

# Nanomateriales en limpiadores de superficies duras

Minerva Fernández Blanco, David Amantia, Jaume Josa i Pons y Laurent Aubouy

**Resumen:** Cada vez es más común encontrar la presencia de nanomateriales en los productos de gran consumo, ayudando a mejorar las propiedades deseadas, así como incrementando su versatilidad y eficacia. Este artículo presenta un resumen de los limpiadores con nanomateriales presentes en el mercado, junto con las propiedades que están ayudando a conseguir. Por otra parte, se analiza la literatura existente sobre estos nuevos materiales. Actualmente ya existen algunas normativas al respecto en algunos ámbitos, aunque la falta de legislación también refleja la falta de conocimiento sobre su posible toxicidad en los seres vivos y el medio ambiente.

**Palabras clave:** Nanomaterial, nanotecnología, limpiador, superficies, modificador de superficies.

**Abstract:** It is very common to find the presence of nanomaterials in consumer products to improve their targeted properties as well as to increase the functionality and efficiency. This review summarizes the cleaners that include nanomaterials present in the market. On the other hand, references about the potential eco-toxicities of nanomaterials are analyzed. There are some regulations in some areas, although the lack of legislation in this topic reflects the lack of knowledge about their potential toxicity both in life and in the environment.

**Keywords:** Nanomaterial, nanotechnology, cleaner, surface, surface modifier.

## INTRODUCCIÓN

Económicamente, el mercado mundial de los nanomateriales se estima en 11 millones de toneladas con un valor de mercado de 20 000 millones de euros.<sup>[1]</sup> En los últimos años han aparecido diversos productos de gran consumo que incorporan nanotecnología y/o nanomateriales. Por ello, primeramente es necesario diferenciar entre ambos conceptos.

La nanotecnología es el estudio de los fenómenos y la puesta a punto de los materiales a escala atómica, molecular y macromolecular, donde las propiedades difieren considerablemente de las observadas a mayor escala.

Por otra parte según la definición de la Comisión Europea, un ingrediente se considerará nanomaterial si y sólo si contiene partículas sueltas en el rango de tamaño de 1 a 100 nm formando agregados o aglomerados en un 50 % o más de las partículas en la granulometría numérica presente en una o más dimensiones externas.<sup>[2]</sup>

Las aplicaciones de los nanomateriales en gran consumo se encuentran principalmente en productos cosméticos, aunque también en otros ámbitos, como el alimentario, el textil o el de la detergencia, ofreciendo un gran abanico de propiedades.<sup>[3]</sup>

Sin embargo, contabilizar la cantidad real de productos que existen con nanomateriales en el mercado es una tarea compleja.<sup>[4]</sup> A día de hoy, en Europa solamente en el reglamento de cosmética<sup>[5]</sup> y en el de biocidas<sup>[6]</sup> se especifica la obligatoriedad de declarar la presencia de nanomateriales en el listado de ingredientes. En alimentación, en cambio, no será obligatorio hasta finales del 2014.<sup>[7]</sup>

En EE.UU., la *Federal Food, Drug, and Cosmetic Act* (FFDCA) carece de una regulación específica para la etiquetación de productos cosméticos con nanomateriales.<sup>[8]</sup> Por otra parte, la *Food and Drug Administration* (FDA) tampoco ha emitido ninguna norma u orientación específica sobre los nanomateriales utilizados en alimentación y fármacos.<sup>[9]</sup>

Por tanto, el resto de productos que contienen nanomateriales y lo indican es debido a que los fabricantes han decidido hacerlo voluntariamente.

Partiendo de este dato, en el mundo de los limpiadores, sólo se podrán contabilizar aquellos productos con nanomateriales cuyos fabricantes hayan decidido publicar voluntariamente sus componentes.

La cantidad contabilizada de productos con nanomateriales en productos domésticos es relativamente baja comparada con otros sectores, como el de Cuidado Personal, al cual pertenecen aproximadamente el 80% de los productos lanzados al mercado con el reclamo publicitario “nano” (Esquema 1).



M. Fernández

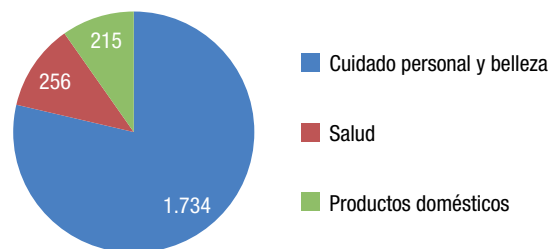
D. Amantia

J. Josa

L. Aubouy

Leitat Technological Center  
Departamento de FMCG  
Carrer de la Innovació, 2. 08225 Terrassa  
C-e: [mfernandez@leit.at.org](mailto:mfernandez@leit.at.org)

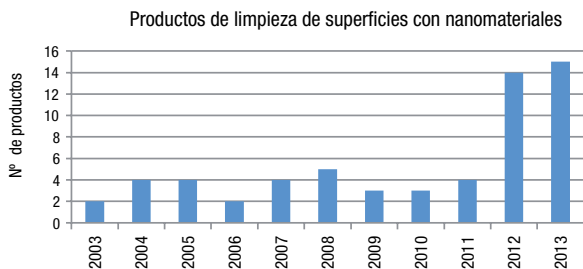
Recibido: 13/03/2014. Aceptado: 11/06/2014.



**Esquema 1.** Número de productos lanzados al mercado que utilizan como reclamo publicitario la palabra “nano” en los últimos 5 años. Datos proporcionados por Mintel<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Base de datos global que monitoriza el lanzamiento y la innovación de nuevos productos en el mundo de bienes de consumo ([www.gpnd.com](http://www.gpnd.com)).

La gama de limpiadores de superficies con el *reclamo publicitario* “nano” es todavía mucho más baja, aunque se puede ver un ligero incremento en el año 2012 y 2013 (Esquema 2).



Esquema 2. Representación gráfica de los productos con el reclamo publicitario “nano” en los últimos años (2003-2014). Datos proporcionados por Mintel<sup>2</sup>

Poder aprovechar las propiedades de los nanomateriales sin que esto suponga un problema para la salud ni para el medio ambiente se presenta como un desafío. Por una parte, se han de realizar las pruebas toxicológicas pertinentes que aseguren la inocuidad sobre la salud humana, y seguidamente comprobar que su presencia en el medio ambiente no afecte a la cadena trófica, desencadene reacciones que puedan resultar tóxicas, etc.

Este artículo introduce las propiedades básicas buscadas en la detergencia así como las propiedades actualmente buscadas en los productos de última generación. Se presenta a continuación una búsqueda bibliográfica exhaustiva de los limpiadores de superficies existentes que presentan ya este tipo de ingredientes, así como un análisis de las características principales perseguidas para poder hacer una reflexión sobre el futuro de los limpiadores de superficies con nanomateriales. Finalmente se reportan a posteriori los principales datos de toxicidad y de impacto medioambiental publicados para los nanomateriales actualmente usados en productos comerciales y que estos datos permitan analizar los potenciales riesgos medioambientales y sanitarios.

## PROPIEDADES BUSCADAS EN LOS LIMPIADORES DE SUPERFICIES

Históricamente, las propiedades más conocidas que se han buscado en un limpiador de superficies son la capacidad para separar la suciedad de la superficie, la dispersión de la grasa o polvo en el medio tensioactivo y la prevención de la posible redeposición de la misma en la superficie tratada.

Para conseguir todas estas características se necesitan propiedades físicas y químicas en los limpiadores.

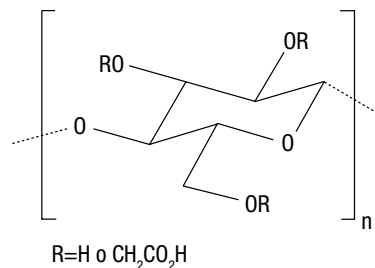
La propiedad físico-química que tiene un limpiador para ayudar a eliminar la suciedad es su capacidad de disolución. Esto viene determinado por su capacidad solvente, así como de la temperatura a la que se aplica el limpiador.

Para separar la suciedad de la superficie tenemos la abrasión como propiedad mecánica. Esta abrasión puede venir dada por algún componente presente dentro del detergente (como la sílice,<sup>[11]</sup> la calcita,<sup>[12]</sup> el bicarbonato sódico<sup>[13]</sup> o el polietileno)<sup>[14]</sup> o mediante algún agente externo, como una esponja de tejido abrasivo.

El limpiador contiene tensioactivos, cuya principal función es la de emulsionar grasa y disminuir la tensión superficial del fluido que lo contiene.<sup>[15]</sup> Esta propiedad química es la que ayuda a dispersar la grasa en el medio detergente.

Pero existen otras propiedades que pueden mejorar la capacidad de un limpiador de superficies, como por ejemplo la propiedad anti-redeposición, la capacidad higienizante o, más recientemente, propiedades foto-catalíticas y antiestáticas.

Para evitar la redeposición del polvo se acostumbra a usar ingredientes solubles en agua y con densidad de carga negativa. Actualmente, uno de los ingredientes anti-redepositantes más utilizados, especialmente en el sector de la detergencia para ropa de algodón, es la carboximetilcelulosa (CMC). La CMC (Esquema 3) es absorbida por el sustrato de algodón, produciendo una capa protectora, la cual, genera una pequeña densidad de carga iónica negativa,<sup>[16]</sup> que permite repeler la suciedad cargada de igual signo, evitando que se vuelva a adherir sobre el sustrato.<sup>[17]</sup>

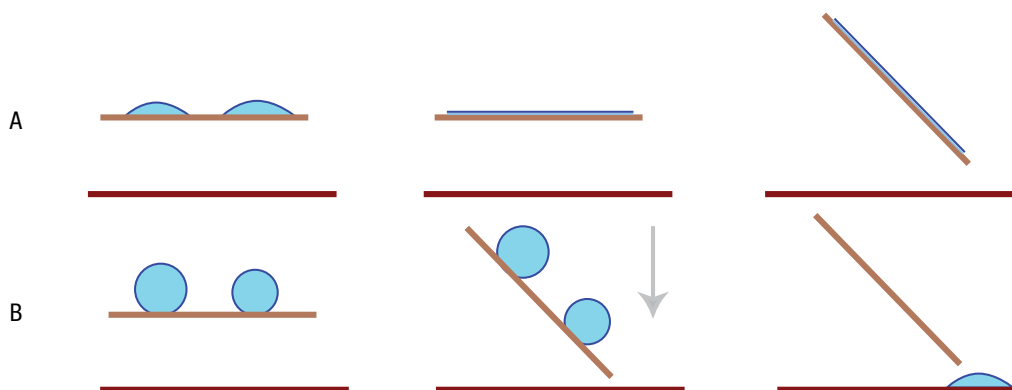


Esquema 3. Estructura química de la CMC

También existen polímeros como el polietilenteraftalato<sup>[18]</sup> (PET) y el latex<sup>[19]</sup> que han probado ser efectivos anti-depositantes de manchas grasas en tejidos sintéticos.

Además existen compuestos que modifican la tensión superficial de la superficie tratada. Estos compuestos, normalmente polímeros,<sup>[20]</sup> pueden dar tanto propiedades hidrofóbicas como hidrofílicas, se pueden aplicar como tratamiento superficial o pueden venir integrados en la matriz del limpiador. Estos dos principios, que a priori son contradictorios, favorecen, por diferentes mecanismos las propiedades de auto-limpieza, tal y como explica P. Gould.<sup>[21]</sup> Por una parte, la hidrofobicidad hace aumentar el ángulo de contacto entre la gota de suciedad y la superficie (>140°), creando el efecto Loto, evitando así que la suciedad toque la superficie y por tanto la manche (Esquema 4b). El incremento de la hidrofilia de una superficie, por lo contrario, hace disminuir el ángulo de contacto prácticamente a cero, haciendo que el agua pueda crear un film homogéneo en toda la superficie. Este film favorecerá que no deposicionen nuevas gotitas, disminuyendo así la aparición de marcas de cal (Esquema 4a).

<sup>2</sup> Base de datos global que monitoriza el lanzamiento y la innovación de nuevos productos en el mundo de bienes de consumo (www.gpnd.com).



**Esquema 4.** La gota de la figura A estaría sobre una superficie hidrófila. La superficie A favorece la aparición de un film homogéneo en la superficie, evitando que con el secado queden restos en forma de motas sobre la superficie. La superficie B sería una superficie hidrófoba, y hace que las gotas de suciedad se adhieran con dificultad a la superficie (es decir, que no la mojen), favoreciendo su eliminación simplemente por gravedad o con la utilización de un trapo

La propiedad higienizante, especialmente con efecto de larga duración, también es un efecto deseado. Actualmente en el mercado, este tipo de reclamo publicitario lo ofrecen aquellos productos que, entre otros, contienen catión plata.<sup>[22]</sup>

Otra propiedad a destacar, y mucho menos común en un limpiador de superficies, es la propiedad foto-catalítica. Actualmente existen tratamientos que consisten en depositar recubrimientos en la superficie de interés que colaboren en la degradación de la materia orgánica que se pueda adherir sobre la superficie, como por ejemplo recubrimientos fotocatalíticos, súper hidrofóbicos u oleofóbicos. Mauro F. La Russa *et al.*<sup>[23]</sup> utiliza TiO<sub>2</sub> disperso en matrices poliméricas sobre piezas de interés histórico. Éste, al ser foto-catalítico, colabora en la degradación de contaminantes orgánicos y de toxinas medioambientales.

Otra propiedad interesante para este tipo de limpiadores es que tengan propiedades antiestáticas para evitar la deposición de polvo en la superficie. Esta propiedad se consigue mediante la adición de un polímero con propiedades antiestáticas en el limpiador como por ejemplo con poliacrilatos o poliuretanos.<sup>[24]</sup>

#### NANOMATERIALES UTILIZADOS EN LIMPIEZA DE SUPERFICIES

Según Mintel,<sup>[25]</sup> los primeros productos lanzados al mercado con el reclamo publicitario “nano” datan del 1997, y se tratan de productos que contenían básicamente nanopigmentos y nanoesencias. Por otra parte, la primera base de datos completa accesible online de productos de consumo con nanomateriales no estuvo disponible hasta el 2007. Se trata de la *Woodrow Wilson database*,<sup>[26]</sup> una base de datos que contiene productos con nanomateriales utilizados en diversos ámbitos, como por ejemplo: comidas, bebidas, productos de limpieza para el hogar, salud, etc. Según esta base de datos, los primeros productos lanzados al mercado con nanomateriales datan del 2005<sup>[27]</sup> y se tratan mayoritariamente de productos con NPs de plata.

Actualmente existen otras bases de datos de productos de consumo con nanomateriales, como la publicada por

Ag. Oomen *et al.*<sup>[28]</sup> del *National Institute for Public Health and the Environment*, la *ANEC/BEUC*<sup>[29]</sup> o la *Online database of German Environmental NGO ‘BUND’*.<sup>[30]</sup>

Aunque poco a poco los nanomateriales van apareciendo en los limpiadores de superficies, la variedad de nanomateriales utilizados hasta el momento es relativamente baja.

Bajo el nombre registrado Nano-Protect®, Henkel utiliza nanopartículas de silicio<sup>[31]</sup> (NS) en su gama de limpiacristales y en su línea de limpiadores de ducha y baño. Gracias a su densidad de carga negativa en medio alcalino la nanosilice permite que las partículas de polvo se mantengan a cierta distancia y a su vez hagan que la superficie tenga propiedades hidrofílicas.<sup>[32]</sup> Los tamaños de partícula utilizados oscilan entre 6-20 nm, la concentración entorno al 1 % y como dispersante utilizan el agua<sup>[31]</sup>. El uso de la NS se ha extendido a otras marcas como Lidl, que presenta algún producto con este ingrediente:

**Limpiadores de ducha y baño:** *Fresh-Shower Cleaner* (Blue Star Bad, Henkel).

**Limpiador de cristales:** *Cristal Glass* (Bref, Henkel); *Nano Protect* (Tolu, Henkel); *Tenn Cristales y Superficies* (Tenn, Henkel); *Cristal Window Cleaning Fluid* (Instanet, Henkel); *Streifenfrei Zitrus* (Sidolin, Henkel); *Windows & Glass Cleaner* (Mr. Cleffect, Lidl).

Otro nanomaterial muy utilizado, según un informe de investigación de mercado,<sup>[33]</sup> por sus propiedades desinfectantes, es la *nanoplatina*. Z. Aminzadeh *et al.*<sup>[34]</sup> han determinado la actividad in vitro de las NPs de plata como desinfectante y el efecto de la NP en la colonización de bacterias y hongos en el medio ambiente y superficies de hospital obteniendo resultados muy alentadores. Farkas, J. *et al.*<sup>[35]</sup> han examinado la liberación de NPs de plata en una lavadora con propósitos antibacterianos. La presencia de las NPs fue confirmada por ICP-MS, TEM, NTA (*nanoparticle tracking analysis*) y técnicas de filtración. El efluente generado en la lavadora mostró poseer fuertes efectos bactericidas en una comunidad bacteriana natural. Actualmente, la nanoplatina está siendo utilizada en los productos de lim-

pieza de superficies, en detergentes y en aditivos para la ropa. Desafortunadamente, el tamaño de partículas, concentración y dispersante de estos productos no suelen estar claramente especificados:<sup>[36]</sup>

**Limpiadores de superficies:** Limpiador antibacteriano para neveras (Abra Silver, S. I. Swit); Limpiador de hogar (*Aekyung*);

**Detergentes:** Detergente blanqueante (Home Plus, Samsung Tesco); detergente neutro para ropa de bebés (Mybee, Avent Korea); detergente concentrado para lavado a máquina (Tesco Plus Nano Silver, Tesco Lotus); detergente para la ropa de bebé (WiseLect, Lotte)

Existen otros nanomateriales utilizados en algunos productos de limpieza del hogar menos comunes como el  $TiO_2$ . El uso de este material modifica la superficie haciéndolo hidrófilo,<sup>[37]</sup> efecto explicado anteriormente en el Esquema 4a. Un ejemplo que se encuentra en el mercado es limpia cristales Top Glass Nano (Tenzi), aunque no se especifica ni concentración ni tamaño utilizado.

En algunos casos puntuales también se encuentran limpiadores con otros nanomateriales, como es el caso del limpiador de móviles Luxor Nano Clean 2 en 1 (Luxor Nano Technology),<sup>[25]</sup> que contiene nanopartículas de oro como agente anti-estático.<sup>[38]</sup>

Sin embargo, existen otros nanomateriales que también consiguen efectos en la limpieza, aunque no se utilizan como ingredientes de limpiadores de superficies.

Algunos estudios han demostrado, por ejemplo, que los *nanodiamantes* (NDs) de 5 nm a y agregados de NDs-tensioactivos a concentraciones de 0,1 g/L mejoran la eliminación de la triestearina,<sup>[39]</sup> un modelo de lípidos, en presencia de tensioactivo aniónico y no iónico, especialmente a temperaturas bajas (15 °C y 25 °C).

Por otra parte, una forma cristalina del  $TiO_2$  (la anatasa), es conocida por sus propiedades foto-catalíticas. E. Pakdel *et al.*<sup>[40]</sup> han funcionalizado tejidos de lana con nanoanatasa junto con nano  $SiO_2$ , probando la propiedad de auto-limpieza mediante la incidencia de rayos solares. A. Nazari *et al.*<sup>[41]</sup> han tratado tejido blanqueado con nano  $TiO_2$  (NTO) y otros compuestos para crear tejido con propiedades auto-limpiables, concluyendo que los mejores resultados se obtenían de la mezcla de 91,75 g/L de BTCA (ácido butanotetracarboxílico), 3,24 % NTO y 55,05 g/L de hipofosfito de sodio (SHP) curado con UV. M. Rehan *et al.*<sup>[42]</sup> han trabajado con NPs de AgI/AgCl/ $TiO_2$  inmovilizadas en tejido de PET, obteniendo tejidos con propiedades auto-catalíticas de auto-limpieza, que se han medido por capacidad de destrucción fotoquímica de azul de metileno y por test de sus propiedades antimicrobianas contra *Escherichia coli* (*E. coli*).

Otro nanomaterial a tener en cuenta es la nanocelulosa. Se ha demostrado su utilidad como nanofibras en la limpieza de superficies a presión para la eliminación del *traffic film*. P. Llobet *et al.*,<sup>[43]</sup> han demostrado su utilidad como nanofibras de tamaños inferiores a 1  $\mu m$  y con una concentración en punta de lanza inferior a 0,05 % en masa, aunque su propiedad más conocida es como nanofiltro.<sup>[44]</sup> R. Haddad *et al.*,<sup>[43]</sup> por ejemplo, utilizan un compuesto de

nanocelulosa como filtro para la desalinización de agua. También se usan como materiales reforzantes. H. Dong *et al.*<sup>[46]</sup> utilizan nanocristales de celulosa para fortalecer fibras de metracrilato. La longitud de los cristales que utilizan oscilan entre los 190-660 nm, mientras que el ancho es de aproximadamente 17 nm. Las concentraciones utilizadas son de entre el 5 al 41 % en peso.

Para conseguir propiedades anti-estáticas en limpiadores también se pueden utilizar nano-recubrimientos. Un ejemplo de nano-recubrimiento sería el conseguido mediante suspensiones coloidales de ácido fluorhídrico catalizado por organosoles de titanio o zirconio inferiores a 1  $\mu m$  y agregados de sol de sílice coloidal orgánica de cadena-estructurada.<sup>[47]</sup>

Los nanomateriales van progresivamente tomando una importancia en la lista de potenciales ingredientes de los grandes fabricantes de productos de limpieza. No obstante, el vacío legal y la falta de conocimiento sobre el impacto medioambiental de los nanomateriales junto con elevados precios son las principales barreras para una introducción masiva de estos materiales.

## TOXICIDAD DE NANOMATERIALES EN PRODUCTOS DE LIMPIEZA

Actualmente, el procedimiento de evaluación de los posibles riesgos de los nanomateriales está todavía en desarrollo. Los organismos internacionales están dando los primeros pasos para definir una metodología de evaluación más apropiada.

Caben destacar las siguientes normativas desarrolladas: *ISO/TR 13121 Technical Report 2011: Nanomaterial risk evaluation*<sup>[48]</sup> *EFSA 2011* y la *Guidance on the risk assessment of the application of nanoscience and nanotechnologies in the food and feed chain*.<sup>[49]</sup>

Pero, a pesar de estas dos normativas, el método no está suficientemente estandarizado, y esto seguirá siendo así hasta que no haya suficiente información científica disponible para caracterizar los posibles efectos nocivos sobre los seres humanos y el medio ambiente. Por lo tanto el conocimiento de la metodología de las dos estimaciones de exposición (sobre humanos y el medio ambiente) e identificar los riesgos ha de ser aún más desarrollada, validada y estandarizada.<sup>[50]</sup>

Existen algunos estudios de toxicidad sobre los nanomateriales más utilizados. En el caso de las NPs de  $TiO_2$ , la EPA publica en agosto del 2010 un informe científico<sup>[51]</sup> que hace referencia a los efectos tóxicos sobre humanos, animales y sobre el medio ambiente (Tabla 1 y 2).

Por otra parte, *el Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks* (SCENIHR) publicó el 19 de Enero del 2009 el "Risk Assessment of Products of Nanotechnologies",<sup>[52]</sup> donde hace referencia al  $TiO_2$ . En este informe se dice que la mayoría de los estudios realizados con  $TiO_2$  demostraron bajo potencial de riesgo en los mamíferos o especies acuáticas expuestas a partículas ultra-finas de  $TiO_2$  (las pruebas se hicieron con NPs desde 140nm hasta 2.000nm).

En cuanto a la plata (Ag), sus formas más estudiadas son las NPs de Ag (0) y el ion Ag(+). La EPA presentó



Ruta de exposición	Tipo de tejido celular	Dosis	Diámetro de partícula (nm)	Superficie específica (m <sup>2</sup> /g)	Fase cristalina	Tipo de experimento	Observación
Inhalación	celulas epiteliales de pulmones humanos	3,6-2000 ug/ml 1-48h	0,3-21	50-150	anatasa/ rutilo	in vivo	Muerte celular para rango de 0,1 mg/ml
	Humanos	0,1-1,31 mg/m <sup>3</sup> duración no provista	10-300	36-124	anatasa	predicción modelo	EC50 de 0,43 ug/ml para respuesta inflamatoria
Dérmico	Piel humana	0,1 g/cm <sup>2</sup> 2horas	21	50	antasa (80%)/ rutilo(20%)	ex vivo	No penetra en la piel en dosis de 0,1 g/cm <sup>2</sup> Penetración profunda de 2um
		50 mg/cm <sup>2</sup> 2horas		300		ex vivo	No penetra en la piel en dosis de 50 g/cm <sup>2</sup>
Oral	Ratones	0,175-5 g/kg 48h	96-184	38,5	rutilo	in vivo	NOEC para test de muerte en ratones endosis de 175 a 5000 mg/kg
		2g/kg dosis letal		>=500	amorfo	in vivo	NOEC PARA test de muerte en ratones dosis 2000 mg/kg

**Tabla 1.** Efectos tóxicos sobre humanos, animales y medio ambiente de las NPs de TiO<sub>2</sub>. Los campos en blanco hacen referencia a que la información no fue provista en las fuentes que se consultaron para hacer este estudio<sup>[51]</sup>

en 2010 el “*State of the Science Literature Review: Everything Nanosilver and More*”,<sup>[53]</sup> donde figura el estado de la técnica de toda la información toxicológica conocida hasta el momento. Actualmente no existe mucha información respecto a su toxicidad, y, en general, los datos existentes son obtenidos mediante pruebas “*in-vitro*” con NPs entre 1-100nm. Los estudios realizados “*in-vivo*” son de cortos periodos de tiempo (normalmente 28 días). La Argiria y Argirosis, enfermedades conocidas por sobreexposición a la plata de diferentes tamaños, raramente han sido documentadas por exposición a NPs de plata. Los órganos diana más importantes afectados por las NPs de plata son el hígado, los riñones y el sistema inmunitario.<sup>[55]</sup>

Medio	Especies testadas	Observaciones	Duración exposición
Acuático	Trucha arcoiris, <i>Oncorhynchus mykiss</i>	LC50 de 100 mg/L	8 semanas
		Bajo riesgo, EC50>100 ug/ml	96h
	Invertebrados, <i>Daphnia magna</i>	LC50 de 5,5 ppm	1h
		Bajo riesgo, EC50>100 ug/ml	48h
	Alga verde, <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	NOEC para dosis de 10 mg/L	72h
Terrestre	Cochinilla, <i>Porcellio scaber</i>	NOEC para dosis de 3mg/gm	3 días

**Tabla 2.** Resumen de los efectos medioambientales causados por las NPs de TiO<sub>2</sub><sup>[51]</sup>

En el caso de la sílice, la reacción típica inducida por la inhalación de sílice cristalina es la silicosis, una enfermedad pulmonar fibrótica progresiva. Calvert *et al.*<sup>[54]</sup> mostraron la relación entre la sílica cristalina versus la silicosis, el cáncer de pulmón, la obstrucción pulmonar

crónica y la tuberculosis. En 1997, la Agencia internacional de investigación contra el cáncer (IARC) clasificó la sílice cristalina en el grupo 1 (suficiente evidencia cancerígena experimental en animales y humanos), mientras que dejó en el grupo 3 (evidencia carcinogénica no demostrada) la sílice amorfa. Esta clasificación se ha confirmado recientemente por Straif K *et al.*<sup>[55]</sup> Estudios realizados por Barnes *et al.*<sup>[56]</sup> han mostrado que la sílice amorfa nanométrica con baja reactividad no muestra genotoxicidad usando una célula simple de electroforesis por gel. Por otra parte, Yang *et al.*<sup>[57]</sup> han concluido que las NPs de SiO<sub>2</sub> inducen estadísticamente una significativa citotoxicidad a través del mecanismo de estrés oxidativo. Se ha demostrado que las partículas ultra-finas de SiO<sub>2</sub> (<0.1 micras) pueden causar mayores respuestas inflamatorias que las partículas finas (<2.5 micras) debido a la masa.<sup>[58,59,60]</sup> En otros estudios con SiO<sub>2</sub>, se ha demostrado que las NPs tienen una mayor capacidad de causar lesión pulmonar en comparación con las partículas finas.<sup>[61,62,63]</sup> Por tanto, las propiedades especiales de las NPs de SiO<sub>2</sub> (tamaño pequeño, gran superficie específica, capacidad de penetración celular) son biológicamente más activas que aquellas con tamaños de micras.

Respecto a las NPs de oro, según Connor *et al.*<sup>[64]</sup> se consideran no tóxicas. Sin embargo, existen algunas discrepancias en la bibliografía reciente que indican que el tamaño de las NPs está directamente relacionado con su citotoxicidad. Pan *et al.*<sup>[65]</sup> han determinado el efecto del tamaño de partícula de las NPs de oro sobre la citotoxicidad. Demostraron que la respuesta y el mecanismo de muerte celular dependen del tamaño, siendo todas las células investigadas más sensibles a las NPs de oro de 1,4 nm, variando los valores de IC<sub>50</sub> entre 30 y 56 μM dependiendo del tipo de célula. Por otra parte las NPs de oro de 15 nm resultaron no tóxicas hasta respectivamente concentraciones 60 y 100 veces superiores.

Los NDs han comenzado a ser una alternativa como soporte de fármacos en medicina, y su baja toxicidad ofrece prometedoros usos en otros ámbitos. Yu *et al.*<sup>[66]</sup> investigaron la biocompatibilidad de NDs de 100 nm en cultivos celulares encontrando muy baja citotoxicidad en las células del riñón. Por otra parte su toxicidad, como en otros casos está ligada al tamaño de la partícula. Amanda M *et al.*<sup>[67]</sup> demostraron que los nanodiamantes de entre 2-10 nm con y sin modificaciones en su superficie inducidas por ácido o base son biocompatibles con una gran variedad de células de diferentes orígenes. Yuan Yuan *et al.*<sup>[68]</sup> por su parte, expusieron ratones a NDs de 4 y 50 nm vía intratraqueal, no mostrando toxicidad pulmonar medible. Sin embargo Xiaoyong Zhang *et al.*<sup>[69]</sup> observaron que, tras la instilación intratraqueal de NDs en ratones, estos habían penetrado a través de la barrera sanguínea en el sistema de circulación y se habían redistribuían por bazo, hígado y médula. El 63 % se habían acumulado en el pulmón, y se mantuvo en este un nivel alto durante más de 48 h. Esta retención, a largo plazo, puede inducir una toxicidad en el pulmón. Como conclusión, aunque los NDs son biocompatibles con varios tipos de células, el pulmón puede sufrir una toxicidad sistémica después de la instilación intratraqueal.

En el caso de la nanocelulosa se han realizado diversos estudios, obteniéndose resultados muy favorables en cuanto a su toxicidad. J. Vartiainen *et al.*<sup>[70]</sup> no encontraron evidencia de efectos inflamatorios o citotóxicos en macrófagos de ratones y humanos después de 6 y de 24 h de exposición. En otro estudio, Pitkänen *et al.*<sup>[71]</sup> no encontraron indicios de citotoxicidad ni genotoxicidad en nanofilamentos de celulosa sobre hepatomas de ratón, queratinocitos humanos, ni en carcinomas de cérvix humanos. Aunque indican que está por definir un método estandarizado que pueda ayudar a confirmar estos estudios.

En general, comienzan a haber informes de toxicidad de los nanomateriales más utilizados, pero todavía no existe un procedimiento estandarizado para evaluar los riesgos que implica su utilización. Esto significa que puede haber riesgos que, al no estar contemplados, no se estén estudiando y por tanto estén pasando desapercibidos.

## CONCLUSIONES

Existe un abanico de posibilidades de utilización de nanomateriales en el campo de la detergencia, tanto por su potencial químico como físico. Por una parte pueden ayudar directamente al proceso de limpieza desde la misma interacción química con la suciedad (como posible emulsionante de grasa), interacción física (acción abrasiva), hasta hacer variar las propiedades de la superficie tratada para protegerla, hacer que permanezca limpia más tiempo o conseguir otras propiedades como filtros solares, variaciones en la tensión superficial o efectos higienizantes

Como contrapartida, algunos de los nanomateriales estudiados muestran efectos tóxicos contra la salud y el medio ambiente, y en otros se desconocen los efectos que pudieran tener. Este desconocimiento es debido básicamente

a no tener un método estandarizado que pueda dar una visión generalizada de todas sus propiedades y al amplio abanico de nanomateriales existentes. Este tipo de inconvenientes han de ser tenidos en cuenta a la hora de introducir estos ingredientes a productos de gran consumo, como es el caso de los limpiadores de superficies, ya que son ingredientes que pueden quedar extendidos en la zona aplicada, siendo vulnerables de ser inhalados, a estar en contacto con la piel e incluso a ser ingeridos de forma accidental en nuestros hogares.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado en el marco de doctorado en Química de la Universidad Autónoma de Barcelona. M. Fernández agradece la ayuda del profesor J. A. Ayllón en la elaboración de este artículo.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] [http://europa.eu/rapid/press-release\\_IP-12-1050\\_es.htm](http://europa.eu/rapid/press-release_IP-12-1050_es.htm) visitada el 08/05/2014.
- [2] [http://ec.europa.eu/nanotechnology/index\\_en.html](http://ec.europa.eu/nanotechnology/index_en.html) visitada el 16/05/2014.
- [3] <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?qid=1399628099173&uri=CELEX:32011H0696> visitada el 09/05/2014.
- [4] <http://www.euractiv.com/innovation-enterprise/nanotech-claims-dropped-fear-con-news-221915> visitada el 11/05/2014.
- [5] <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?qid=1399831614967&uri=CELEX:32009R1223> visitada el 11/05/2014.
- [6] <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?qid=1399831802019&uri=CELEX:32012R0528> visitada el 11/05/2014.
- [7] <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?qid=1399833023947&uri=CELEX:02011R1169-20140219> visitada el 11/05/2014.
- [8] <http://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?c=ecfr;sid=d0402ac73c6282ddef0bdb1b49c74797;rgn=div6;view=text;node=21%3A7.0.1.2.11.1;idno=21;cc=ecfr> visitada el 11/05/2014.
- [9] <http://www.bdlaw.com/assets/attachments/323.pdf> visitada el 16/05/2014.
- [10] Jennings W. G, C. O. Chichester, E. M. Mrak. *Adv. Food Res.* **1965**, *14*, 325-458.
- [11] US 5676932 A. *Silica abrasive compositions.*
- [12] EP0214540A3 *Liquid abrasive cleaner compositions.*
- [13] US6458753B1. *Abrasive cleaning compositions.*
- [14] US005958856A. *Liquid crystal compositions containing a polyethylene abrasive.*
- [15] Laundry Detergents, (Eds: Smulders, E. *et al.*), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2003**, pp. 7-38.
- [16] [http://www.ed.gov.nl.ca/edu/k12/curriculum/guides/science/grade8/STSEScience8\\_fluids.pdf](http://www.ed.gov.nl.ca/edu/k12/curriculum/guides/science/grade8/STSEScience8_fluids.pdf) visitada el 11/05/2014.
- [17] <http://www.scienceinthebox.com/carboxymethyl-cellulose>.
- [18] US6579837B1. *Terephthalic polyester composition and its use as soil release agent.*

- [19] EP0279134. *Antiredeposition latex for washing textiles*.
- [20] Cognis Deutschland GmbH, *Focus Surfactants*, **2005**, 12, 3-4.
- [21] Gould, P. *Mater. Today*, **2003**, 6(11), 44-48.
- [22] Liao, S. Y. *et al. Lett. Appl. Microbiol.*, **1997**, 25(4), 279-283.
- [23] La Russa, Mauro F. *et al. Prog. Org. Coat.*, **2012**, 74(1), 186-191.
- [24] WO 03/076512 A1. *Dust repellent compositions*.
- [25] www.gnpd.com visitada el 02/05/2014.
- [26] <http://www.nanotechproject.org/cpi/> visitada el 15/05/2014.
- [27] <http://www.nanotechproject.org/cpi/about/analysis/> visitada el 16/05/2014.
- [28] <http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/320029001.pdf> visitada el 12/05/2014.
- [29] www.beuc.org. visitada el 12/05/2014.
- [30] <http://www.bund.net> visitada el 15/05/2014.
- [31] M. Dreja *et al. Tenside Surf. Det.*, **2004**, 41(4), 180-186.
- [32] McCoy, M. *Chem. Eng. News*, **2006**, 84(5), 13-19.
- [33] <http://nanocomposix.eu/collections/silver> visitada el 12/05/2014.
- [34] Aminzadeh, Z. *et al. Int. J. Infect. Dis.*, **2011**, 15 (Sup.1), 0, S32.
- [35] Farkas, J. *et al. Environ. Int.* **2011**, 37(6), 1057-1062.
- [36] [http://www.nanotechproject.org/process/assets/files/7039/silver\\_database\\_fauss\\_sept2\\_final.pdf](http://www.nanotechproject.org/process/assets/files/7039/silver_database_fauss_sept2_final.pdf) visitada el 01/06/2014.
- [37] <http://www.nanotechproject.org/cpi/products/stay-clean-products/> visitada el 12/05/2014.
- [38] <http://www.luxornano.com/?p=48> visitada el 30/05/2014.
- [39] Cui X, Liu X, Tatton AS, Brown SP, Ye H, Marsh A. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, 4(6), 3225-3232.
- [40] Pakdel, E. *et al. Appl. Surf. Sci.*, **2013**, 275(0), 397-402.
- [41] Nazari, A. *et al. Carbohydr. Polym.* **2011**, 83(3), 1119-1127.
- [42] Rehan, M. *et al. Surf. Coat. Technol.*, **2013**, 219(0), 50-58.
- [43] WO 2013088345 A1. *Composición para la limpieza de superficies duras a alta presión*.
- [44] <http://www.waterbriefing.org/home/technology-focus/item/7986-nano-filters-for-water-purification-could-give-boost-to-forestry-industry> visitada 30/05/2014.
- [45] R. Haddad *et al. Desalination*, **2004**, 167, 403-409.
- [46] H. Dong. *Carbohydr. Polym.* **2012**, 87, 2488-2495.
- [47] US 8449662 B2. *Dust repellent surface coating*.
- [48] [http://www.iso.org/iso/catalogue\\_detail.htm?csnumber=52976](http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=52976) visitada el 12/05/2014.
- [49] <http://www.efsa.europa.eu/en/corporate/doc/aar11.pdf> visitada el 12/05/2014.
- [50] [http://ec.europa.eu/health/ph\\_risk/committees/04\\_scenihr/docs/scenihr\\_o\\_023.pdf](http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_scenihr/docs/scenihr_o_023.pdf) visitada el 12/05/2014.
- [51] <http://www.epa.gov/nanoscience/files/NanoPaper2.pdf> visitada el 12/05/2014.
- [52] [http://ec.europa.eu/health/ph\\_risk/committees/04\\_scenihr/docs/scenihr\\_o\\_023.pdf](http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_scenihr/docs/scenihr_o_023.pdf) visitada el 16/05/2014.
- [53] <http://www.epa.gov/nanoscience/files/NanoPaper1.pdf> visitada el 16/05/2014.
- [54] Calvert, G. M. *et al. Occup. Environ. Med.*, **2003**, 60, 122-129.
- [55] Kurt, S. *et al. Lancet Oncol.*, **2009**, 10, 453-454.
- [56] Barnes, C. A. *et al. Nano Lett.*, **2008**, 8, 3069-3074.
- [57] Yang, H. *et al. J. Appl. Toxicol.*, **2008**, 29, 69-78.
- [58] Li, X. Y. *et al. Inhal. Toxicol.*, **1999**, 11, 709-731.
- [59] Nemmar, A. *et al. Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **2003**, 186(1), 38-45.
- [60] Zhang, Q. *et al. J. Occup. Health.*, **2003**, 45, 23-30.
- [61] Kaewamatawong, T. *et al. Toxicol. Pathol.*, **2005**, 33, 743-749.
- [62] Wang, J. J. *et al. Environ. Mol. Mutagen.*, **2007**, 48, 151-157.
- [63] Chen, M. and A. von Mikecz. *Exp. Cell. Res.*, **2005**, 305, 51-62.
- [64] Connor, E. E. *et al. Small*, **2005**, 1(3), 325-327.
- [65] Pan, Y. *et al. Small*, **2007**, 3(11), 1941-1949.
- [66] Zhang, X. *et al. Toxicol. Lett.*, **2010**, 198(2), 237-243.
- [67] Amanda M. Schrand *et al. J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111(1), 2-7.
- [68] Yuan, Y. *et al. Diamond Relat. Mater.*, **2010**, 19(4), 291-299.
- [69] Zhang, X. *et al. Toxicol. Lett.*, **2010**, 198(2), 237-243.
- [70] Vartiainen, J. *et al. Cellulose*, **2011**, 18(3), 775-786.
- [71] <http://www.tappi.org/content/events/10nano/papers/5.4.pdf> visitada el 16/05/2014.