

NANOTECNOLOGÍA PARA TEXTILES FUNCIONALES

Gustavo A. Abraham¹, Pablo C. Caracciolo¹, María Miró Specos², Germán Escobar², Laura Hermida³

¹: Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales, INTEMA (UNMdP-CONICET), Mar del Plata

²: Instituto Nacional de Tecnología Industrial, INTI Centro de Textiles. San Martín, Buenos Aires

³: Instituto Nacional de Tecnología Industrial, INTI Centro de Química. San Martín, Buenos Aires



RESUMEN

En este artículo se presentan los objetivos, alcances y resultados preliminares de los trabajos de investigación del proyecto FONARSEC “Nanotecnología para Textiles Funcionales”. Este proyecto ha sido recientemente aprobado por la ANPCyT y se lleva a cabo en colaboración entre investigadores del INTI (Centros de Textiles y Química) y del INTEMA (Área Polímeros Biomédicos), con la participación de la Empresa Guilford y la Fundación Pro Tejer. El objetivo principal consiste en el desarrollo de productos textiles con nuevas propiedades funcionales mediante el empleo de herramientas nanotecnológicas,

buscando la innovación en problemas de interés nacional.

Si bien la principal aplicación seleccionada es la repelencia a insectos, en particular hacia mosquitos Aedes aegypti, vectores del dengue, la aplicabilidad puede ampliarse a otros agentes funcionales. Para la obtención de este tipo de textiles se seleccionarán agentes repelentes de eficacia comprobada que serán incorporados en micro y nanosistemas de liberación controlada preparados a partir de diversas plataformas nanotecnológicas.



ABSTRACT

In this work, the main objective is the development of textile products with new functional properties, by application of nanotechnological tools and innovative solutions to problems of national interest.

Although the main selected application is the

repellency to insects, in particular against the dengue disease vector, the applicability can be extended to other functional agents. To obtain functional textiles, different repellents of proven efficacy will be selected and incorporated to micro and nano delivery systems

prepared by using different nanotechnological platforms.

The project has recently been approved for funding by the Argentinean National Agency of Scientific and Technological Promotion, and is being carried out in

cooperation among research groups of INTI (Textiles and Chemistry Centers) and INTEMA (Biomedical Polymers Área), with the participation of Guilford Company and Pro Tejer Foundation.

INTRODUCCIÓN

El proyecto “Nanotecnología para Textiles Funcionales” ha sido recientemente aprobado por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica en el marco de la convocatoria del Fondo Sectorial de Nanotecnología FSNano-2010. Esta convocatoria tuvo como objetivo financiar parcialmente proyectos que tengan como meta generar plataformas tecnológicas o espacios para promover la innovación en el sector “nano”. Con esto se pretende lograr el desarrollo de productos y/o tecnologías de aplicación general y con potencial impacto en áreas productivas, fomentando a su vez asociaciones entre los actores públicos y privados vinculados, así como capacidades tecnológicas destinadas a atender requerimientos del sector productivo y aumentar su competitividad.

El consorcio público-privado conformado para llevar adelante el proyecto está integrado por INTI (Centros de Textiles y Química, San Martín) e INTEMA, UNMdP-CONICET CCT Mar del Plata (Área Polímeros Biomédicos) por parte del sistema público, y la Empresa Guilford y la Fundación Pro Tejer como

miembros del sector privado. La dirección del proyecto está a cargo de la Dra. Laura Hermida de INTI-Química.

El Centro de Estudios Parasitológicos y de vectores (CEPAVE, CONICET-UNLP) y el Instituto Nacional de Medicina Tropical (INMeT) colaboran como centros públicos asociados para servicios, así como la Cámara Argentina de Productores y Procesadores de Especies Aromáticas, Medicinales y Afines (CAPPAMA).

El proyecto apunta al desarrollo de productos textiles con nuevas funciones mediante el empleo de herramientas nanotecnológicas, buscando la innovación en problemas de interés nacional. La principal aplicación seleccionada es la repelencia a insectos, en particular hacia mosquitos *Aedes aegypti*, vector del dengue. Para la obtención de este tipo de textiles funcionales se seleccionarán agentes repelentes de origen natural o sintético que serán incorporados en nano y micro sistemas de liberación controlada generados a partir de tres plataformas nanotecnoló-

gicas:

- micro/nanocápsulas aplicadas a los textiles mediante tecnologías convencionales
- micro/nanocápsulas ancladas a los textiles mediante nanofibras
- nanofibras, o textiles tratados con nanofibras, de modo que estas nanofibras contengan en su matriz o en su interior los agentes funcionales.

A partir de estas plataformas se espera, en una primera etapa, el desarrollo de productos textiles repelentes que no requieran lavados, fundamentalmente aquellos de vida útil limitada, y en una etapa posterior, productos textiles repelentes que resistan lavados y otras condiciones de uso. Las tecnologías desarrolladas también podrán ser aplicadas, hacia el final de proyecto, para la obtención de nuevos productos como por ejemplo textiles repelentes a otro tipo de insectos vectores y textiles de uso medicinal, en particular los antimicrobianos. Por lo tanto, a partir de la consolidación de las plataformas tecnológicas presentadas, se generarán nuevas líneas de textiles funcionales.

El proyecto aprovecha los recursos humanos existentes, contribuyendo a la formación de los mismos e incorporará dos becarios, con el objeto de consolidar un grupo interdisciplinario: químicos, ingenieros textiles, ingenieros químicos, biólogos, diseñadores, entre otras especialidades. De este modo se pretende generar una plataforma científico-

tecnológica en el área de los textiles funcionales tal que la innovación por medio de la nanotecnología pueda transformarse en productos concretos que contribuyan al desarrollo del sector textil y al bienestar de la sociedad.

Textiles Funcionales

La industria textil ha comenzado el siglo XXI con grandes transformaciones, después de décadas de estancamiento. Las mismas obedecen a nuevas exigencias del consumidor y al avance en otros campos científicos y tecnológicos que han cambiado las expectativas del consumidor respecto de los productos y sus prestaciones. Así por ejemplo, el desarrollo de disciplinas como la microelectrónica, la biología y la nanotecnología han permitido incorporar nuevos procesos y materiales a los productos textiles. En la actualidad, los términos que identifican los textiles se relacionan con sus múltiples aplicaciones en áreas como: automotriz, aeronáutica, construcciones, medicina, entre otras. Por otro lado se observa una revalorización de las fibras naturales desde un punto de vista ambiental y de confort [1].

Los textiles innovadores representan el segmento textil de mayor crecimiento. La inversión de los países desarrollados en innovación en textiles crece año a año en función de la alta potencialidad de aplicaciones que se espera de ellos. Un ejemplo de iniciativa internacional en este campo es la Plataforma Tecnológica Europea para el Futuro de los Textiles y las

Prendas en 2020 [2], que define una visión común alrededor de tres tendencias industriales a largo plazo:

- Desarrollo de nuevas fibras y materiales compuestos empleando procesos amigables con el medio ambiente, de modo tal de transformar los commodities en especialidades.
- Desarrollo de productos textiles funcionales e inteligentes que permitan nuevas aplicaciones.
- Implementación de nuevos conceptos en diseño y desarrollo de productos que integren la calidad con las necesidades futuras de los consumidores.

Las herramientas provenientes de la nanotecnología pueden contribuir a alcanzar estos lineamientos, que lleven al desarrollo de textiles inteligentes y funcionales. En este punto, vale la pena aclarar la diferencia que existe entre estas dos categorías. Los textiles funcionales se definen como aquellos que no sólo desempeñan las funciones propias de los artículos textiles convencionales, sino que además, cumplen funciones no inherentes a su naturaleza textil, como por ejemplo los textiles superhidrofóbicos. Por otro lado, los textiles inteligentes son materiales textiles que reaccionan ante estímulos externos, combinando las técnicas tradicionales de elaboración de tejidos con la microelectrónica y la incorporación de sensores.

Microencapsulación de Aceites Esenciales

La microencapsulación podría definirse como el recubrimiento de una determinada sustancia o mezcla de sustancias en forma de partícula sólida o glóbulos líquidos (gotas), con materiales de distinta naturaleza para obtener micropartículas, microesferas o microcápsulas. Es una tecnología empleada habitualmente para proteger agentes funcionales (por ejemplo los aceites esenciales) de factores ambientales como la humedad, la luz y/o el oxígeno, aumentando su estabilidad química. El acabado funcional con un producto microencapsulado puede lograrse mediante la fijación de diferentes cápsulas en textiles que pueden contener colorantes, enzimas, suavizantes, fragancias, aceites esenciales, retardantes de llama, repelentes de insectos, agentes antimicrobianos, desodorantes, etc. Si un tejido es tratado con agentes funcionales microencapsulados, se podrá esperar una mayor durabilidad de la funcionalidad del mismo.

En este sentido, los Centros de INTI-Química y Textiles estudiaron en forma conjunta distintas metodologías de microencapsulación y aplicación de las microcápsulas, con el fin de obtener textiles funcionales con aroma [3]. Las técnicas de microencapsulación estudiadas fueron coacervación compleja, utilizando gelatina y goma arábica como pared (Figura 1); y microencapsulación en levaduras, donde las mismas levaduras actúan como pared de las microcápsulas. En todos los casos se encapsuló

aceite esencial de limón. Las microcápsulas obtenidas fueron aplicadas por impregnación y por recubrimiento, con o sin el agregado de productos auxiliares.

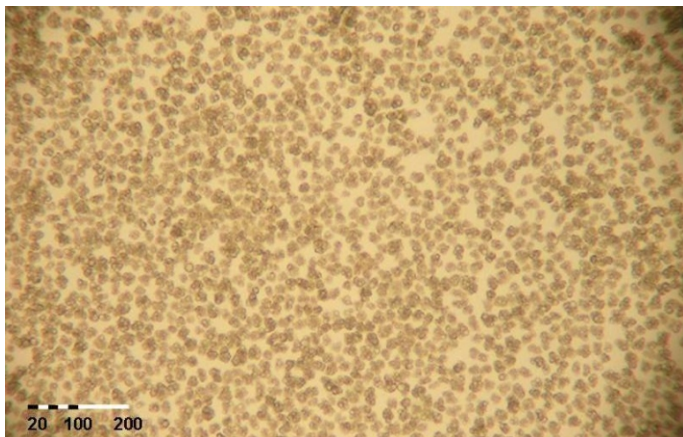


Figura 1. Microfotografía óptica de microcápsulas de gelatina y goma arábica conteniendo aceite esencial de limón [3].

En la preparación de microcápsulas por coacervación compleja se evaluó la influencia de la relación aceite/polímero y se optimizaron las condiciones de endurecimiento de las microcápsulas. En el caso de las microcápsulas de levaduras, los parámetros evaluados fueron la influencia de la inactivación previa de las levaduras, la relación aceite/levadura y la temperatura y tiempo de incubación en la incorporación del aceite esencial. Las microcápsulas fueron

caracterizadas en tamaño y morfología por microscopía óptica, microscopía electrónica y difracción láser. El porcentaje de encapsulación en las microcápsulas de levaduras fue determinado por cromatografía gaseosa. Los textiles, por su parte, fueron evaluados por un panel para determinar la presencia de aroma en los mismos y se utilizó además la metodología de nariz electrónica para determinar liberación de la fragancia contenida en las microcápsulas. La presencia de microcápsulas en las fibras textiles fue verificada por microscopía electrónica. Se evaluó además la solidez de los tejidos a los lavados domésticos luego de la aplicación de microcápsulas.

La aplicación de microcápsulas obtenidas por coacervación compleja aumentó hasta 24 meses la durabilidad de los aromas en los tejidos aunque la funcionalidad presentó una baja resistencia a los lavados. El empleo de ligantes de uso textil disminuyó la detección inicial del aroma y no incrementó la resistencia a los lavados. En el caso de textiles tratados con microcápsulas de levaduras, los mismos mostraron una baja intensidad del aroma del aceite, con una apreciable interferencia del olor característico de las levaduras (Figura 2). Cabe destacar que estas microcápsulas, formadas por las paredes celulósicas de las levaduras, presentaron una elevada permanencia en los textiles aún después de los lavados, si bien el aroma no resultó detectable.

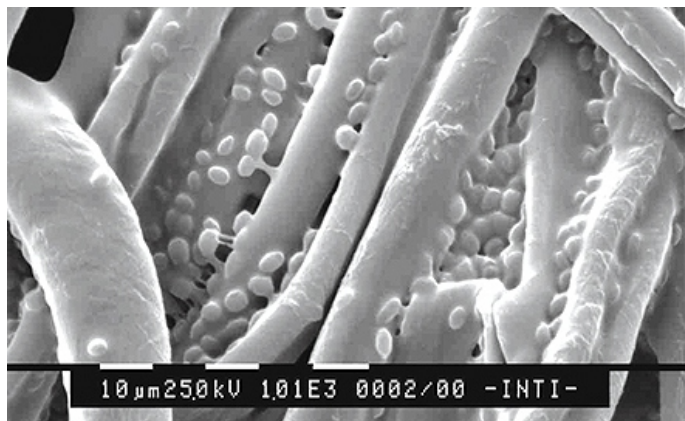


Figura 2. Microfotografía SEM de un tejido de algodón impregnado con microcápsulas de levadura conteniendo aceite esencial de limón [3].

La aplicación de microcápsulas de gelatina y goma arábiga con aceite de citronela sobre tejidos de algodón permitió investigar la eficiencia de este sistema como agente repelente. El número de insectos posados sobre brazos cubiertos con estos textiles funcionales resultó despreciable en los primeros 21 días, demostrando una repelencia mayor al 90% frente a tejidos rociados con citronela (Figura 3).

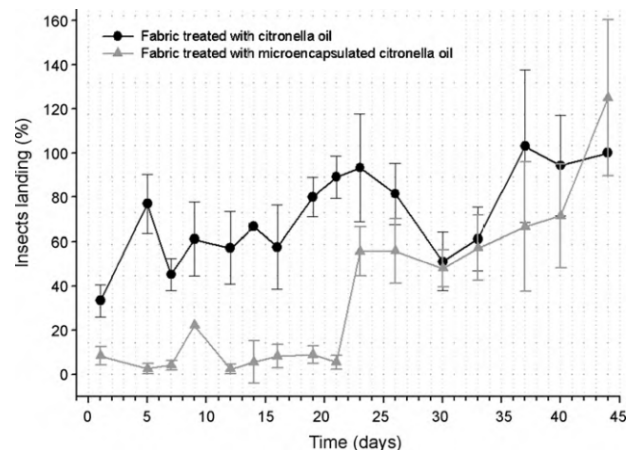


Figura 3. Variación del porcentaje de mosquitos *Aedes aegypti* posados sobre tejidos tratados con solución alcohólica de aceite de citronela y tejidos tratados con citronela microencapsulada [4].

En este momento se está reemplazando el aceite de citronela por citriodiol®, un repelente más efectivo, que ha sido autorizado para su uso tópico en Europa y EEUU. Se trata de una mezcla de sustancias cuyo componente mayoritario (>60%) es el p-mentano-3,8-diol (PMD). El mismo puede obtenerse mediante una reacción de oxidación de productos naturales como el aceite de *Eucalyptus citriodora* o citronellal. La aplicación sobre distintos sustratos textiles de microcápsulas conteniendo citriodiol ha permitido aumentar significativamente la durabilidad de la repelencia de los materiales textiles obtenidos, resultados que serán publicados próximamente. En particular su aplicación al tratamiento de no tejidos es una alternativa interesante como textiles funcionales

de vida útil limitada debido a su bajo costo (Figura 4).

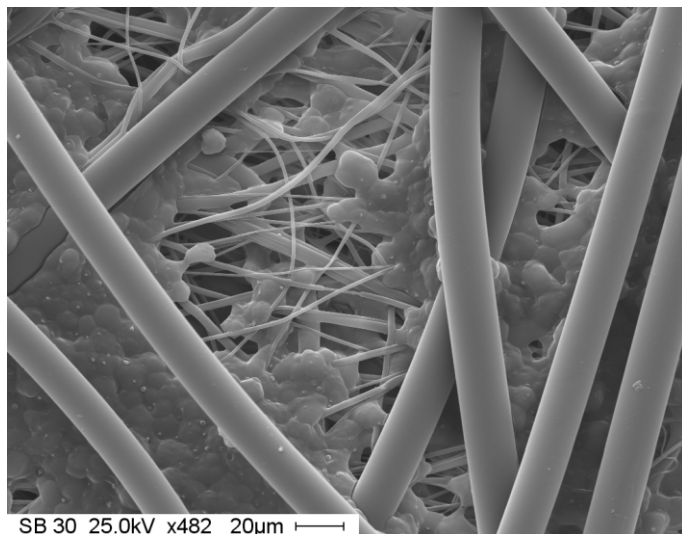


Figura 4. Microfotografía SEM de sistemas no tejidos de polipropileno tratado con microcápsulas de gelatina-goma arábica conteniendo citriodiol.

También se está trabajando en el desarrollo de microcápsulas compuestas por derivados de celulosa, como la etilcelulosa, que permitirá fijar covalentemente las mismas a tejidos de algodón (Figura 5).

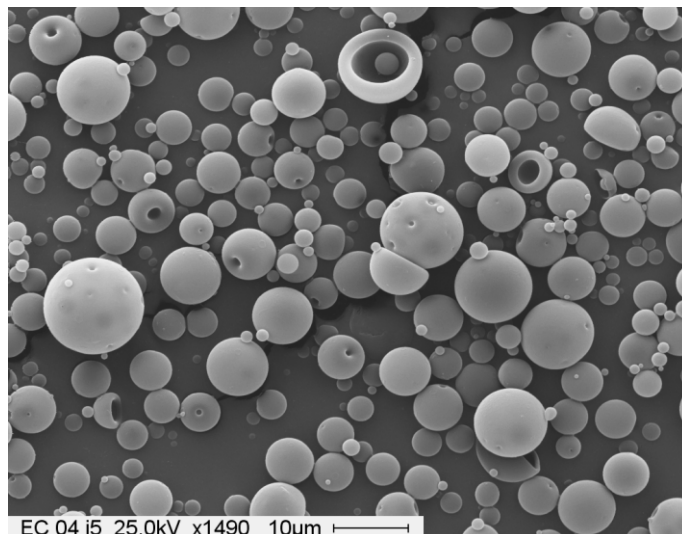


Figura 5. Microfotografía SEM de microcápsulas de etilcelulosa conteniendo citriodiol.

Membranas y Recubrimientos Micro/ Nanofibrosos

El anclado de microcápsulas mediante nanofibras y la incorporación de agentes funcionales a nanofibras constituyen otras estrategias actualmente en desarrollo en el marco del proyecto FONARSEC.

En general el proceso de obtención de fibras poliméricas implica el hilado, en el que el polímero fundido o en solución es extrudado a través de boquillas a determinada velocidad y temperatura. Este proceso convencional de formación de fibras involucra el

estirado del material para aumentar su módulo y resistencia. Estas técnicas de producción convencionales permiten obtener fibras con diámetros entre el orden del micrómetro y varios milímetros. Si bien las fibras de estos tamaños se utilizan en muchas aplicaciones, existen otras nuevas que requieren diámetros de decenas a cientos de nanómetros.

En los últimos quince años la tecnología de electrohilado (electrospinning) se ha explorado como una técnica novedosa y sumamente versátil para generar fibras poliméricas de diámetro submicrónico. Esta técnica produce filamentos que poseen un diámetro uno o dos órdenes de magnitud inferiores a los obtenidos por los métodos convencionales.

Los materiales micro/nanofibrosos poseen mejores propiedades en comparación con los obtenidos a partir de fibras convencionales. Esto se debe no sólo al tamaño, sino también a la extremadamente elevada relación área superficial - volumen (por ejemplo, las nanofibras con diámetros de 100 nm presentan un área superficial de 100 m² por gramo de material) y al pequeño tamaño de poros obtenido por superposición de fibras. Las estructuras hiladas no tejidas obtenidas con estas fibras son altamente porosas y de poros interconectados, generando sistemas donde, a diferencia de las rígidas estructuras porosas convencionales, pueden variar tanto el tamaño de poros como la forma.

A partir de una adecuada elección del material a procesar se pueden obtener membranas o recubrimientos fibrosos con una combinación única de una elevada área superficial específica, excelentes

propiedades mecánicas en proporción al peso (flexibilidad, tenacidad y resistencia a la tracción), capacidad de modificación superficial y de encapsulamiento de agentes funcionales.

Las aplicaciones de estas membranas abarcan los dispositivos biomédicos, (sistemas de liberación controlada de fármacos y principios activos e ingeniería de tejidos [5]), productos de consumo (prendas de vestir, productos de limpieza y de cuidado personal), productos industriales de catálisis, filtrado, barrera y aislamiento, almacenamiento de energía, pilas de combustible, capacitores, transistores, separadores de baterías, óptica y nanocables para aplicaciones en nanoelectrónica, fibras compuestas para refuerzo de materiales, tecnología de la información y aplicaciones de alta tecnología en el sector aeroespacial [6, 7]. La técnica de electrohilado constituye una vía sumamente versátil para la producción de fibras. Casi todos los polímeros solubles con una suficientemente elevada masa molar pueden ser electrohilados. Sin embargo, éste es un proceso sumamente complejo que depende de numerosos parámetros, entre los que se encuentran: aspectos termodinámicos del polímero y el solvente, propiedades intrínsecas de la solución, variables del proceso y parámetros ambientales. Resulta entonces importante determinar las propiedades intrínsecas de las soluciones y seleccionar apropiadamente los solventes y las condiciones experimentales para la formación de estructuras electrohiladas.

Si bien el proceso fue patentado separadamente por los norteamericanos J.F. Cooley y W.J. Morton en

1902, no fue sino hasta mediados de la década del noventa que los investigadores comenzaron a notar su gran potencial en la producción de nanofibras. Durante el proceso, un fluido se extruye a través de una boquilla capilar para formar una pequeña gota en presencia de un campo eléctrico producido por una fuente de alto voltaje (5 - 30 kV). A un voltaje crítico, la fuerza repulsiva supera la tensión superficial de la solución formando un microchorro líquido cargado eléctricamente que se acelera hacia una región de menor potencial donde se encuentra un sustrato colector. A medida que el solvente se evapora, el diámetro del microchorro se estrecha produciendo fibras submicrométricas continuas que generan una matriz tridimensional altamente porosa. La técnica permite producir nanofibras de diferentes materiales, geometrías y diseños [8, 9]. La adecuada selección de los parámetros del proceso permite controlar no sólo el diámetro de las fibras sino también su morfología interna. La posibilidad de desarrollar estructuras secundarias específicas, tales como nanofibras con estructura de núcleo y revestimiento, nanofibras huecas o nanofibras porosas, amplía aún más la versatilidad de esta técnica [8, 10].

Morfología de los Sistemas Electro-hilados

La viscosidad y la concentración de una solución polimérica poseen una importante influencia en la morfología y tamaño de las fibras poliméricas electrohiladas, junto con las características propias del polímero (peso molecular, polidispersidad, grado de

ramificación), el tipo de solvente o mezcla de solventes, la temperatura y la presencia de aditivos. Todos estos factores juegan un papel vital en la iniciación y estabilización de una estructura fibrosa.

Dependiendo de las propiedades reológicas de la solución pueden producirse diferentes estructuras. Para un polímero de un determinado peso molecular, el efecto de la concentración en la ruptura del microchorro de solución puede describirse por medio de dos concentraciones críticas que definen la transición morfológica de una estructura que sólo contiene gotas dispersas a una estructura formada solamente por fibras. En soluciones poliméricas con concentración por debajo de una concentración crítica inferior, el enmarañamiento de cadenas en la solución es insuficiente, produciéndose la desintegración del microchorro en pequeñas gotas (Figura 6), fenómeno conocido como electrospraying. Por encima de esa concentración se obtiene una morfología de gotas y fibras (Figura 7), y cuando la concentración se aumenta por encima de una concentración crítica superior se producen fibras uniformes (Figura 8).

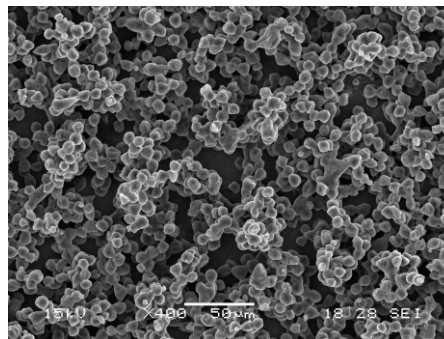


Figura 6. Micrografía SEM de microgotas poliméricas obtenidas por electro-spraying [11].

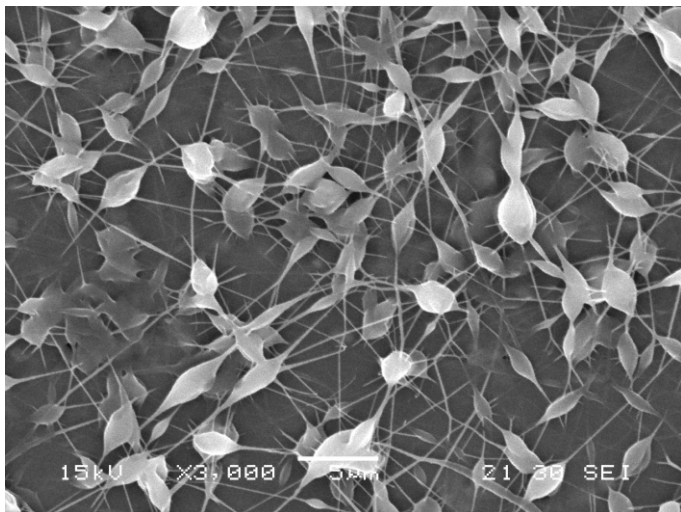


Figura 7. Micrografía SEM mostrando morfología de fibras y gotas a partir de solución poliuretánica.

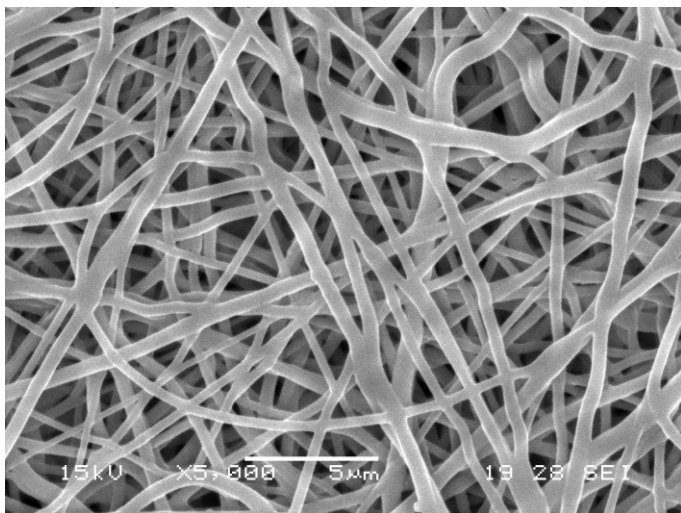


Figura 8. Micrografía SEM mostrando morfología de fibras poliuretánicas uniformes.

Las fibras pueden orientarse según direcciones preferenciales a partir de un adecuado diseño de colectores y electrodos. La Figura 9 muestra una morfología de fibras poliméricas altamente alineadas.

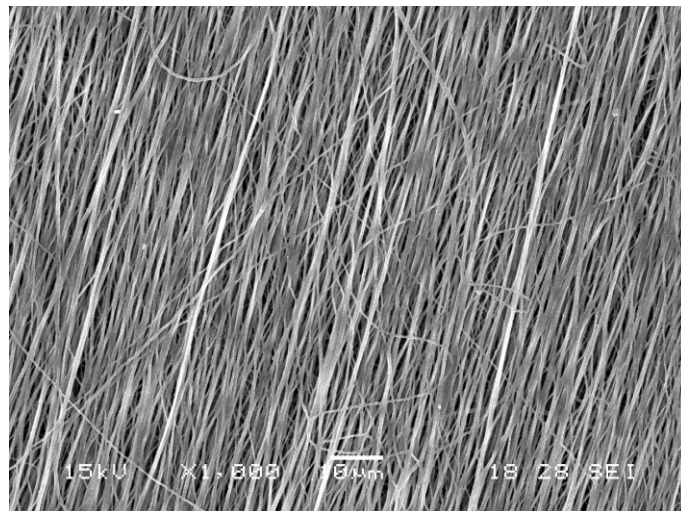


Figura 9. Micrografía SEM mostrando morfología de fibras alineadas.

La incorporación de agentes bioactivos y agentes funcionales mediante su dispersión en matrices poliméricas permite la preparación de textiles con nuevas aplicaciones nanotecnológicas en el área médica y del cuidado de la salud. Así, la liberación de agentes terapéuticos a partir de membranas nanofibras altamente porosas, como la mostrada en la Figura 10, permite la obtención de cinéticas de liberación con perfiles y mecanismos diferentes a los que operan en matrices no porosas, y que resultan de alto interés en el campo de textiles funcionales.

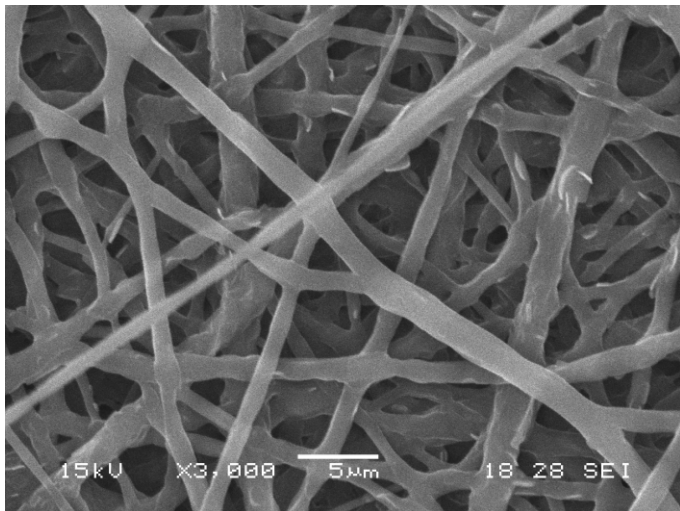


Figura 10. Micrografía SEM de nanofibras de una dispersión de embelina, agente bioactivo de origen natural, en un poliéster biocompatible.

El proyecto ha sido subsidiado por un monto de \$3.197.000 para el período 2011-2014. El equipamiento a adquirir incluye un homogeneizador, un secador por spray, una ultracentrífuga, un espectrómetro Raman y una unidad de electrospinning que se instalarán en INTI. En el Laboratorio de Polímeros Biomédicos del INTEMA se instalará en una unidad de electrospinning.



REFERENCIAS

- [1]Functional textiles and apparels. M.D. Teli, G.V.N. Shrish Kumar. J Textile Assoc. May-June (2007) 21-30.
- [2]Report on Textiles. Observatory Nano 7° Framework Program (FP7), Theme 4- NMP Nanosciences, Nanotechnologies, Materials and new Production Technologies
<http://www.observatorynano.eu/project/catalogue/2TE/>
(accessed May 2012)
- [3]Aroma finishing of cotton fabrics by means of microencapsulation techniques. M.M. Miró Specos, C. Puggia, P. Marino, G. Escobar, M.V. Defain Tesoriero, L.G. Hermida, Journal of Industrial Textiles 40 (2010)13-32.
- [4]Microencapsulated citronella oil for mosquito repellent finishing of cotton textiles, M.M. Miró Specos, J.J. García, J. Tornesello, P. Marino, M. Della Vecchia, M.V. Defain Tesoriero, L.G. Hermida, Trans. R. Soc. Trop. Med. Hyg., 104 (2010) 653-658.
- [5]Nanofiber technology: Designing the next generation of tissue engineering scaffolds. C.P. Barnes, S.A. Sell, E.D. Boland, D.G. Simpson, G.L. Bowlin. Adv. Drug Deliv. Rev. 59 (2007) 1413-1433.
- [6]Pequeñas fibras, grandes aplicaciones. P.C. Caracciolo, P.R. Cortez Tornello, F. Buffa, F. Montini Ballarin, T.R. Cuadrado, G.A. Abraham. Ciencia Hoy, 21(121) 2011, 57-64.
- [7]Recent patents on electrospun biomedical nanostructures: An overview. S.G. Kumbar, S.P. Nukavarapu, R. James, M.V. Hogan, C.T. Laurencin. Recent Patents Biomed. Eng. 1 (2008) 68-78.
- [8]Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. A. Greiner, J.H. Wendorff. Angew Chem. Int. Ed. 46 (2007) 2-36.
- [9]Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. N. Bhardwaj, S.C. Kundu. Biotech. Adv. 28 (2010) 325-347.
- [10]Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel? D. Li, Y. Xia, Adv. Mater. 16 (2004) 1151-1170.
- [11]Osteoblast behavior on novel porous polymeric scaffolds. J.M. Fernandez, M.S. Cortizo, A.M. Cortizo, G.A. Abraham. J. Biomat. Tissue Eng., 1 (2011) 86-92.
- [12]Dispersion and release of embelin from electrospun biodegradable, polymeric, membranes. P.R. Cortez Tornello, G.E. Feresin, A. Tapia, I.G. Veiga, Â.M. Moraes, G.A. Abraham, T.R. Cuadrado. Polymer Journal. En Prensa.