



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Politécnica Superior de Alcoy

Influencia de la biodegradabilidad de no tejidos de PLA
ante la presencia de nanopartículas de plata

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Ingeniería Textil

AUTOR/A: Sánchez Martínez, Ainhoa

Tutor/a: Gisbert Paya, Jaime

CURSO ACADÉMICO: 2022/2023

RESUMEN

La presencia de nanopartículas de metales, de óxidos metálicos o de compuestos basados en metales muestran interesantes propiedades que difieren significativamente de las que presentan a escala macroscópica. Dentro de la familia de las nanopartículas metálicas, una de las que ha suscitado mayor interés en el campo textil son las nanopartículas de plata (AgNPs) debido a su fuerte actividad antimicrobiana. Sin embargo, una serie de propiedades físico-químicas de las AgNPs están involucradas en su toxicidad intrínseca, por lo que es un punto clave estudiar la adherencia de estas partículas en los textiles durante su uso, así como, si estas interfieren en el fin de vida del producto una vez ya no es posible su reciclado.

En este proyecto se ha analizado la influencia de la presencia de nanopartículas de plata en el proceso de biodegradabilidad de un textil y su contaminación en el sistema. Concretamente se ha trabajado con un no tejido de ácido poliláctico (PLA) debido al uso que podría adquirir como toallita desinfectante. Se ha estudiado también la influencia que tiene el proceso de envejecimiento tras el uso en el proceso de biodegradabilidad. Para ello, se han aplicado nanopartículas de plata en telas de PLA y se ha realizado un envejecimiento acelerado de las telas mediante procesos normalizados de lavado y frotado. Además, se ha estudiado la adherencia de las nanopartículas en el sustrato, así como, el crecimiento microbiológico aerobio en estas.

Tras el protocolo de medición propuesto, se ha definido que las telas impregnadas con nanopartículas de plata afectan negativamente al proceso de biodegradabilidad del PLA, siendo el proceso de envejecimiento un retardante mayor en la biodegradabilidad, debido a que las nanopartículas se encuentran de forma más superficial, activando así, la capacidad de inhibición bacteriana aerobia propia de la plata y teniendo una adherencia menor en el sustrato. No se muestra ecotoxicidad en las tierras tras el proceso de biodegradabilidad, pero sí una disminución de la actividad microbiana del compost en aquellas que estaban tratadas con nanopartículas de plata.

Palabras clave: PLA, AgNPs, sostenibilidad, textil

RESUM

La presència de nanopartícules de metalls, d'òxids metàl·lics o de compostos basats en metalls mostren interessants propietats que difereixen significativament de les que presenten a escala macroscòpica. Dins de la família de les nanopartícules metàl·liques, una de les quals ha suscitat major interès en el camp tèxtil són les nanopartícules de plata (*AgNPs) a causa de la seua forta activitat antimicrobiana. No obstant això, una sèrie de propietats fisicoquímiques de les *AgNPs estan involucrades en la seua toxicitat intrínseca, per la qual cosa és un punt clau estudiar l'adherència d'aquestes partícules en els tèxtils durant el seu ús, així com, si aquestes interfereixen en la fi de vida del producte una vegada ja no és possible el seu reciclatge.

En aquest projecte s'ha analitzat la influència de la presència de nanopartícules de plata en el procés de biodegradabilitat d'un tèxtil i la seua contaminació en el sistema. Concretament s'ha treballat amb un no teixit d'àcid *polilàctic (PLA) a causa de l'ús que podria adquirir com a tovalloleta desinfectant. S'ha estudiat també la influència que té el procés d'envelliment després de l'ús en el procés de biodegradabilitat. Per a això, s'han aplicat nanopartícules de plata en teles de PLA i s'ha realitzat un envelliment accelerat de les teles mitjançant processos normalitzats de rentada i fregat. A més, s'ha estudiat l'adherència de les nanopartícules en el substrat, així com, el creixement microbiològic aerobi en aquestes.

Després del protocol de mesurament proposat, s'ha definit que les teles impregnades amb nanopartícules de plata afecten negativament el procés de biodegradabilitat del PLA, sent el procés d'envelliment un retardant major en la biodegradabilitat, pel fet que les nanopartícules es troben de forma més superficial, activant així, la capacitat d'inhibició bacteriana aeròbia pròpia de la plata i tenint una adherència menor en el substrat. No es mostra ecotoxicitat en les terres després del procés de biodegradabilitat, però sí una disminució de l'activitat microbiana del compost en aquelles que estaven tractades amb nanopartícules de plata.

Paraules clau: PLA, AgNPs, sostenibilitat, tèxtil

ABSTRACT

The presence of metal nanoparticles, metal oxides or metal-based compounds show interesting properties that differ significantly from those at the macroscopic scale. Within the family of metal nanoparticles, one of the most interesting in the textile field is silver nanoparticles (AgNPs) due to their strong antimicrobial activity. However, a number of physico-chemical properties of AgNPs are involved in their intrinsic toxicity, so it is a key issue to study the adhesion of these particles to textiles during their use, as well as whether they interfere with the end of life of the product once it is no longer possible to recycle it.

This project has analysed the influence of the presence of silver nanoparticles in the biodegradability process of a textile and its contamination in the system. Specifically, we worked with a nonwoven made of polylactic acid (PLA) due to its potential use as a disinfectant wipe. The influence of the ageing process after use on the biodegradability process has also been studied. For this purpose, silver nanoparticles have been applied on PLA fabrics and an accelerated ageing of the fabrics has been carried out by means of standardised washing and rubbing processes. In addition, the adherence of the nanoparticles to the substrate was studied, as well as the aerobic microbiological growth on the nanoparticles.

After the proposed measurement protocol, it has been defined that fabrics impregnated with silver nanoparticles negatively affect the PLA biodegradability process, being the ageing process a greater retardant in the biodegradability, due to the fact that the nanoparticles are more superficial, thus activating the aerobic bacterial inhibition capacity of silver and having a lower adherence to the substrate. No ecotoxicity was observed in the soils after the biodegradability process, but there was a decrease in the microbial activity of the compost in those treated with silver nanoparticles.

Keywords: PLA, AgNPs, sustainability, textile

AGRADECIMIENTOS

Se desea agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación por la convocatoria de proyectos “PROYECTOS DE GENERACIÓN DE CONOCIMIENTO”, concretamente al proyecto PID2022-137698OB-C41 que lleva por título “BIODEGRADABILIDAD Y RECICLADO DE TEXTILES CON NANOMATERIALES”.

ÍNDICE DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	14
1.1. Estado de la técnica del proceso de biodegradabilidad	16
1.2. Antecedentes: Informe tecnológico.....	18
1.3. Estado del arte	19
1.3.1. Nanotecnología y nanomateriales.....	19
1.3.2. Nanopartículas de plata (AgNPs).....	20
1.3.2.1. Toxicidad	21
1.3.2.2. Preparación de las AgNPs	24
1.3.3. Aplicación de las AgNPs.....	27
1.3.3.1. Antimicrobiano.....	27
1.3.3.2. Inocuidad de los alimentos	28
1.3.3.3. Biomedicina.....	28
1.3.3.4. Textil	29
1.3.4. No tejido de ácido poliláctico	30
1.3.4.1. Ácido poliláctico (PLA).....	31
1.3.4.2. Técnica de spunbond	31
2. PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS	33
2.1. Planteamiento.....	33
2.2. Objetivos	33
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	35
3.1. Materiales.....	35
3.2. Métodos.....	38
3.2.1. Preparación de los textiles.....	38
3.2.1.1. Ensayos de abrasión	40
3.2.1.2. Ensayos de lavado	41
3.2.2. FTIR-ATR.....	42

3.2.3	FESEM.....	43
3.2.4	DLS	44
3.2.5	Análisis microbiológico	45
3.2.6	Medida del Carbono Orgánico Total (COT).....	46
3.2.7	Proceso de biodegradabilidad	47
3.2.7.1	Valoración.....	49
3.2.7.2	Determinación del porcentaje de biodegradabilidad	51
3.2.8	Ecotoxicidad	52
3.2.9	Análisis microbiológico del compost	53
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
4.1.	Preparación de los textiles.....	55
4.1.1.	Cálculo del pick-up	55
4.1.2.	Muestras.....	55
4.1.3.	Muestras envejecidas por abrasión	56
4.1.4.	Muestras envejecidas por lavado.....	56
4.2.	FTIR-ATR.....	57
4.3.	FESEM.....	60
4.4.	DLS	74
4.5.	Análisis microbiológico	76
4.6.	Carbono Orgánico Total.....	78
4.7.	Proceso de biodegradabilidad	78
4.7.1.	Influencia de las nanopartículas de plata	79
4.7.2.	Influencia del envejecimiento.....	80
4.7.3.	Porcentaje de biodegradabilidad.....	80
4.8.	Ecotoxicidad	81
4.9.	Análisis microbiológico compost.....	83
5.	ALINEACIÓN CON LOS ODS	85
6.	CONCLUSIONES.....	87

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	90
8. ANEXOS.....	94
ANEXO I. Antecedentes - Informe tecnológico.....	94
i. Resultados de la búsqueda de patentes.....	94
ii. Segmentación técnica de las patentes.....	95
iii. Tendencia de publicaciones.....	97
iv. Principales propietarios de patentes.....	98
v. Actividad investigadora en el mundo.....	99
vi. Principales categorías CPC.....	99
vii. Análisis propietarios de patentes.....	100
viii. Análisis principales inventores.....	104
ix. Comparativas de resultados de búsquedas.....	105
a. Propietarios vs materias y mezclas de materias.....	105
b. Propietarios vs acabados y técnicas de acabados.....	107
c. Materias vs acabados y técnicas de acabados.....	109
x. Conclusiones.....	109
xi. Búsqueda de categorización.....	110
xii. Tendencias de investigación en referencia a las diferentes categorizaciones.....	113
ANEXO II. Recomendaciones producto iSys Ag y ARRISTAN CPU.....	118
ANEXO III. Certificado antibacteriano producto iSys Ag.....	120
ANEXO IV. Instrucciones de uso Placas Petrifilm.....	121

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Desierto de Atacama convertido en vertedero.....	15
Figura 2. Tasa de biodegradación en diferentes ambientes.	16
Figura 3. Etapas de la síntesis de AgNPs. [16]	25
Figura 4. Proceso spunbond.....	32
Figura 5. Objetivos de Desarrollo sostenible.....	34
Figura 6. Materiales utilizados en el proyecto.	37
Figura 7. Medición pH del baño.	38
Figura 8. Foulard (<i>TEPA</i>) y secadero de rayos infrarrojos (TD-20, <i>S.P.E.</i>).....	39
Figura 9. Preparación del proceso de abrasión.....	40
Figura 10. Equipo linitest (<i>FONG'S</i>).....	41
Figura 11. Preparación del proceso de lavado.	42
Figura 12. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de alta resolución (GeminiSEM 500, <i>ZEISS</i>).....	43
Figura 13. Equipo DLS (Z-Sizer, <i>Malvern</i>).....	45
Figura 14. Preparación del análisis microbiológico.....	46
Figura 15. Equipo CT (TOC-VCSH, <i>Shimadzu</i>)	47
Figura 16. Diagrama esquemático de la preparación del proceso de biodegradabilidad. ...	48
Figura 17. Ecosistemas del proceso de biodegradabilidad preparados.....	49
Figura 18. Vaso de precipitados con KOH que ha captado CO ₂	49
Figura 19. Vaso de precipitado de KOH con el CO ₂ captado precipitado.	50
Figura 20. Proceso de titración.	50
Figura 21. Preparación del ensayo de ecotoxicidad.....	53
Figura 22. Preparación de la dilución de la muestra.....	53
Figura 23. Filtrado y pipeteado en la placa Petrifilm.....	54
Figura 24. Muestras textiles de PLA, PLA-CPU y PLA-CPU-AG en orden de izquierda a derecha.....	55

Figura 25. Muestras textiles tras ensayo de abrasión de 200 ciclos. PLA F, PLA-CPU F, PLA-CPU-AG F de izquierda a derecha.....	56
Figura 26. Muestras textiles tras ensayo de lavado. PLA L, PLA-CPU L, PLA-CPU-AG L de izquierda a derecha.	57
Figura 27. Muestras textiles frotadas tras ensayo de lavado. PLA FyL, PLA-CPU FyL, PLA-CPU-AG FyL de izquierda a derecha.	57
Figura 28. Espectros FTIR-ATR de las muestras PLA, PLA-CPU y PLA-CPU-AG. Resolución 4 cm^{-1} , 16 escaneos.....	58
Figura 29. Estructura química de la resina de poliuretano y del ácido láctico.....	59
Figura 30. Espectros FTIR-ATR de las muestras PLA-CPU-AG, PLA-CPU-AG F y PLA-CPU-AG L y PLA-CPU-AG FyL. Resolución 4 cm^{-1} , 16 escaneos.	59
Figura 31. Imágenes FESEM de los productos aplicados.	61
Figura 32. Imágenes FESEM de las muestras realizadas.	63
Figura 33. Imágenes FESEM retrodispersados de las muestras y el producto iSys Ag.	68
Figura 34. Ensayo EDS por área del producto que contiene nanopartículas de plata (iSys AG).....	72
Figura 35. Ensayo EDS por área de la muestra PLA-CPU-AG FyL.....	72
Figura 36. Imagen FESEM retrodispersados del producto iSys Ag a x1280 aumentos.	73
Figura 37. Imagen FESEM retrodispersados de la muestra PLA-CPU-AG FyL a x1280 aumentos.....	74
Figura 38. Ensayo EDS por punto de la muestra PLA-CPU-AG FyL.....	75
Figura 39. distribución de tamaños de partículas en función del número de partículas en porcentaje.....	76
Figura 40. Resultados del análisis microbiológico.	77
Figura 41. Comparativa general del proceso de biodegradabilidad.....	79
Figura 42. Influencia de las nanopartículas de plata en el proceso de biodegradabilidad...	80
Figura 43. Influencia del proceso de envejecimiento en el proceso de biodegradabilidad...	81
Figura 44. Germinación día 5. Orden de los botes de izquierda a derecha: Referencia, PLA-CPU-AG, PLA, Celulosa microcristalina, PLA-CPU-AG FyL.	82

Figura 45. Germinación día 10. Orden de los botes de izquierda a derecha: PLA-CPU-AG, Referencia, PLA-CPU, PLA, Celulosa microcristalina, PLA-CPU-AG FyL.....	82
Figura 46. Germinación día 19. Orden de los botes de izquierda a derecha: Referencia, PLA-CPU-AG, PLA, Celulosa microcristalina, PLA-CPU-AG FyL.	83
Figura 47. Resultados del análisis microbiológico en compost.....	84
Figura 48. ODS que cumple el proyecto.	85

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Resultados del análisis microbiológico. Recuento de aerobios.	76
Tabla 2. Resultados del carbono orgánico total, Tc y CO ₂ teórico.....	78
Tabla 3. Resultados del porcentaje de biodegradabilidad.	80

1. INTRODUCCIÓN

La industria textil está considerada actualmente uno de los mayores contaminantes industriales debido al elevado consumo de energía, la formación de aguas residuales, la utilización de productos químicos, las emisiones de CO₂ y los residuos sólidos [1,2]. Para disminuir el impacto ambiental nocivo, la fabricación textil se ha centrado en cambios sostenibles dentro del ciclo de producción, pero con el crecimiento de la industria de la moda y el aumento de las demandas de los consumidores, la producción textil sostenible y ecológica no será suficiente, puesto que se deben contemplar los impactos del propio producto textil [3].

Actualmente, sólo el 12% de las fibras textiles vírgenes se reciclan [1]. Esto implica que millones de toneladas de textiles terminen en los vertederos de todo el mundo [3]. Debido a la naturaleza no biodegradable y tóxica de los plásticos, los efectos nocivos de los materiales sintéticos depositados en vertederos sobre el medio ambiente son inconmensurables [4]. La principal problemática de los residuos sólidos textiles es que tardan en degradarse y los residuos sintéticos acaban generando microplásticos, normalmente, como consecuencia de su fotodegradación. Los microplásticos, fragmentos inferiores a 5 mm, se acumulan en el mar y el medio terrestre, alterando la calidad de las aguas, las cuales son absorbidas por plantas y animales y, finalmente, llegan a la cadena alimentaria humana [5,6].

Es por ello, que la nueva Directiva Europea sobre residuos ((UE) 2018/851), cuya trasposición deriva en la Ley 7/2022, cobra especial importancia. Esta obliga a los Estados miembros a la recogida selectiva de residuos textiles antes del 1 de enero de 2025 y a establecer objetivos para la reutilización y el reciclaje de residuos textiles, prohibiendo el vertido de textiles no usados y potenciando la economía circular. Esto tendrá un impacto en toda la cadena de valor textil, ya que las empresas deberán comenzar a diseñar y preparar sus productos para que contengan un cierto porcentaje de material reciclado y permitan el reciclaje [7]. Sin embargo, existen acabados textiles ignífugos, hidrófobos y antibacterianos, entre otros, que pueden utilizar microcápsulas y nanopartículas para mejorar las propiedades y funcionalidades de los tejidos. Pero estas propiedades no las refleja dicha directiva y podrían influir en el fin de vida de los productos.

Por tanto, dada la mayor concienciación tanto de los ciudadanos como de las administraciones, es clara la necesidad de fortalecer el enfoque en la economía circular y la evaluación del ciclo de vida de los productos textiles [3]. La clave para posibilitar la reparación, reutilización y reciclado de textiles sería el diseño de productos monomateriales o, en su caso, productos que puedan desmontarse y separarse en componentes para su

reciclado. Esta forma de incorporar criterios ambientales desde el diseño inicial del producto se conoce como ecodiseño [8].

Los impactos medioambientales de los procesos textiles han sido ampliamente estudiados, sobre todo aquellos relacionados con el agua, desde la reducción de cantidades utilizadas en procesos de tintura y aprestos, recuperación, tratamiento centralizado de efluentes y separación de ciertos baños de proceso para tratamiento individual o reutilización [9]. Sin embargo, el impacto del producto textil en sí mismo, precisa de estudios más amplios, como es el caso de la medición de la biodegradabilidad de las muestras, ya que el proceso de reciclado textil no se puede prolongar indefinidamente por la pérdida de propiedades.

Con lo que la obtención de textiles sostenibles y respetuosos con el medio ambiente se relaciona con que el producto se pueda biodegradar al final de su ciclo de vida útil, ya que la biodegradación tiene gran importancia en la gestión de residuos y el desarrollo de materiales sostenibles. Un material sostenible destacable es el PLA, ya que es de origen natural y biodegradable.



Figura 1. Desierto de Atacama convertido en vertedero.

Fuente: <https://www.uss.cl/noticias/vertederos-ropa-medioambiente/>

1.1. Estado de la técnica del proceso de biodegradabilidad

La biodegradación es un proceso natural en el cual los materiales orgánicos se descomponen y se desintegran gracias a la acción de las enzimas de microorganismos, como bacterias, hongos y algas. Estos microorganismos utilizan los materiales orgánicos como fuente de alimento y dan como resultado una masa molar reducida de las macromoléculas que forman el material biodegradable. El proceso de biodegradación se puede dividir en (1) degradación primaria y (2) degradación final. Durante la degradación primaria, el material sufre pérdida de peso, fragmentación, reducción del peso molecular (M.W.) y se degrada en compuestos solubles de bajo M.W. La biodegradación o mineralización final conduce a la conversión de compuestos de bajo M.W. (de la degradación primaria) en agua (en condiciones aeróbicas), metano (en condiciones anaeróbicas), dióxido de carbono, biomasa celular y otros productos biológicos [10].

El grado de biodegradación o mineralización, definido como la conversión del carbono orgánico a dióxido de carbono (CO₂), se rige en gran medida por su estructura polimérica. Además de las propiedades del polímero, la velocidad y el grado de biodegradación dependen de varios factores abióticos y bióticos. De esta forma, es destacable que la concentración y diversidad de comunidades microbianas son mayores en el suelo y el compost, con lo que estos medios admiten tasas más altas de biodegradación. En los sistemas acuáticos, se ha demostrado que los microambientes tienen un profundo impacto en la degradación de los plásticos biodegradables [10].

Por esa razón, el proceso de biodegradación de los textiles se ve profundamente afectado por el entorno donde existen microorganismos, lo que dificulta la estandarización del método de prueba. Por ello, se necesita una investigación general de los datos de biodegradación resultantes de varios métodos de prueba para determinar el respeto al medio ambiente de los productos textiles [11].

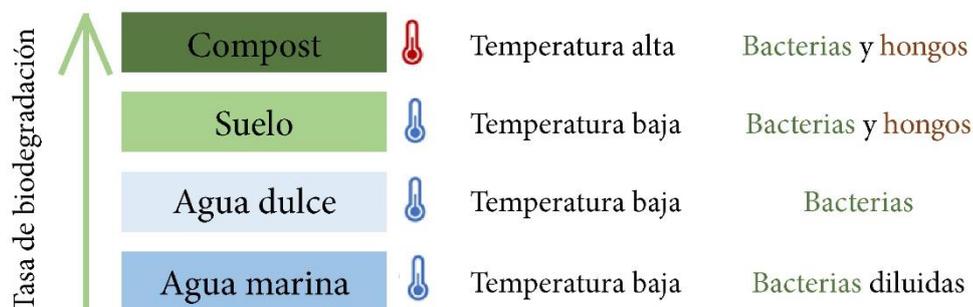


Figura 2. Tasa de biodegradación en diferentes ambientes.

Fuente: Elaborado por autor a partir de información de BHAGWAT, Geetika, et al [10]

En los últimos años, se han publicado numerosos trabajos de investigación dedicados a los estudios de biodegradación de materiales poliméricos de origen natural y sintético. Uno de los métodos más utilizados es la pérdida de peso de las muestras poliméricas. Sin embargo, la medición de la pérdida de peso de las muestras no está directamente relacionada con la biodegradación real, ya que la pérdida de peso está relacionada con la degradación primaria, donde el polímero se rompe en oligómeros y monómeros más pequeños debido a factores abióticos, como la temperatura, radiación UV o la humedad, y factores bióticos. Es por ello, que el otro método utilizado cobra especial importancia. Dicho método se basa en la medición del CO₂ liberado debido a la acción de microorganismos sobre los materiales. Esta metodología aporta información directa sobre la biodegradación final (mineralización) en contraste con solo el deterioro o desintegración y pérdida de peso [11].

La medición del CO₂ generado está mundialmente aceptado por estándares establecidos como ISO, ASTM y la normativa europea como proceso para determinar la biodegradabilidad de los materiales [11]. Sin embargo, existen diferentes ensayos de medición de biodegradabilidad en materiales plásticos, lo que causa falta de cohesión internacional según las Naciones Unidas. La falta de regulación sobre lo que se considera biodegradable podría aumentar potencialmente los riesgos posteriores a la eliminación, ya que si no se cumplen las condiciones óptimas de biodegradación (temperatura, humedad y microbios) definidas en el certificado de material biodegradable otorgado, los microplásticos podrían permanecer en el medioambiente. Por lo tanto, es bastante probable que los plásticos biodegradables se comporten como los plásticos convencionales, lleguen a los vertederos o al océano y no se descompongan en un tiempo razonable. Por ello, es importante la medición de la ecotoxicidad, es decir, de la calidad del compost obtenido al final del ensayo de biodegradabilidad, que puede contener residuos no degradados del producto, y que no debería afectar la germinación y crecimiento de plantas y también lombrices en algunos casos [10].

Entre las diferentes normativas vigentes sobre la determinación de la biodegradabilidad aerobia de los materiales plásticos caben destacar las siguientes:

- UNE EN ISO 17556:2020. *“Plásticos. Determinación de la biodegradabilidad aeróbica última de materiales plásticos en el suelo mediante la medición de la demanda de oxígeno en un respirómetro o la cantidad de dióxido de carbono generada”*
- ASTM D5988 – 03 *“Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation in Soil of Plastic Materials or Residual Plastic Materials After Composting”*

- UNE-EN ISO 14855-2:2019. *“Determinación de la biodegradabilidad aeróbica final de materiales plásticos en condiciones de compostaje controladas. Método según el análisis de dióxido de carbono generado. Parte 2: Medición gravimétrica del dióxido de carbono liberado en un ensayo de laboratorio”*
- UNE-EN-ISO 20200:2016. *“Plásticos. Determinación del grado de desintegración de materiales plásticos bajo condiciones de compostaje simuladas en un ensayo de laboratorio.”*

Sin embargo, no existen normativas o metodologías específicas para los materiales textiles, los cuales difieren estructuralmente de los plásticos definidos en las anteriores normativas. Por lo que Muniyasami et al. [11] and Modelli et al. [12] han llevado a cabo adaptaciones de dichas normativas a los materiales textiles.

Aunque existen algunos ensayos, sobre todo de biodegradabilidad sobre textiles celulósicos [13], no se determina la posible influencia de otras fibras o parámetros estructurales, ni de los tratamientos que se puedan haber aplicado a la tela. Además, no se describe la sensibilidad del procedimiento para determinar si las diferencias son sustanciales. Muthu et al. hablan de la caracterización de la biodegradabilidad y el índice potencial de reciclabilidad de un tejido, pero siempre desde una perspectiva muy teórica [12,13]. Cuando la biodegradabilidad de un textil puede depender de varios factores, como la composición de las fibras, los aditivos utilizados, las condiciones ambientales y los microorganismos presentes.

1.2. Antecedentes: Informe tecnológico

Con tal de realizar un seguimiento de los avances del estado de la técnica y, en particular, de la tecnología y de las oportunidades y/o amenazas que genera, se ha llevado a cabo un informe tecnológico sobre la biodegradabilidad en el sector textil (véase [ANEXO I](#)). En dicho informe se pretendía evaluar el desarrollo y utilización de textiles biodegradables y su tendencia de patentado, así como, las materias y acabados o técnicas de acabados biodegradables disponibles.

Del estudio realizado se puede concluir las siguientes premisas:

- El registro de patentes tiene su inicio en 1972, pero empieza su crecimiento embrionario en 1992, estando actualmente en estado de crecimiento.
- No existe un monopolio de la técnica, sino que el registro de patentes está muy disperso, tanto a nivel global como de propietarios.

- El propietario con más número de patentes registradas tiene 55 y es Procter & Gamble.
- Existe dificultad para acertar las especificaciones de los principales propietarios.
- Se ha estudiado más la biodegradabilidad de monomateriales que mezclas, destacando el algodón, celulosa, poliéster, ácido poliláctico, poliuretano y polipropileno.
- Se ha estudiado la biodegradabilidad en referencia con acabados y técnicas de acabados textiles, destacando los acabados antibacteria y antifúngico y, los recubrimientos.
- No hay publicaciones en referencia al sector de aplicación.
- La combinación más publicada en patentes es celulosa y recubrimiento.

De dicho estudio, por tanto, se observa la necesidad de seguir investigando en la temática, en específico, en la influencia de nanopartículas en la biodegradabilidad debido a la falta de investigación en dicho campo y el auge que está teniendo este acabado en la industria [14]. Además, se daría apoyo al proyecto presentado al Ministerio de Ciencia e Innovación “*BIODEGRADABILIDAD Y RECICLADO DE TEXTILES CON NANOMATERIALES*” por el equipo de investigación GIITEX de la UPV, realizando así, las primeras investigaciones en la temática sobre el fin de vida de los textiles a los que se les ha aplicado nanopartículas metálicas.

En el informe tecnológico se observa, además, como la combinación de nanopartículas y PLA es una de las menos estudiadas en el campo de la biodegradabilidad, con lo que despierta el interés a su posible investigación (véase apartado [ANEXO I](#)).

1.3. Estado del arte

1.3.1. Nanotecnología y nanomateriales

El prefijo “nano” es un término griego que se refiere a algo extremadamente pequeño. El nanómetro es la unidad de longitud que equivale a una milmillonésima parte de un metro (1 nm = 10^{-9} m), una longitud 80.000 veces más pequeña que el diámetro de un cabello humano y 10 veces el diámetro de un átomo de hidrógeno [15].

Actualmente, la nanotecnología juega un papel importante a nivel mundial en cuanto a la investigación y desarrollo científico e industrial se refiere. Se trata de una tecnología multidisciplinar que incluye la física, la química, la biología y la ingeniería. La riqueza científica de este campo radica en que cuando la materia se presenta y es tratada a escala

nanométrica, esta presenta propiedades y fenómenos totalmente novedosos, que difieren significativamente de las que presentan a escala macroscópica [16]

Los nanomateriales abarcan tamaños de 1 a 100 nanómetros (nm), ya que los materiales pueden adquirir propiedades diferentes o mejoradas en comparación con los mismos materiales en un tamaño mayor. Las dos razones principales del porqué este cambio de comportamiento son un aumento relativo de la superficie y el predominio de los efectos cuánticos. Un aumento en el área de la superficie (por unidad de masa) resultará en un aumento correspondiente en la reactividad química, haciendo algunos nanomateriales útiles como catalizadores para mejorar la eficiencia de pilas de combustible y baterías. Como el tamaño de la materia se reduce a decenas de nanómetros o menos, los efectos cuánticos pueden comenzar a desempeñar un papel, y estos pueden cambiar significativamente la óptica, magnética o propiedades eléctricas [15].

Se sabe que las nanopartículas de alrededor de 50 nm son las que más rápido absorben células, las mayores de 50 nm generalmente tienen tiempos de penetración más elevados y las menores a 25 nm requieren de mayor concentración para poder ingresar en las células blanco. El tipo de célula al cual van dirigidas también influye en el tamaño usado. De igual forma, el tamaño de nanopartícula influye en el tipo de mecanismo que usará la célula para internalizarla [17].

1.3.2. *Nanopartículas de plata (AgNPs)*

Los metales tienen elevadas características técnicas, ya que son buenos conductores térmicos, tienen una elevada capacidad de reflexión a la luz y son, en su mayoría, biocompatibles [18].

Entre todos los metales destaca la plata debido a sus propiedades físicas. La plata conduce la corriente eléctrica y el calor mejor que todos los metales. Por lo tanto, la plata se utiliza en muchos campos. Casi todos los electrodomésticos contienen plata en mayor o menor medida, también se usa en medicina, química, en la fabricación de joyas, así como, en la industria militar: en misiles, torpedos y submarinos [17].

Es por ello, que la plata tiene un gran potencial para su uso en tecnologías futuras [17]:

- La producción de células solares
- Nanotecnología
- Nuevas baterías de zinc y plata que reemplazarán a las baterías de iones de litio.

Por tanto, sería interesante que estas características propias de los metales, y en específico de la plata, se pudieran aplicar a un textil, sin que, con ello, aumente la rigidez a la flexión de un producto y, consecuentemente, se vea afectada la confortabilidad necesaria para diversas aplicaciones de uso.

El mayor campo de investigación químico y textil, para aplicar las propiedades que confiere la plata a un textil, siendo confortable y de bajo gramaje, es utilizando nanopartículas de plata.

Las nanopartículas de metales, de óxidos metálicos o de compuestos basados en metales muestran interesantes propiedades biológicas, ópticas, magnéticas, electrónicas y catalíticas que, en general, se relacionan con su tamaño, forma, composición, cristalinidad y estructura de la partícula, pudiendo ser interesantes desde el punto de vista de su aplicación práctica.

Dentro de la familia de las nanopartículas metálicas, una de las que ha suscitado mayor interés son las nanopartículas de plata (AgNPs). Su fuerte actividad antimicrobiana es la principal característica para el desarrollo de productos con incorporación de AgNPs en diversos materiales, por su capacidad como agente bactericida contra los microbios, como son las bacterias y hongos.

Las AgNPs destacan por su potencial y versatilidad, ya que son aplicables en optoelectrónica, catálisis y procesos de remediación ambiental. También como herramienta en aplicaciones biomédicas, debido a sus propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas y estructurales; su fotoactividad las promueve como agente antimicrobiano (bactericida-fungicida) y han resultado ideales para marcaje celular [16].

1.3.2.1. Toxicidad

Diversas investigaciones han confirmado que existen una serie de propiedades físico-químicas de las AgNPs que están involucradas en su toxicidad intrínseca, como son principalmente [16]:

- **Tamaño**, presentándose mayores efectos tóxicos en las de menor tamaño.
- **Superficie específica**, estrechamente ligada con el tamaño de las nanopartículas (NPs), ya que conforme disminuye el tamaño, la superficie específica aumenta, dejando un mayor número de átomos expuestos en la superficie, encontrándose disponibles para que reaccionen. El área superficial también influye en la producción de especies reactivas de oxígeno (EROs).

- **Estado de aglomeración**, las AgNPs tienen una tendencia natural a formar aglomerados o agregados, pudiendo cambiar el lugar de depósito de las NPs en el organismo en función de si se trata de uno u otro. Como consecuencia la estabilidad influye en la toxicidad.
- **Forma**, es un aspecto importante, ya que las AgNPs que en su forma contienen más caras son más reactivas, siendo las AgNPs esféricas las que presentan menor toxicidad.
- **Carga superficial**, existen estudios que demuestran una correlación directa entre la carga superficial y la toxicidad de las AgNPs. Se ha observado que las AgNPs estabilizadas con citrato con cargas superficiales negativas fueron menos citotóxicas que las AgNPs con cargas superficiales positivas estabilizadas con polietilenoimina ramificada.

Estas nanopartículas afectan negativamente a los seres humanos a través de diferentes vías, como son, respiratoria, oral y dérmica [19].

- **Vía respiratoria [19]**

Los efectos más sobresalientes se dan por la vía de exposición inhalatoria y la absorción pulmonar. La inhalación de partículas ultrafinas, como las AgNPs, provenientes de procesos industriales, aerosoles entre otros, está relacionada con efectos pulmonares y cardiovasculares severos, incremento del pulso cardiaco, disminución en la oxigenación capilar, silbidos al respirar, estornudos frecuentes, falta de aire, flujo nasal, dolor de garganta, presión en el pecho y hasta procesos inflamatorios crónicos severos como efisema. Tras la inhalación, las AgNPs se depositan en la cavidad nasal, la región alveolar y los ganglios linfáticos de los pulmones, generando una respuesta inflamatoria, de modo que la fagocitosis de estas partículas conduce a la activación de macrófagos alveolares y a la liberación de quimiocinas, citoquinas, EROS entre otros mediadores de inflamación. La eliminación de las AgNPs o de cualquier nanopartícula por la vía pulmonar se hace, generalmente, a través del sistema mucociliar y del sistema linfático, pero también a partir de la disolución de las NPs para incorporarse al torrente sanguíneo y por la vía sistémica. Pueden, de igual modo, terminar en el tracto digestivo y se sigue los mecanismos de distribución y eliminación propios de la vía oral.

Por tanto, después de la inhalación de AgNPs además de que se acumulan en el pulmón pueden liberarse y pasar a la vía sistémica y localizarse en otros órganos como riñones, páncreas, corazón, bulbo olfatorio y cerebro participando en procesos inflamatorios y cáncer.

- **Vía oral [19]**

La ingestión de NPs, entre ellas las AgNPs, está relacionada con daños severos en el tracto gastrointestinal como las úlceras intestinales, además de argiria y afectación al hígado y al riñón. Posiblemente, el pH del estómago favorezca su incorporación al torrente sanguíneo, así, pasan a la vía sistémica y se distribuyen en todos los órganos. La absorción en el nivel gastrointestinal genera dolor abdominal y efectos renales notorios en el aspecto bioquímico, como disminución de la creatinina y el incremento en la excreción de la N-acetil-β-D-glucosaminidasa en orina, en tanto que en la sangre aumenta la hemoglobina y se reducen las células rojas. En el nivel ocular, causa granules en la conjuntiva y en la córnea, además de argirosis que provoca baja en la visión nocturna.

Asimismo, la absorción por la vía oral se asocia con la acumulación de granos de plata en la piel que ocasionan argiria y argirosis en riñones, cerebro, pulmones y testículos y causan severos daños en el hígado al acumularse en macrófagos del sistema reticuloendotelial y en los queratocitos de la piel, principales responsables de eliminar las AgNPs.

- **Vía dérmica [19]**

La vía de exposición dérmica es muy controvertida ya que, a pesar de que el estrato de la capa córnea de la epidermis es una barrera muy fuerte que le confiere una limitada penetración de partículas, los productos textiles y apósitos que contienen derivados de AgNPs permiten que entren en contacto directo con la piel y se ha visto, tras la exposición a ellos, la producción de argiria.

Existen evidencias de su penetración transdermal a través de la piel intacta además, la fagocitosis de las NPs por los queratinocitos desencadena una respuesta inflamatoria. Igualmente, se ha observado un aumento de las enzimas hepáticas que sugiere daño al hígado por el tratamiento, lo que pone en evidencia que también mediante la vía dérmica se alcanza la vía sistémica, aunque aún no está del todo claro cómo atraviesan las AgNPs el estrato córneo y llegan a la circulación sistémica.

Por otro lado, se ha detectado, por efecto de las AgNPs, alteraciones en las células somáticas del testículo (espermatogénesis), causando toxicidad en células madre de la línea germinal in vitro, lo que conduce a la esterilidad. De la misma forma, inducen el desarrollo de tumores y afectan la respuesta inmune, de tal manera que la exposición dérmica está más asociada con alergias y dermatitis.

Otros efectos reportados en estudios selectivos y específicos realizados con las células endoteliales, han demostrado que las AgNPs actúan de dos formas: a bajas concentraciones

actúan como factores anti proliferativos/vasoconstricción, es decir, perjudican la producción de óxido nítrico (NO), y a altas concentraciones estimulan la proliferación/vasorrelajación mediada por la producción del NO, lo que indica que de acuerdo a la concentración será el efecto tóxico, así como el tener otros efectos fisicoquímicos.

Independientemente de la vía de exposición, los compuestos de plata como las AgNPs alcanzan la circulación sanguínea y se distribuyen sistémicamente, por tanto, los efectos son prácticamente los mismos o semejantes a los reportados para cualquiera de las vías - inhalatoria, oral o dérmica- los cuales dependerán de la concentración, tiempo de exposición y de otros factores inherentes a las AgNPs, siendo el hígado el órgano blanco más afectado.

Los efectos genotóxicos de las AgNPs en células humanas se deben a daños en el ADN. Estudios en fibroblastos de pulmón y células de glioblastoma humanas expuestas a AgNPs mostraron la inducción de aberraciones cromosómicas y la interrupción del ciclo celular.

Además, se ha demostrado que las AgNPs tienen un efecto en la proliferación de linfocitos, macrófagos, etcétera, y en la respuesta inflamatoria, ya que inducen la liberación de una serie de marcadores proinflamatorios asociados con el EO, principalmente el factor de necrosis tumoral (TNF).

1.3.2.2. Preparación de las AgNPs

Las AgNPs pueden ser sintetizadas de tal manera que adquieran una forma específica. Estas formas pueden incluir: esferas, barras, estrellas y tubos [15].

Los procedimientos de obtención de las AgNPs se pueden clasificar en: métodos químicos, físicos y biológicos [16].

o Método químico

Según Poole y Owens, los métodos químicos pueden ser, probablemente, los métodos de síntesis de AgNPs más utilizados, ya que tienen un alto potencial para ser escalados a nivel industrial. Generalmente, los métodos químicos, son relativamente fáciles en comparación con otros métodos. Permiten preparar las NPs a gran escala, con una distribución de tamaño monodispersa, es decir, con un tamaño de partícula muy homogéneo. Es por ello que muchos grupos de investigación están utilizando estos métodos para sintetizar AgNPs.

Los principales procesos de síntesis de AgNPs por métodos químicos son: reducción química, proceso sol-gel, microemulsión, deposición química de vapor (CVD) y termólisis.

La mayoría de estos métodos están todavía en fase de desarrollo, intentando mejorar inconvenientes relacionados con: la estabilidad en el crecimiento de las AgNPs, la agregación, el control del crecimiento de los cristales, la morfología, el tamaño y la distribución del tamaño de las AgNPs.

Desde el punto de vista químico, la síntesis de AgNPs en disolución, precisa de métodos que permitan tener el control riguroso sobre el tamaño y la forma de las NPs, para obtener un conjunto de partículas monodispersas que presenten propiedades determinadas.

La síntesis, en general, se lleva a cabo utilizando los siguientes componentes: precursor metálico, como puede ser el nitrato de plata, agente reductor (borohidruros, ascorbato, citratos...) y agente estabilizante (suelen ser ligantes, polímeros o surfactantes cargados).

Las etapas que tienen lugar en la síntesis de las AgNPs son: nucleación y crecimiento [16]. Dichas etapas se pueden observar en la figura 3.

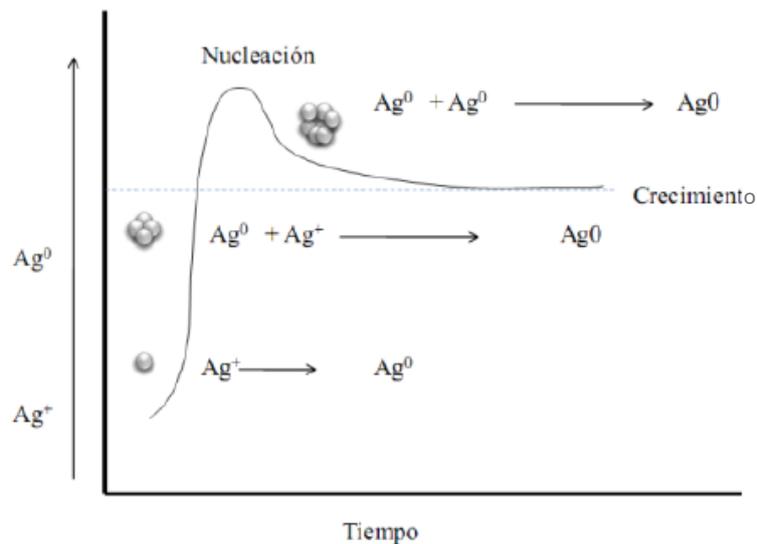


Figura 3. Etapas de la síntesis de AgNPs. [16]

El tamaño, la distribución de tamaño y la forma pueden lograrse controlando la etapa de nucleación y el apilamiento de núcleos controlando parámetros experimentales tales como, precursor utilizado en la reacción, concentración, pH, temperatura y agentes reductores [16].

- *Método físico*

Por otro lado, los principales procesos de síntesis de AgNPs por métodos físicos son: evaporación-condensación, ablación por láser pulsante (PLD), técnica del arco de descarga,

magnetron sputtering, irradiación con microondas, síntesis sonoquímica, métodos electroquímicos, técnica ultrasónico spray pirólisis y reducción fotoquímica.

Generalmente la síntesis de AgNPs por métodos físicos se efectúa por procesos de evaporación-condensación. Para la obtención de AgNPs es un método que, aunque es uno de los más sencillos y mejor controlados, presenta algunos inconvenientes. Principalmente el horno tubular ocupa mucho espacio y consume una gran cantidad de energía, además de incrementar la temperatura ambiental alrededor del proceso, con lo que se requiere de mucho tiempo para conseguir una estabilidad térmica [16].

- *Método biológico*

Debido al impacto que tienen las síntesis propuestas con anterioridad (química y física) con el medio ambiente, en la actualidad se están desarrollando métodos y buscando nuevas alternativas para la producción de AgNPs que sean más amigables con la naturaleza. Estos métodos de síntesis se pueden describir como procesos biológicos, donde las biomoléculas sustituyen a los agentes reductores y estabilizantes convencionales, utilizándose pétalos de flores o plantas (algas, levaduras, hongos y bacterias) para lograr la reducción de los iones metálicos. Anil y col. utilizaron la bacteria *Shewanella oneidensis* (un agente reductor del metal) para la biosíntesis de las AgNPs, utilizando la disolución de AgNO_3 como precursor. Obtuvieron AgNPs esféricas y prácticamente monodispersas, en el intervalo de tamaño 2-11 nm.

Este método de síntesis basado en bacterias es económico, simple, reproducible y requiere menos energía en comparación con las vías de síntesis química. En otro estudio, se utiliza el hongo *Trichoderma viride* para la biosíntesis extracelular de AgNPs a partir de disolución de AgNO_3 como precursor. Obtuvieron AgNPs con geometrías variables y tamaños en el intervalo de 5-40 nm. Queda latente en la investigación, que el *T. viride* demuestra ser un componente biológico importante para la biosíntesis extracelular de AgNPs estables. Además, usando bacterias aerotransportadas como las *Bacillus* sp. y AgNO_3 se sintetizaron AgNPs estables de 5-15 nm de tamaño. Las AgNPs biosintetizadas se recogieron de la región periplásmica de la célula bacteriana.

En otro estudio publicado por Venkata Subbaiah y Savithamma, investigaron que las AgNPs también pueden ser sintetizadas a partir de hojas de *Cadaba Fruticosa* usando AgNO_3 como precursor. Las NPs sintetizadas biológicas fueron muy potentes contra los microbios.

Cabe mencionar, alguna patente para dar indicación de su uso industrial, por ejemplo, la patente US8394421B2 "Synthesis of nanoparticles by fungi", esta patente trata sobre la

biosíntesis de las AgNPs usando un hongo, que es medioambientalmente amigable e industrialmente abundante, llamado *T. Reesei*.

Otro ejemplo, la patente US7052765 B2 “Method for manufacturing antibacterial polyester master batches and fibers both containing nano-silver particles”, en ella se muestra cómo desarrollar granza y fibras de poliéster aditivadas con AgNPs, a fin de conferir a ambos materiales propiedades antibacterianas.

A nivel industrial, se pretende el desarrollo de técnicas de síntesis con altos rendimientos y, que, además, no genere una gran cantidad de productos secundarios de difícil gestión medioambiental.

La preparación de AgNPs por métodos químicos permite reproducir el proceso a gran escala y, por tanto, obtener un rendimiento importante de NPs, así como, obtenerlas con una distribución de tamaño estrecha (monodispersas) y homogéneas. La estructura, tamaño y forma se pueden controlar variando simplemente las condiciones de preparación. Sin embargo, en el proceso de síntesis, se eliminan demasiados subproductos tóxicos y peligrosos y se pueden obtener AgNPs que no sean del todo puras, por lo que requieren un paso más para la prevención de la agregación de partículas [16].

En cambio, a la hora de producir AgNPs los métodos físicos son más rápidos y no requieren de tantos productos químicos peligrosos, como en la síntesis química. También se obtienen NPs de tamaños controlados y uniformes, pero son procesos más caros, ya que requieren equipos altamente costosos, por lo que no se reproducen a gran escala como ocurre con los químicos.

Sin duda alguna los métodos biológicos son más amigables con el medio ambiente, ya que no utilizan productos tóxicos, pero no son reproducibles a gran escala, aunque se obtienen partículas de alta calidad aún se encuentran en fase de desarrollo para obtenerlos a mayor escala y obtener, con ello, grandes cantidades de NPs [16].

1.3.3. Aplicación de las AgNPs

1.3.3.1. Antimicrobiano

Las AgNPs tienen un gran efecto microbicida en bacterias Gram negativas y positivas, e incluso inhiben la etapa de fusión del virus de inmunodeficiencia humana tipo 1 (VIH-1) en la célula y con ello evitan la infección en los cultivos celulares [19].

Su efecto antimicrobiano se relaciona con varios procesos biológicos, entre ellos, la generación de especies de oxígeno reactivas (EROS) y la inducción de estrés oxidativo (EO),

por el desacoplamiento del transporte de electrones y la desactivación de enzimas, particularmente a causa de la desnaturalización de los enlaces disulfuro de las proteínas bacterianas, que conduce a la muerte celular [19]

1.3.3.2. Inocuidad de los alimentos

Los usos más recientes de las AgNPs en el sector alimentario están relacionados con el desarrollo de envases con recubrimientos antimicrobianos debido al potencial que poseen con funciones en la calidad y seguridad alimentaria. Los recubrimientos con NMs incorporados son útiles para evitar que la comida conservada en estos recipientes se contamine, con el fin de retrasar su maduración y alargar su vida útil. Esto es debido a la liberación lenta de AgNPs de la superficie revestida. Con ello se consiguen envases alimentarios dotados de propiedades antimicrobianas con menor riesgo de migraciones tóxicas al alimento. Es por ello, que estas medidas pueden reducir en gran medida la incorporación de aditivos en el propio alimento (que aunque está regulada en cuanto a su composición y concentración, es positivo la reducción de los mismos). Las actuales investigaciones sobre ese tipo de superficies tienen por objeto conseguir sensores capaces de detectar la contaminación bacteriana y reaccionar contra ella [19].

1.3.3.3. Biomedicina

El uso de nanopartículas metálicas, específicamente nanopartículas de plata, se ha generalizado; algunos de los retos en su implementación es la búsqueda del método de síntesis, tamaño, morfología y dosis ideales para tratar problemas relacionados a infecciones sistémicas mediadas por microorganismos patógenos; en el desarrollo de nuevos dispositivos de diagnóstico, biosensores y en tratamientos contra el cáncer, evidenciado el potencial que estas nanopartículas ofrecen para tratamientos médicos y preventivos. Cuenta con propiedades bactericidas en el tratamiento de heridas crónicas (vendajes de plata) y control de infecciones en forma de apósitos y compresas [20].

Se han realizado estudios en el cáncer de piel como, por ejemplo, el de Das et al. en el 2013, en el cual las nanopartículas poseían un tamaño de partícula de 50 nm y con una elevada concentración de plata mueren el 80% de células cancerígenas [21].

1.3.3.4. Textil

Las AgNPs se han estudiado sobre diversas materias textiles, como son fibras, hilos y telas. En su mayoría, la aplicación de estas sobre hilos es en el caso de aquellas fibras de origen sintético, mientras que se aplican sobre tejido las de origen natural.

Es por ello, que, según estudios, la aplicación de estas nanopartículas en polipropileno (PP) es mediante la aditivación en la granza polimérica durante el proceso de hilatura química utilizando un sistema de extrusión de doble husillo co-rotante [22], mientras que se utiliza *Camellia Sinensis* como agente reductor en el agotamiento de tejido de algodón cargado aniónicamente en una solución de iones de plata [23].

En consecuencia, su aplicación se ha realizado en fibras tanto de origen sintético, como natural, entre las que destacan algodón, poliéster, polipropileno, poliamida, seda y otras sintéticas [24].

Los métodos de aplicación que se utilizan generalmente son:

- Impregnación [25].
- Agotamiento [23].
- Aditivación en la granza para realización de hilatura química (en masa) [26].

Se citan diversas investigaciones y proyectos en las que se han aplicado las nanopartículas sobre materias textiles.

Por un lado, una empresa de Brasil está comercializando prendas con nanopartículas de plata, consiguiendo así, prendas de protección contra el Covid-19 que están testadas por la UJI [27]. Asimismo, las mascarillas de protección individual a veces incluyen AgNPs por recubrimiento, ya que tiene una eficacia demostrada no solo contra las bacterias, sino también contra el SARS-CoV-2 [28]. Por ello, diversos estudios investigan sobre la toxicidad de estas para la salud del ser humano. Según investigadores de la Universidad Miguel Hernández estas no son peligrosas, pero esta investigación difiere de otras en las que sí se contempla la toxicidad tanto en el ser humano como en el medio ambiente [29]. Es el caso del estudio de los científicos de la Universidad Tecnológica Chalmers que advierten que si el uso de estas nanopartículas continúa aumentando en el sector textil, estas supondrán un serio impacto medio ambiental [30].

Por otro lado, estudios demuestran su efectividad para el tratamiento de heridas, aplicando las nanopartículas por impregnación sobre apósitos de fibras de algodón. La síntesis utilizada es química, mediante nitrato de plata y borohidruro de sodio [31].

También se utiliza como bactericida, ya que tiene un 100% de actividad antibacteriana frente *E. coli* y *S. aureus* y una buena actividad antifúngica frente *C. albicans* y *A. niger*; en ropa para cirugía y de uso hospitalario y de esta manera contribuir a la disminución de las infecciones intrahospitalarias; así como, para evitar olor desagradable en prendas de vestir [32, 33]. Una solución desinfectante y antibacteriana para el tratamiento de textiles es "silverclear™" marca registrada por la empresa Transtex Technologies Inc (Canadá) que se aplica a prendas de vestir y calzado deportivo [34, 35]. La empresa JR Nanotech (Reino Unido) ha desarrollado calcetines "SoleFresh™" tratados con AgNPs que eliminan el olor a pie de atleta [36]. La empresa coreana Hyosung [36] fabrica fibras de poliamida con AgNPs para ropa deportiva y zapatillas de deporte.

Además, se han llevado a cabo estudios de telas no tejidas spunlace mezcladas de poliéster/viscosa como telas a base de celulosa con nanopartículas de plata preparadas para usar como toallitas desinfectantes de superficies [28].

Por ello, la aplicación de las nanopartículas de plata es, aproximadamente, el 85% en medias y ropa deportiva; y el resto en indumentaria médica y productos de limpieza [37]. Sin embargo, también se destina un porcentaje al textil hogar, como ropa de cama, alfombras y cortinas [24].

Preocupa la liberación de iones plata al medio ambiente en procesos de lavado que podría tener un efecto perjudicial sobre suelo y agua afectando bacterias y hongos útiles al medio ambiente [32]. Como consecuencia, se han realizado estudios para mejorar la impregnación de estas nanopartículas utilizando un ligante acrílico para verificar la estabilidad al lavado [38].

1.3.4. No tejido de ácido poliláctico

Según la bibliografía consultada en el apartado anterior, se observa la aplicación de nanopartículas en no tejidos de poliéster/viscosa para el uso de toallitas desinfectantes [28]. Sin embargo, muchas de las toallitas utilizadas en el mercado son no tejidos por la metodología spunbond de ácido poliláctico, ya que la creciente preocupación por el desarrollo sostenible y la protección del medio ambiente ha generado presión e interés en el uso y desarrollo de polímeros producidos a partir de recursos renovables [39].

1.3.4.1. Ácido poliláctico (PLA)

El ácido poliláctico (PLA) es un biopolímero, es decir un polímero de origen natural, ya que se puede producir a partir de recursos renovables. Este es un poliéster alifático que se puede preparar tanto por condensación directa de ácido láctico como por polimerización por apertura de anillo del dímero de lactida cíclica. El ácido láctico, material de partida de ambos procesos, se elabora mediante un proceso de fermentación que utiliza recursos 100% renovables como son, el trigo, la caña de azúcar, el maíz, etc.

Además, el PLA también es destacable por su biodegradabilidad, ya que se biodegrada en el medio ambiente y se convierte en productos de baja toxicidad, como el dióxido de carbono y el agua.

Debido a que el PLA es termoplástico y se puede procesar a través de varios procesos de fusión, se ha reconocido como una alternativa destacada para el reemplazo de los polímeros derivados del petróleo convencionales. Desde que se introdujo como un material comercialmente disponible producido a partir de recursos renovables, el volumen de producción de polímero PLA continúa creciendo y sus aplicaciones también se amplían [40].

1.3.4.2. Técnica de spunbond

El proceso de spunbond es una de las tecnologías de fabricación de no tejidos más utilizadas. Esta técnica comparte los principios fundamentales del proceso de hilado por fusión de fibras. Implica la conversión directa de un polímero en telas no tejidas que consisten en filamentos continuos colocados al azar. Por lo tanto, la tecnología spunbond combina el hilado de fibras y la formación de telas en un solo proceso con alta velocidad de producción.

Por lo tanto, el proceso de spunbond es una de las tecnologías más económicas para convertir polímeros en telas. Una gran parte de los productos no tejidos spunbond se utilizan para aplicaciones desechables, como pañales y toallitas, destacando el PLA, por sus características biodegradables.

El principal factor en la producción de no tejidos por spunbond es el control simultáneo de cuatro operaciones:

- Extrusión del filamento
- Estirado
- Deposición sobre telera
- Consolidado

El primer paso del proceso de spunbond es la formación de fibras donde los polímeros se funden, extruyen, solidifican y estiran. Es una evolución del proceso de hilado por fusión de filamentos, que comparte los mismos principios de formación de fibras y el paso en el que se determinan las propiedades de la microestructura y la fibra. Sin embargo, hay diferencias. La formación de fibras en el proceso de unión por spunbond es un proceso de hilatura en cortina, en el que las fibras se extruyen a través de un haz de hilatura, que tiene múltiples filas de hileras con una densidad de hilera de 3000 a 6000 orificios/m y 1 a 5 m de ancho. Las fibras producidas se recogerán con un sistema de tendido de red, como una cinta o un tambor colector. Como el estirado y la recolección de fibras en la banda se llevan a cabo mediante aire de procesamiento, la velocidad de giro se controla procesando la presión del aire y la configuración del equipo. Por tanto, la napa final ya consolidada es obtenida en continuo a partir de una deposición de filamentos termoplásticos producidos directamente por extrusión sobre una telera donde forman una capa cohesionada por el enfriamiento de las fibras que quedan soldadas entre sí.

Además, es destacable que el movimiento del extruder proporciona al no tejido una característica isotrópica.

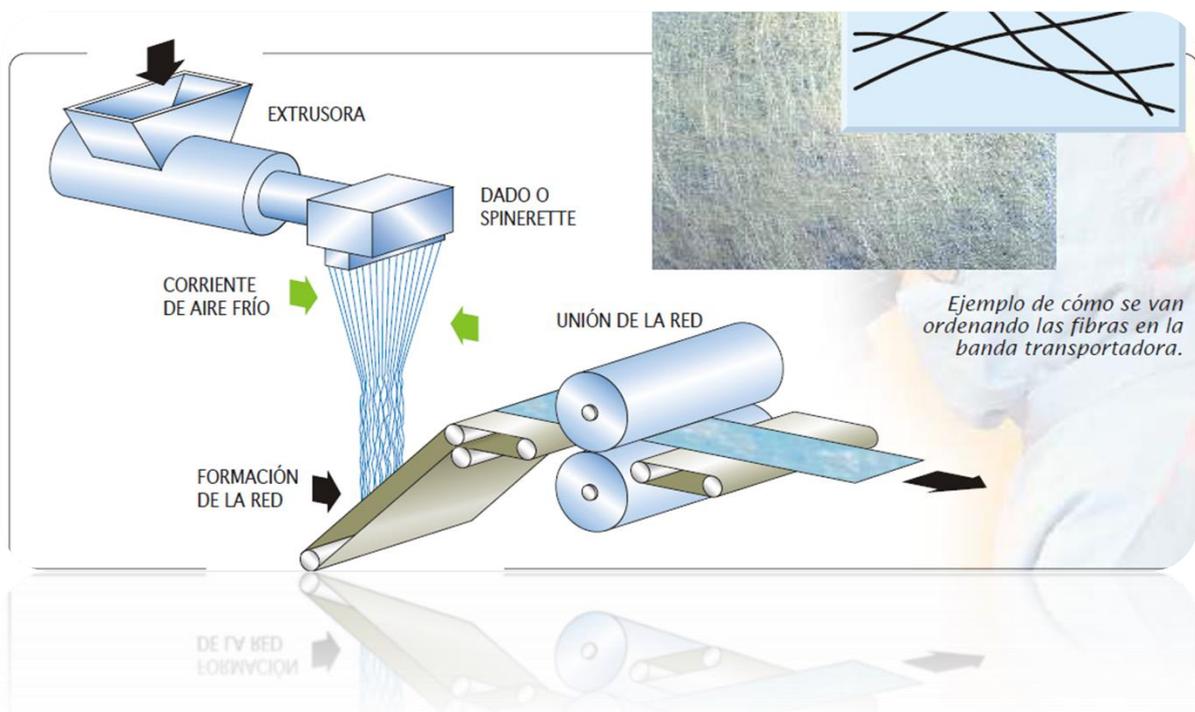


Figura 4. Proceso spunbond. Fuente: <http://bmaritz.blogspot.com/2013/11/spunbond.html>

2. PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS

2.1. Planteamiento

Ante la problemática actual planteada y el estado del arte, se parte de las hipótesis siguientes:

- **Se pueden adaptar procesos de evaluación de la biodegradabilidad de plásticos a estructuras textiles.** Según publicaciones del grupo de investigación GIITEX, se ha determinado una metodología válida y reproducible [41-43].
- **Acabados aplicados a materias textiles pueden influir en su comportamiento medioambiental.** Según publicaciones del grupo de investigación GIITEX acabados como la coloración con azul índigo o tratamientos enzimáticos influyen acelerando o frenando la biodegradabilidad [44]. Por tanto, deben existir otros parámetros a evaluar.
- **La característica antimicrobiana de las nanopartículas de plata puede frenar el proceso de biodegradabilidad de materias textiles,** debido a que podría inhibir microorganismos aerobios capaces de degradar.

2.2. Objetivos

Tomando como punto de partida que el **proceso de reciclado textil** no se puede prolongar indefinidamente dada la **pérdida de propiedades** y el **auge** que está teniendo la aplicación de **nanopartículas de plata** como **apresto antimicrobiano** en el sector, el **principal objetivo** de este proyecto es **determinar si la presencia de nanopartículas de plata influye en la biodegradabilidad de no tejidos spunbond de PLA**, producto que se podría utilizar como toallita desinfectante, en un ambiente de compost o enterramiento a elevada temperatura.

Además del objetivo principal, se pretenden conseguir **objetivos secundarios**, como son:

- **Determinar** si el **envejecimiento acelerado** (lavado y frote) del producto **influye** en la **degradación**.
- **Estudiar** la **adherencia de las nanopartículas** en el sustrato tras los procesos de envejecimiento acelerado, así como, los **cambios estructurales y visuales**.
- **Determinar** el **crecimiento microbiológico aerobio** en el producto, y la **influencia del estado del producto**.

- **Determinar la ecotoxicidad y capacidad microbiológica del ecosistema tras el ensayo.**
- **Alinear el proyecto de investigación con los Objetivos de Desarrollo Sostenibles (ODS) adoptados por la Organización de las Naciones Unidas (ONU) en el marco de la agenda 2030.**



Figura 5. Objetivos de Desarrollo sostenible.

Fuente: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/2015/09/la-asamblea-general-adopta-la-agenda-2030-para-el-desarrollo-sostenible/>

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. *Materiales*

Para el desarrollo de este proyecto se ha utilizado un no tejido spunbond de 100% PLA de 120 g/m² proporcionado por el *Departamento de Ingeniería Textil de la UPV*. Para realizar el proceso de apresto antimicrobiano en el no tejido de PLA se hace un acabado por impregnación de nanopartículas de plata. Para ello, se ha utilizado un producto que contiene nanopartículas de plata, llamado iSys AG y resina de poliuretano ARRISTAN CPU que actuará como ligante, ambos productos adquiridos de *CHT R. BEITLICH GMBH*.

Como tejido abrasivo se ha utilizado un tejido de calada de algodón de 140 g/m² proporcionado por el *Departamento de Ingeniería Textil de la UPV* con tal de reproducir la usabilidad de la toallita, que será utilizada para frote, sobre todo, con tejidos de algodón.

En los ensayos de lavado se utiliza agua ultrapura con tal de interferir lo menos posible en los ensayos de análisis DLS.

Para los análisis de microbiología se utilizan Placas Petrifilm™ para Recuento de Aerobios (Aerobic Count, AC). Estas placas son un medio de cultivo listo para ser empleado, que contiene nutrientes del Agar Standard Methods, un agente gelificante soluble en agua fría y un tinte indicador de color rojo que facilita el recuento de las colonias. Las Placas Petrifilm AC se han adquirido de *3M™*. Para el medio de dilución del ensayo microbiológico se ha utilizado peptona bacteriológica adquirida de *Cultimed* y cloruro de sodio (NaCl) adquirido de *PanReac AppliChem*.

En el estudio de biodegradabilidad se utiliza, para cada una de las muestras ensayadas, un recipiente de cristal con cierre hermético de una capacidad de 2,5 L que contendrá perlita adquirida de *Batlle*, tierra de cultivo universal adquirida de *Jardinero Verde*, agua destilada y la muestra a valorar. Como referencia del método se tomó una celulosa microcristalina adquirida de *JRS Pharma*, y como blanco se empleó un bote con la misma composición (perlita y tierra) pero sin fibras.

Para la valoración de la biodegradabilidad se emplea una disolución de KOH 1 M, una disolución de BaCl₂ 1M, una disolución de HCl 1N y como indicador se emplea fenolftaleína, todos los reactivos se han adquirido de *PanReac AppliChem, España*. Todas las disoluciones se preparan con agua destilada.

En el análisis de la ecotoxicidad del residuo resultante se utilizó el mismo suelo donde se realizó el proceso de biodegradación y como semilla se utilizaron semillas comunes de *Lens*

culinaris adquiridas de un comercio local para observar si el crecimiento de estas semillas después de la siembra y el riego es viable. Y en el proceso de filtrado de la tierra para su análisis microbiológico se utiliza un filtro de fibra de vidrio de 47 mm de diámetro y 0,7 µm de tamaño de poro adquirido de *Frisenette*.



Figura 6. Materiales utilizados en el proyecto.

3.2. Métodos

3.2.1 Preparación de los textiles

Se ha utilizado el proceso en húmedo de impregnación, en concreto el proceso de foulardado, para dotar al no tejido de PLA de la propiedad antimicrobiana. El foulardado es un proceso continuo textil que consiste en impregnar la materia textil en la disolución o baño que contenga el producto deseado para, seguidamente, escurrirla mediante cilindros de presión. De esta forma, la disolución queda depositada sobre la materia, es decir, es un proceso de adsorción, donde la sustancia se adhiere superficialmente al material. La fijación del apresto en la materia se realiza en una segunda fase, generalmente por activación térmica (pad-therm). Para que quede correctamente fijada la sustancia a la fibra se requiere el uso de auxiliares como ligantes cuando no hay afinidad entre la fibra y el acabado.

Por tanto, se prepara un baño con una concentración de 3 g/L del producto iSys AG y 50 g/L de la resina ARRISTAN CPU, según las indicaciones del proveedor (véase [ANEXO II](#)). En este caso, al realizar el acabado por impregnación y no ser necesario una relación de baño, se prepara 1,5 L de baño que será suficiente para impregnar un no tejido de 30 x 90 cm (2700 cm³, ya que el espesor es insignificante).

Teniendo en cuenta las concentraciones y la cantidad de baño, se necesitan 4,5 g de iSys Ag y 75 g de ARRISTAN. Estos productos están en estado líquido, con lo que se añaden a un matraz aforado y se enrasa el baño con agua destilada.

A continuación, se utiliza un agitador magnético para homogeneizar la disolución y se mide el pH con papel de tornasol, este debe estar entre 5-6.



Figura 7. Medición pH del baño.

Seguidamente se introduce la disolución en la cubeta del foulard, donde previamente se había colocado el no tejido a tratar y se ajusta la velocidad y presión de los rodillos. Se hacen dos pasadas del proceso y se calcula el pick-up según la fórmula:

$$\%Pick\ up = \frac{\text{peso húmedo} - \text{peso seco}}{\text{peso seco}} \times 100$$

Este debe estar entre 60-80% según las indicaciones del proveedor, por lo que se debe medir la masa del no tejido antes y después del proceso.

El foulard utilizado es de la marca *TEPA* y para fijar el acabado se utiliza un secadero de rayos infrarrojos (TD-20, *S.P.E*) que secará y termofijará el acabado a 120°C.



Figura 8. Foulard (*TEPA*) y secadero de rayos infrarrojos (TD-20, *S.P.E*).

Con tal de observar la influencia de la resina utilizada en los estudios posteriores, se realiza otra muestra siguiendo el mismo proceso descrito, pero únicamente utilizando en el baño el producto ARRISTAN CPU. Las dimensiones y características del no tejido son las mismas, con lo que las cantidades utilizadas se mantienen.

Igualmente, con tal de observar en los estudios posteriores que sucede con un no tejido de PLA, se mantiene una muestra de las mismas dimensiones a la que no se le aplica ningún acabado.

De esta forma se obtendrán 3 muestras:

- muestra de PLA (**PLA**),
- muestra de PLA con el acabado de resina de poliuretano (**PLA-CPU**),
- muestra de PLA con el acabado de nanopartículas de plata (**PLA-CPU-AG**).

Con tal de obtener muestras más representativas del producto, se realiza un envejecimiento acelerado mediante ensayos de frote y lavado, que serían procesos a los que se someterían las toallitas en su vida útil.

3.2.1.1 Ensayos de abrasión

Para realizar el ensayo de abrasión se utiliza el abrasímetro de la marca *Jaume Bot I Riera*. Se pretende realizar un envejecimiento acelerado del producto lo más parecido a la realidad posible, por lo que se realizan 200 ciclos de frote del no tejido de PLA con el tejido de algodón.

Para realizar dicha prueba se preparan seis probetas de 640 mm x 50 mm del tejido de algodón y dos probetas de las mismas dimensiones de cada no tejido preparado, es decir, dos probetas de PLA, otras dos de PLA-CPU y otras dos de PLA-CPU-AG.

Las probetas se colocan en el equipo tal y como aparecen en la figura 9, estando la probeta a ensayar en la parte superior y el tejido abrasivo en la parte rotatoria.



Figura 9. Preparación del proceso de abrasión.

Una vez finalizados los ciclos, se corta de la parte central de la probeta ensayada (parte que ha sido sometida al ensayo) una muestra de dimensiones 70 mm x 50 mm.

De esta forma, de este proceso se obtienen las siguientes muestras:

- Muestra de PLA frotada (**PLA-CPU F**)
- Muestra de PLA con el acabado de resina de poliuretano frotada (**PLA-CPU F**)
- Muestra de PLA con el acabado de nanopartículas frotada (**PLA-CPU-AG F**)

Se han realizado los ensayos de forma duplicada con tal de utilizar una probeta de cada muestra para el ensayo de lavado.

3.2.1.2 Ensayos de lavado

Las muestras se lavan utilizando el equipo Linitest de la marca FONG'S, véase figura 10.



Figura 10. Equipo linitest (FONG'S).

Los lavados se basan en la norma UNE-EN ISO 105-C10. "Textiles. Ensayo de solidez del color. Parte C10: Solidez del color al lavado con jabón o con jabón y sosa", pero realizando una serie de modificaciones:

- Lavado sin jabón
- Volumen de baño de lavado: 150 mL
- Temperatura de lavado: 40°C
- Tiempo de lavado: 30 minutos
- Muestras de 70 mm x 50 mm
- 10 bolas de acero en cada bote de linitest
- No se utilizan tejidos testigo



Figura 11. Preparación del proceso de lavado.

Una vez finalizados los lavados, los tejidos se depositan sobre un papel de filtro y se dejan secar al aire. Las aguas residuales se guardan para su posterior análisis (véase apartado [3.2.4. DLS](#)).

En este caso, se realizan seis lavados, uno por cada muestra, obteniendo las siguientes muestras:

- Muestra de PLA lavada (**PLA L**),
- Muestra de PLA con el acabado de resina de poliuretano lavada (**PLA-CPU L**),
- Muestra de PLA con el acabado de nanopartículas lavada (**PLA-CPU-AG L**),
- Muestra de PLA frotada y lavada (**PLA-CPU FyL**),
- Muestra de PLA con el acabado de resina de poliuretano frotada y lavada (**PLA-CPU FyL**),
- Muestra de PLA con el acabado de nanopartículas frotada y lavada (**PLA-CPU-AG FyL**).

3.2.2 FTIR-ATR

Se registran espectros FTIR para caracterizar la superficie de los no tejidos y así observar posibles cambios estructurales en las muestras PLA, PLA-CPU y PLA-CPU-AG y en las muestras tratadas con nanopartículas de plata envejecidas. Se utiliza un FT/IR-4700 tipo A de la marca JASCO con accesorio ATR. En concreto, el equipo Jasco FTIR 4700 IRT 5200.

En este caso se registran 16 espectros con una resolución de 4 cm^{-1} .

3.2.3 FESEM

La obtención de imágenes de las diferentes muestras se realiza utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de alta resolución (HRFESEM) que permite obtener imágenes de alta resolución de muestras a escala micro y nanométrica. En concreto, se utiliza el equipo GeminiSEM 500 de la marca ZEISS.



Figura 12. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de alta resolución (GeminiSEM 500, ZEISS).

Se han analizado las muestras con los aumentos convenientes y con un voltaje de aceleración relativamente bajo (1,0 kV) para garantizar una buena resolución de la imagen sin dañar las fibrillas.

Este equipo, además, es capaz de ofrecer un variado rango de informaciones procedentes de la superficie de la muestra, como puede ser la capacidad de caracterización química que se completa con el detector de EDS X-Max 80 de *Oxford Instruments*, con una resolución de 127 eV y dotado para la ejecución de análisis elemental de áreas, puntuales y distribución espacial de los elementos en la muestra (mapping).

Teniendo en cuenta que la técnica analítica de Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS) se utiliza para identificar y analizar los elementos presentes en una muestra, ya que

cada elemento químico tiene rayos X característicos únicos con energías específicas, y la EDS mide estas energías para determinar qué elementos están presentes en la muestra, el voltaje de aceleración necesario para detectar un elemento específico como la plata depende de la energía de excitación característica del elemento y la sensibilidad del detector utilizado.

En general, para detectar la plata mediante EDS, se requiere un voltaje de aceleración lo suficientemente alto para generar suficientes electrones secundarios y rayos X característicos de la muestra. La energía de excitación característica para la plata es de aproximadamente 3,7 keV para el pico $K\alpha$ y 3,3 keV para el pico $L\alpha$. Por ello, se utiliza un voltaje de aceleración de 10 kV.

El espectro resultante de la EDS muestra picos que corresponden a los diferentes elementos presentes en la muestra. Estos picos se utilizan para identificar los elementos y determinar su abundancia relativa.

Para llevar a cabo dicho ensayo, se coloca cada muestra en un portaobjetos y se recubre con hilo de carbono, que permitirá el microanálisis por rayos X. En este ensayo también se estudiarán los productos utilizados para el apresto, depositando cada producto en un papel de filtro y secándolo a 120°C.

3.2.4 DLS

Con el objetivo de determinar la adherencia de las nanopartículas en los no tejido de PLA, se recurre a analizar si en las aguas residuales de los lavados se encuentran nanopartículas. Para ello, se realiza el estudio de dispersión de luz dinámica (DLS) de las aguas residuales. Esta es una técnica para determinar el perfil de distribución de tamaño de partículas en suspensión. Se ha empleado un equipo Z-Sizer de la marca *Malvern*.



Figura 13. Equipo DLS (Z-Sizer, Malvern)

3.2.5 Análisis microbiológico

Aunque, el proveedor certifica que el producto iSys AG tiene propiedad antibacteriana (véase [ANEXO III](#)), se realiza un análisis microbiológico de las diferentes muestras con tal de observar las diferencias en el crecimiento bacteriano aeróbico.

Para realizar dicho análisis se debe, en primer lugar, preparar el medio de dilución. Este medio de dilución debe tener una concentración de 10 g/L de peptona bacteriológica y 5 g/L de cloruro de sodio. En este caso, se preparan 1,5 L de disolución que será suficiente para realizar el análisis de las muestras y, posteriormente el del compost utilizado (véase apartado [3.2.9 Análisis microbiológico del compost](#)).

Por ello, se necesitan 15 g de peptona bacteriológica y 7,5 g de cloruro de sodio. Considerando que los anteriores productos están en estado sólido y se pueden disolver en agua, se necesita 1,5 L de agua destilada.

Una vez realizados los cálculos anteriores se introduce en un vaso de precipitados de capacidad de 1,5 L, las cantidades de producto y se utiliza un agitador magnético con calefacción para homogeneizar la disolución a la vez que se calienta a 100°C hasta que se hace hervir durante 2 minutos.

A continuación, se esteriliza en una estufa a 150°C durante 15 minutos, y se almacena en un recipiente de cristal esterilizado y se deja enfriar. Si no se utiliza en ese momento conservar en frigorífico y cuando se vaya a utilizar sacar y dejar que se atempere.

Siguiendo las instrucciones aportadas por el proveedor de las placas de cultivo Petrifilm (véase [ANEXO IV](#)) se prepara una dilución de 1:10 de la muestra con la dilución de agua de peptona en un contenedor estéril y se deja reposar durante 30 minutos. A continuación, se coloca la Placa Petrifilm en una superficie plana y nivelada y se coloca 1 mL de la dilución de la muestra en el centro de la película cuadrículada inferior con la ayuda de una micropipeta. Se desliza la película superior dejando que caiga sobre la dilución y se coloca el dispersor o esparcidor sobre la película superior ejerciendo presión para distribuir la muestra sobre el área circular. Se espera por lo menos 1 minuto a que se solidifique el gel y se procede a la incubación en estufa a 35°C durante 48 h (± 3 h) según el método **AOAC 990.12**. Después del período de incubación, los microorganismos se pueden contar.

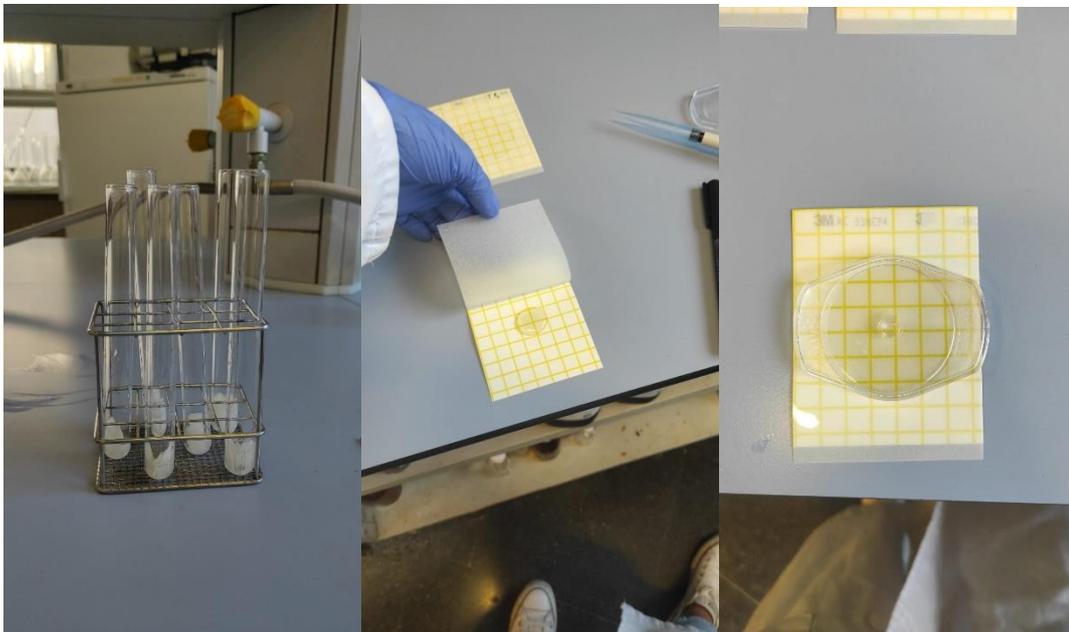


Figura 14. Preparación del análisis microbiológico.

3.2.6 Medida del Carbono Orgánico Total (COT)

Una técnica para cuantificar la cantidad de carbono presente en las muestras sólidas es la medida del carbono total. Se ha empleado un equipo de la marca *Shimadzu* modelo TOC-VCSH que cuenta con un automuestreador modelo ASI-V y un módulo Solid Sample module SSM-5000^a para la medición del Carbono total (CT) y Carbono Inorgánico Total (CIT) en sólidos.

El equipo proporciona las medidas de Carbono total (CT) y Carbono Inorgánico Total (CIT), y por la diferencia de ambos valores se obtiene el Carbono Orgánico Total (COT). La muestra se combustiona a altas temperaturas para formar CO₂. En el caso del CT se produce la

oxidación por combustión catalítica a 900°C y en el caso del IC hay una pre-acidificación con H₃PO₄ y posterior combustión a 200°C. El gas portador (99.9% O₂ a 500 mL min⁻¹) conteniendo el CO₂ y otros productos de la combustión es enfriado y deshidratado antes de llegar al detector NDIR. El equipo proporciona como respuesta un área que es proporcional a la cantidad de CT e IC presente en la muestra.

Se debe medir el carbono orgánico total de las cuatro muestras a estudiar en el proceso de biodegradabilidad: PLA, PLA-CPU, PLA-CPU-AG y PLA-CPU-AG FyL, así como, de la microcelulosa cristalina.



Figura 15. Equipo CT (TOC-VCSH, Shimadzu)

3.2.7 Proceso de biodegradabilidad

El proceso de biodegradabilidad que se describe a continuación se ha desarrollado por parte del equipo de investigación GIITEX de la UPV, habiendo hecho diferentes investigaciones previas con otros textiles y habiendo aceptado la reproducibilidad del método [41-43]. Este método se ha desarrollado a partir de la metodología descrita por Miniyasami et al [11] y Modelli et al. [12].

Para preparar el proceso de biodegradabilidad se introducen 15 g de perlita en el fondo del recipiente y se le añaden 15 mL de agua destilada, con el fin de humedecerla. A continuación, se forma la siguiente capa introduciendo 50 g de tierra de cultivo universal. Se añaden 0,45

g del textil a valorar y otros 50 g de tierra de cultivo universal. La última capa será, nuevamente, formada por 15 g de perlita humedecida con 15 mL de agua destilada.

Para finalizar, se coloca un vaso de precipitado con 40 mL de KOH sobre la capa de perlita. Este será el responsable de captar el CO₂ generado en la degradación de las muestras textiles. Se cierra el recipiente herméticamente y se introduce en una estufa a 60° C de temperatura durante 30 días.

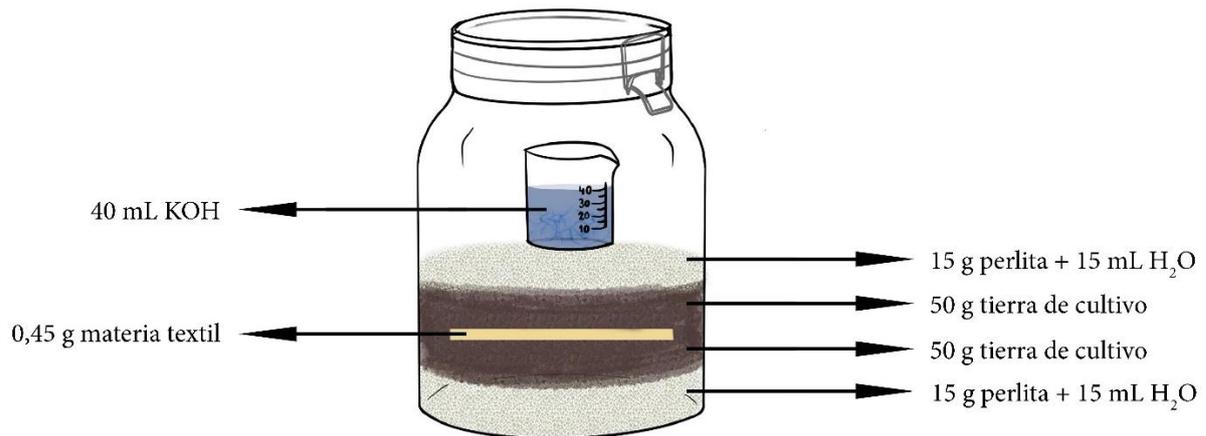


Figura 16. Diagrama esquemático de la preparación del proceso de biodegradabilidad. *Fuente: Elaborado por autor a partir de información de MUNIYASAMY, Sudhakar; PATNAIK, Asis. [11]*

Debido a las limitaciones de espacio en la estufa, las muestras a estudiar simultáneamente están acotadas a un máximo de cinco, con lo que se deben elegir las muestras más representativas.

En este caso, se preparan cinco ecosistemas, siendo uno de ellos la referencia del método, pues se utiliza microcelulosa cristalina como materia a valorar, otro ecosistema será el blanco, ya que se empleó un bote con la misma composición (perlita y tierra) pero sin fibras y, tres muestras textiles, siendo estas:

- PLA
- PLA-CPU-AG
- PLA-CPU-AG FyL

Se han seleccionado dichas muestras por ser las más representativas del proyecto, ya que permitirán observar la influencia de la aplicación de nanopartículas y la influencia del envejecimiento en la muestra aprestada con nanopartículas. Se ha seleccionado el envejecimiento de frote y lavado por ser el más completo.



Figura 17. Ecosistemas del proceso de biodegradabilidad preparados.

3.2.7.1 Valoración

Para llevar a cabo la valoración del método, se extrae el vaso de precipitado que contiene KOH y se deja el recipiente abierto durante 10 minutos con tal de oxigenar el ecosistema.

A continuación, se introducen 6 mL de BaCl_2 , con la ayuda de una pipeta, en el vaso de KOH que ha captado el CO_2 generado, para convertir K_2CO_3 soluble en BaCO_3 insoluble, y se deja reposar durante 10 minutos para que se forme todo el precipitado y éste se deposite en el fondo.

Seguidamente, se extraen 10 mL de la solución sin coger precipitado y se introducen en un vaso de precipitado limpio. Se aplica agitación magnética y se añaden 2 gotas de fenolftaleína como indicador.

Finalmente, se realiza la valoración dejando caer HCl a partir de una bureta, previamente preparada, hasta que el color de la solución vuelva a ser el inicial. Se anota el volumen en mL de HCl consumido.

La frecuencia de medición es de 4 días a la semana y el tiempo de ensayo de 84 días.



Figura 18. Vaso de precipitados con KOH que ha captado CO_2 .



Figura 19. Vaso de precipitado de KOH con el CO₂ captado precipitado.

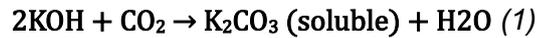


Figura 20. Proceso de titración.

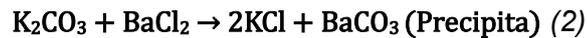
3.2.7.2 Determinación del porcentaje de biodegradabilidad

La medición del porcentaje de biodegradación se ha realizado según las reacciones que se describen a continuación:

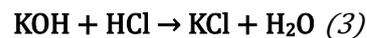
Mientras el textil se degrada, se produce la siguiente reacción (1):



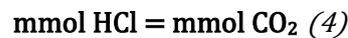
Al extraer la potasa (KOH) y añadir el BaCl₂, se obtiene un precipitado blanco, quedando en el vaso de precipitado el KOH que ha quedado libre por no haber más CO₂.



Este resto de KOH que no ha precipitado por no haber reaccionado con el CO₂ presenta pH alcalino, y, por tanto, al añadir las gotas de fenolftaleína se transforma en color fucsia. La titración con HCl permite determinar la cantidad (mL) que se precisa para que dicho indicador varíe de fucsia a incoloro, cambio que sucede cuando se alcanza el pH de 8,2. El volumen de HCl consumido se emplea para calcular la cantidad de CO₂ que se ha generado.



Esto significa que:



Se debe tener en cuenta que los mmoles HCl indicarán los mmoles de CO₂ que no han reaccionado con el KOH. Así pues, los mmol de CO₂ generado que han reaccionado con el KOH dependerán de los mL de HCl que pueden reaccionar con los 10 mL de KOH que no han sido sometidos al proceso de biodegradabilidad (HCl_{KOHi}). Es decir, se obtiene de la diferencia entre la cantidad de HCl del KOH sin estar en condiciones de biodegradabilidad, definiendo así la cantidad máxima de CO₂ que se podría producir, y la cantidad de HCl medida tras el proceso de biodegradabilidad que define los mmoles del CO₂ que aún podrían producirse (HCl_{KOHf}). Esta diferencia indicará los mmoles de HCl y, por tanto, de CO₂ que se han producido realmente en el proceso de biodegradabilidad referente a las muestras.



Considerando que se parte de HCl 1 N:



Y por tanto los mg de CO₂ se pueden obtener según la ecuación 3:



Para realizar los cálculos del porcentaje de biodegradabilidad se recurrirá a las siguientes expresiones:

El CO₂ teórico que se puede generar se obtiene según la ecuación 4:

$$CO_2(th) = \frac{44 \times Tc}{12} \quad (Ec. 4)$$

Donde Tc:

$$Tc = \frac{COT (\%) \times materia (mg)}{100} \quad (Ec. 5)$$

Por tanto, CO₂ (th) equivale a la cantidad de CO₂ teórico que se puede generar en función de la cantidad de carbono que se ha analizado en el ensayo (Tc) obtenido a partir del % COT medido y la cantidad de materia textil utilizada en el ensayo de biodegradabilidad, 0,45 g.

El % de biodegradación se obtiene a partir de la ecuación 6:

$$\%Biodegradabilidad = \frac{mg CO_2muestra - mg CO_2blanco}{CO_2(th)} \times 100 \quad (Ec. 6)$$

3.2.8 Ecotoxicidad

Se decide analizar el residuo final producido tras el proceso de biodegradación. Basado en el método OECD 208, norma de ensayo para productos químicos denominada “*Terrestrial Plant Test: Seedling Emergence and Seedling Growth Test*”.

Este ensayo mide como afecta el compuesto al crecimiento de las plantas, utilizando el residuo tras un proceso de biodegradación o compostabilidad.

Para su realización, se cogen los botes de ensayo donde se ha realizado la medición de la biodegradabilidad, y se retira la perlita y el residuo no degradado de los botes. Seguidamente con la tierra resultante, se mezcla para homogenizarla por completo y se llena con ella un vaso de precipitado por bote de 100 mL.

En los vasos de precipitados resultantes se plantan 6 semillas de la planta *Lens culinaris*, tapando la semilla con 1 cm de tierra.

Se riegan con agua, hasta que la tierra este húmeda y se observa el crecimiento de las plantas.

En total existen 5 botes, los mismo que realizados en el proceso de biodegradación. Durante en ensayo se valora con el tiempo el crecimiento de las plantas, comprobando que las plantas crecen con el tiempo en comparación con el bote que únicamente tiene tierra.



Figura 21. Preparación del ensayo de ecotoxicidad.

3.2.9 Análisis microbiológico del compost

Como medida final, se decide realizar el análisis microbiológico del compost tras el proceso de biodegradación con tal de observar la actividad microbiana presente tras el ensayo de biodegradabilidad. Se lleva a cabo el mismo proceso que el descrito en el apartado [3.2.5 Análisis microbiológico](#), pero utilizando como muestra a medir la tierra.

En este caso, se debe hacer filtración de la dilución para que no lleguen al ensayo trozos del compost e influyan en los resultados. Para ello, se utiliza un embudo magnético y un filtro de fibra de vidrio.



Figura 22. Preparación de la dilución de la muestra

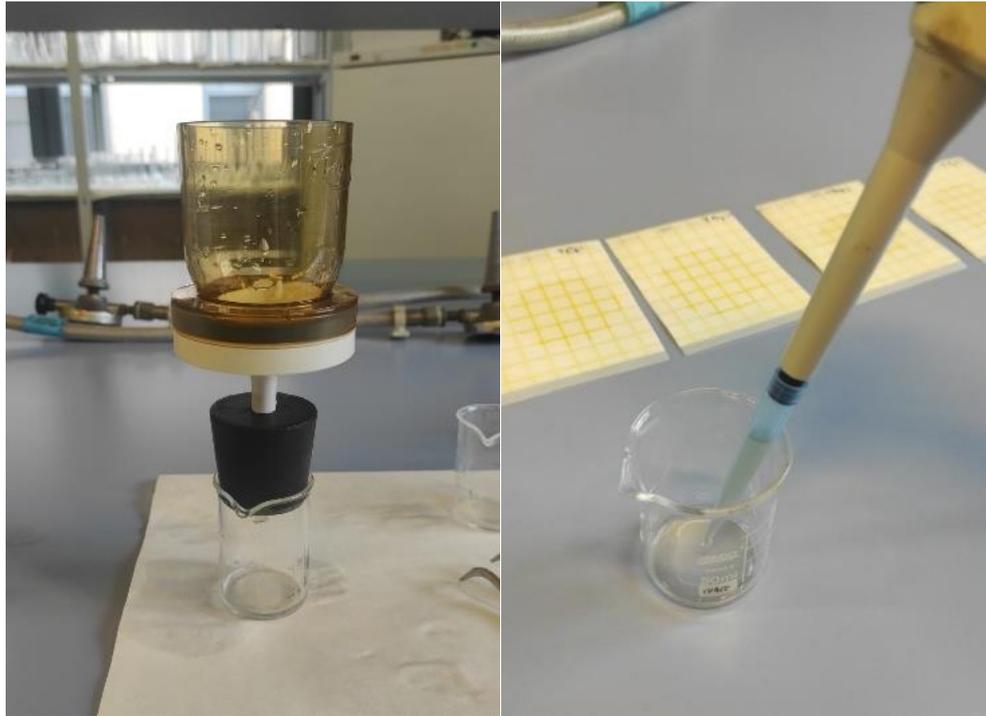


Figura 23. Filtrado y pipeteado en la placa Petrifilm.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Preparación de los textiles

4.1.1. Cálculo del pick-up

Teniendo en cuenta que el peso en seco de la materia textil, es decir antes de la impregnación, es de 32,8 g y, que, tras el proceso de apresto antimicrobiano, se obtiene un peso húmedo de 58,9 g, el **pick-up** es del **79,57%**.

Mientras que en el proceso de foulardado de únicamente el producto ARRISTAN CPU, se obtiene un **pick-up** del **79,32%** ya que el peso en seco es de 32,4 g y el peso en húmedo de 58,1 g.

Con ello, se afirma que se ha realizado una impregnación correcta según las indicaciones del proveedor, que recomendaba un pick-up entre el 60-80%.

4.1.2. Muestras

Tras los procesos de foulardado se puede observar en la figura 24 que a simple vista no se observan diferencias de apariencia entre la muestra de PLA sin tratar, la muestra de PLA tratada con acabado de nanopartículas de plata (PLA-CPU-AG) y la muestra de PLA tratada únicamente con la resina de poliuretano (PLA-CPU), pues el acabado es incoloro. Si es apreciable una mayor suavidad al tacto de la muestra tratada con nanopartículas de plata (PLA-CPU-AG).

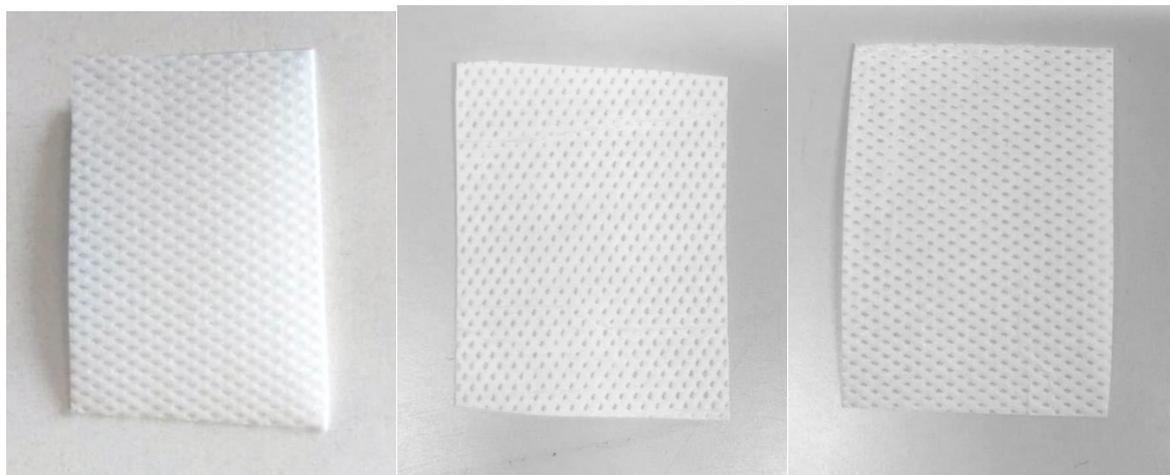


Figura 24. Muestras textiles de PLA, PLA-CPU y PLA-CPU-AG en orden de izquierda a derecha.

4.1.3. Muestras envejecidas por abrasión

En la figura 25 se pueden observar las diferencias visuales entre las distintas muestras resultantes del proceso de abrasión de 200 ciclos.

La muestra únicamente tratada con resina de poliuretano (PLA-CPU) es la que presenta una apariencia más desgastada, seguida de aquella muestra tratada con nanopartículas de plata (PLA-CPU-AG), mientras que, en la muestra de PLA sin tratar se puede observar cómo se genera algo de vellosidad en la superficie. Estas diferencias se pueden deber a que la impregnación realizada sea más susceptible al frote y el acabado se arranque de la fibra decapándose. Sin embargo, es apreciable que con la presencia de nanopartículas se disminuye la formación de ese arrastre de producto con fibras.

En los tres casos, durante el proceso de frotado se observa cómo no se generan microplásticos volátiles apreciables, sino que se quedan aferrados al textil formando una especie de vellosidad enmarañada.

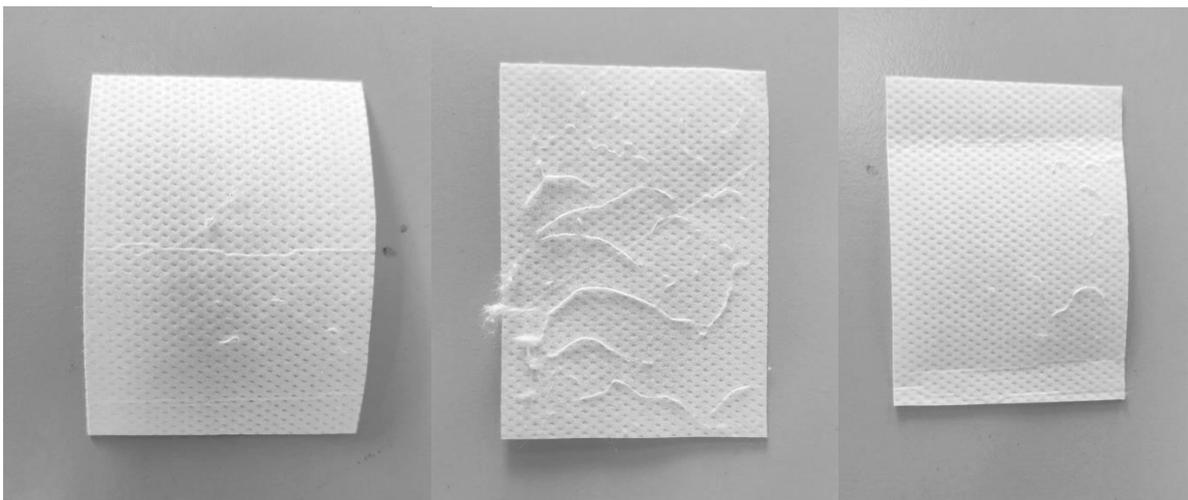


Figura 25. Muestras textiles tras ensayo de abrasión de 200 ciclos. PLA F, PLA-CPU F, PLA-CPU-AG F de izquierda a derecha.

4.1.4. Muestras envejecidas por lavado

Tras los ensayos de lavado de las muestras PLA, PLA-CPU y PLA-CPU-AG, se puede observar cómo no se aprecian diferencias a nivel visual en la figura 26. Mientras que en la figura 27 se puede observar que las muestras lavadas que han sido previamente frotadas presentan un desgaste más suavizado que cuando únicamente estaban frotadas.

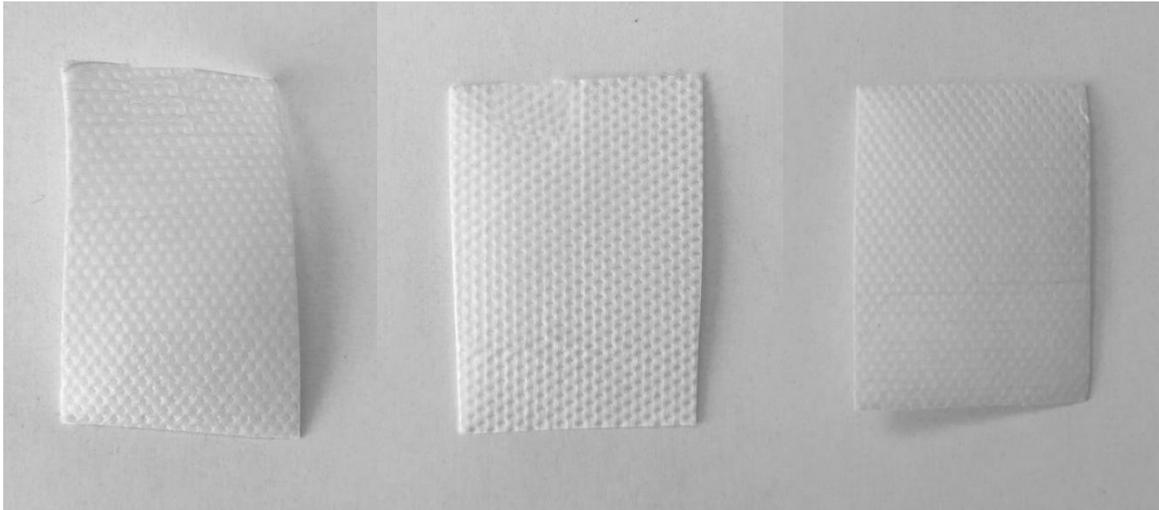


Figura 26. Muestras textiles tras ensayo de lavado. PLA L, PLA-CPU L, PLA-CPU-AG L de izquierda a derecha.

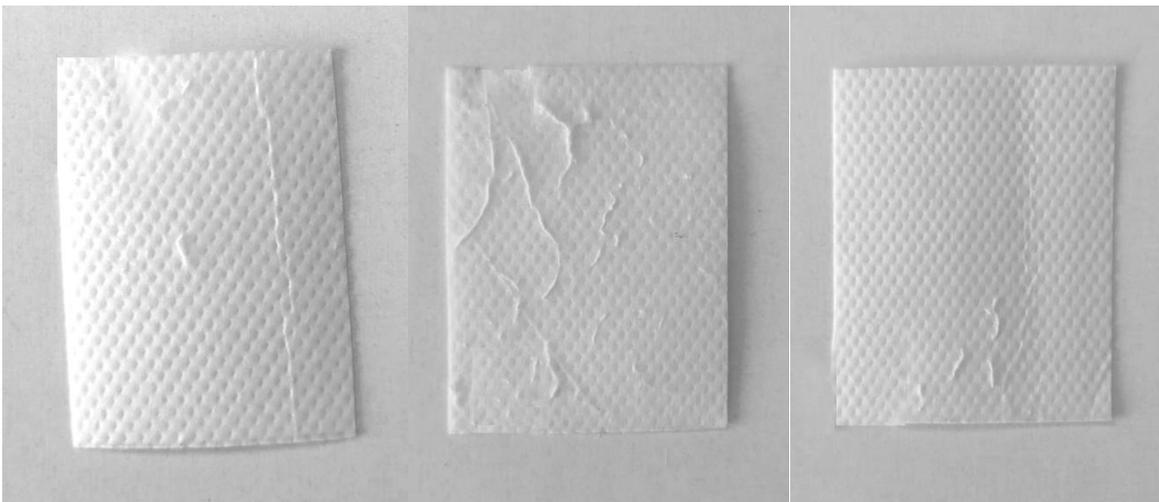


Figura 27. Muestras textiles frotadas tras ensayo de lavado. PLA FyL, PLA-CPU FyL, PLA-CPU-AG FyL de izquierda a derecha.

4.2. FTIR-ATR

Con tal de observar si existen cambios estructurales en las muestras, se han realizado mediciones FTIR-ATR en las muestras PLA, PLA-CPU y PLA-CPU-AG y en las muestras tratadas con nanopartículas de plata envejecidas.

La figura 28 muestra los espectros de PLA, PLA-CPU y PLA-CPU-AG. Se puede observar que las tres muestras presentan los mismos picos, pero aquella muestra con acabado de nanopartículas tiene una absorbancia mayor destacable en el pico 1081 cm^{-1} , que se atribuyó

a tensión del enlace C-O, y en el pico 1748 cm^{-1} , que se atribuyó a tensión del doble enlace C=O.

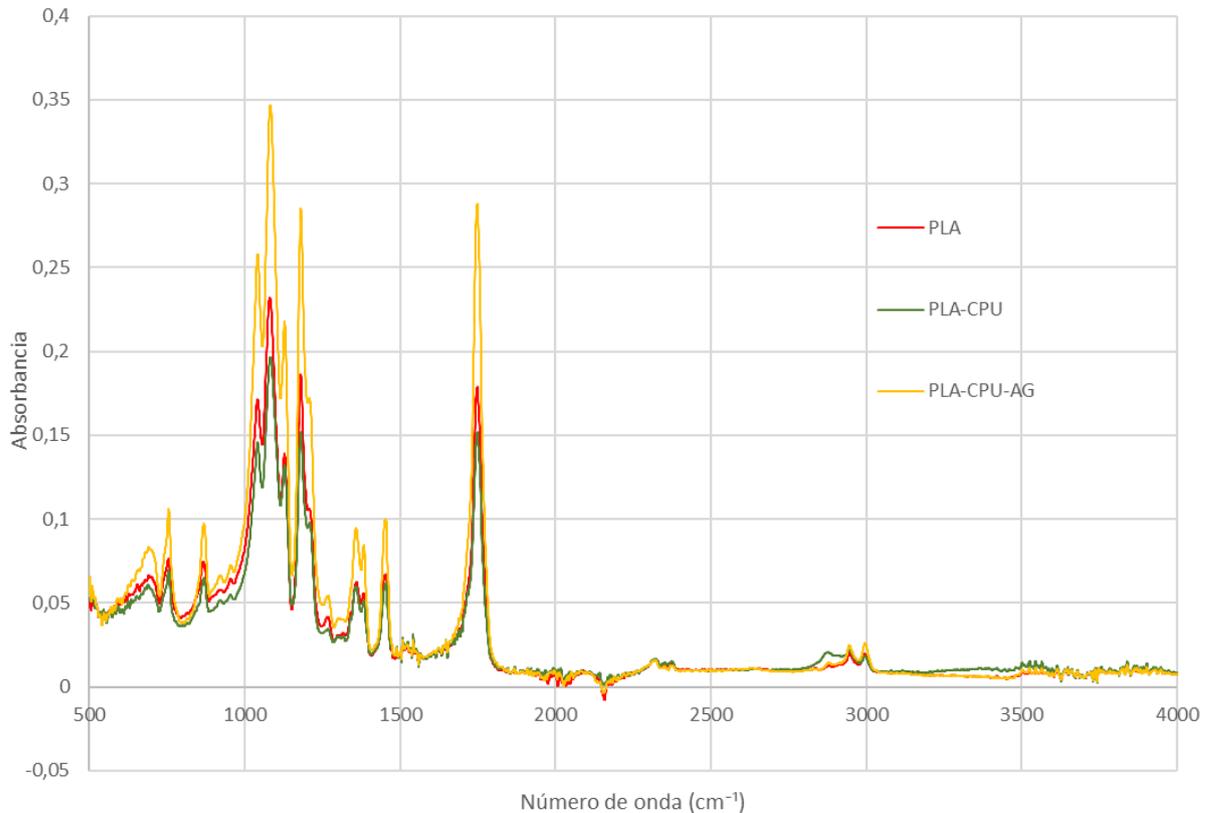


Figura 28. Espectros FTIR-ATR de las muestras PLA, PLA-CPU y PLA-CPU-AG. Resolución 4 cm^{-1} , 16 escaneos.

Teniendo en cuenta que el ácido láctico presenta enlaces de tipo C-O y C=O, tal como se muestra en la figura 29 y la resina de poliuretano también presenta dichos enlaces como se muestra en la misma figura y no existen grandes diferencias entre la muestra de ácido poliláctico sin tratar (PLA) y la muestra tratada con la resina de poliuretano (PLA-CPU), entonces debe ser el medio de dispersión de las nanopartículas el causante del aumento de estos tipos de enlaces.

Por tanto, dada la estructura química del ácido láctico y del poliuretano, no hay grandes cambios en grupos funcionales que permitan evidenciar espectros FTIR con diferencias sustanciales. Por lo que, la única diferencia puede radicar en la presencia de plata y del medio dispersante de esta.

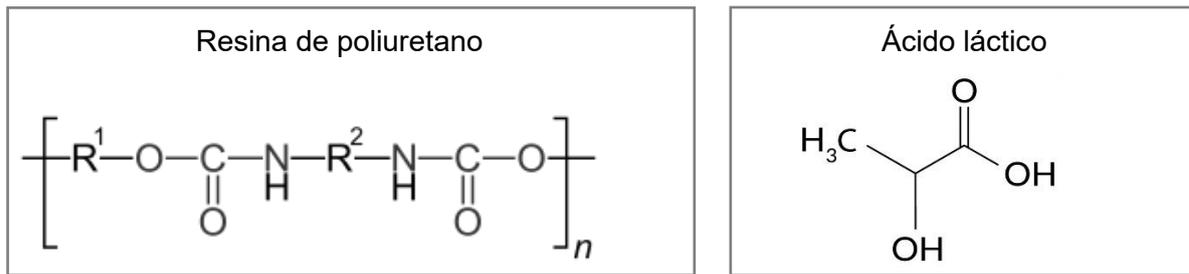


Figura 29. Estructura química de la resina de poliuretano y del ácido láctico.

La figura 30 muestra los espectros de PLA-CPU-AG, PLA-CPU-AG F y PLA-CPU-AG L y PLA-CPU-AG FyL. En esta se puede observar como todas las muestras presentan prácticamente el mismo espectro, con lo que no existen cambios estructurales tras los procesos de envejecimiento de abrasión y lavado.

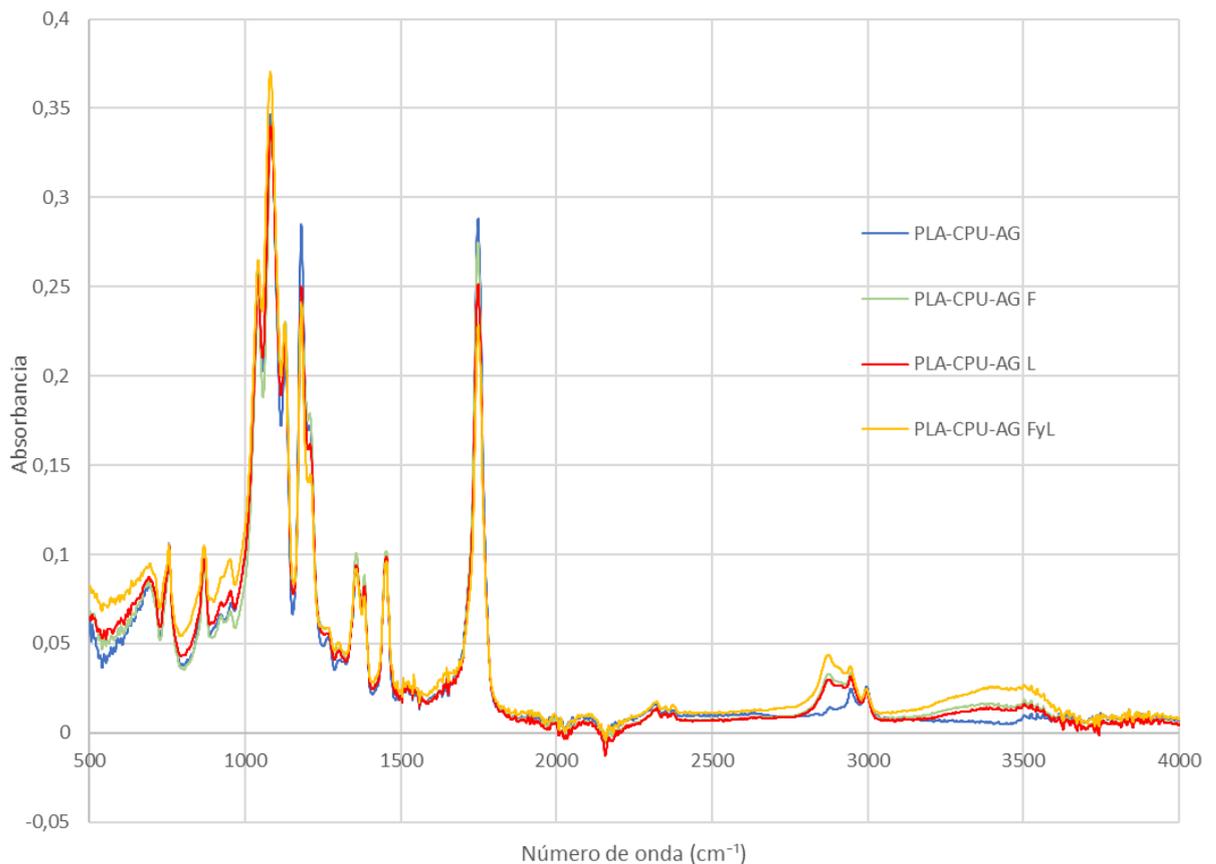


Figura 30. Espectros FTIR-ATR de las muestras PLA-CPU-AG, PLA-CPU-AG F y PLA-CPU-AG L y PLA-CPU-AG FyL. Resolución 4 cm⁻¹, 16 escaneos.

4.3. FESEM

Con tal de saber qué forma tienen las nanopartículas y la resina de poliuretano, se observan los productos directamente en el equipo. Así, se podrá determinar que se debe buscar en las imágenes FESEM de las muestras realizadas.

En la figura 31A se puede observar que las nanopartículas de plata (iSys AG) tienen un tamaño más o menos esférico y presentan diversidad de tamaños.

Por otro lado, en la figura 31B, se puede apreciar que la resina de poliuretano (ARRISTAN CPU) presenta una superficie rugosa y con surcos.

Por tanto, si se observa la figura 31C, correspondiente a la mezcla de los dos productos con la misma concentración sin diluir, se aprecia una combinación de ambos resultados, es decir, se observa una superficie rugosa, determinada por la resina de poliuretano, y presencia de esferas de varios tamaños., correspondientes a las nanopartículas de plata.

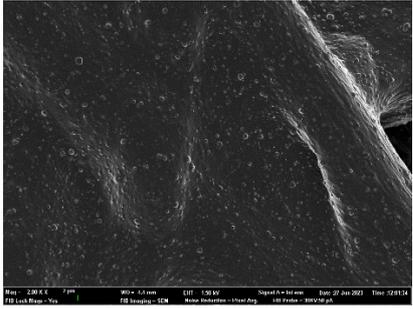
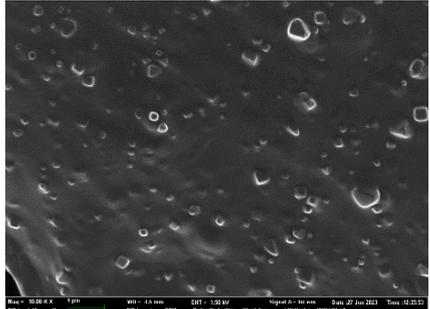
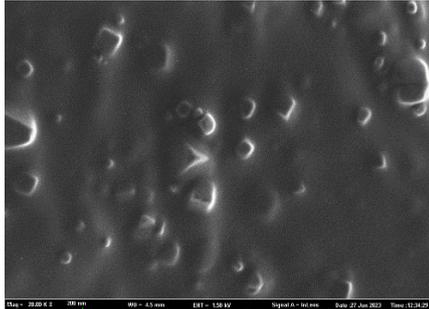
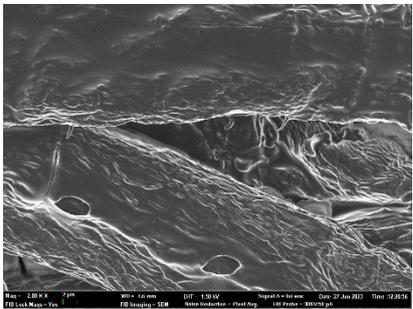
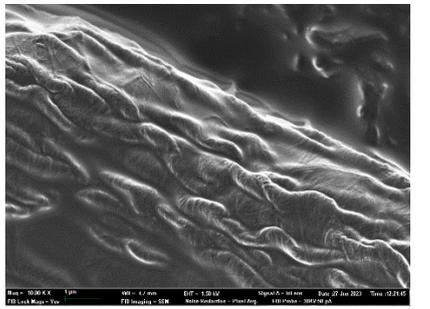
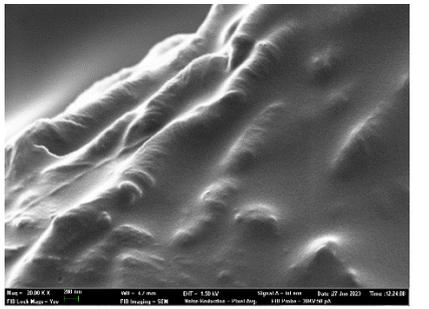
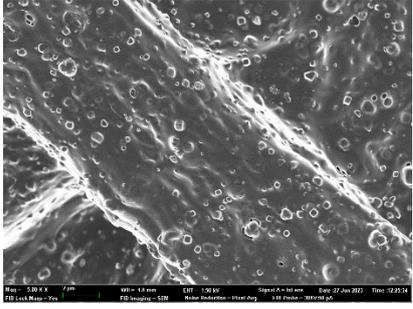
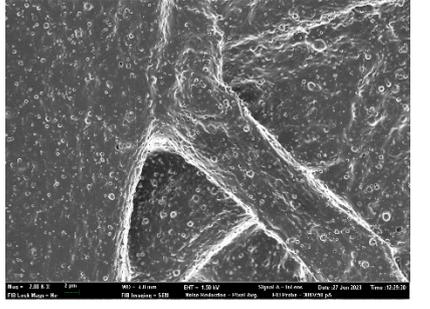
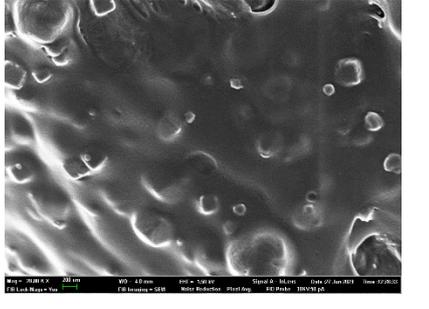
iSys AG	<p>A1</p>  <p>(x2000)</p>	<p>A2</p>  <p>(x10000)</p>	<p>A3</p>  <p>(x20000)</p>
ARRISTAN CPU	<p>B1</p>  <p>(x2000)</p>	<p>B2</p>  <p>(x10000)</p>	<p>B3</p>  <p>(x20000)</p>
ARRISTAN CPU- iSys AG	<p>C1</p>  <p>(x5000)</p>	<p>C2</p>  <p>(x2000)</p>	<p>C3</p>  <p>(x20000)</p>

Figura 31. Imágenes FESEM de los productos aplicados.

En la figura 32 se pueden observar las imágenes obtenidas de las diferentes muestras a distintos aumentos. Es en los aumentos de $\times 20000$ donde se alcanzan valores de magnitud de nanómetros, tamaño en el que se pueden observar las nanopartículas.

En la figura 32, si se observan los apartados D, E y F se pueden apreciar las muestras de PLA, PLA-CPU y PLA-CPU-AG, es decir, la muestra inicial de PLA y las muestras tratadas con nanopartículas de plata y resina de poliuretano. Las imágenes muestran como la muestra tratada con nanopartículas de plata PLA-CPU-AG presenta ese carácter rugoso y con esferas de diferentes tamaños, sin embargo, como la concentración utilizada en el baño es más baja que la analizada y no es una deposición, sino que se ha impregnado por foudardado, se aprecia una disminución en la cantidad de estas esferas. Mientras que la muestra de PLA sin tratar presenta una superficie lisa y la tratada con resina de poliuretano un carácter rugoso, pero sin esferas.

En la figura 32 si se analizan los apartados G, H e I correspondientes a las muestras envejecidas por lavado, se puede observar como todas las muestras presentan un suave desgaste, siendo el desgaste ocasionado en la muestra de PLA sin tratar en la propia fibra, pero en las muestras tratadas sobre la resina de poliuretano.

Si se analizan los apartados J, K y l de la figura 32 se pueden observar las muestras envejecidas por frote. En este caso el desgaste producido es mayor que el ocasionado con el lavado, observando que la muestra de PLA sin tratar contiene partículas correspondientes a la abrasión producida en la propia fibra. Sin embargo, en la muestra que ha sido tratada con resina de poliuretano (PLA-CPU F) se aprecia un aspecto de decapación, que se puede asignar a que es la resina la que está sufriendo el desgaste. Este hecho ocurre también en la muestra tratada con nanopartículas de plata (PLACPU-AG F), sin embargo, en este caso se siguen observando las esferas correspondientes a las nanopartículas de plata.

Y si se observan los apartados M, N y Ñ de la figura 32 se puede apreciar como las muestras envejecidas con frote y lavado combinan las superficies obtenidas en las anteriores imágenes. Esto quiere decir, que la muestra de PLA sin tratar frotada y lavada (PLA FyL) presenta una degradación de la fibra, pero ya no se observan restos de esa abrasión, sino que se observa la fibra desgastada y suavizada. Mientras que en la muestra tratada con resina de poliuretano (PLA-CPU FyL) sigue destacando ese aspecto decapado, pero con mayor abertura, es decir, las grietas obtenidas tras el frote se ven más abiertas y suavizadas tras el lavado. Y en la muestra tratada con nanopartículas de plata (PLA-CPU-AG FyL) se observa como el agrietamiento sufrido por la resina de poliuretano, debido al mayor desgaste y suavizado, permite que las nanopartículas de plata queden en la superficie.

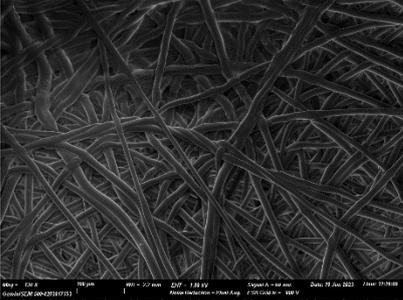
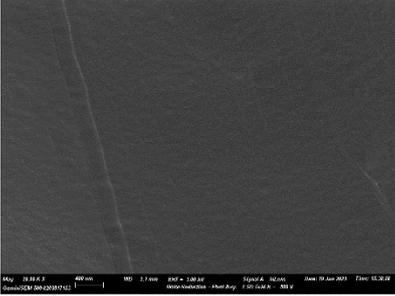
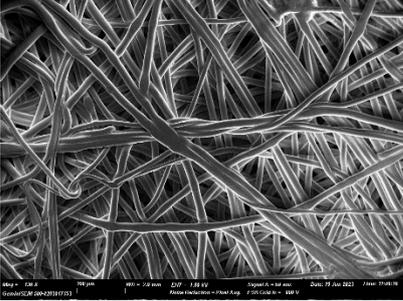
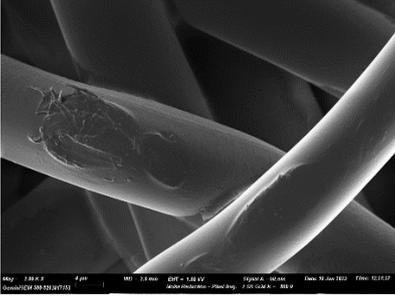
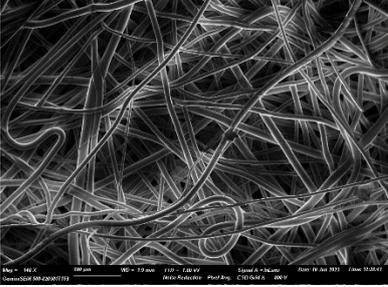
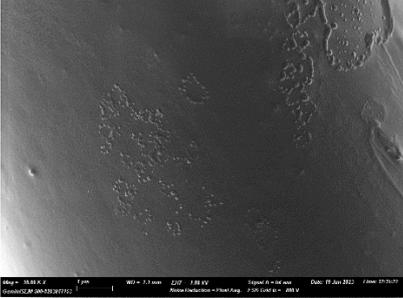
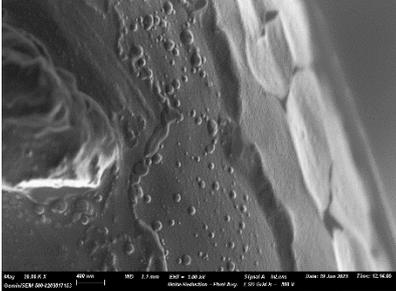
<p>PLA</p>	<p>D1</p>  <p>(x134)</p>	<p>D2</p>  <p>(x10000)</p>	
<p>PLA-CPU</p>	<p>E1</p>  <p>(x134)</p>	<p>E2</p>  <p>(x2000)</p>	
<p>PLA-CPU-AG</p>	<p>F1</p>  <p>(x134)</p>	<p>F2</p>  <p>(x10000)</p>	<p>F3</p>  <p>(x20000)</p>

Figura 322. Imágenes FESEM de las muestras realizadas.

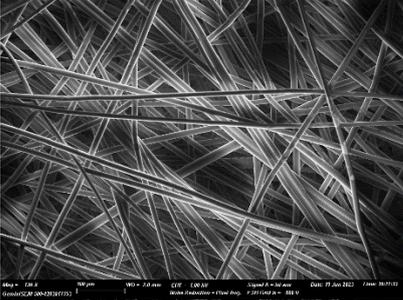
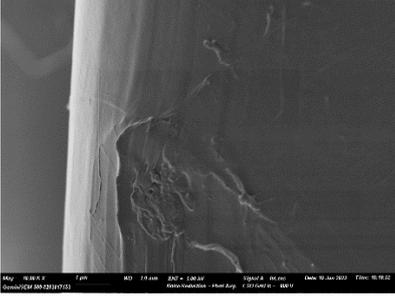
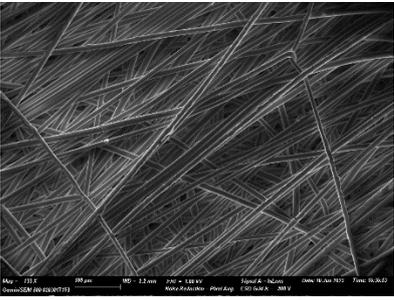
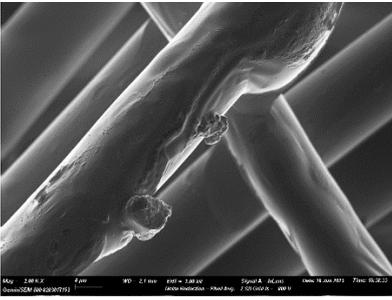
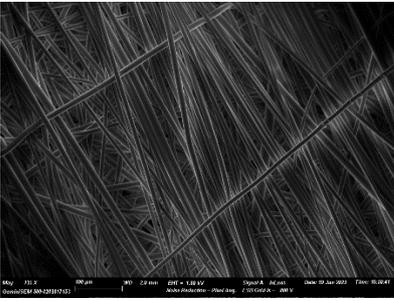
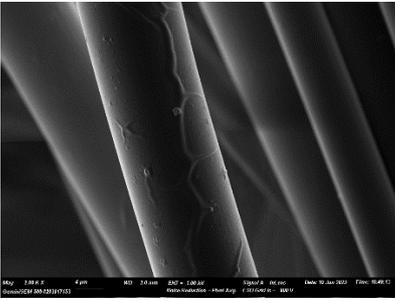
<p>PLA L</p>	<p>G1</p>  <p>(x134)</p>	<p>G2</p>  <p>(x10000)</p>	
<p>PLA-CPU L</p>	<p>H1</p>  <p>(x134)</p>	<p>H2</p>  <p>(x2000)</p>	
<p>PLA-CPU-AG L</p>	<p>I1</p>  <p>(x134)</p>	<p>I2</p>  <p>(x2000)</p>	

Figura 32. Imágenes FESEM de las muestras realizadas.

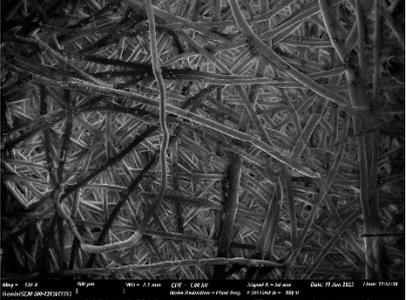
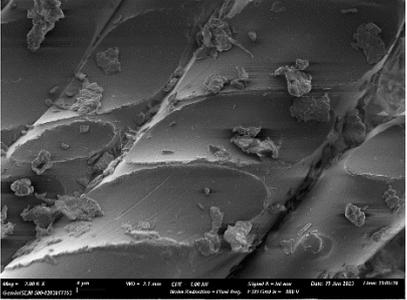
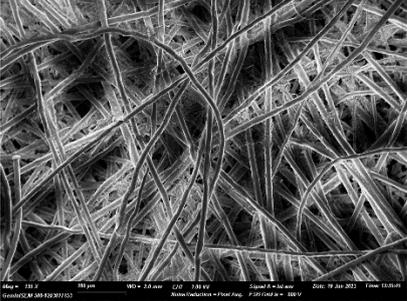
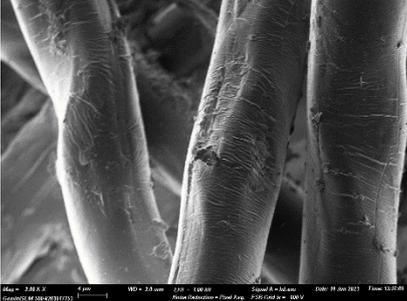
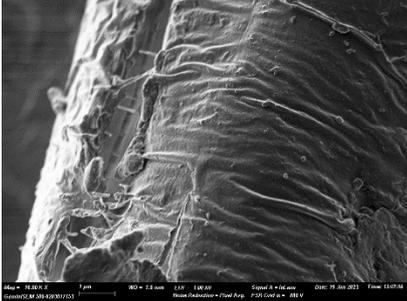
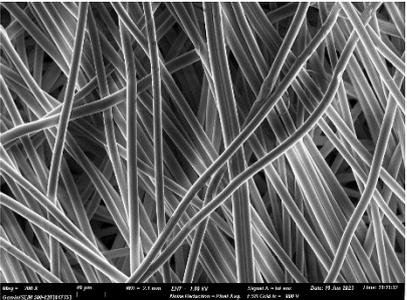
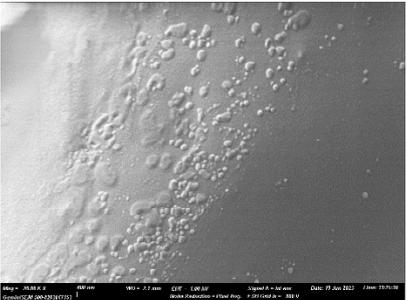
<p>PLA F</p>	<p>J1</p>  <p>(x134)</p>	<p>J2</p>  <p>(x2000)</p>	
<p>PLA-CPU-AG F</p>	<p>K1</p>  <p>(x134)</p>	<p>K2</p>  <p>(2000)</p>	<p>K3</p>  <p>(x10000)</p>
<p>PLA-CPU-AG F</p>	<p>L1</p>  <p>(x134)</p>	<p>L2</p>  <p>(x20000)</p>	

Figura 342. Imágenes FESEM de las muestras realizadas.

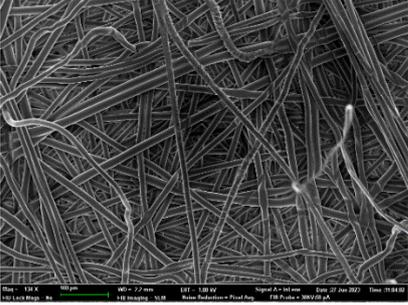
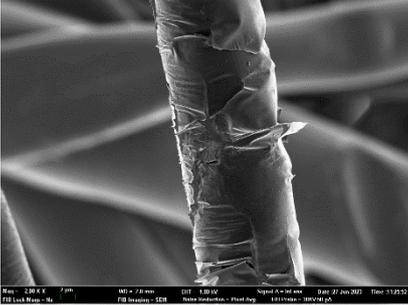
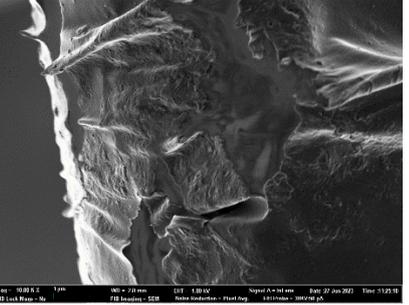
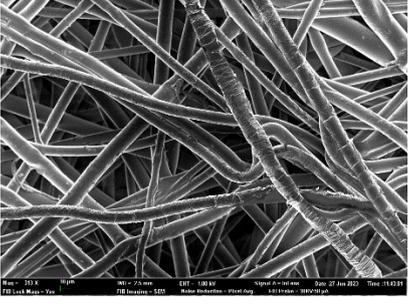
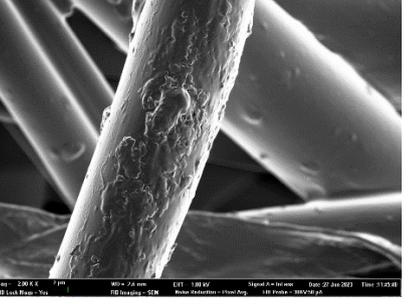
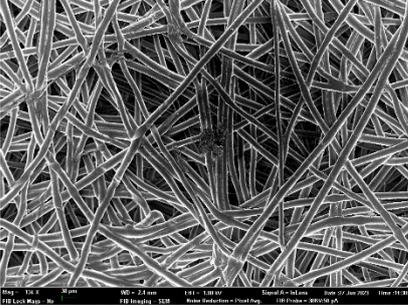
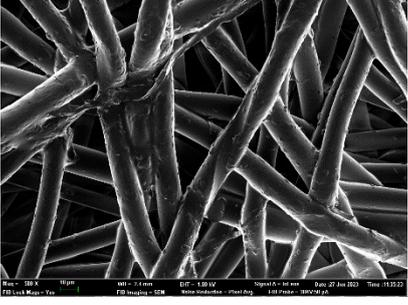
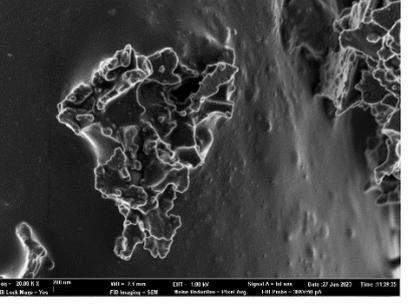
<p>PLA FyL</p>	<p>M1</p>  <p>(x134)</p>	<p>M2</p>  <p>(x2000)</p>	<p>M3</p>  <p>(x10000)</p>
<p>PLA-CPU-AG FyL</p>	<p>N1</p>  <p>(x313)</p>	<p>N2</p>  <p>(x313)</p>	<p>N3</p>  <p>(x2000)</p>
<p>PLA-CPU-AG FyL</p>	<p>Ñ1</p>  <p>(x134)</p>	<p>Ñ2</p>  <p>(x500)</p>	<p>Ñ3</p>  <p>(x20000)</p>

Figura 32. Imágenes FESEM de las muestras realizadas.

Sin embargo, todas las imágenes analizadas se han tratado utilizando 1 kV, con lo que las observaciones son únicamente correspondientes al estado superficial. Pero, si se enfoca un haz de electrones altamente energético sobre la muestra, los electrones golpearán la superficie de la plata siendo reflejados directamente hacia el detector del microscopio. Este fenómeno se conoce como electrones retrodispersados (o electrones secundarios de alta energía).

Esto causa que la plata se vea brillante en el microscopio electrónico de barrido debido a su alta capacidad de reflexión de electrones. El brillo observado en el FESEM es el resultado del comportamiento de los electrones cuando interactúan con la muestra.

Este fenómeno se debe a que la plata es un excelente conductor de electricidad y tiene una estructura de electrones de valencia que permite una fácil liberación de electrones cuando se exponen a la energía de excitación suficiente. Esto aumenta la cantidad de electrones retrodispersados, lo que hace que la imagen de la muestra de plata apareciera más brillante en comparación con otros materiales.

Por ello, al aplicar un voltaje de aceleración de 10 kV se obtienen los resultados de la figura 33. En esta figura se observa como las muestras tratadas con nanopartículas de plata presentan esferas brillantes, mientras que la muestra de PLA sin tratar y aquella muestra tratada únicamente con resina de poliuretano, no presentan tantas esferas brillantes.

Del mismo modo, es destacable que a medida que la muestra presenta un envejecimiento mayor, es mayor también la presencia de esferas brillantes, siendo así, la muestra PLA-CPU-AG FyL la que más cantidad de esferas brillantes contiene.

Con tal de demostrar que ocurre este fenómeno, se incluye también las imágenes FESEM del producto iSys AG directamente, que confirma ese brillo destacable de las nanopartículas de plata.

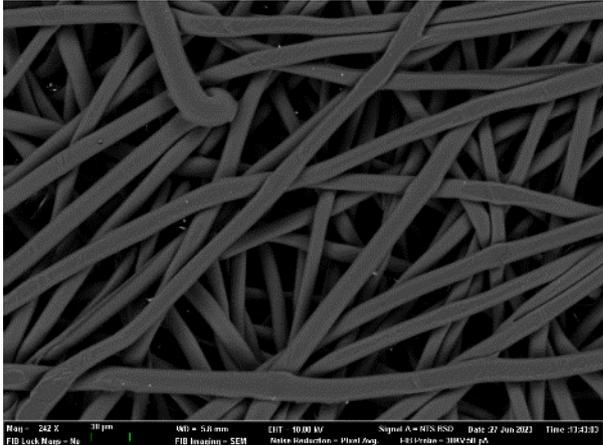
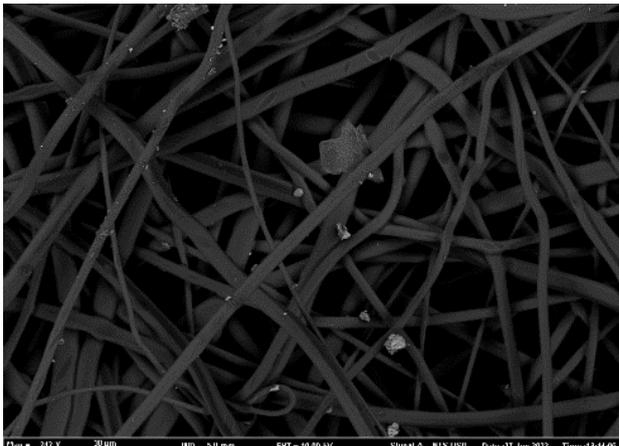
<p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">PLA</p>	<p>O1</p>  <p>(x242)</p>	
<p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">PLA-CPU-AG</p>	<p>P1</p>  <p>(x242)</p>	<p>P2</p>  <p>(x242)</p>

Figura 33. Imágenes FESEM retrodispersados de las muestras y el producto iSys Ag.

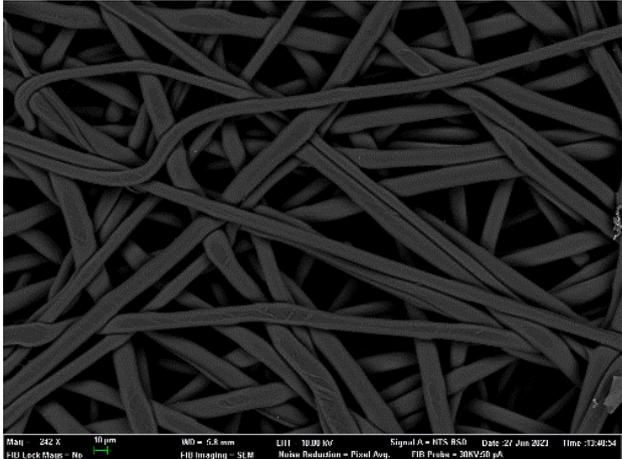
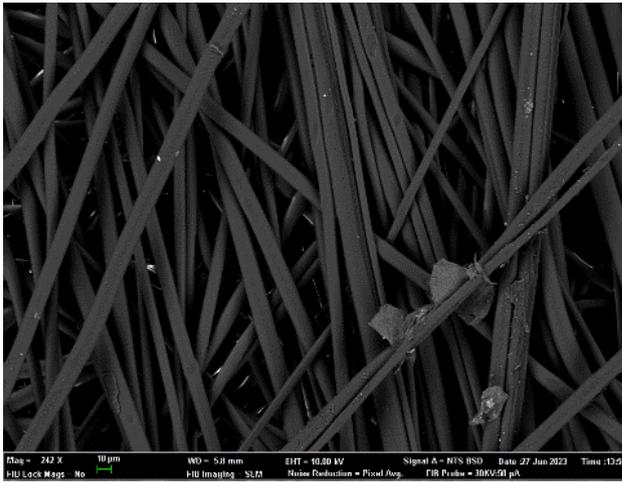
<p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">PLA-CPU</p>	<p>Q1</p>  <p>(x242)</p>	
<p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">PLA-CPU-AG L</p>	<p>R1</p>  <p>(x242)</p>	

Figura 353. Imágenes FESEM retrodispersados de las muestras y el producto iSys Ag.

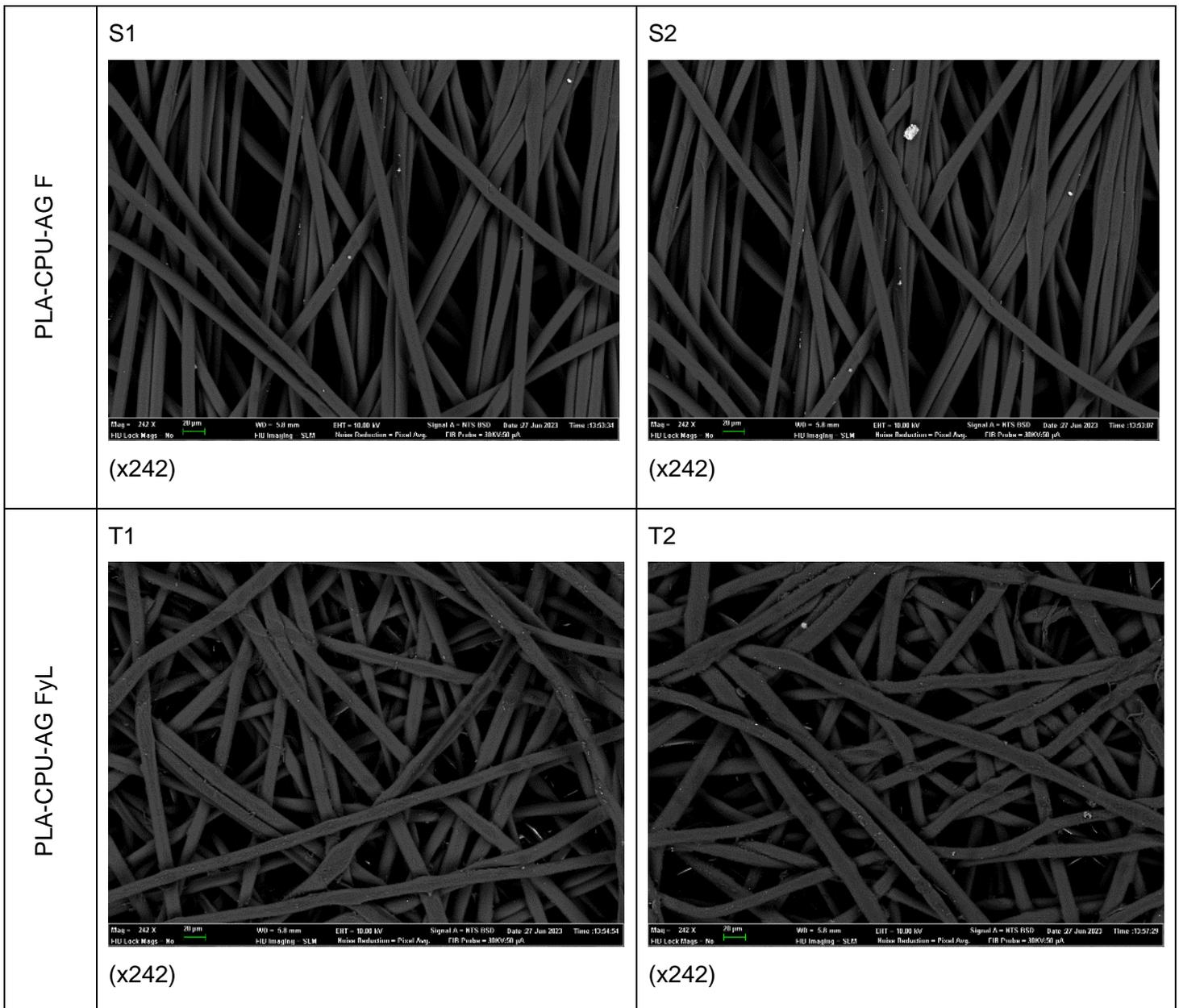


Figura 33. Imágenes FESEM retrodispersados de las muestras y el producto iSys Ag.

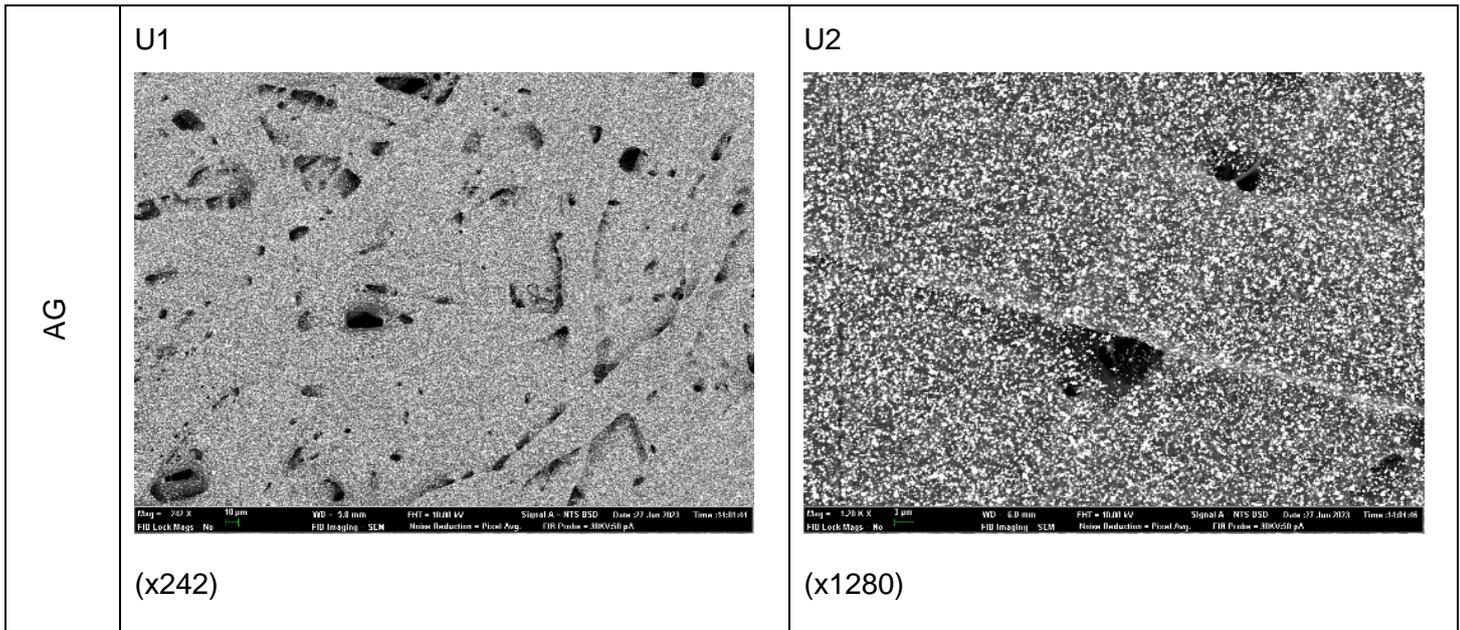


Figura 33. Imágenes FESEM retrodispersados de las muestras y el producto iSys Ag.

Con tal de analizar la presencia y cantidad en porcentaje de nanopartículas de plata, se realiza el ensayo EDS, que permite analizar sobre un área, zona o punto los materiales presentes.

Por ello, en la figura 34 se ha determinado que en el producto iSys AG la cantidad de nanopartículas de plata corresponde a aproximadamente el 26%. Este pequeño porcentaje se puede deber a que se trata de la concentración mínima inhibitoria (MIC) que es la concentración más baja de un fármaco antimicrobiano (como un antifúngico, antibiótico o bacteriostático) que inhibirá el crecimiento visible de un microorganismo.

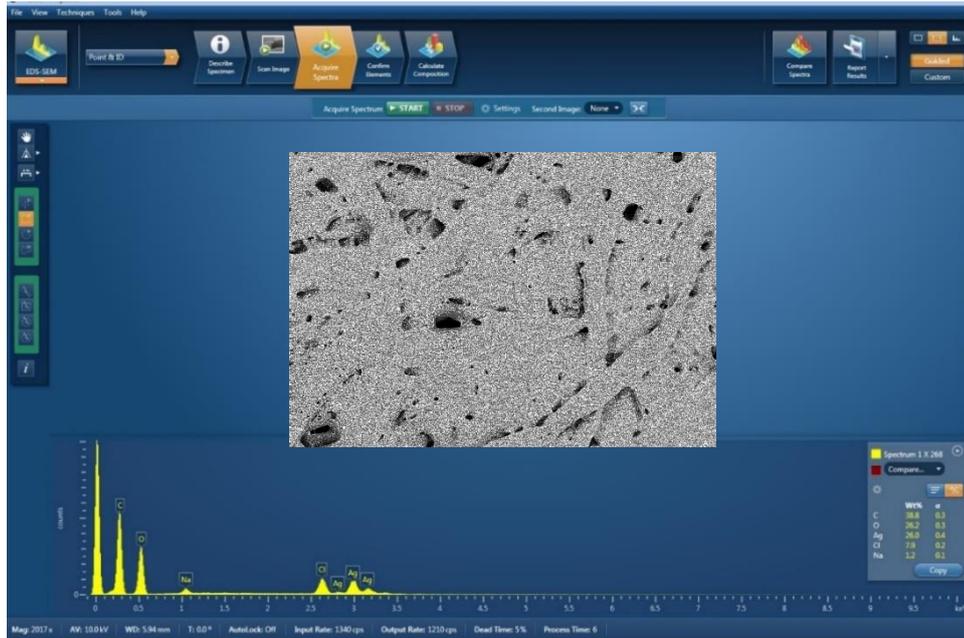


Figura 34. Ensayo EDS por área del producto que contiene nanopartículas de plata (iSys AG).

Sin embargo, cuando se analiza el área de una muestra textil tratada con nanopartículas, en específico, la muestra PLA-CPU-AG FyL no se observa presencia de plata, como se puede apreciar en la figura 35. Esto se puede deber al tamaño nanométrico que presentan las partículas y, por ello, al analizar un área, el porcentaje relativo de esas nanopartículas en contraste con el resto de materiales es prácticamente nulo, por lo que para identificar estas nanopartículas, se debe hacer un análisis de forma puntual.

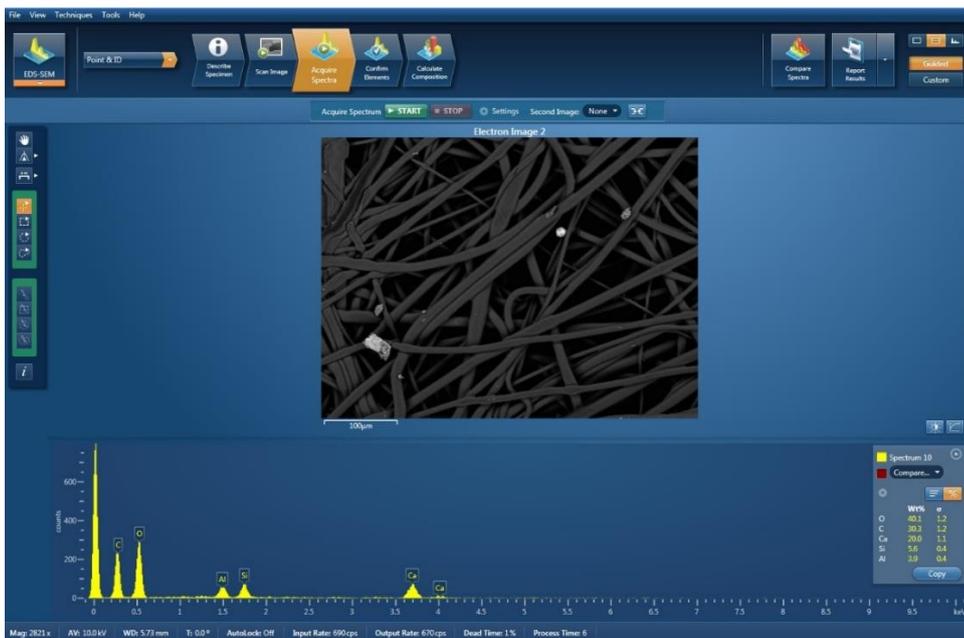


Figura 35. Ensayo EDS por área de la muestra PLA-CPU-AG FyL.

Teniendo en cuenta, como muestra la figura 36, que las esferas de nanopartículas brillantes son identificables a aumentos mayores, en este caso $\times 1280$, se realiza una imagen FESEM de retrodispersados de la muestra PLA-CPU-AG FyL con esos aumentos, con tal de poder identificar las esferas brillantes. Esta imagen del FESEM se muestra en la figura 37 y es destacable que a esos aumentos la fibra empieza degradarse.

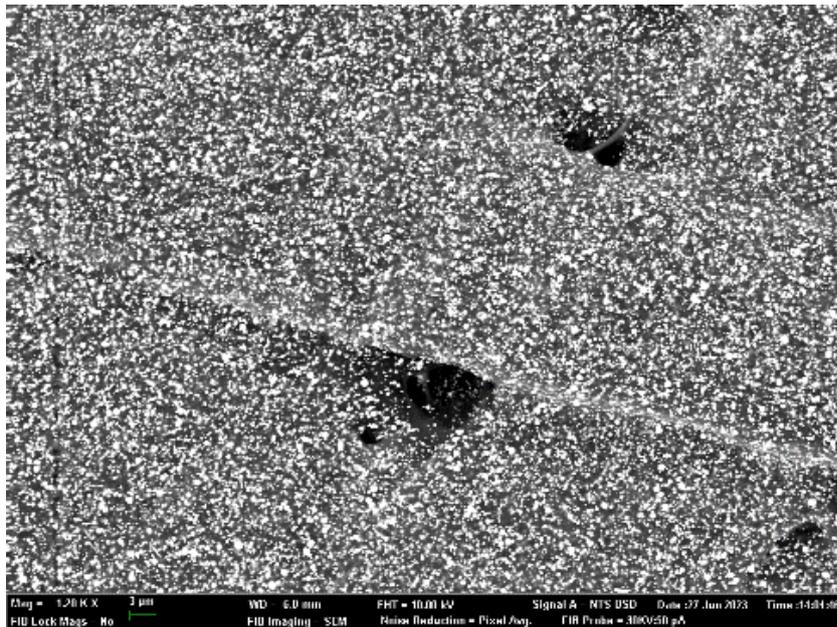


Figura 36. Imagen FESEM retrodispersados del producto iSys Ag a $\times 1280$ aumentos.

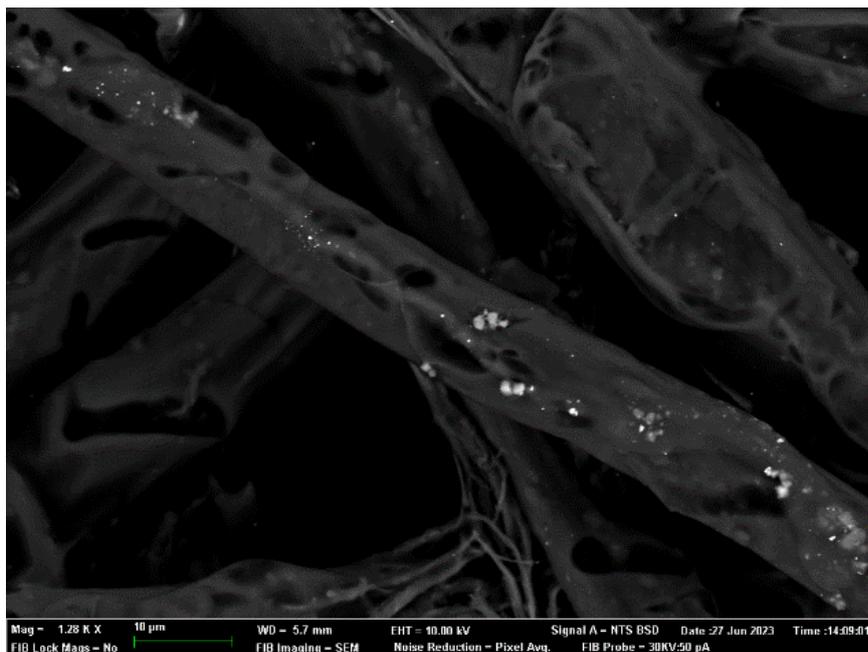


Figura 37. Imagen FESEM retrodispersados de la muestra PLA-CPU-AG FyL a $\times 1280$ aumentos.

Se analiza uno de esos puntos brillantes con el EDS. En este caso, se analiza la muestra PLA-CPU-AG FyL debido a que las nanopartículas tras el envejecimiento ocupan un lugar más superficial y no tan cubierto como cuando no están envejecidas. Es en la figura 38 donde se confirma que esa esfera brillante corresponde a plata.



Figura 38. Ensayo EDS por punto de la muestra PLA-CPU-AG FyL.

4.4. DLS

Con tal de determinar la adherencia de las nanopartículas en los no tejidos tras los ensayos de lavado se realiza el ensayo DLS, que permite determinar el perfil de distribución de tamaño de partículas. En este caso se analiza la distribución de tamaños de partículas en función del número de partículas en porcentaje.

En la figura 39, se pueden contemplar diferencias entre las distintas muestras en la distribución del tamaño de partículas. Siendo así la muestra de PLA sin tratar (PLA) la que genera partículas de mayor tamaño, seguida de la muestra de PLA-CPU, siendo así, la muestra PLA-CPU-AG la que presenta partículas de menor tamaño.

Es destacable, que las muestras que han sido frotadas presentan porcentajes de número de partículas mayor, siendo en el caso de la muestra de PLA F y PLA-CPU F, tamaños de partículas prácticamente iguales que las muestras sin frotar, pero en la muestra PLA-CPU-AG F se observa un desplazamiento hacia tamaños más grandes que la muestra sin frotar.

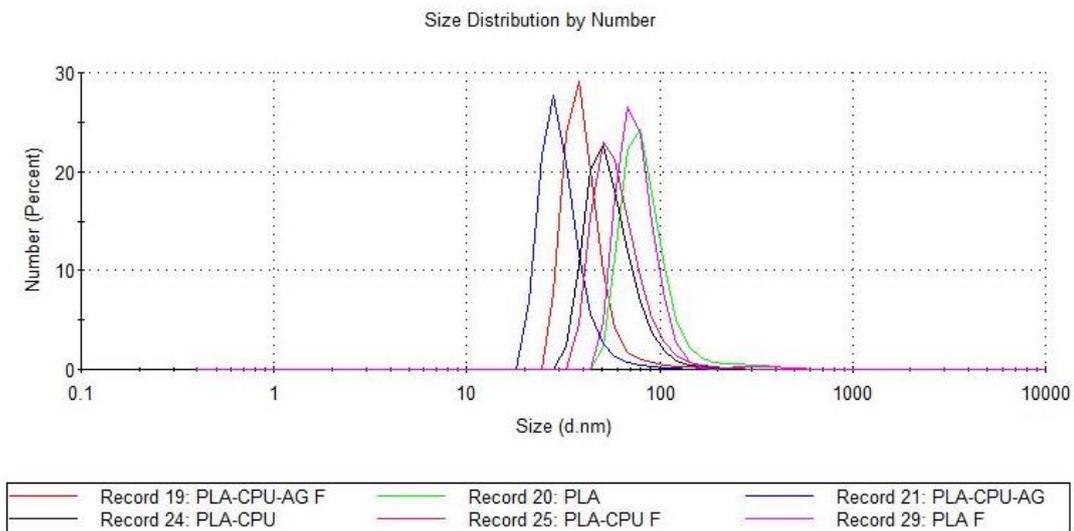


Figura 369. distribución de tamaños de partículas en función del número de partículas en porcentaje.

Los diferentes tamaños de las muestras presentan diferentes materiales sobre los que ha actuado el desgaste de lavado.

Con ello, estas diferencias de tamaños de partículas muestran que la muestra de PLA durante el proceso de lavado genera partículas referentes al desgaste de la fibra de ácido poliláctico, siendo estas partículas de un tamaño aproximado a 70 d.nm. Mientras que en la muestra PLA-CPU, es decir, aquella tratada con resina de poliuretano, se obtienen tamaños de partícula de 51 d.nm aproximadamente, con lo que ese cambio se puede deber a que la resina está protegiendo el desgaste de la propia fibra y se generan partículas del desgaste de la resina. Y las aguas residuales de la muestra de PLA-CPU-AG contienen partículas de tamaño de 30 d.nm aproximadamente, con lo que durante el desgaste del lavado, principalmente se deben estar expulsando nanopartículas de plata.

El hecho de que las muestras frotadas presenten mayor porcentaje de partículas se puede deber a que ha habido un desgaste previo, con lo que durante el lavado la expulsión de partículas es mayor.

Es destacable que en el caso de la muestra PLA-CPU-AG F se generen partículas de mayor tamaño que la muestra PLA-CPU-AG sin frotar y esto es a causa de que se puedan estar

generando partículas correspondientes a la resina de poliuretano, que tras el frote habrán sufrido desgaste.

4.5. Análisis microbiológico

En la tabla 1 se pueden observar los resultados del análisis microbiológico. Estos resultados expresan el número de colonias de bacterias aerobias.

En todas las muestras estudiadas se observa formación de colonias. Sin embargo, se puede apreciar una tendencia a la disminución de bacterias aerobias en los procesos de envejecimiento, destacando las muestras frotadas y lavadas, que habiendo sido tratadas o no, presentan la mínima formación de colonias. Esta disminución destacable en el crecimiento de bacterias se puede deber a los cambios físicos de desgaste ocasionados.

De igual forma, es destacable que aquellas muestras que han sido tratadas con nanopartículas de plata presentan una disminución notable en la formación de colonias de bacterias aerobias, pero no un resultado nulo. Siendo destacable la muestra PLA-CPU-AG FyL que presenta 8 colonias. Con ello se puede observar que el producto tratado con nanopartículas tiene carácter antimicrobiano según el proveedor, pero sigue siendo colonizado por algunas bacterias aerobias.

Es destacable también que la muestra de PLA sin tratar frotada (PLA F) presenta un número menor de bacterias que aquella que ha sido tratada con nanopartículas, pero en la figura 40 se puede observar que el área de las colonias es mayor.

Cabe indicar que los resultados se pueden ver influidos por las condiciones de trabajo, ya que no se ha realizado en un laboratorio microbiológico.

Tabla 1. Resultados del análisis microbiológico. Recuento de aerobios.

	RECuento AEROBIO			
	-	Ensayo de abrasión (F)	Ensayo de lavado (L)	Ensayo de abrasión y lavado (FyL)
PLA	37	19	24	15
PLA-CPU	41	37	26	11
PLA-CPU-AG	17	34	24	8

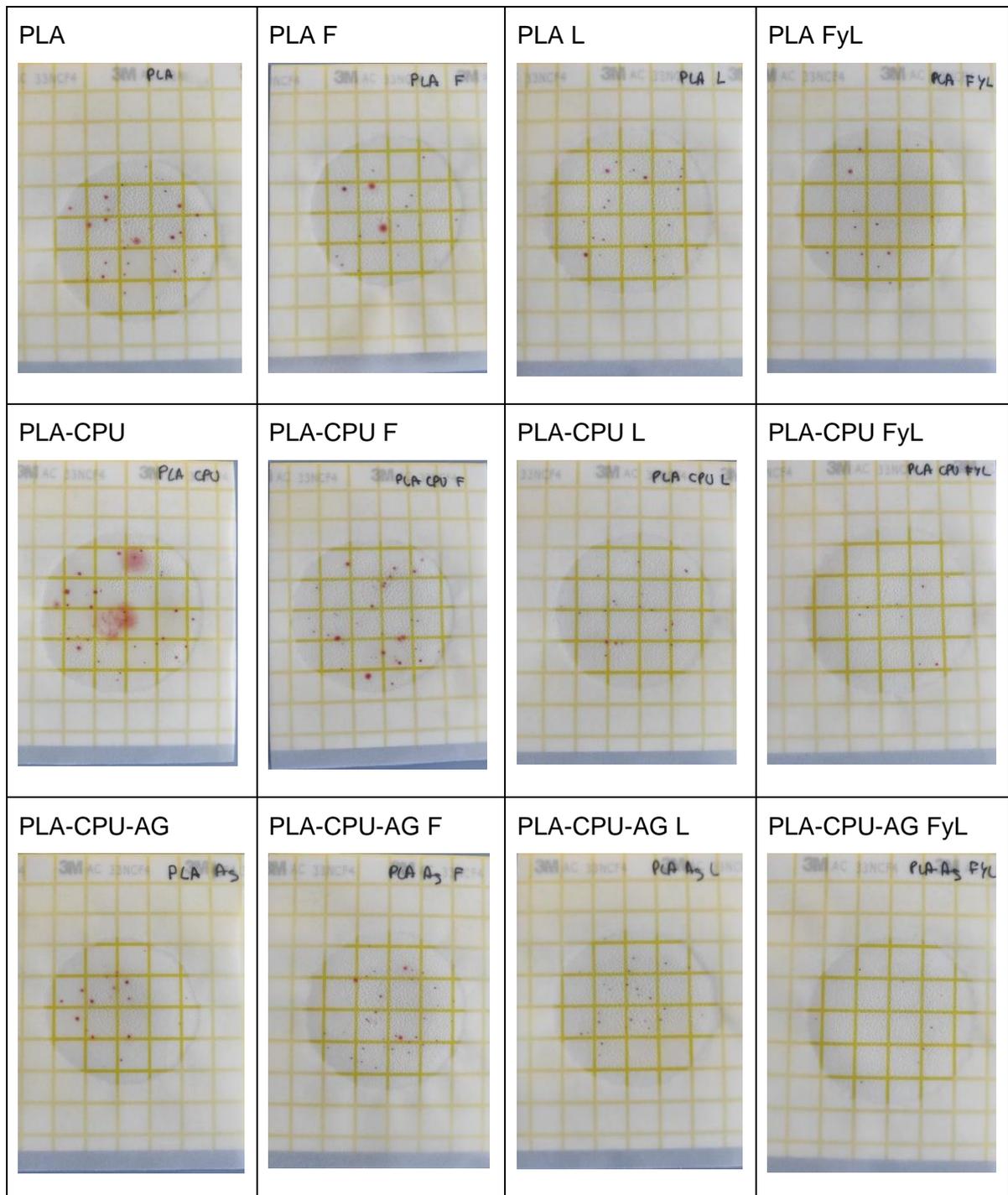


Figura 40. Resultados del análisis microbiológico.

4.6. Carbono Orgánico Total

A continuación, se muestra en la Tabla 2 los valores de % COT obtenidos por el equipo y los Tc (mg) y CO₂ teóricos (mg) calculados.

Como se puede observar, las diferencias entre las cuatro muestras son prácticamente insignificantes, aunque se observa como el PLA sin tratar presenta valores aproximados al 65% de carbono orgánico, mientras que aquellas que han sido tratadas presentan valores de carbono orgánico por debajo.

Tabla 2. Resultados del carbono orgánico total, Tc y CO₂ teórico.

	PLA	PLA-CPU-AG	PLA-CPU-AG FYL	CELULOSA MICROCISTALINA
COT (%)	64,82	57,37	56,74	32,15
Tc (mg)	291,7	258,2	255,3	144,7
CO₂ (th) (mg)	1069,56	946,73	936,10	530,56

4.7. Proceso de biodegradabilidad

En la figura 41 se observa una comparativa general de todos los ensayos realizados, siendo el de la celulosa microcristalina el que mayor cantidad de mg de CO₂ genera. Mientras que el resto de las muestras a estudiar están por debajo de los mg de CO₂ generados por el ecosistema.

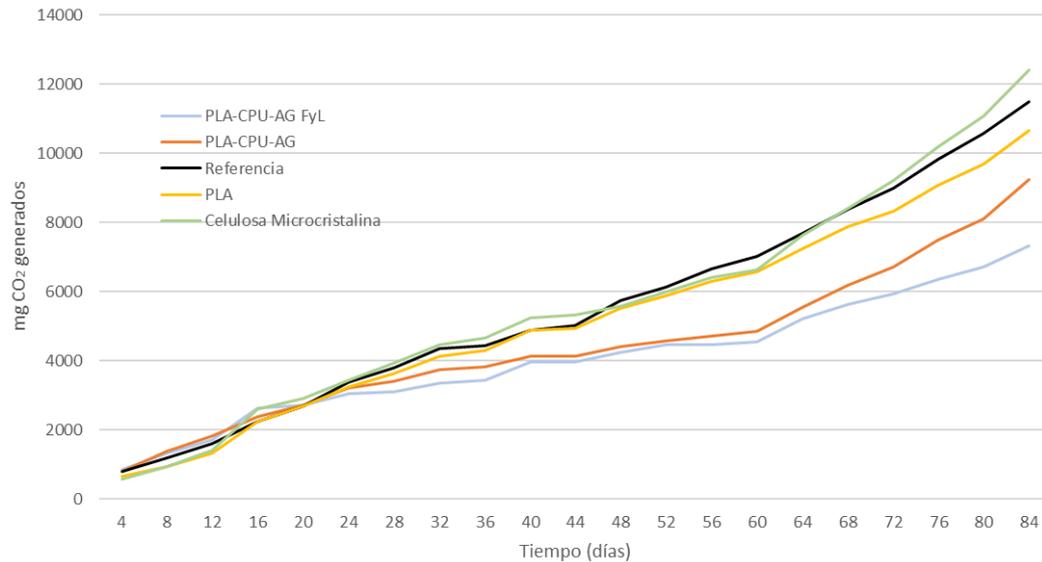


Figura 41. Comparativa general del proceso de biodegradabilidad.

4.7.1. Influencia de las nanopartículas de plata

Entre las muestras a ensayar se pretende comparar la posible influencia de las nanopartículas de plata en el proceso de biodegradabilidad. Por ello, en la figura 42, se puede apreciar que la muestra que está tratada con nanopartículas de plata genera menor cantidad de dióxido de carbono que la muestra de PLA sin tratar. Por ello, la muestra sin tratar (PLA) favorece la generación de CO₂ respecto a la muestra que está tratada con nanopartículas (PLA-CPU-AG).



Figura 42. Influencia de las nanopartículas de plata en el proceso de biodegradabilidad.

4.7.2. Influencia del envejecimiento

Cuando se compara la muestra impregnada con nanopartículas de plata con la muestra impregnada con nanopartículas de plata envejecida por frote y lavado, se puede observar en la figura 43, que la muestra que ha sido envejecida (PLA-CPU-AG FyL) genera menor cantidad de dióxido de carbono que la que no está envejecida.

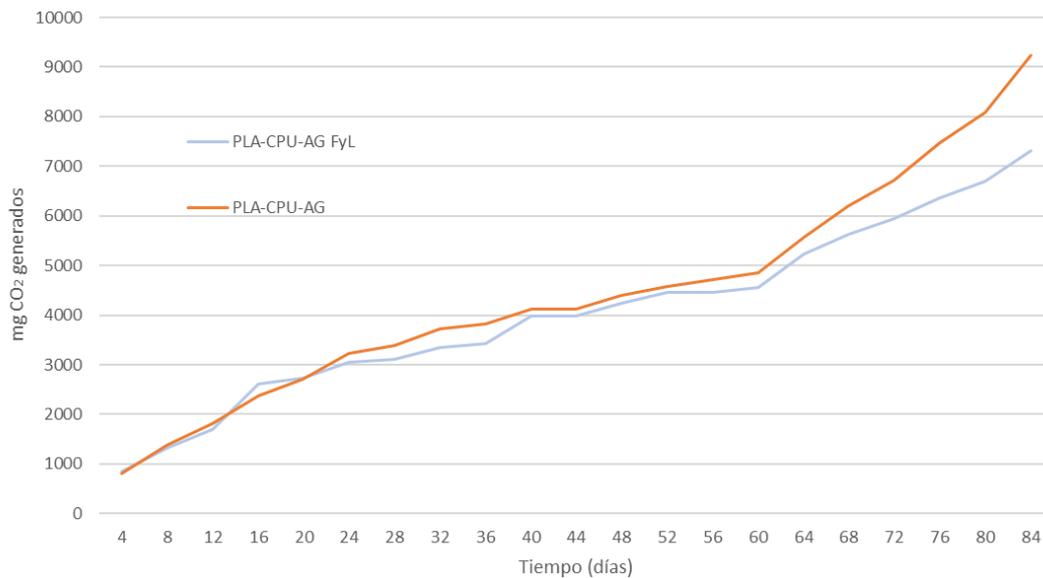


Figura 43. Influencia del proceso de envejecimiento en el proceso de biodegradabilidad.

4.7.3. Porcentaje de biodegradabilidad

Sin embargo, en las representaciones anteriores no se ha eliminado el blanco, es decir, el CO₂ que se genera por el propio ecosistema que se ha creado para la biodegradabilidad.

Considerando este factor, a continuación, se muestra la tabla 3 con los mg de CO₂ totales que se han obtenido una vez transcurridos los 84 días de ensayo y los % de biodegradabilidad al considerar los mg teóricos de CO₂ que se podían haber generado a partir del carbono que contenía la muestra insertada y según los valores de ensayo de %COT para cada una de las muestras.

Tabla 3. Resultados del porcentaje de biodegradabilidad.

	PLA	PLA-CPU-AG	PLA-CPU-AG FyL	CELULOSA MICROCRISTALINA
mg CO₂ muestra – mg CO₂ blanco	-827,2	-2235,2	-4153,6	915,2
% Biodegradabilidad	-77	-236,09	-443,71	172,7

De la tabla 3 se determina que la celulosa microcristalina tiene un porcentaje de biodegradabilidad del 172%, con lo que la celulosa se ha degradado completamente, pero los microorganismos ante la presencia de esa materia orgánica han proliferado creando más colonias y, por tanto, muestran una actividad de generación de CO₂ mayor que el propio ecosistema. Mientras que la muestra de PLA tiene valor de porcentaje negativo, que se puede deber a la propia estructura de la tela y las muestras tratadas con nanopartículas de plata tiene un porcentaje de biodegradabilidad negativo más elevado, destacando la muestra envejecida, es decir, están bloqueando el ecosistema y con ello, frenan la biodegradación.

4.8. Ecotoxicidad

Tras la realización de la plantación de las semillas “lens culinaris” en los vasos de precipitado, se evalúa el crecimiento de las plantas comparando los diferentes sustratos tras el proceso de biodegradación.

En la figura 44 se observa como en el día 5 de germinación, en todos los botes comienzan a brotar plantas. Sin embargo, es apreciable como en el bote correspondiente al compost de biodegradación de la muestra PLA-CPU-AG FyL únicamente brotan dos semillas, mientras que en el resto brotan tres.



Figura 44. Germinación día 5. Orden de los botes de izquierda a derecha: Referencia, PLA-CPU-AG, PLA, Celulosa microcristalina, PLA-CPU-AG FyL.

Como se puede observar en la figura 45 y en la figura 46, en los días posteriores se observa un crecimiento homogéneo en todos los botes.



Figura 45. Germinación día 10. Orden de los botes de izquierda a derecha: PLA-CPU-AG, Referencia, PLA, Celulosa microcristalina, PLA-CPU-AG FyL.



Figura 376. Germinación día 19. Orden de los botes de izquierda a derecha: Referencia, PLA-CPU-AG, PLA, Celulosa microcristalina, PLA-CPU-AG FyL.

4.9. Análisis microbiológico compost

En la figura 47 se pueden observar los resultados del análisis microbiológico de los compost resultantes del ensayo de biodegradabilidad.

Debido a que el número de colonias es mayor a 250 (como se puede observar en la figura), por su excesivo crecimiento, los recuentos deben ser estimados. Se determina el promedio de colonias en un cuadrado (1 cm^2) y se multiplica por 20 para obtener el recuento total por placa, ya que el área de inoculación de Petrifilm AC es de 20 cm^2 .

En todas las muestras estudiadas se observa una excesiva formación de colonias, sin embargo, los compost de las muestras PLA y PLA-CPU-AG, es decir, aquellas muestras tratadas con nanopartículas de plata, presentan crecimiento bacteriano aerobio menor, destacando el compost de la muestra tratada con nanopartículas y envejecida.

Es destacable también que el compost de la celulosa microcristalina tiene crecimiento bacteriano estimado mayor, hecho que se puede confirmar con el porcentaje de biodegradabilidad obtenido mayor

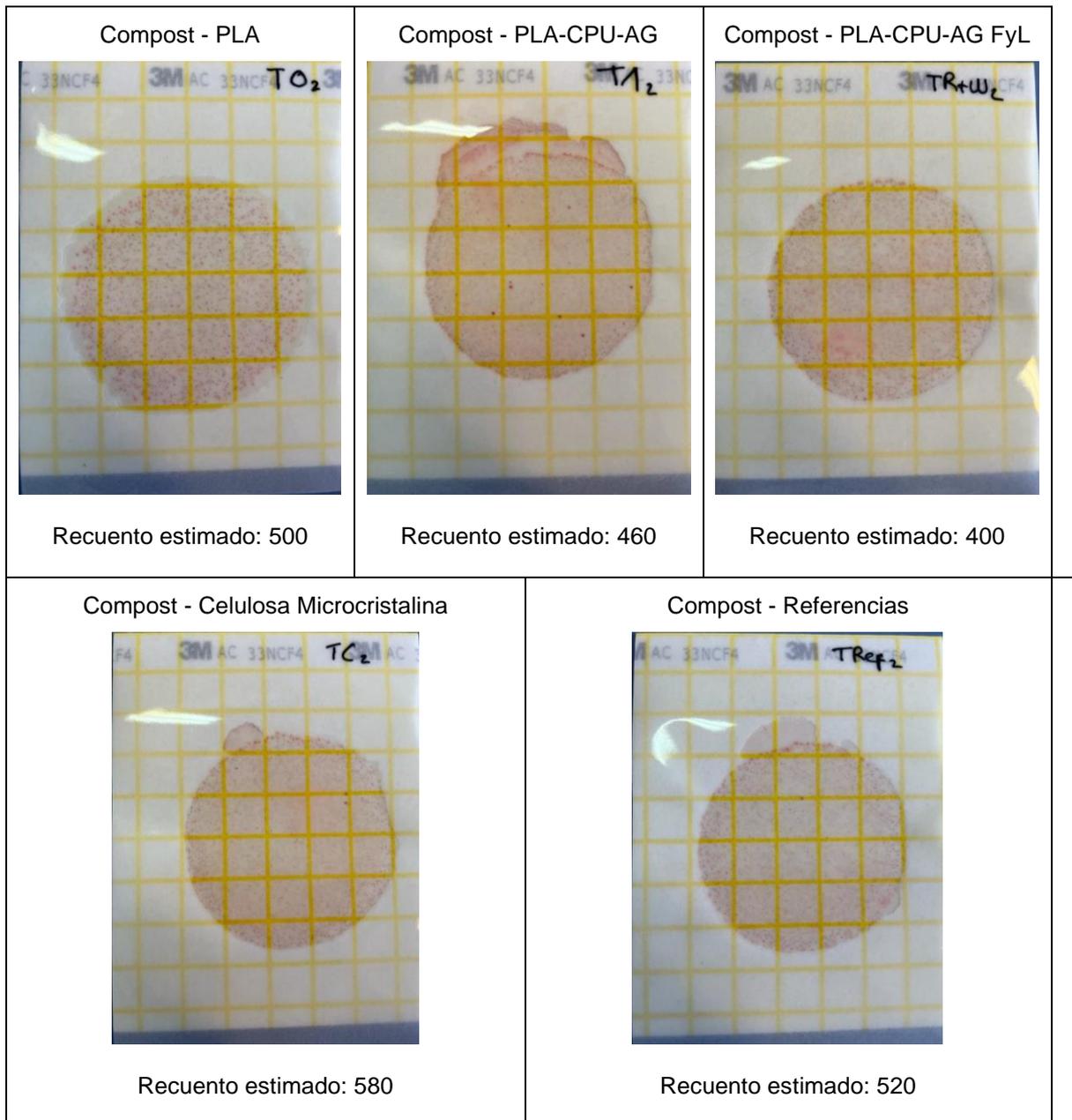


Figura 387. Resultados del análisis microbiológico en compost.

5. ALINEACIÓN CON LOS ODS

Se ha realizado un análisis en el que se determina la alineación del proyecto de investigación con los ODS (Objetivos de Desarrollo Sostenible).

Los objetivos con mayor grado de relación con el proyecto son:



Figura 48. ODS que cumple el proyecto.

Fuente: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/gender-equality/>

Objetivo 9. Este objetivo destaca en el ámbito de que la innovación y el progreso tecnológico son claves para descubrir soluciones duraderas para los desafíos económicos y medioambientales, con lo que el proyecto realizado está ligado a este pues contempla los inicios de una guía del ecodiseño textil que deben adquirir las empresas para apoyar la economía circular.

Objetivo 11. Este objetivo pretende acabar con la rápida urbanización que está dando como resultado un número creciente de habitantes en barrios pobres, infraestructuras y servicios inadecuados y sobrecargados (como la recogida de residuos y los sistemas de agua y saneamiento, carreteras y transporte), lo cual está empeorando la contaminación del aire y el crecimiento urbano incontrolado. Con lo que este proyecto queda alineado debido a que busca

la concienciación tanto de usuarios como administraciones de los problemas medioambientales que está generando el fast-fashion en el ecosistema.

Objetivo 13. Teniendo en cuenta que este objetivo pretende acabar con el cambio climático y los procesos textiles y las contaminaciones derivadas de ellos se han estudiado ampliamente, sobre todo los impactos generados de las aguas residuales. Este proyecto, permitirá generar un avance en el conocimiento sobre la sostenibilidad de los textiles y sus tratamientos desde la perspectiva del producto en sí mismo y no del proceso, ayudando así frenar el cambio climático.

Objetivo 15. Pretende gestionar sosteniblemente los bosques, luchar contra la desertificación, detener e invertir la degradación de las tierras y detener la pérdida de biodiversidad. Al igual que los océanos, los ecosistemas terrestres se ven muy afectados por los problemas ambientales globales, especialmente el cambio climático y la generación de residuos sólidos. Por ello, el proyecto realizado pretende poner fin, mediante el uso de textiles que cumplan con unas características de biodegradabilidad determinadas, a la contaminación de los residuos no biodegradables que acaban generando microplásticos, así como, a detener la pérdida de biodiversidad.

6. CONCLUSIONES

En este proyecto se pretendía analizar la influencia de la presencia de nanopartículas de plata en el proceso de biodegradabilidad de un no tejido de ácido poliláctico (PLA) debido al uso que podría adquirir como toallita desinfectante y, su contaminación en el sistema. También se pretendía determinar la influencia que tiene el proceso de envejecimiento tras el uso en el proceso de biodegradabilidad. Además de estudiar la adherencia de las nanopartículas en el sustrato, así como, el crecimiento microbiológico aerobio en estas.

Ante los resultados obtenidos, se pueden concluir las siguientes premisas:

- La **presencia de nanopartículas de plata** como apresto, aunque es mínima, **influye negativamente** en el **proceso de biodegradabilidad** del no tejido de PLA, ya que **actúa frenando su biodegradabilidad**.
- El **tratamiento por apresto de nanopartículas de plata no ocasiona grandes cambios químicos estructurales**, debido a que no hay grandes cambios en grupos funcionales entre la materia textil y la resina utilizada, por lo que, la única diferencia puede radicar en la presencia de plata y del medio dispersante de esta.
- Los **procesos de envejecimiento acelerado**, aunque **no causan cambios en la estructura química**, sí **causan cambios físicos visuales**, siendo el **proceso de abrasión** el que genera un **mayor desgaste y decapamiento** de las impregnaciones realizadas que el proceso de lavado. Sin embargo, un **lavado después del frote** genera una **superficie más desbastada y suavizada**. Por ello, **muestras tratadas con nanopartículas de plata y envejecidas con frote y lavado** presentan **nanopartículas de plata en la parte más superficial**, debido al desgaste, agrietamiento y suavizado sufrido por la resina de poliuretano.
- El hecho de que las **nanopartículas** se encuentren **más accesibles** en la superficie en las **muestras envejecidas por frote y lavado** genera una **mayor actividad** de la plata, presentando así, una **inhibición** mayor de las **bacterias aerobias** que las muestras tratadas con nanopartículas de plata que no han sufrido envejecimiento.
- Esto causa que el **envejecimiento acelerado por frote y lavado del producto tratado con nanopartículas de plata** influya en el proceso de biodegradabilidad negativamente, ya que tienen un **efecto retardante del proceso de**

biodegradabilidad mayor en comparación con aquella muestra tratada que no ha sido envejecida.

- El **crecimiento de bacterias aerobias** es menor en las muestras tratadas con **nanopartículas de plata**, sin embargo, los **resultados no difieren enormemente de las muestras sin tratar**, con lo que la **propia estructura del no tejido de PLA influye en el crecimiento bacteriano aerobio**. Hecho que justifica porque el no tejido de PLA sin tratar tiene un **porcentaje de biodegradación negativa**.
- Presencia de **diferentes tamaños de nanopartículas en aguas residuales** del proceso de lavado según el tratamiento realizado y si se ha envejecido por frote anteriormente, determina que las **muestras tratadas con nanopartículas de plata expulsan estas partículas** en el proceso de lavado, siendo mayor la expulsión cuando han sido frotadas. Por lo que la **disminución de la presencia de nanopartículas** en las muestras **no influye** en la **capacidad de inhibición bacteriana aerobia**, sino que es **más influyente** que la **plata** esté colocada de forma más **superficial** y no cubierta por la resina de poliuretano.
- El **proceso de biodegradabilidad** en compost favorece el crecimiento posterior de semillas "Lens culinaris". Hecho que se confirma con el análisis microbiológico del compost tras los ensayos, donde en todos los casos la capacidad de crecimiento de bacterias aerobias sigue siendo alto. Sin embargo, la capacidad de crecimiento bacteriano aerobio se ve disminuida en los compost resultantes de las muestras tratadas con nanopartículas de plata, con lo que estas nanopartículas están afectando al ecosistema inicial. Destacando la muestra que ha sido tratada y envejecida, que es la que valores más bajos presenta de crecimiento bacteriano aerobio.
- El **proyecto queda alineado con los ODS**, en concreto, con los objetivos **9, 11, 13 y 15**, ya que este proyecto servirá de **inicio como guía del ecodiseño textil**, que **frene el cambio climático** invirtiendo en **concienciación social** y **apuesta por ecosistemas terrestres saludables**, ya que se ha estudiado la influencia de acabados sobre muestras textiles como son las nanopartículas en el proceso de biodegradabilidad y su repercusión sobre el medio ambiente.

Con todo ello, se determina que las hipótesis establecidas inicialmente se confirman, ya que hay una relación entre la capacidad de inhibición bacteriana aerobia con la disminución del porcentaje de biodegradabilidad, confirmando así, que acabados en textiles pueden influir en el proceso de biodegradabilidad y que el método propuesto tiene diferencias de medición sustanciales y válidas.

Como líneas futuras de investigación, se propone:

- Analizar la influencia de la resina de poliuretano o el envejecimiento de la muestra sin tratar, con tal de observar si la relación entre la capacidad antibacteriana y el proceso de biodegradabilidad se mantiene.
- Analizar las aguas residuales de los lavados en el ICP-MS y SEM con tal de identificar las partículas.
- Investigar porque las muestras envejecidas sin presentar tratamiento antimicrobiano tienden a la baja formación de colonias aerobias.
- Realizar ensayo antimicrobiano de las muestras en laboratorio de microbiología.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Textile Technology: platform for the technical textiles industry, NEWSLETTER Focus Sustainability <<https://www.textiletechnology.net/> > (April 12, 2022) [Consulta: 05-05-2022]
- [2] KOSZEWSKA, Małgorzata. Circular economy—Challenges for the textile and clothing industry. *Autex Research Journal*, 2018, vol. 18, no 4, p. 337-347.
- [3] Hole, G., & Hole, A. S. (2019). Recycling as the way to greener production: A mini review. *Journal of Cleaner Production*, 212, 910-915.
- [4] Islam, S., & Bhat, G. (2019). Environmentally-friendly thermal and acoustic insulation materials from recycled textiles. *Journal of environmental management*, 251, 109536.
- [5] Greenpeace (2021), “Plásticos en los océanos. Datos, comparativas e impactos” <http://archivo-es.greenpeace.org/espana/Global/espana/2016/report/plasticos/plasticos_en_los_oceanos_LR.pdf > [Consulta: 04-02-2022]
- [6] Arriaza, J., Sandoval, G., Cortes, E., & Pozo, K. (2018). Un Mar de Micro Plásticos en Chile: Propuestas para minimizar sus efectos en Salud y el Medioambiente. Universidad San Sebastian Facultad de Ingeniería y 90extile90ía: <https://fit.uss.cl/proyectos/proyecto-8>.
- [7] Varela, A. J., & Rey, R. D. (2022). Análisis de la nueva Ley de Residuos, 7/2022, de 8 de abril y sus implicaciones en la corresponsabilidad de la gestión de residuos en la industria textil. *Actualidad Jurídica Ambiental*, (129), 9-31.
- [8] Carrillo González, G., & González Parodi, G. “Gestión de proyectos empresariales: el ecodiseño, instrumento para la sostenibilidad”, (2007).
- [9] Sánchez, M. B., & Uribe, C. “Contaminación de los ambientes acuáticos generados por la industria textil”, *Revista Campus*, 23(26), (2018).
- [10] BHAGWAT, Geetika, et al. Benchmarking bioplastics: A natural step towards a sustainable future. *Journal of Polymers and the Environment*, 2020, vol. 28, no 12, p. 3055-3075.
- [11] Muniyasamy, S., & Patnaik, A. “Biodegradable Behavior of Waste Wool and Their Recycled Polyester Preforms in Aqueous and Soil Conditions”, *Journal of Renewable Materials*, 9(10), 1661, (2021).
- [12] Modelli, Alberto; Calcagno, Barbara; Scandola, Mariastella. Kinetics of aerobic polymer degradation in soil by means of the ASTM D 5988-96 standard method. *Journal of environmental polymer degradation*, 1999, vol. 7, no 2, pp. 109-116.
- [13] Park, C. H., Kang, Y. K., & Im, S. S. (2004). Biodegradability of cellulose fabrics. *Journal of Applied Polymer Science*, 94(1), 248-253.
- [12] Muthu, S. S., Li, Y., Hu, J. Y., & Mok, P. Y. (2012). Quantification of environmental impact and ecological sustainability for textile fibres. *Ecological Indicators*, 13(1), 66-74.

- [13] Muthu, S. S., Li, Y., Hu, J. Y., & Mok, P. Y. (2012). Recyclability Potential Index (RPI): The concept and quantification of RPI for textile fibres. *Ecological indicators*, 18, 58-62.
- [14] Santana, E. F. (2012). Investigación de fibras de polipropileno aditivadas con nanopartículas de plata para la mejora de propiedades bioactivas en el sector textil (Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de València).
- [15] Royal Society and the Royal Academy of Engineering. (2004). "Nanoscience and Nanotechnologies: Opportunities and Uncertainties". Royal Society and Royal Academy of Engineering, London.
- [16] Sánchez Moreno, M. (2017). Nanopartículas de plata: preparación, caracterización y propiedades con aplicación en inocuidad de los alimentos.
- [17] OROZCO, M. F. S., GARCÍA, P. R., & MEDRANO, A. G. S. Las nanopartículas.
- [18] Área Tecnología, "Los metales" < <https://www.areatecnologia.com/LOSMETALES.htm> > [Consulta: 28-10-2021]
- [19] del Rocío Coutiño, EM, Lagunes, L. Á. y Helguera, OA (2017). Las nanopartículas de plata: mecanismos de entrada, toxicidad y estrés oxidativo. *Revista de Educación Bioquímica*, 36 (2), 39-54.
- [20] Gómez Quintero, T., Arroyo Ornelas, M. A., Hernández Padrón, G., & Acosta Torres, L. S. (2013). Nanopartículas de plata: Aplicaciones biomédicas. *Química Hoy*, 3(3).
- [21] Ramírez, J. P. G., & Orozco, C. P. O. (2019). Fabricación y caracterización de nanopartículas de plata con potencial uso en el tratamiento del cáncer de piel. *Ingeniería y Desarrollo*, 37(1), 88-104.
- [22] Gómez Quintero, T., Arroyo Ornelas, M. A., Hernández Padrón, G., & Acosta Torres, L. S. (2013). Nanopartículas de plata: Aplicaciones biomédicas. *Química Hoy*, 3(3).
- [23] López Iturbe, J., Vilchis Nestor, A. R., Sanchez Mendieta, V., & Avalos Borja, M. (2013). Obtención y caracterización de nanopartículas de plata soportadas en fibra de algodón. *Superficies y vacío*, 26(3), 73-78.
- [24] Melchor-Alemán, M. A., Mesta-Torres, L., & Martel-Estrada, S. A. (2016). Aplicaciones de nanopartículas en textiles para el diseño de interiores. *Espacio I+ D, Innovación más desarrollo*, 5(10).
- [25] Fages Santana, E. (2013). Investigación de fibras de polipropileno aditivadas con nanopartículas de plata para la mejora de propiedades bioactivas en el sector textil (Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de València).
- [26] Marquez Cazorla, J. I. (2018). "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA Y ORO IMPREGNADAS EN CELULOSA BACTERIANA CON APLICACIÓN ANTIMICROBIANA" (Doctoral dissertation, Universidad Católica de Santa María).
- [27] Castellón Plaza, "Comercializan prendas con nanopartículas de plata" <<https://castellonplaza.com/empresas-textiles-de-brasil-comercializan-prendas-cA2:E32on-las-nanoparticulas-anticovid-testadas-en-la-uji> > [Consulta: 28 – 12 – 2021]

- [28] Hamouda, T., Ibrahim, H. M., Kafafy, H. H., Mashaly, H. M., Mohamed, N. H., & Aly, N. M. (2021). Preparation of cellulose-based wipes treated with antimicrobial and antiviral silver nanoparticles as novel effective high-performance coronavirus fighter. *International Journal of Biological Macromolecules*, 181, 990-1002.
- [29] Información, “La UMH analiza el riesgo de las mascarillas para la salud” <<https://www.informacion.es/elche/2021/11/20/umh-analiza-riesgo-mascarillas-salud-59768702.html#:~:text=Los%20investigadores%20de%20la%20UMH,del%20nanomaterial%20que%20la%20recubre.>> [Consulta : 28 – 12 – 2021]
- [30] Euroresidentes, “La nanoplata de la ropa podría plantear importantes problemas ambientales” <<https://www.euroresidentes.com/tecnologia/nanotecnologia/la-nanoplata-de-la-ropa-podria-plantear>> [Consulta: 28 – 12 - 2021]
- [31] Zapata Aguilar, M. (2017). Estudio técnico para el desarrollo de apósitos con nanopartículas de plata y microcápsulas de aceite de caléndula para el tratamiento de heridas.
- [32] Quispe Quispe, L. G. (2019). Funcionalización de textiles de algodón con Nanocomposito Nanopartículas de Plata Carboximetilquitosano (NPsAg-CMQ): Caracterización y Evaluación de su actividad Antimicrobiana.
- [33] Instituto de química física de los materiales, medio ambiente y energía, “Nanotecnología” <http://www.inquimae.fcen.uba.ar/investigacion_nano_textiles.htm> [Consulta: 28-12-2021]
- [33] El país, “La ropa que se limpia con un rayo de luz” <https://elpais.com/elpais/2016/04/25/ciencia/1461600981_437479.html> [Consulta: 28 - 11 - 2021]
- [34] Chunyan, L., Xingliang, L., Sijin, M., & Yanfen, X. (2011, August). Study on application and biosafety of nano-materials in sports engineering. In 2011 International Conference on Future Computer Science and Education (pp. 131-134). IEEE.
- [35] Song, Z. Q., & Cai, Y. T. (2013). Application of nano-materials in sports engineering. In *Advanced Materials Research* (Vol. 602, pp. 281-284). Trans Tech Publications Ltd.
- [36] Mohapatra, H. S., Chatterjee, A., & Maity, S. (2013). Nanotechnology in Fibres and Textiles. *International Journal of Recent Technology and Engineering (IJRTE)*, 2(5).
- [37] Rojas, S., Guerrero, V., & Debut, A. (2015). Propiedad bactericida de telas de algodón impregnadas con nanopartículas de plata. In X Congreso de Ciencia y Tecnología ESPE Conference (Ecuador, 2015).
- [38] Galeas, S., Rojas, S., & Guerrero, V. (2016, April). MEJORAMIENTO DE LA IMPREGNACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA EN TELAS DE ALGODÓN MEDIANTE EL USO DE LIGANTES. In VIII Congreso Internacional de Materiales CIM.
- [39] Shim, E., Pourdeyhimi, B. y Shiffler, D. (2016). Relación proceso-estructura-propiedad de las fibras de poli (ácido láctico) hiladas por fusión producidas en el proceso de spunbond. *Revista de Ciencias Aplicadas de Polímeros* , 133 (47).
- [40] Shim, E., Pourdeyhimi, B. y Shiffler, D. (2016). Relación proceso-estructura-propiedad de las fibras de poli (ácido láctico) hiladas por fusión producidas en el proceso de spunbond. *Revista de Ciencias Aplicadas de Polímeros*, 133 (47).

- [41] A. Sánchez-Martínez, E. Bou-Belda, L. Capablanca, J. Gisbert-Payá, M. Bonet-Aracil. (2022). "Método de valoración de la biodegradabilidad acelerada de materias textiles por enterramiento en compost". *Revista de química e industria textil*, vol. 241, pág. 27-31. ISSN 2385-4804 (papel); 2385-4812 (online).
- [42] SÁNCHEZ-MARTINEZ Ainhoa, BELDA-ANAYA Raquel, BONET-ARACIL Marilés, CAPABLANCA Lucía, GISBERT-PAYÁ Jaime. (2022). "ESTIMATING mg CO2 GENERATED FROM A COTTON FABRIC DEGRADATION". *Annals of the University of Oradea: Fascicle of Textiles, Leatherwork*, vol. 23 n°2, pág 59-64. ISSN 1843-813X.
- [43] Sánchez-Martínez, Ainhoa, Belda-Anaya, Raquel, Bou-Belda, Eva, Gisbert Payá, Jaime. (2023) "Influencia del compost en el proceso de biodegradabilidad de textiles". *Creando Sinergias. X Congreso de I+D+i. Campus d'Alcoi de la Universitat Politècnica de València*.
- [44] A. Sánchez-Martínez, I. Mira, A. Mira, I. Montava, J. Gisbert-Payá (2023) "BIODEGRADABILIDAD DE TEJIDOS DE ALGODÓN TINTADOS CON ÍNDIGO" 48º Simposium 2023: TEXTIL: UN MUNDO REAL.

8. ANEXOS

ANEXO I. Antecedentes - Informe tecnológico

Con tal de realizar un seguimiento de los avances del estado de la técnica y, en particular, de la tecnología y de las oportunidades y/o amenazas que genera, se lleva a cabo un informe tecnológico sobre la biodegradabilidad en el sector textil.

Para ello, se tratan los siguientes aspectos.

Aspectos tratados:

- Principales empresas en el desarrollo y utilización de textiles biodegradables y su tendencia de patentado.
- Materias y mezclas de materias que son biodegradables.
- Acabados textiles biodegradables disponibles o técnicas de acabados, así como, la investigación de aplicación de los textiles biodegradables.

i. Resultados de la búsqueda de patentes

Se ha utilizado la base de datos de patentes comerciales en línea *The Lens* (www.lens.org) como fuente de datos para crear el conjunto de patentes sobre biodegradabilidad de materias textiles realizando la siguiente búsqueda.

```
(title:(biodegra*) OR abstract:(biodegra*) OR claim:(biodegra*)) AND class_cpc.symbol:D*
```

- La búsqueda se ha realizado delimitando los conceptos buscados en el título, el resumen y las reivindicaciones.
- La búsqueda se ha realizado sobre la sección de Textil; Papel (D)*.
- El conjunto de datos encontrado ha resultado ser de 6580 patentes.
- La búsqueda se ha realizado con fecha: 23 de diciembre de 2022.

* Descripción de la clasificación CPC de Textil; Papel (D):

- D01: Fibras o hilos naturales o fabricados por el hombre; hilatura.
- D02: Hilos; acabado mecánico de hilos o cuerdas; urdido o plegado.
- D03: Tejido.
- D04: Trenzado; fabricación del encaje; tricotado; pasamanería; no tejidos.
- D05: Costura; bordado; implantación de pelos o mechones por picado.
- D06: Tratamiento de textiles o similares; lavandería; materiales flexibles no previstos en otro lugar.
- D07: Cuerdas; cables distintos de los cables eléctricos.

ii. Segmentación técnica de las patentes

Para obtener una información más detallada, el conjunto de registros se clasificó de la siguiente manera:

Tabla 1. Categorización de patentes.

Materias y mezclas de materias	Propiedades técnicas por acabados	Técnicas de acabados
<ul style="list-style-type: none"> - Algodón (CO) - Celulosa (CN) - Seda (SE) - Lino (LI) - Lyocell (LY) - Lana (WO) - Poliéster (PES) - Acrílico (PC) - Polietileno (PE) - Ácido poliláctico (PLA) - Elastano (EA) - Poliuretano (PU) - Polipropileno (PP) - Algodón y poliéster (CO + PES) - Lana y acrílico (WO + PC) - Algodón y elastano (CO + EA) 	<ul style="list-style-type: none"> - Ignífugo - Oleófobo - Hidrófobo - Hidrófilo - Oleofilo - Autolimpiante - Conductor - Aislante - Antibacteriano - Antifúngico - Coloración 	<ul style="list-style-type: none"> - Microcápsulas - Nanopartículas - Recubrimiento - Agotamiento - Impregnación - Impresión

La siguiente ilustración (figura 1) muestra las diferentes categorías preparadas y el número de registros en cada uno. La categorización implicó definir una búsqueda específica para cada tema. Los detalles de las búsquedas específicas para cada categoría se encuentran en apartados posteriores.

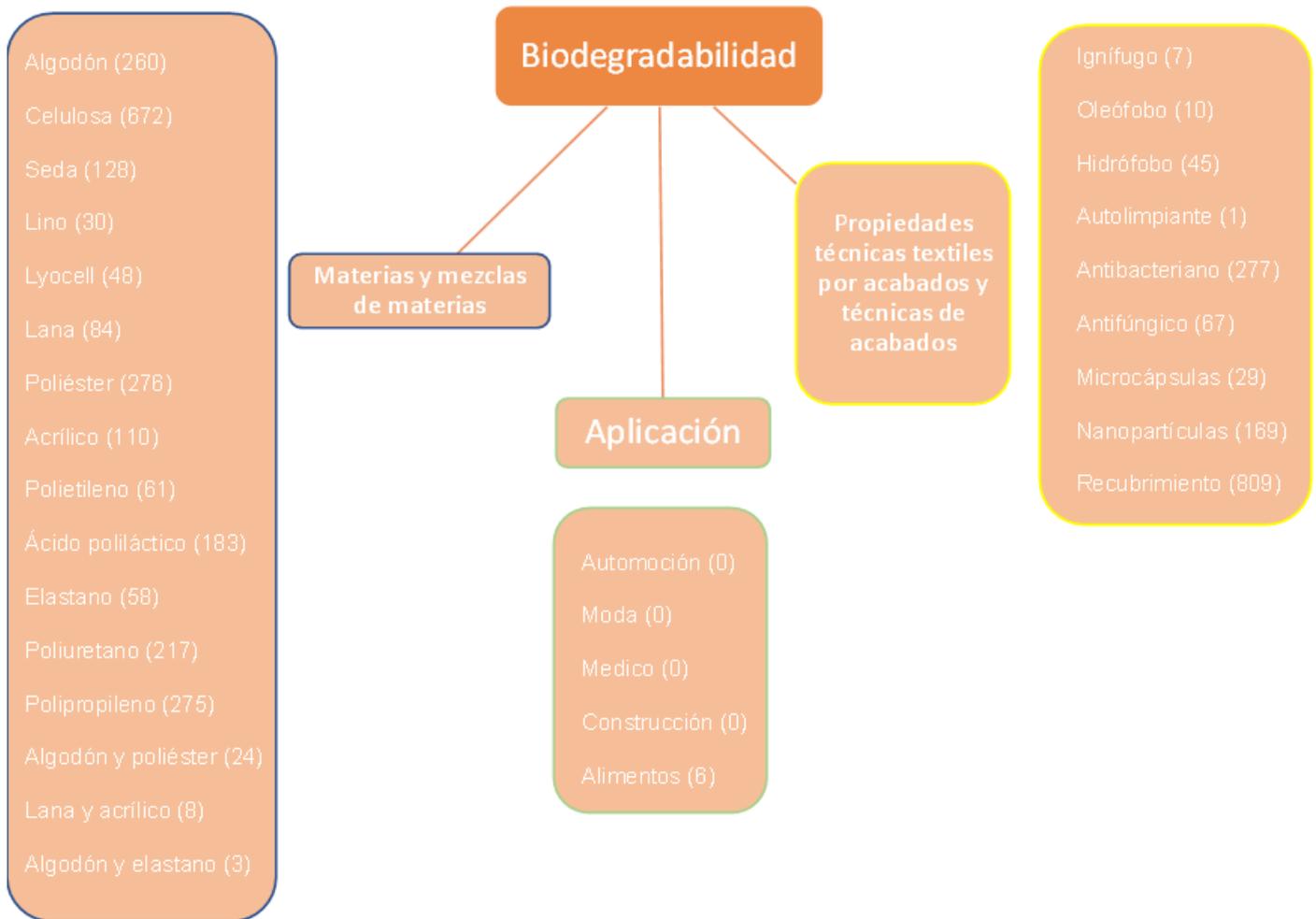


Figura 1. Árbol de categorización de búsqueda.

Como se puede observar en el árbol de categorización, la categoría de “materias y mezclas de materias” tiene un gran registro de patentes, lo que indica que muchos de los estudios están dirigidos al estudio en sí de la fibra. En este caso, cabe destacar, que las materias más investigadas y, por tanto, patentadas, son el **algodón** con 260 registros, la **celulosa** con 672, el **ácido poliláctico** con 183, el **poliéster** con 279, el **poliuretano** con 217 y el **polipropileno** con 275. Es destacable que las mezclas de materias tienen un número bajo de registros.

En cuanto a la categoría de “aplicación” los resultados son prácticamente nulos. Y en la categoría “propiedades técnicas textiles por acabados textiles y técnicas de acabados” destacan los acabados **antibacterianos** con 277, **antifúngico** con 67 y las técnicas de **nanopartículas** con 169 y **recubrimiento** con 809.

Con estos datos se puede interpretar que la técnica está en sus inicios, por lo que se está centrando en la búsqueda o investigación de materiales o acabados biodegradables, no importando así la aplicación del producto. Para reafirmar esta hipótesis, es destacable que las materias más investigadas son las principales utilizadas en el sector textil, y el acabado más investigado es el antibacteriano, el cual provoca dudas en cómo será el fin de vida útil de un producto que contenga dicho acabado.

iii. Tendencia de publicaciones

La biodegradabilidad en el sector textil cuenta con patentes desde el 1972, sin embargo, no fue hasta el año 1992 cuando comenzó el crecimiento embrionario de la tecnología. Como se puede observar en la figura 2, la tendencia de publicación de patentes referentes a la búsqueda realizada está en auge, con lo que se encuentra en su fase de crecimiento.

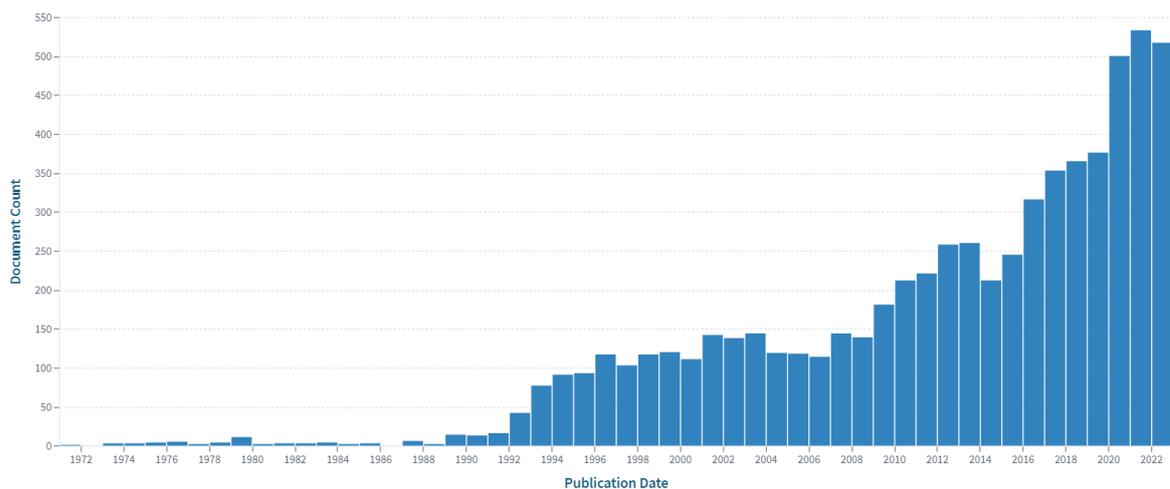


Figura 2. Histograma Documentos Patentados a lo largo de los años. Elaboración propia a través de TheLens.

iv. Principales propietarios de patentes

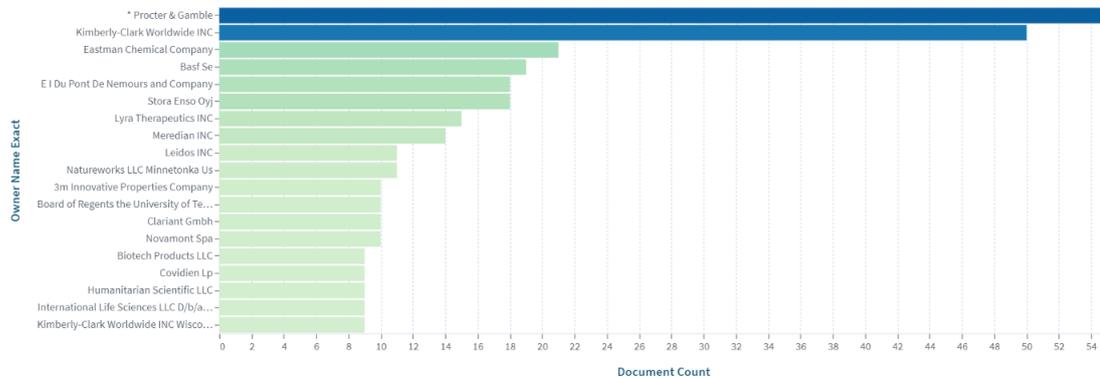


Figura 3. Histograma Principales Propietarios de Patentes.

El principal propietario de las patentes relacionadas con la biodegradabilidad es *Procter & Gamble*, seguido de cerca por *Kimberly-Clark Worldwide INC*. Dado que el número de patentes registradas es de 6580 y, el principal propietario únicamente tiene 55 patentes, se puede observar cómo no es un líder de la tecnología, sino que es un tema que mucha gente está investigando. Los registros están muy dispersos. Además, en la figura 3 se observa como la distribución de patentes se reparte de forma más homogénea entre el resto de propietarios, no existiendo así, una notable monopolización del sector.

Aun así, el TOP 19 de propietarios de patentes es el siguiente:

- | | |
|---|--|
| 1. Procter & Gamble. | 11. 3m Innovative Properties Company. |
| 2. Kimberly-Clark Worldwide INC. | 12. Board of Regents the University of Texas. |
| 3. Eastman Chemical Company. | 13. Clariant GmbH. |
| 4. Basf Se. | 14. Novamont Spa. |
| 5. El Du Pont De Nemours and Company. | 15. Biotech Products LLC. |
| 6. Stora Enso Oyj. | 16. Covidien Lp. |
| 7. Lyra Therapeutics INC. | 17. Humanitarian Scientific LLC. |
| 8. Meridian INC. | 18. International Life Sciences LLC D/b/a Artelon. |
| 9. Leídos INC. | 19. Kimberly-Clark Worldwide INC Wisconsin. |
| 10. Natureworks LLC Minnetonka United States. | |

v. Actividad investigadora en el mundo

La biodegradabilidad en el sector textil no se distribuye de forma homogénea en todo el mundo. Destacan jurisdicciones desarrolladas por encima de países subdesarrollados u otros en vías de desarrollo.

Principalmente, destaca Estados Unidos con un total de 1798 patentes, seguido de China con 1206, la WO-WIPO con 1047 y las Patentes Europeas con un total de 841. España se encuentra en la posición 22, con un total de 13 documentos patentados.



Figura 4. Actividad investigadora en el mundo.

vi. Principales categorías CPC

Pese a que la búsqueda de patentes se ha realizado en todo el ámbito que engloba el textil, se encuentra importante remarcar que las categorías más frecuentes entre los resultados son:

- D01F: Características químicas en la fabricación de filamentos, hilos, fibras, cerdas o cintas artificiales aparatos especialmente adecuados para la fabricación de filamentos de carbono.
- D04H: Fabricación de tejidos textiles.

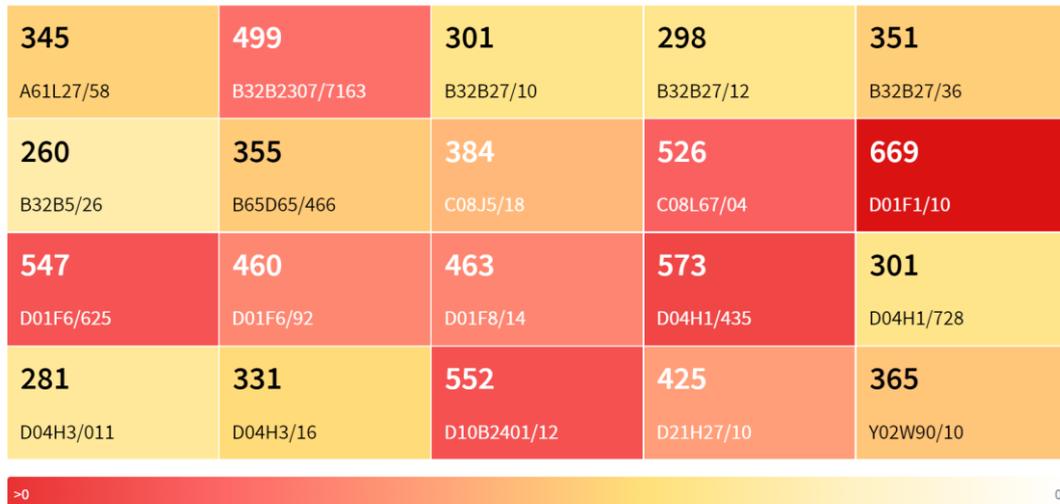


Figura 5. Categorías CPC.

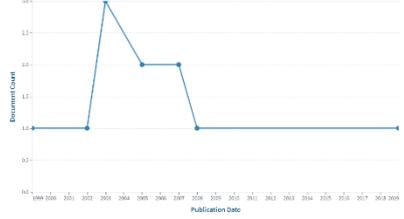
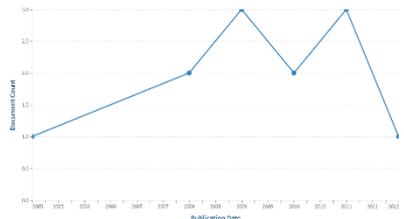
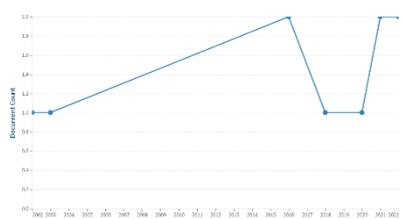
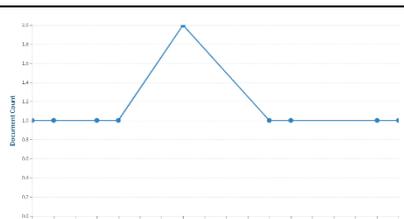
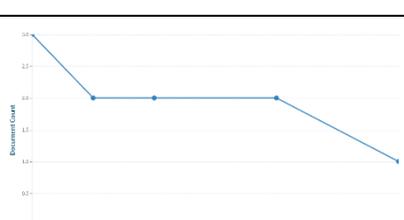
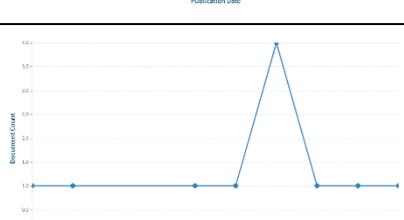
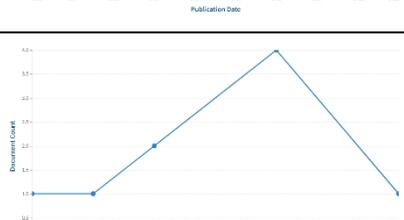
vii. Análisis propietarios de patentes

A continuación, se realiza un análisis de los 15 propietarios con mayor número de patentes, se analiza la tendencia de patentado, los principales inventores y los países donde protege la invención. Véase tabla 2.

Tabla 2. Principales propietarios de patentes.

Propietario	n° de patentes	Tendencia de patentado	Rango años de patentes	Principales inventores	Países		
					United States	European Patents	australia
Procter & Gamble	55		1988-2022	Noda Isao (14) Bond Eric Bryan (9) Trokhan Paul Dennis (9) Barnholtz Steven Lee (7) Mackey Larry Neil (6)	55		

<p>Kimberly-Clark Worldwide INC</p>	<p>50</p>		<p>1997-2015</p>	<p>Topolkaraev Vasily A (13) Tsai Fu-Jya Daniel (13) Wang James H (12) He Aimin (11) Wertheim Brigitte C (10)</p>	<p>50</p>		
<p>Eastman Chemical Company</p>	<p>21</p>		<p>1997-2022</p>	<p>Izallalen Mounir (9) Ghosh Koushik (8) Mitchell Melvin Glenn (7) Everett Charles Stuart (5) Parker Kenny Randolph (5)</p>	<p>20</p>	<p>1</p>	
<p>Basf Se</p>	<p>19</p>		<p>2009-2020</p>	<p>Skupin Gabriel (13) Blum Rainer (8) Loos Robert (4) Nevalainen Kimmo (3) Kraemer Roland Helmut (2)</p>	<p>18</p>	<p>1</p>	
<p>El Du Pont De Nemours and Company</p>	<p>18</p>		<p>2004-2016</p>	<p>Hayes Richard Allen (7) Hayes Richard A (4) Marshall Larry R (4) Hasty Noel M (3) Kurian Joseph V (3)</p>	<p>18</p>		
<p>Stora Enso Oyj</p>	<p>18</p>		<p>2004-2022</p>	<p>Nevalainen Kimmo (17) Ribu Ville (14) Backfolk Kaj (6) Kuusipalo Jurkka (5) Kotkamo Sami (4)</p>	<p>15</p>	<p>3</p>	
<p>Lyra Therapeutics INC</p>	<p>15</p>		<p>2010-2020</p>	<p>Sharma Upma (15) Core Lee (15) Palasis Maria (15) Ho Kicherl (14) You Changcheng (11)</p>	<p>14</p>	<p>1</p>	
<p>Meredian INC</p>	<p>14</p>		<p>1996-2022</p>	<p>Noda Isao (12) Satkowski Michael Matthew (6) Lampe Reinhold August (2) Melik David Harry (2) Bond Eric Bryan (2)</p>	<p>9</p>	<p>4</p>	<p>1</p>

Leídos INC	11		1999-2019	Jensen Roxanne M (10) Jensen Kyle R (10) Brosch R Glenn (8) Brosch R G (2) Stewart Scott (1)	11		
Natureworks LLC Minnetonka United States	11		2005-2012	He Aimin (6) Topolkaraev Vasily A (6) Wang James H (6) Baratian Stephen A (4) Chakravarty Jayant (4)		11	
3m Innovative Properties Company	10		2002-2022	Kadoma Ignatius A (4) Chambers Jeffrey A (3) Romano Michael D (3) Kody Robert S (2) Perez Mario A (2)	10		
Board of Regents the University of Texas	10		2002-2019	Hyodoh Hideki (5) Konya Andras (5) Wright Kenneth C (5) Alikacem Nadir (3) Hu Zhibing (3)	10		
Clariant GmbH	10		1993-1999	Jaeckel Lothar (9) Kleber Rolf Dr (5) Oberhauser Adelgunde (3) Weinelt Frank Dr (3) Weinelt Frank (2)	3	7	
Novamont Spa	10		2013-2022	Capuzzi Luigi (11) Bastioli Catia (11) Milizia Tiziana (7) Vallero Roberto (7) Rallis Angelos (5)	10		
Biotech Products LLC	9		2007-2013	Grossman Richard F (9)	9		

Como se comentaba en el análisis inicial, no existe un monopolio de la tecnología, sino que la publicación de patentes está muy dispersa. En general no existe una tendencia ascendente de los propietarios en publicar, pues se observa una tendencia a publicar de forma discontinua dentro de la misma empresa.

Por tanto, la tendencia en esta tecnología se debe a la gran cantidad de gente investigando y publicando en dicho tema.

Además, es destacable que casi todos los propietarios más relevantes protegen sus patentes en Estados Unidos.

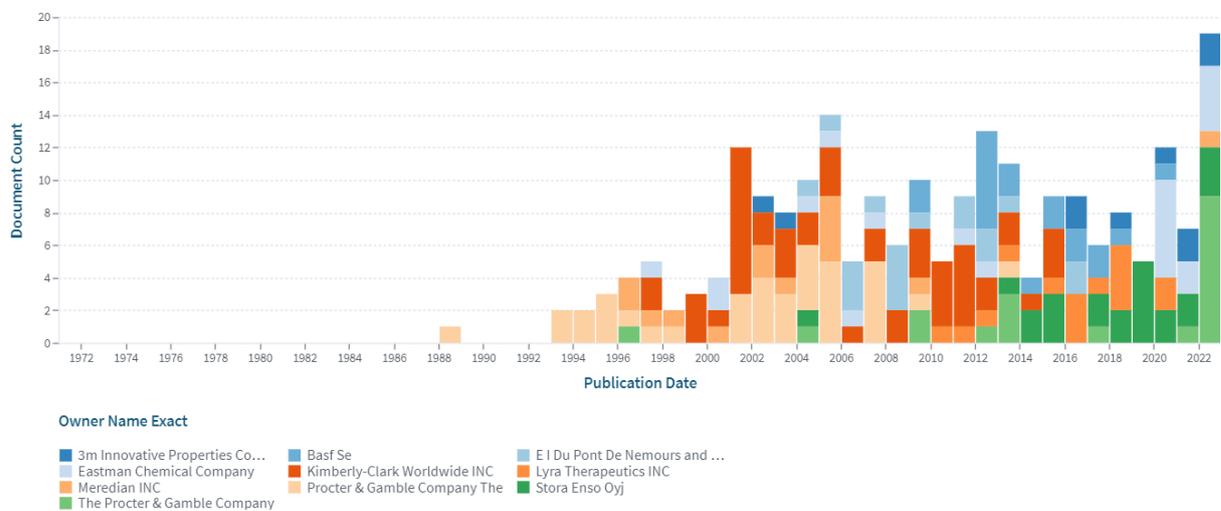
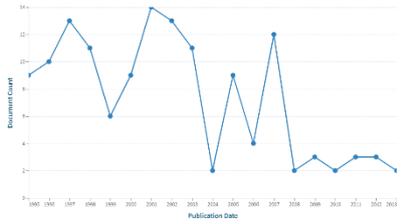
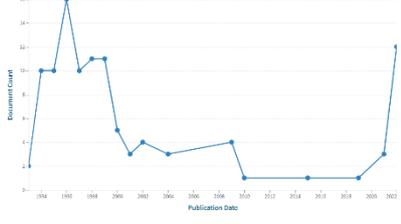
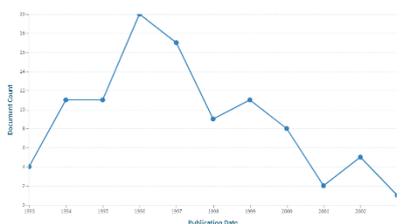


Figura 6. Comparación de documentos patentados por los propietarios principales en el tiempo.

viii. Análisis principales inventores

Se realiza un análisis de los 5 principales inventores, se expone el número de publicaciones realizadas, los años de publicación, con quién ha colaborado, etc. Véase tabla 3.

Tabla 3. Principales inventores.

Inventor	nº de patentes	Tendencia de patentado	Rango años de patentes	Solicitantes (TOP 5)	Co-inventores (TOP 5)
Noda Isao	138		1995-2013	Procter & Gamble (121) Noda Isao (20) Knapmeyer James T (9) Satkowski Michael M (9) Satkowski Michael Matthew (6) Allen William M Jr (5)	Satkowski Michael Matthew (48) Lampe Reinhold August (31) Bond Eric Bryan (28) O'donnell Hugh Joseph (23)
Trokhan Paul Dennis	107		1993-2022	Procter & Gamble (104) Trokhan Paul Dennis (4) Barnholtz Steven Lee (3) Cabell David William (2) Suer Michael Donald (1)	Phan Dean Van (75) Barnholtz Steven Lee (19) Suer Michael Donald (17) Hersko Bart Steven (16) Sheehan Jeffrey Glen (14)
Phan Dean Van	99		1993-2003	Procter & Gamble (98)	Phan Dean Van (99) Trokhan Paul Dennis (75) Hersko Bart Steven (16) Trinh Toan (14) Laughlin Robert Gene (13) Hippe David Charles (9)

Topolkaraev Vasily A	91		2004-2020	Kimberly Clark Co (86) Topolkaraev Vasily A (26) He Aimin (12) Wideman Gregory J (9) Mceneany Ryan J (8)	Chakravarty Jayant (41) Wideman Gregory J (32) He Aimin (26) Kaufman Ross T (20) Mceneany Ryan J (15)
Nevalainen Kimmo	72		2000-2022	Stora Enso Oyj (70) Nevalainen Kimmo (11) Ribu Ville (6) Kuusipalo Jurkka (4) Penttinen Tapani (4)	Ribu Ville (54) Kuusipalo Jurkka (32) Kotkamo Sami (27) Penttinen Tapani (20) Koskinen Tapio (15)

ix. Comparativas de resultados de búsquedas

a. Propietarios vs materias y mezclas de materias

En la tabla 4 se realiza una comparación entre los 15 propietarios con mayor número de patentes obtenidos en la búsqueda y las materias más relevantes de la categorización “materias y mezclas de materias”.

Se observa como algunos propietarios diversifican sus patentes estudiando multitud de materias biodegradables, en cambio, otros propietarios centran su patentado en ciertas materias específicas.

La celulosa destaca sobre el resto de las materias estudiadas entre los principales propietarios. Cabe destacar, la dificultad de este análisis para justificar los espacios blancos y, es que el número de patentes de cada propietario es tan bajo que resulta muy complicado acertar con sus especificaciones.

Tabla 4. Comparativa Propietarios VS Materias y mezclas de materias.

Propietario	n° total patentes registradas	Algodón	Celulosa	Seda	Lino	Lyocell	Lana	poliéster	Poliamida	Poliuretano	Ácido poliláctico	Elastómero	Poliuretano	Polipropileno	Algodón y poliéster	Lana y poliamida	Algodón y elastómero
Procter & Gamble	55	9	18					8						20	2		
Kimberly-Clark Worldwide INC	50		5					12		1	12			6	1		
Eastman Chemical Company	21		16		1			7	4				5	4			
Basf Se	19									5				5			
El Du Pont De Nemours and Company	18		16			3		7	10	14	4						
Stora Enso Oyj	18		6					12									
Lyra Therapeutics INC	15										9						
Meredian INC	14									1					1		
Leídos INC	11																
Natureworks LLC Minnetonka United States	11																
3m Innovative Properties Company	10									1		1		3			
Board of Regents the University of Texas	10										4		3				
Clariant Gmbh	10																
Novamont Spa	10							4					4	3			
Biotech Products LLC	9																

b. Propietarios vs acabados y técnicas de acabados

En la tabla 5 se realiza una comparación entre los 15 propietarios con mayor número de patentes obtenidos en la búsqueda y los acabados y técnicas más relevantes de la categorización “acabados y técnicas de acabados”.

Se observa como algunos propietarios diversifican sus patentes estudiando multitud de acabados y técnicas, en cambio, otros propietarios centran su patentado en ciertas técnicas específicas.

La técnica de recubrimiento destaca sobre el resto de los acabados y técnicas estudiadas entre los principales propietarios. Cabe destacar, la dificultad de este análisis para justificar los espacios blancos y, es que el número de patentes de cada propietario es tan bajo que resulta muy complicado acertar con sus especificaciones.

Tabla 5. Comparativa Propietarios VS Acabados y técnicas de acabados.

Propietario	n° de patentes	Ignífugo	Oleófobo	Hidrofobo	Autolimpiante	Antibacteriano	Antifúngico	Microcápsulas	Nanopartículas	Recubrimiento
Procter & Gamble	55			1		3	3		3	12
Kimberly-Clark Worldwide INC	50									5
Eastman Chemical Company	21									
Basf Se	19									14
EI Du Pont De Nemours and Company	18									11
Stora Enso Oyj	18									21
Lyra Therapeutics INC	15									14
Meridian INC	14									
Leídos INC	11									
Natureworks LLC Minnetonka United States	11									
3m Innovative Properties Company	10									
Board of Regents the University of Texas	10									
Clariant GmbH	10									
Novamont Spa	10							4		10
Biotech Products LLC	9									

c. *Materias vs acabados y técnicas de acabados*

En la tabla 6 se realiza una comparación entre las materias y técnicas de acabados más relevantes con tal de observar que combinaciones son las más investigadas.

Destaca la combinación celulosa-recubrimiento con un total de 468 patentes.

Tabla 6. Comparativa Materias VS Acabados y técnicas de acabados.

		Acabados y técnicas de acabados			
		Antibacteriano	Antifúngico	Nanopartículas	Recubrimiento
Materias	Algodón	27	7	17	118
	Celulosa	63	22	81	468
	Poliéster	10	9	18	198
	Ácido poliláctico	17	8	9	125
	Poliuretano	21	8	25	188
	Polipropileno	22	4	29	189

x. Conclusiones

Del informe tecnológico realizado sobre la biodegradabilidad en el sector textil, se puede concluir las siguientes premisas:

- El registro de patentes tiene su inicio en 1972, pero empieza su crecimiento embrionario en 1992, estando actualmente en estado de crecimiento.
- No existe un monopolio de la técnica, sino que el registro de patentes está muy disperso, tanto a nivel global como de propietarios.
- El propietario con más número de patentes registradas tiene 55 y es Procter & Gamble.
- Dificultad para acertar las especificaciones de los principales propietarios.

- Se ha estudiado más la biodegradabilidad de monomateriales que mezclas, destacando el algodón, celulosa, poliéster, ácido poliláctico, poliuretano y polipropileno.
- Se ha estudiado la biodegradabilidad en referencia con acabados y técnicas de acabados textiles, destacando los acabados antibacteria y antifúngico y, las técnicas de nanopartículas y recubrimientos.
- No hay publicaciones en referencia al sector de aplicación.
- La combinación más publicada en patentes es celulosa y recubrimiento.

xi. Búsqueda de categorización

El registro de patentes inicial se ha categorizado utilizando las siguientes búsquedas.

Todas ellas, comienzan con la siguiente cadena de búsqueda:

(title:(biodegra*) OR abstract:(biodegra*) OR claim:(biodegra*)) AND class_cpc.symbol:d*

Tabla 7.- Método de búsqueda de la categorización Materias y mezclas de materias.

Algodón	AND (title:(cotton*) OR abstract:(cotton*) OR claim:(cotton*))	260
Celulosa	AND (title:(cellulos*) OR abstract:(cellulos*) OR claim:(cellulos*))	672
Seda	AND (title:(silk*) OR abstract:(silk*) OR claim:(silk*))	128
Lino	AND (title:(linen*) OR abstract:(linen*) OR claim:(linen*))	30
Lyocell	AND (title:(lyocell*) OR abstract:(lyocell*) OR claim:(lyocell*))	48
Lana	AND (title:(wool*) OR abstract:(wool*) OR claim:(wool*))	84
Poliéster	AND (title:(polyester* OR polyethylene* terephthalate* OR poly ethylene terephthalate OR polyethylenephthlate OR polyethylenterephthalat* OR PET OR PES OR PETE OR PETP OR PET-P) OR abstract:(polyester* OR polyethylene* terephthalate* OR poly ethylene terephthalate OR polyethylenephthlate OR polyethylenterephthalat* OR PET OR PES OR PETE OR PETP OR PET-P) OR claim:(polyester* OR polyethylene* terephthalate* OR poly ethylene terephthalate OR polyethylenephthlate OR	276

	polyethylenterephthalat* OR PET OR PES PETE OR PETP OR PET-P))	
Poliamida	AND (title:(polyamide* OR poly amide* OR PA 6* OR PA 66*) OR abstract:(polyamide* OR poly amide* OR PA 6* OR PA 66*) OR claim:(polyamide* OR poly amide* OR PA 6* OR PA 66*))	110
Polietileno	AND (title:(Polyethylene* OR PE OR polythene* OR polyethene* OR polymethylene NOT Polyethylene Terephthalate) OR abstract:(Polyethylene* OR PE OR polythene* OR polyethene* OR polymethylene NOT Polyethylene Terephthalate) OR claim:(Polyethylene* OR PE OR polythene* OR polyethene* OR polymethylene NOT Polyethylene Terephthalate))	61
Ácido poliláctico	AND (title:(poly lactic acid* OR PLA OR polylactide) OR abstract:(poly lactic acid* OR PLA OR polylactide) OR claim:(poly lactic acid* OR PLA OR polylactide))	183
Elastómero	AND (title:(elastomer*) OR abstract:(elastomer*) OR claim:(elastomer*))	58
Poliuretano	AND (title:(Polyurethane* OR PUR) OR abstract:(Polyurethane* OR PUR) OR claim:(Polyurethane* OR PUR))	217
Polipropileno	AND (title:(Polypropylene* OR polypropene* OR PP) OR abstract:(Polypropylene* OR polypropene* OR PP) OR claim:(Polypropylene* OR polypropene* OR PP))	275
Algodón y poliéster	AND (title:(cotton*) OR abstract:(cotton*) OR claim:(cotton*))AND (title:(polyester* OR polyethylene* terephthalate* OR poly ethylene terephthalate OR polyethylenephthlate OR polyethylenterephthalat* OR PET OR PES OR PETE OR PETP OR PET-P) OR abstract:(polyester* OR polyethylene* terephthalate* OR poly ethylene terephthalate OR polyethylenephthlate OR polyethylenterephthalat* OR PET OR PES OR PETE OR PETP OR PET-P) OR claim:(polyester* OR polyethylene* terephthalate* OR poly ethylene terephthalate OR polyethylenephthlate OR polyethylenterephthalat* OR PET OR PES PETE OR PETP OR PET-P))	24
Lana y poliamida	AND (title:(wool*) OR abstract:(wool*) OR claim:(wool*)) AND (title:(polyamide* OR poly amide* OR PA 6* OR PA 66*) OR	8

	abstract:(polyamide* OR poly amide* OR PA 6* OR PA 66*) OR claim:(polyamide* OR poly amide* OR PA 6* OR PA 66*))	
Algodón y elastómero	AND (title:(cotton*) OR abstract:(cotton*) OR claim:(cotton*)) AND (title:(elastomer*) OR abstract:(elastomer*) OR claim:(elastomer*))	3

Tabla 8.- Método de búsqueda de la categorización Acabados y técnicas de acabados textiles.

Ignífugo	AND (title:(flameretardant* OR flame retardant* OR fire retardant* OR non flammabl*) OR abstract:(title:flameretardant* OR flame retardant* OR fire retardant* OR non flammabl*) OR claim:(title:flameretardant* OR flame retardant* OR fire retardant* OR non flammabl*))	7
Oleófobo	AND (title:(flameretardant* OR flame retardant* OR fire retardant* OR non flammabl*) OR abstract:(title:flameretardant* OR flame retardant* OR fire retardant* OR non flammabl*) OR claim:(title:flameretardant* OR flame retardant* OR fire retardant* OR non flammabl*))	10
Hidrófobo	AND (title:(hydrophobic* OR waterproof* OR waterproof* OR water resistant* OR superhydrophob* OR hydrophob* OR water repellent*) OR abstract:(hydrophobic* OR waterproof* OR waterproof* OR water resistant* OR superhydrophob* OR hydrophob* OR water repellent*) OR claim:(hydrophobic* OR waterproof* OR waterproof* OR water resistant* OR superhydrophob* OR hydrophob* OR water repellent*))	45
Autolimpiante	AND (title:(self cleaning*) OR abstract:(self cleaning*) OR claim:(self cleaning*))	1
Antibacteriano	AND (title:(antibacteria* OR (anti bacteria*) OR bactericid*) OR abstract:(antibacteria* OR (anti bacterial*) OR bactericid*) OR claim:(antibacteria* OR (anti bacteria*) OR bactericid*))	277
Antifúngico	AND (title:(antifung* OR (anti fung*) OR fungici*) OR abstract:(antifung* OR (anti fung*) OR fungicide*) OR claim:(antifung* OR (anti fung*) OR fungicide*))	67
Microcápsulas	AND (title:(microcaps* OR microencaps* OR micro capsul*) OR abstract:(microcaps* OR microencaps* OR micro capsul*) OR claim:(microcaps* OR microencaps* OR micro capsul*))	29

Nanopartículas	AND (title:(nanopartic* OR (nano partic*)) OR abstract:(nanopartic* OR (nano partic*)) OR claim:(nanopartic* OR (nano partic*)))	169
Recubrimiento	AND (title:(coat* OR recover* OR cover*) OR abstract:(coat* OR recover* OR cover*) OR claim:(coat* OR recover* OR cover*))	809

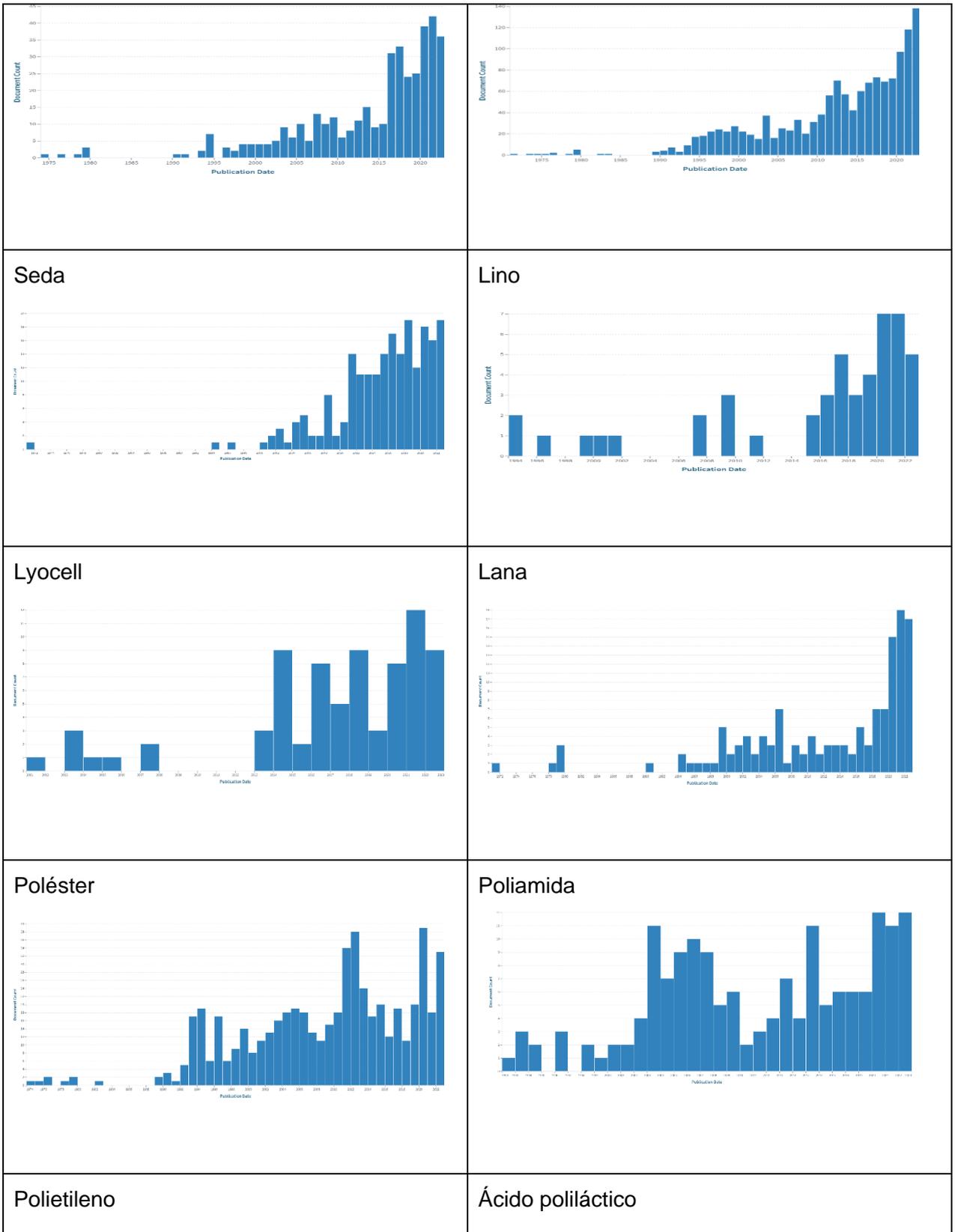
Tabla 9.- Método de búsqueda de la categorización Aplicaciones.

Automoción	AND (title:(car* or vehicle* or automobile* or automotive* or bus* or engine* or auto* or motorcar* or autocar* or steering wheel*) OR abstract:(car* or vehicle* or automobile* or automotive* or bus* or engine* or auto* or motorcar* or autocar* or steering wheel*) OR claim:(car* or vehicle* or automobile* or automotive* or bus* or engine* or auto* or motorcar* or autocar* or steering wheel*))	0
Moda	AND (title:(cloth* or dress* or apparel* or fashion*) OR abstract:(cloth* or dress* or apparel* or fashion*) OR claim:(cloth* or dress* or apparel* or fashion*))	0
Medico	AND (title:(medic* or osteot* or orthop*) OR abstract:(medic* or osteot* or orthop*) OR claim:(medic* or osteot* or orthop*))	0
Alimentos	AND (title:(food* or meal*) OR abstract:(food* or meal*) OR claim:(food* or meal*))	6

xii. Tendencias de investigación en referencia a las diferentes categorizaciones

A continuación, se muestran las gráficas de tendencias de las búsquedas categorizadas en la figura 7.

Algodón	Celulosa
---------	----------



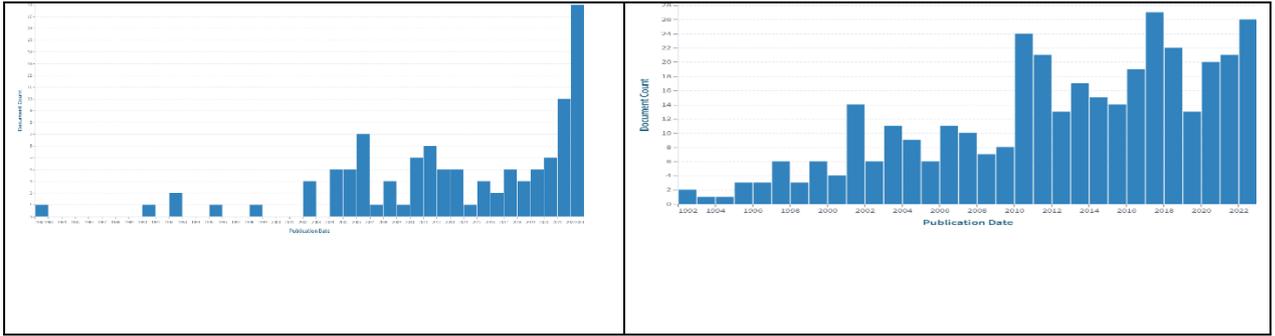
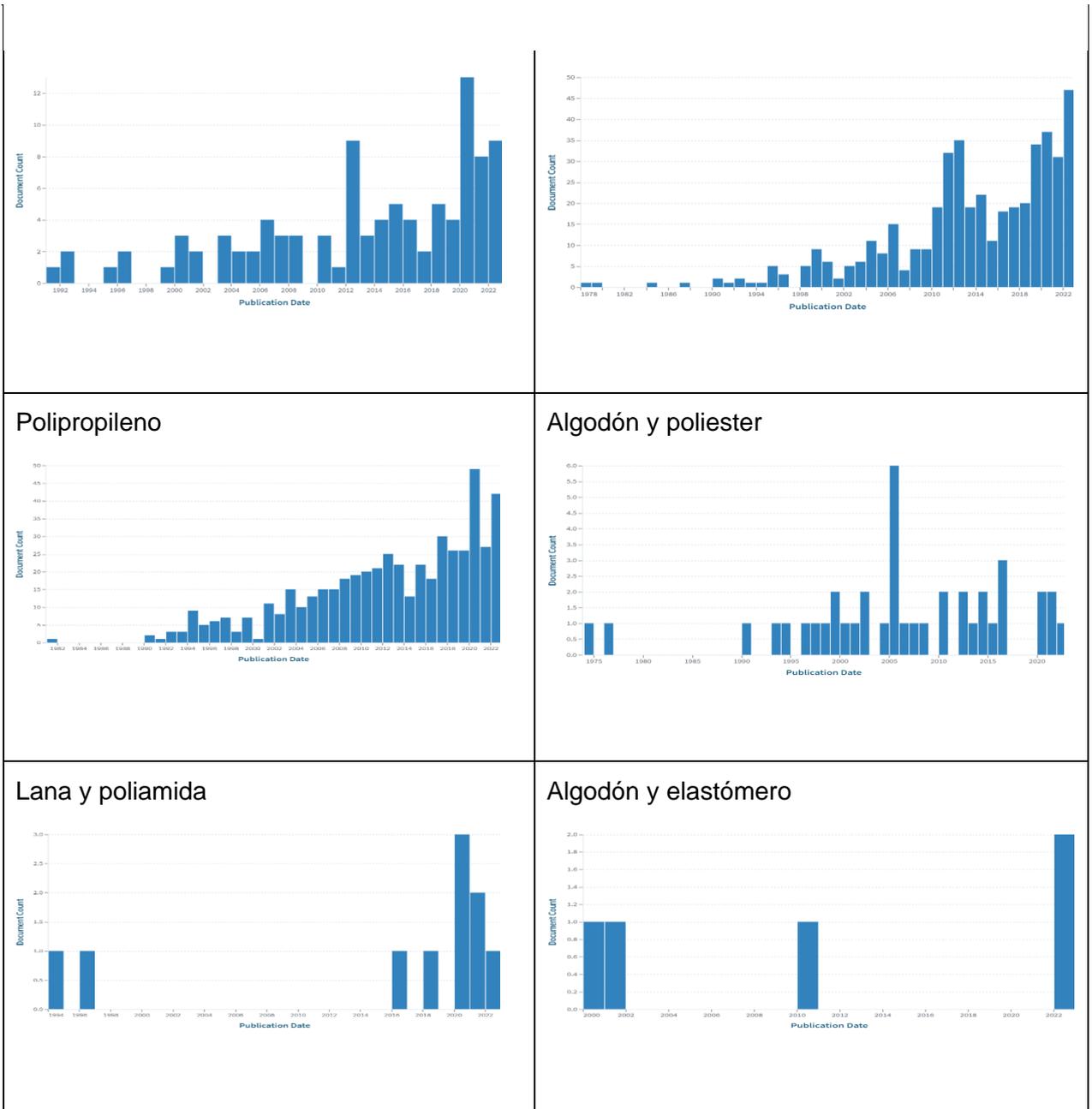


Figura 7. Gráficas de tendencias de las búsquedas categorizadas.



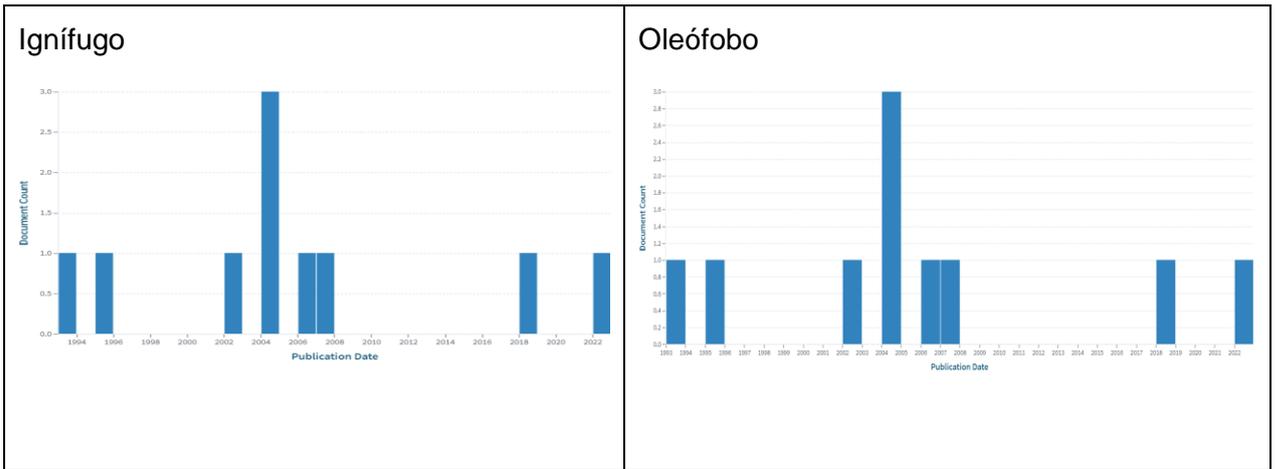
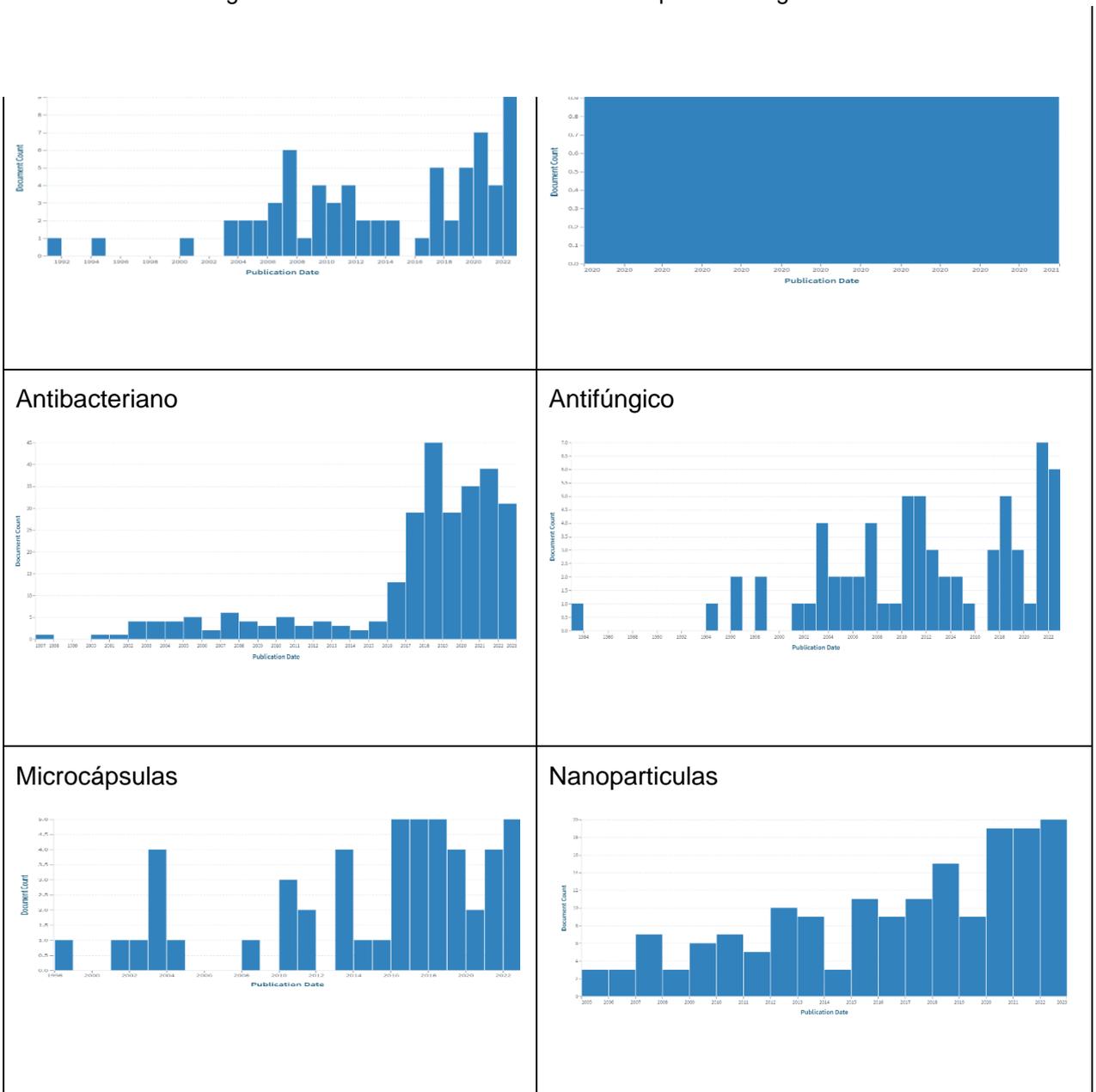


Figura 7. Gráficas de tendencias de las búsquedas categorizadas.



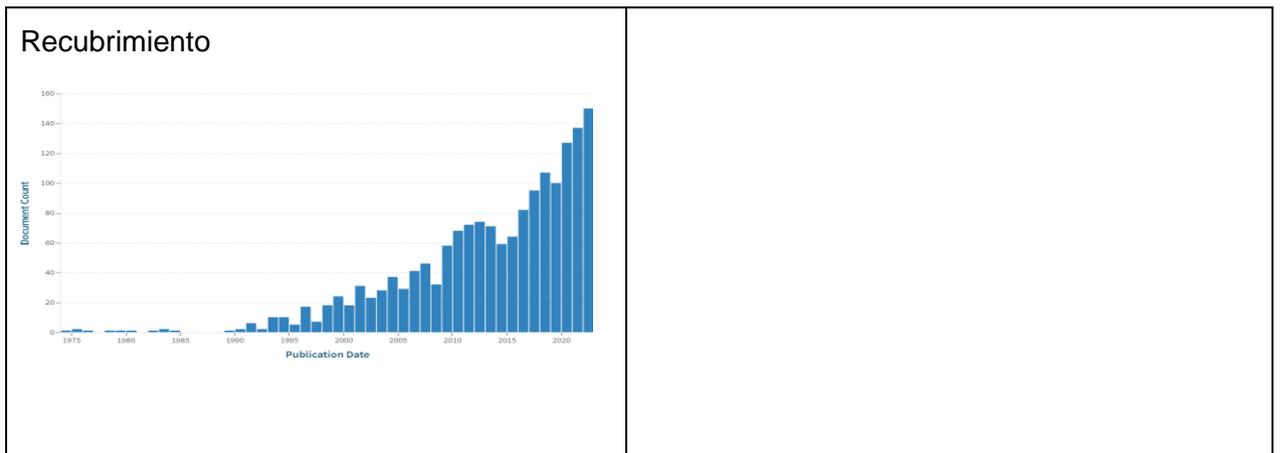


Figura 7. Gráficas de tendencias de las búsquedas categorizadas.

ANEXO II. Recomendaciones producto iSys Ag y ARRISTAN CPU

iSys AG – wear comfort by freshness

The antimicrobial properties of silver have been known for many centuries. More than one century ago the effect of silver had been scientifically proven, and since then silver has been applied for medical and cosmetic purposes. The range of applications extends from silver containing wound dressing to

neurodermatitis clothing up to skin care products.

The positive properties of the silver technology can be transferred on textiles through the finishing with iSys AG. The application of iSys AG is universal.

Application fields of iSys AG

- Sportswear, functional underwear
- Home textiles like bed linen etc.
- Outerwear like T-shirts, blouses etc.
- Socks, stockings
- Shoe linings, shoe insoles
- Technical textiles like cleaning cloths etc.

Nowadays it becomes more and more important that textiles fulfil besides high quality standards also ecological requirements. For this reason iSys AG has been inspected thoroughly according to different criteria.

iSys AG is on the list of accepted auxiliaries for biologically active finishes of the Oeko-Tex® Standard 100 (www.oeko-tex.com). Textiles finished by iSys AG can be certified according to Oeko-Tex® Standard 100. In addition iSys AG is "bluesign® approved".

Advantages of iSys AG at a glance

- Higher wear comfort by agreeable fresh feeling
- Bacterial growth is reduced or inhibited
- Well combinable with finishing agents and high flexibility of application
- Easy handling with low application quantities
- Good bath stability
- Listed according to Oeko-Tex® Standard 100
- "bluesign® approved"

Recipe proposals - iSys AG with different binder systems in padding procedure**For CO fabrics with excellent handle**

0.5 – 3.0 g/l	iSys AG
5.0 – 15.0 g/l	iSys MTX
20.0 – 30.0 g/l	ARRISTAN 71
0.5 – 1.0 g/l	KOLLASOL CDO

- Liquor pick-up: approx. 60 – 80 %
- pH value: 5 – 6
- Drying: 110 °C
- Fixing: 150 – 170 °C, 30 – 60 sec

For PES fabrics with hydrophilic effect and soft handle

0.5 – 3.0 g/l	iSys AG
30.0 – 50.0 g/l	ARRISTAN CPU
20.0 – 40.0 g/l	TUBINGAL HWS
0.5 – 1.0 g/l	KOLLASOL CDO

- Liquor pick-up: approx. 60 – 80 %
- pH value: 5 – 6
- Drying: 100 – 140 °C

For specific recipe recommendations our technical service of finishing / coating will be at your entire disposal.

Use biocides safely. Always read the label and product information before use.

Version 01/2015



Qualitätsmanagement ISO 9001:2008 | Umweltmanagement ISO 14001:2004

CHT R. BEITLICH GMBH | Bismarckstraße 102 | D-72072 Tübingen | Tel +49 7071 154-0 | Fax +49 7071 154-290 | www.cht.com | info@cht.com

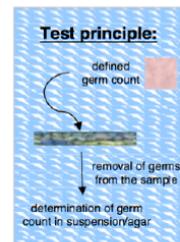
ANEXO III. Certificado antibacteriano producto iSys Ag

Verification of antibacterial activity – Research Institute Hohenstein

**Antimicrobial
finish**



- Tested according to:
JIS L 1902 : 2002
- Evaluation:
Basis is the comparison of untreated with treated sample. The “specific antibacterial effect” is determined by the difference of germ content between the control fabric and the sample.



- ✓ **Certificate valid for system iSys AG + iSys MTX**
- ✓ **High durability of system iSys AG + iSys MTX**

Division Finishing

ANEXO IV. Instrucciones de uso Placas Petrifilm

3M™ Placas Petrifilm™ para el Recuento de Aerobios AC

Para información detallada sobre ADVERTENCIAS, PRECAUCIONES, COMPENSACIONES POR GARANTÍA / GARANTÍA LIMITADA, LIMITACIONES POR RESPONSABILIDAD DE 3M, ALMACENAMIENTO Y ELIMINACIÓN, e INSTRUCCIONES DE USO, remítase al inserto de producto en el paquete.

Recomendaciones de uso

Almacenamiento

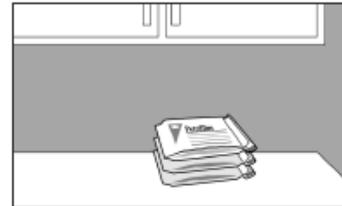


- 1 Almacene los paquetes cerrados a una temperatura $\pm 8^{\circ}\text{C}$ ($\pm 46^{\circ}\text{F}$). Las placas deben usarse antes de su fecha de caducidad. En áreas de alta humedad, donde la condensación puede ser un inconveniente, es recomendable que los paquetes se atemperen al ambiente del lugar de trabajo antes de abrirlos. Las Placas Petrifilm tienen un tiempo de vida útil de 18 meses desde su fecha de elaboración. Observe la fecha de caducidad en la parte superior de la placa.

Vea las indicaciones para Productos Lácteos y Jugos.



- 2 Para cerrar un paquete abierto, doble el extremo y séllelo con cinta adhesiva para evitar el ingreso de humedad y, por lo tanto, la alteración de las placas.

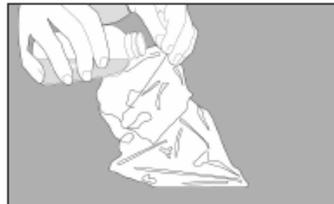


- 3 Mantenga los paquetes cerrados (según se indica en el punto 2) a temperatura $\pm 25^{\circ}\text{C}$ ($\pm 77^{\circ}\text{F}$) y una humedad relativa $\leq 50\%$. **No refrigere los paquetes que ya hayan sido abiertos.** Utilice las Placas Petrifilm máximo 1 mes después de abierto el paquete. Para almacenamiento prolongado de paquetes abiertos, una vez cerrados (según punto 2) colóquelos en un contenedor sellable (tipo funda con cierre) y almacénelos en congelación. Para usar las placas, saque el paquete del congelador, retire el número de placas necesarias y guarde el resto en las mismas condiciones antes descritas hasta su fecha de caducidad.

Preparación de la muestra



- 4 Prepare al menos una dilución de 1:10 de la muestra. Pese o pipetee la muestra en una funda o bolsa de Stomacher, botella de dilución o cualquier otro contenedor estéril apropiado.



- 5 Adicione la cantidad apropiada de uno de los siguientes diluyentes estériles: tampón Butterfield (tampón IDF fosfato, 0.0425 g/L de KH_2PO_4 y con pH ajustado a 7.2); agua de peptona al 0.1%; diluyente de sal peptonada (método ISO 6887); *buffer* de agua de peptona (método ISO 6579); solución salina (0.85 a 0.90%); caldo Lethen libre de bisulfato o agua destilada.

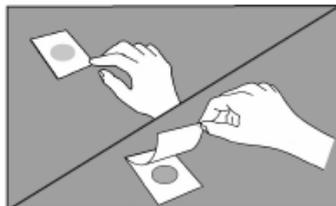
No utilice *buffers* que contengan citrato, bisulfito o tiosulfato de sodio, porque pueden inhibir el crecimiento.



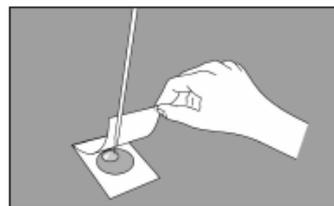
- 6 Mezcle u homogenice la muestra mediante los métodos usuales. Para un óptimo crecimiento y recuperación de los microorganismos ajuste el pH de la muestra diluida.

Ajuste el pH de la muestra diluida entre 6.8 y 7.2:
Para productos ácidos: use solución 1N de NaOH.
Para productos básicos: use solución 1N de HCl.

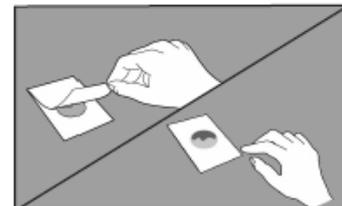
Inoculación



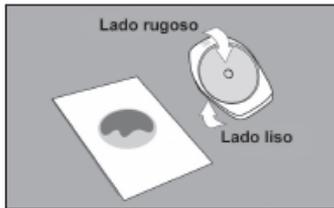
- 7 Coloque la Placa Petrifilm en una superficie plana y nivelada. Levante la lámina semitransparente superior.



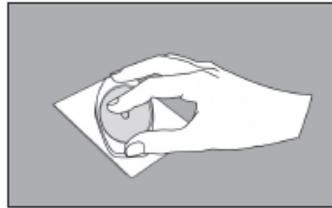
- 8 En forma perpendicular a la Placa Petrifilm, coloque 1 mL de la dilución de la muestra en el centro de la película cuadrículada inferior, con la Pipeta Electrónica 3M™ (o cualquier otro dispositivo similar).



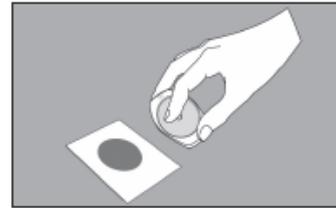
- 9 Libere la película superior dejando que caiga sobre la dilución. No la deslice hacia abajo. Deslice la película inferior hacia abajo suavemente para evitar sacar la muestra de la placa y evitar atrapar burbujas de aire. No deje caer la película superior.



10 Con el lado rugoso hacia abajo, coloque el dispersor o esparcidor sobre la película superior, cubriendo totalmente la muestra.

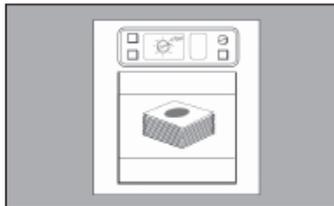


11 Presione suavemente el dispersor o esparcidor para distribuir la muestra sobre el área circular. No gire ni deslice el dispersor. Recuerde distribuir la muestra antes de inocular una siguiente placa.



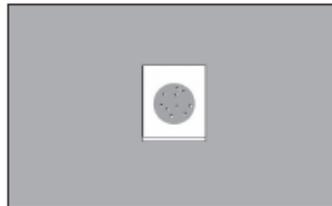
12 Levante el dispersor o esparcidor. Espere por lo menos 1 minuto a que se solidifique el gel y proceda a la incubación.

Incubación

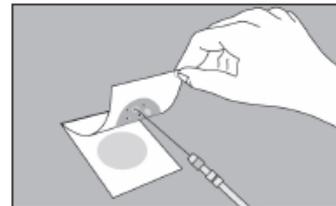


13 Incube las placas cara arriba en grupos de no más de 20 piezas. Puede ser necesario humectar el ambiente de la incubadora con un pequeño recipiente de agua estéril, para minimizar la pérdida de humedad.

Interpretación



14 Las Placas Petrifilm pueden ser contadas en un contador de colonias estándar u otro tipo de lupa con luz. Consulte la Guía de interpretación para leer los resultados.



15 Las colonias pueden ser aisladas para su identificación posterior. Levante la película superior y recoja la colonia del gel.

El tiempo de incubación y la temperatura varían según el método. Los métodos aprobados más conocidos son:

- AOAC método oficial 986.33 (leche y productos lácteos)
Incubar 48 h (\pm 3 h) a 32 °C (\pm 1 °C)
- AOAC método oficial 990.12
Incubar 48 h (\pm 3 h) a 35 °C (\pm 1 °C)
- AFNOR método validado 3M 01/1-09/89
Incubar 72 h (\pm 3 h) a 30 °C
- Método MNKL 146.1993
Incubar 72 h (\pm 3 h) a 30 °C

Comentarios adicionales

- Para contactar localmente a 3M Food Safety en Latinoamérica, visítenos en nuestra página de internet: www.3M.com/foodsafety
- Para servicio técnico en Latinoamérica, contacte al Representante de Ventas 3M más cercano a usted.

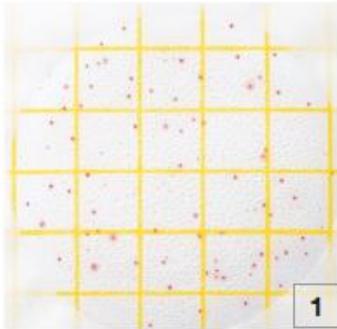
3M

Food Safety
3M México
Av. Santa Fe No. 190, Col, Santa Fe, Del.
Álvaro Obregón
C.P. 01210 México D.F.
5270-0400 ext 0443 o 1272
foodsafetymx@mmm.com

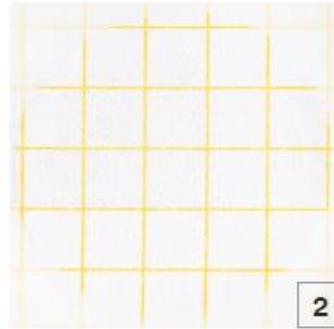
3M.com/foodsafety

3M, Cienoa. Aplicada a la Vida. y Petrifilm son marcas registradas de 3M.
Por favor recicle. © 3M, 2017.
Todos los derechos reservados.

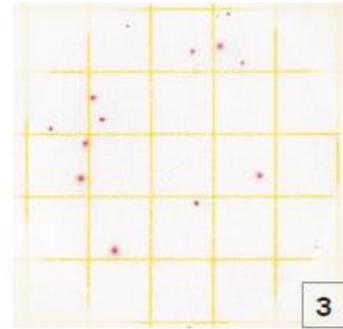
3M™ Placas Petrifilm™ para el Recuento de Aerobios AC



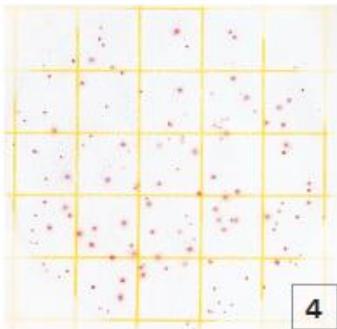
Recuento de bacterias aerobias = 152
El tinte indicador rojo que se encuentra en la placa colorea las colonias para su mejor identificación. Cuente todas las colonias rojas sin importar su tamaño o la intensidad del tono rojo.



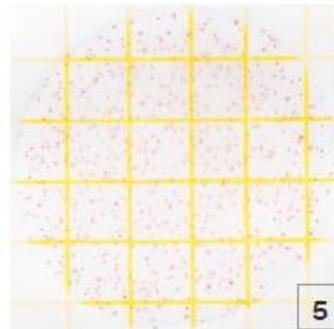
Recuento de bacterias aerobias = 0
La Placa Petrifilm para Recuento de Aerobios es de fácil interpretación. La figura 2 muestra una placa sin crecimiento de colonias.



Recuento de bacterias aerobias = 16
La figura 3 muestra una Placa Petrifilm AC con crecimiento bajo de colonias.



Recuento de bacterias aerobias = 143
El rango recomendado de recuento en la Placa Petrifilm AC está entre 25-250 colonias. Obsérvese la figura 4.



Recuento de bacterias aerobias = 560 "estimado"
Cuando el número de colonias es mayor a 250 (como se puede observar en la figura 5), por su excesivo crecimiento, los recuentos deben ser estimados. Determine el promedio de colonias en un cuadrado (1 cm²) y multiplíquelo por 20 para obtener el recuento total por placa. El área de inoculación de Petrifilm AC es de 20 cm².