing Green Synthesized Silver Nanoparticles. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *86* (2), 936–940.
- (24) Carosio, F.; Laufer, G.; Alongi, J.; Camino, G.; Grunlan, J. C. Layer-by-Layer Assembly of Silica-Based Flame Retardant Thin Film on PET Fabric. *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96*, 745–750.
- (25) <http://www.ionics-group.com/en/coating-technologies/sol-gel> (último acceso: 18-09-2018).
- (26) <http://textilelearner.blogspot.com/2013/10/plasma-treatment-in-textiles.html>(último acceso: 18-09-2018).

- (27) <http://textil.ibv.org/el-proyecto/el-sector-textil/siniestralidad/> (último acceso: 18-09-2018).
- (28) Sawhney, A. P. S.; Condon, B.; Singh, K. V.; Pang, S. S.; Li, G.; Hui, D. Modern Applications of Nanotechnology in Textiles. *Text. Res. J.* **2008**, *78* (8), 731–739.
- (29) Wong, Y. W. H.; Yuen, C. W. M.; Leung, M. Y. S.; Ku, S. K. A.; Lam, H. L. I. Selected Applications of Nanotechnology in Textiles. March 2006, pp 1–8.
- (30) Elliott, P. R.; Stagon, S. P.; Huang, H.; Furrer, D. U.; Burlatsky, S. F.; Filburn, T. P. Combined Hydrophobicity and Mechanical Durability through Surface Nanoengineering. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 1–5.
- (31) <https://www.quiminet.com/articulos/la-mas-avanzada-nanotecnologia-para-recubrimientos-super-hidrofobicos-de-altisima-calidad-basada-en-el-efecto-loto-3733109.htm> (último acceso: 18-09-2018).
- (32) Wang, X.; Kalali, E. N.; Wan, J. T.; Wang, D. Y. Carbon-Family Materials for Flame Retardant Polymeric Materials. *Prog. Polym. Sci.* **2017**, *69*, 22–46.
- (33) Elbasuney, S. Novel Multi-Component Flame Retardant System Based on Nanoscopic Aluminium-Trihydroxide (ATH). *Powder Technol.* **2017**, *305*, 538–545.
- (34) Beyer, G. Polymer-Carbon Nanotube Composites for Flame Retardant Cable Applications. In *Polymer-Carbon Nanotube Composites - Preparation, Properties and Applications*; MacNally, T. Pöstchke, P., Ed.; Woodhead Publishing, 2011.
- (35) López-Cuesta, J. M. Flame-Retardant Polymer Nanocomposites. In *Advances in Polymer Nanocomposites - Types and Applications*; Gao, F., Ed.; Woodhead Publishing, 2012.
- (36) Kotal, M.; Bhowmick, A. K. Polymer Nanocomposites from Modified Clays: Recent Advances and Challenges. *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *51*, 127–187.
- (37) Horrocks, A. R. Flame Retardant Challenges for Textiles and Fibres: New Chemistry versus Innovative Solutions. *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96* (3), 377–392.
- (38) Laoutid, F.; Bonnaud, L.; Alexandre, M.; Lopez-Cuesta, J. M.; Dubois, P. New Prospects in Flame Retardant Polymer Materials: From Fundamentals to Nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2009**, *63* (3), 100–125.
- (39) Papaspyrides, C.; Kiliaris, P. *Polymer Green Flame Retardants*; Elsevier, 2014.
- (40) Lopez-Cuesta, J. M. Flame-Retardant Polymer Nanocomposites. In *Advances in Polymer*

- Nanocomposites - Types and Applications*; Gao, F., Ed.; Woodhead Publishing, 2012.
- (41) Qin, Z.; Li, D.; Li, Q.; Yang, R. Effect of Nano-Aluminum Hydroxide on Mechanical Properties, Flame Retardancy and Combustion Behavior of Intumescent Flame Retarded Polypropylene. *Mater. Des.* **2016**, *89*, 988–995.
- (42) El-Shafei, A.; Elshemy, M.; Abou-Okeil, A. Eco-Friendly Finishing Agent for Cotton Fabrics to Improve Flame Retardant and Antibacterial Properties. *Carbohydr. Polym.* **2015**, *118*, 83–90.
- (43) Fan, D. D.; You, F.; Zhang, Y.; Huang, Z. Flame Retardant Effects of Fabrics Finished by Hybrid Nano-Micro Silica-Based Sols. *Procedia Eng.* **2018**, *211*, 160–168.
- (44) <http://www.tikp.co.uk/knowledge/material-functionality/>(último acceso: 18-09-2018).
- (45) Fouda, M. M. G.; Abdel-Halim, E. S.; Al-Deyab, S. S. Antibacterial Modification of Cotton Using Nanotechnology. *Carbohydrate Polymers*. 2013, pp 943–954.
- (46) Subramani, K.; Murugan, V.; Kolathupalayam Shanmugam, B.; Rangaraj, S.; Palanisamy, M.; Venkatachalam, R.; Suresh, V. An Ecofriendly Route to Enhance the Antibacterial and Textural Properties of Cotton Fabrics Using Herbal Nanoparticles from *Azadirachta Indica* (Neem). *J. Alloys Compd.* **2017**, *723*, 698–707.
- (47) Das, S. C.; Paul, D.; Hassan, S. M. Icmere2013-Pi-120 Application of Nanotechnology in Textiles : A Review. **2014**, *2013* (May), 1–3.
- (48) Nourbakhsh, S.; Talebian, A.; Faramarzi, S. Preparation and Characterization of Gelatin/ZnO Nano-Composite Film. *Mater. Today Proc.* **2017**, *4* (7), 7038–7043.
- (49) Wang, C.; Lv, J.; Ren, Y.; Zhou, Q.; Chen, J.; Zhi, T.; Lu, Z.; Gao, D.; Ma, Z.; Jin, L. Cotton Fabric with Plasma Pretreatment and ZnO/Carboxymethyl Chitosan Composite Finishing for Durable UV Resistance and Antibacterial Property. *Carbohydr. Polym.* **2016**, *138*, 106–113.
- (50) <https://asolengin.files.wordpress.com/2013/03/proteccion-uv-en-textiles> (último acceso: 04-08-2018).
- (51) Xu, Y.; Sheng, J.; Yin, X.; Yu, J.; Ding, B. Functional Modification of Breathable Polyacrylonitrile/Polyurethane/TiO<sub>2</sub>nanofibrous Membranes with Robust Ultraviolet Resistant and Waterproof Performance. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *508*, 508–516.
- (52) <https://www.primatela.com/2018/03/10/tecnologia-uv-en-textiles-primatela/>(último acceso:

- 19-09-2018).
- (53) Daoud, Walid A.; XIN, J. H. Low Temperature Sol-Gel Procesed Photocatalytic Titania Coating. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2004**, *29*, 25–29.
- (54) Wang, R.; Xin, J. H.; Tao, X. M.; Daoud, W. A. ZnO Nanorods Grown on Cotton Fabrics at Low Temperature. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *398* (1–3), 250–255.
- (55) Wang, C.; Lv, J.; Ren, Y.; Zhou, Q.; Chen, J.; Zhi, T.; Lu, Z.; Gao, D.; Ma, Z.; Jin, L. Cotton Fabric with Plasma Pretreatment and ZnO/Carboxymethyl Chitosan Composite Finishing for Durable UV Resistance and Antibacterial Property. *Carbohydr. Polym.* **2016**, *138*, 106–113.
- (56) Katoueizadeh, E.; Zebarjad, S. M.; Janghorban, K. Synthesis and Enhanced Visible-Light Activity of N-Doped TiO<sub>2</sub> Nano-Additives Applied over Cotton Textiles. *J. Mater. Res. Technol.* **2017**.
- (57) Warner, S. B. *Fiber Science*; Prentice Hall: Englewood Cliffs, NJ 07632, 1995.
- (58) Carrera, E. *Física Textil*; Universitat Politècnica de Catalunya: Barcelona, 2017.
- (59) Carrera, E. *Caracterización de Tejidos. Principales Ensayos Para Evaluar La Calidad de Los Tejidos Textiles*; Universitat Politècnica de Catalunya: Barcelona, 2015.
- (60) Saharudin, M. S.; Atif, R.; Shyha, I.; Inam, F. The Degradation of Mechanical Properties in Polymer Nano-Composites Exposed to Liquid Media – a Review. *RSC Adv.* **2016**, *6* (2), 1076–1089.
- (61) Park, O. K.; Choi, H.; Jeong, H.; Jung, Y.; Yu, J.; Lee, J. K.; Hwang, J. Y.; Kim, S. M.; Jeong, Y.; Park, C. R.; et al. High-Modulus and Strength Carbon Nanotube Fibers Using Molecular Cross-Linking. *Carbon N. Y.* **2017**, *118*, 413–421.
- (62) Wang, Y.; Colas, G.; Filleter, T. Improvements in the Mechanical Properties of Carbon Nanotube Fibers through Graphene Oxide Interlocking. *Carbon N. Y.* **2016**, *98*, 291–299.
- (63) Manero, A.; Gibson, J.; Freihofer, G.; Gou, J.; Raghavan, S. Evaluating the Effect of Nano-Particle Additives in Kevlar-29 Impact Resistant Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2015**, *116*, 41–49.
- (64) Kaushik, V.; Lee, J.; Hong, J.; Lee, S.; Lee, S.; Seo, J.; Mahata, C.; Lee, T. Textile-Based Electronic Components for Energy Applications: Principles, Problems, and Perspective. *Nanomaterials*. MDPI AG July 9, 2015, pp 1493–1531.

- (65) Stoppa, M.; Chiolerio, A. Wearable Electronics and Smart Textiles: A Critical Review. *Sensors (Switzerland)* **2014**, *14* (7), 11957–11992.
- (66) Cherenack, K.; Van Pieterse, L. Smart Textiles: Challenges and Opportunities. *J. Appl. Phys.* **2012**, *112* (9).
- (67) Pu, X.; Li, L.; Liu, M.; Jiang, C.; Du, C.; Zhao, Z.; Hu, W.; Wang, Z. L. Wearable Self-Charging Power Textile Based on Flexible Yarn Supercapacitors and Fabric Nanogenerators. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (1), 98–105.
- (68) Mattana, G.; Cosseddu, P.; Fraboni, B.; Malliaras, G. G.; Hineostroza, J. P.; Bonfiglio, A. Organic Electronics on Natural Cotton Fibres. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **2011**, *12* (12), 2033–2039.
- (69) Münzenrieder, N.; Vogt, C.; Petti, L.; Salvatore, G.; Cantarella, G.; Büthe, L.; Tröster, G. Oxide Thin-Film Transistors on Fibers for Smart Textiles. *Technologies* **2017**, *5* (2), 31.
- (70) Vohra, V.; Giovanella, U.; Tubino, R.; Murata, H.; Botta, C. Electroluminescence from Conjugated Polymer Electrospun Nanofibers in Solution Processable OLEDs. *ACS Nano* **2011**, No. c, 1–4.
- (71) Kwon, S.; Kim, H.; Choi, S.; Jeong, E. G.; Kim, D.; Lee, S.; Lee, H. S.; Seo, Y. C.; Choi, K. C. Weavable and Highly Efficient Organic Light-Emitting Fibers for Wearable Electronics: A Scalable, Low-Temperature Process. *Nano Lett.* **2018**, *18* (1), 347–356.
- (72) Gauvreau, B.; Guo, N.; Schicker, K.; Stoeffler, K.; Boismenu, F.; Aji, A.; Wingfield, R.; Dubois, C.; Skorobogatiy, M. Color-Changing and Color-Tunable Photonic Bandgap Fiber Textiles. *Opt. Express* **2008**, *16* (20), 15677–15693.
- (73) Dong, B. H.; Hineostroza, J. P. Metal Nanoparticles on Natural Cellulose Fibers: Electrostatic Assembly and in Situ Synthesis. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1* (4), 797–803.
- (74) Smith, M. K.; Mirica, K. A. Self-Organized Frameworks on Textiles (SOFT): Conductive Fabrics for Simultaneous Sensing, Capture, and Filtration of Gases. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (46), 16759–16767.
- (75) Du, Y.; Cai, K. F.; Chen, S.; Cizek, P.; Lin, T. Facile Preparation and Thermoelectric Properties of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Based Alloy Nanosheet/PEDOT:PSS Composite Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (8), 5735–5743.
- (76) Sioshansi, F. P.; Bauknecht, D.; Brunekreeft, G.; Meyer, R. Smart Textiles: From Niche to

- Mainstream. *Evol. Glob. Electr. Mark.* **2013**, 169–198.
- (77) <http://www.smartex.it/en/proetex> (último acceso: 19-09-2018).
- (78) [https://www.sintef.no/globalassets/project/phealth2009/presentasjoner/smarttextiles\\_bonfiglio.pdf](https://www.sintef.no/globalassets/project/phealth2009/presentasjoner/smarttextiles_bonfiglio.pdf) (último acceso: 19-09-2018).
- (79) Rienzo, M. Di; Meriggi, P.; Rizzo, F.; Castiglioni, P.; Lombardi, C.; Ferratini, M.; Parati, G. Textile Technology for the Vital Signs Monitoring in Telemedicine and Extreme Environments. **2010**, *14* (3), 711–717.
- (80) <http://lifestyle.inquirer.net/234846/adidas-uses-smart-textiles-for-new-fitness-training-collection/>(último acceso: 19-09-2018).
- (81) <https://ark-invest.com/research/adidas-smart-shirt> (último acceso: 19-09-2018).
- (82) <https://www.wearable-technologies.com/2015/03/a-look-at-smartclothing-for-2015/>(último acceso:19-08-2018).
- (83) <https://textileinnovations.files.wordpress.com/2014/11/untitledz.jpg> (último acceso: 19-09-2018).
- (84) <http://www.elmundo.es/elmundomotor/2008/06/11/coches/1213186487.html> (último acceso: 19-09-2018).
- (85) *Research and Markets Adds Report: The Global Market for Wearables and Smart Textiles to 2027*; 2018.
- (86) Bermejo, Marta; Serena, P. *Los Riesgos de La Nanotecnología.*; CSIC, Ed.; Los Libros de la Catarata: Madrid, 2017.
- (87) Jahan, S.; Yusoff, I. Bin; Alias, Y. B.; Bakar, A. F. B. A. Reviews of the Toxicity Behavior of Five Potential Engineered Nanomaterials (ENMs) into the Aquatic Ecosystem. *Toxicol. Reports* **2017**, *4*, 211–220.
- (88) Khan, I.; Saeed, K.; Khan, I. Nanoparticles: Properties, Applications and Toxicities. *Arab. J. Chem.* **2017**.
- (89) Akter, M.; Sikder, T.; Rahman, M.; Atique Ullah, A. K. M.; Fatima, K.; Hossain, B.; Banik, S.; Hosokawa, T.; Saito, T.; Kurasaki, M. A Systematic Review on Silver Nanoparticles-Induced Cytotoxicity: Physicochemical Properties and Perspectives. *J. Adv. Res.* **2018**, *9*, 1–16.

- 
- (90) Sánchez-Hidalgo, R. Nanomateriales. Propiedades, Aplicaciones y Riesgos Asociados. In *Jornadas Técnicas : Riesgos Labrales asociados a la Nanotecnología*; Burgos, 2016.
- (91) Rosell, María Gràcia; Pujol, L. Riesgos Asociados a La Nanotecnología . NTP-797. INSHT 2008.
- (92) Poland, C. .; Read, S. A. K.; Varet, J.; Carse, G.; Christensen, F. M.; Hankin, S. .; Firdhouse, M. J.; Lalitha, P.; Shah, M.; Fawcett, D.; et al. *Dermal Absorption of Nanomaterials*; Agency, T. danish E. P., Ed.; 1401 Copenhagen, 2013; Vol. 2.
- (93) Shenderova, Olga A. Gruen, D. M. Characterization of Detonation Nanodiamonds for Biocompatibility. In *Ultrananocrystalline Diamond - Synthesis, Properties, and Applications (2nd Edition)*; Elsevier, 2012.
- (94) Nacional de Seguridad Higiene en el Trabajo - INSHT, I. Notas Técnicas de Prevención Riesgos Asociados a La Nanotecnología.
- (95) KAUSHIK, S. Application of Nanotechnology in Textile. *Asian J. Home Sci.* **2014**, 9 (2), 580–583.
- (96) <http://caroltorgan.com/self-tracking-smart-clothes/>(último acceso: 19-09-2018).