



---

CORSO DI DOTTORATO DI RICERCA IN ANALISI AZIENDALE E  
GIURIDICA: MERCATI, FINANZA, ISTITUZIONI E CONSUMATORI  
CURRICULUM: QUALITA', INNOVAZIONE, SOSTENIBILITA'

XXIX  
CICLO DEL CORSO DI DOTTORATO

**TESSILI AD ALTA TECNOLOGIA**  
**Nanomateriali, materiali compositi e nuove idee di sviluppo per**  
**l'industria tessile**

Dott. Gabriele MAGGIORI  
Dottorando

---

firma

Prof. Maria Claudia LUCCHETTI  
Docente Guida/Coordinatore

---

firma

# INDICE

Introduzione.....	4
1. prospettive dell'industria tessile a livello europeo e nazionale. impiego di nanotecnologie e nanomateriali.....	7
1.1. La nuova strategia di politica industriale europea. investire in un'industria intelligente, innovativa e sostenibile.....	7
1.2. L'importanza industriale delle nanotecnologie e dei nanomateriali.....	8
1.3. Le nanotecnologie nel contesto delle strategie europee per l'innovazione.....	8
1.4. Nanoscienze, nanotecnologie e nanomateriali.....	8
1.5. Aspetti industriali e commerciali. L'esperienza italiana.....	10
1.6. la situazione dell'industria tessile italiana e del tessile artigianale. La fabbrica 4.0.....	12
1.7. la nanotecnologia applicata al settore tessile.....	15
1.8. Possibili rischi per la salute generati dall'uso delle nanotecnologie.....	18
1.9. Conclusioni.....	19
2. Un quadro sintetico dei filoni di ricerca più rappresentativi nel comparto del tessile ad alta tecnologia.....	21
2.1. Nuove Tecnologie, macchine e componenti innovativi.....	21
2.2. Tessuti e filati con nuove funzionalità.....	23
2.3. Tessili tecnici innovativi.....	27
2.4. Tessili innovativi per il mercato consumer.....	33
3. Tecniche per la realizzazione di tessuti intelligenti.....	36
3.1. Tecniche di fabbricazione.....	39
3.2. Le fibre conduttive.....	39
3.3. Fibre conduttive funzionalizzate.....	40
3.4. I tessuti Conduttivi.....	40
3.5. Inchiostri conduttivi.....	41
3.6. Utilizzo dei tessuti conduttivi come sensori.....	43
3.7. Sensori di allungamento.....	43
3.8. Sensori di pressione.....	44
3.9. Sensori elettrochimici.....	44
3.10 Prodotti tessili per la creazione di batterie portatili.....	44
3.11 Antenne indossabili.....	45
3.12 Circuiti deformabili.....	46
3.13 Conclusioni.....	46
4. Il grafene. nanomateriale per super tessuti.....	50
4.1. Materiali a base grafenica.....	52
4.2. Tecnologie di produzione.....	54
4.3. Potenziali applicazioni industriali.....	56
4.4. Ricerche e sperimentazioni in corso d'opera.....	60
5. Ringraziamenti.....	63
6. Bibliografia.....	64

***"A prima vista moda e tecnologia sembrano dare l'idea di mondi completamente differenti: uno fa riferimento alla sfera dell'oggettivo, del funzionale e del razionale; l'altro a quella del soggettivo, del personale e dell'elettivo... ma in quest'epoca di paradossi e incongruenze le pressioni competitive stanno spingendo ad una crescente convergenza di mondi separati".***

*Robert Grant, professore ordinario all'Università Bocconi*

## **INTRODUZIONE**

Nel settore Tessile-Abbigliamento la ricerca è orientata verso progetti fortemente innovativi, in grado di tradursi in innovazioni di tipo radicale, mediante l'impiego di tecnologie adatte ai comparti di utilizzo emergenti quali, ad esempio, quello industriale, medicale, geotessile.

Le direzioni oggi prioritarie della ricerca in campo tessile sono, essenzialmente: sviluppo di fibre plurifunzionali ottenute con l'utilizzo delle nanotecnologie; sviluppo di fibre termoregolatrici e/o contenenti sostanze a graduale rilascio ottenute mediante additivazione di microcapsule in fase di estrusione; sviluppo di fibre innovative ottenute da blend polimerici vergini o di riciclo.

### ***Fibre plurifunzionali ottenute con l'utilizzo delle nanotecnologie.***

(ottenute mediante nanoparticelle e nanotubi di carbonio).

Le nanoparticelle e i nanotubi di carbonio sono sostanze solide costituite da particelle con dimensioni estremamente ridotte (nanometriche), tali che la loro superficie in rapporto al peso risulti estremamente elevata tanto da permettere di impartire proprietà particolari ai materiali a cui vengono additate. Il mondo della ricerca sta concentrando i propri sforzi sul settore delle fibre plurifunzionali ottenute con l'utilizzo delle nanotecnologie. L'additivazione di nanocariche conosce già alcune applicazioni industriali nel settore delle materie plastiche per stampaggio (poliammidi, polipropilene), mentre l'additivazione di nanotubi attualmente viene effettuata nel settore elettronico, ma sono iniziate le applicazioni di queste tecnologie alle fibre.

Le potenziali applicazioni delle fibre polifunzionali così ottenute si concentrano nel settore dei tessuti tecnici ad elevate prestazioni, tessuti protettivi, tessuti per mezzi di trasporto ecc..

Le nanoparticelle e i nanotubi di carbonio consentono di risolvere uno dei problemi fondamentali della additivazione su fibre, ossia funzionalizzare la fibra additivando piccole percentuali di nanocariche (inferiori al 5%). Ciò consentirebbe di ottenere proprietà nuove nemmeno lontanamente pensabili con le tecniche di tipo tradizionale che introducono dei punti di fragilità nella fibra. L'ottenimento di caratteristiche multifunzionali e di conducibilità elettrica è inoltre alquanto problematico con le additivazioni tradizionali poiché le fibre non sopportano generalmente percentuali di cariche superiori al 5%.

Le ricerche in atto perseguono essenzialmente tre finalità:

- aumento sostanziale delle proprietà meccaniche della fibra, nell'ordine del 20-30% o più e, nel caso dei nanotubi e del grafene, il conferimento di un'elevata conducibilità elettrica mantenendo o migliorandone le attuali proprietà meccaniche;
- funzionalizzazione della fibra ad esempio impartendo un aumento della resistenza alla fiamma, grazie "all'effetto barriera";
- aumento della resistenza meccanica della fibra, aumento della solidità alla luce, maggiore riflettanza delle radiazioni ultraviolette, ecc.

E' inoltre possibile ottenere fibre che abbiano più di una proprietà, ossia che siano, ad esempio, meccanicamente più resistenti e allo stesso tempo flame retardant.

### ***Fibre termoregolatrici e/o contenenti sostanze a graduale rilascio ottenute mediante additivazione di microcapsule in fase di estrusione***

Le microcapsule sono dei piccoli involucri di materiale plastico di diametro dell'ordine di qualche micron al cui interno è possibile racchiudere svariati tipi di sostanze come ad esempio sostanze con funzione termoregolatrice (PCM), fragranze, principi farmacologici, repellenti per insetti, prodotti chimici, colorazioni iridescenti, ecc..

La funzione termoregolatrice trova facile applicazione, oltre che nel tessile tradizionale, anche per capi ad alto comfort quali i capi d'abbigliamento tecnico e sportivo outdoor (maglie, calze, pullover, in cui sia richiesta una elevata capacità di termoregolazione). La prospettiva di un abbigliamento che possa contribuire al senso di benessere personale è sicuramente ben percepita dai consumatori. Vi sono, inoltre, forti aspettative da parte del mercato relativamente alla possibilità di indossare "tessili attivi", con funzioni capaci di ridurre il tempo e le energie necessarie per assimilare prodotti con proprietà idratanti, tonificanti o capaci di donare un senso di "freschezza". Le microcapsule contenenti queste sostanze, inglobate nella fibra, sono in grado di rilasciare gradualmente il principio attivo che contengono mantenendo tale capacità fino all'esaurimento del ciclo di vita del manufatto tessile. In questo modo è possibile realizzare prodotti tessili estremamente personalizzati adatti a specifiche richieste del consumatore, con un elevato appeal commerciale, quali profumi, cosmetici, agenti di freschezza, complessi vitaminici, o in settori quali il medicale (garze a lento rilascio) ed il geotessile (tessuti contenenti insetticidi etc). Le prestazioni potrebbero essere gestite in funzione delle specifiche necessità, passando da una produzione commodity ad una produzione customized. Esistono già in commercio microcapsule contenenti sostanze che hanno una funzione termoregolatrice (PCM), ossia sono in grado di accumulare o rilasciare calore a seconda dell'ambiente in cui si vengono a trovare. L'attuale applicazione di queste microcapsule prevede però che vengano "spalmate" sui tessuti finiti (come per le tute astronautiche). Il mondo della ricerca sta concentrando la propria attenzione sull'individuazione di tecnologie e processi che permettano di inglobare queste microcapsule all'interno delle fibre in modo da rendere il loro effetto permanente e non influenzabile da lavaggi ed usura del prodotto tessile.

### ***fibre innovative ottenute da blend polimerici vergini o di riciclo***

Per la produzione di fibre artificiali e sintetiche, salvo pochissime eccezioni, si utilizzano un numero limitato di polimeri sviluppati per lo più verso la metà del secolo scorso. Questo fatto, che limita le prestazioni intrinseche delle singole fibre, trova giustificazione principalmente negli elevatissimi costi associati allo sviluppo industriale di un nuovo polimero e ancor più di nuovi monomeri. Un modo relativamente economico per ottenere fibre innovative con caratteristiche e prestazioni diverse dalle attuali può essere quello di ricorrere alla miscelazione (blend) di polimeri esistenti e disponibili in quantità industriali a prezzi ragionevoli.

Le ricerche in corso sono finalizzate all'individuazione di blend polimerici adatti all'estrusione per fibre o fili, in grado di migliorare la stabilità dimensionale alle sollecitazioni termiche dei manufatti o dei non-tessuti per impieghi tecnici industriali o di ottenere proprietà antifiama o migliorare l'idrofilia e il comfort.

Il tentativo è quello di sviluppare blend polimerici vergini o di riciclo tramite la messa a punto di

nuovi processi e prodotti per ottenere fibre con caratteristiche funzionali nuove sfruttando le sinergie tra polimeri, migliorando la processabilità in fase di filatura e riducendo sostanzialmente i costi delle materie prime.

## **1. PROSPETTIVE DELL'INDUSTRIA TESSILE A LIVELLO EUROPEO E NAZIONALE. IMPIEGO DI NANOTECNOLOGIE E NANOMATERIALI.**

### **1.1 La nuova strategia di politica industriale europea. investire in un'industria intelligente, innovativa e sostenibile.**

L'industria europea è abbastanza solida e ha dimostrato una buona capacità di adattamento ai cambiamenti su base globale, essendo riuscita a conservare una posizione dominante sui mercati mondiali. Rappresenta i due terzi delle esportazioni dell'UE e impiega circa 32 milioni di lavoratori, con un tasso di crescita prossimo al 1% annuo nella creazione di nuovi posti di lavoro nell'ultimo quinquennio. Perché l'industria possa mantenere e rafforzare il suo vantaggio concorrenziale occorre, tuttavia, uno sforzo di modernizzazione, ed è per questo che essa è al centro delle priorità politiche della Commissione Juncker. Tali politiche sono disegnate per consentire all'industria di creare occupazione e sviluppare la competitività europea, per promuovere gli investimenti e l'innovazione nelle tecnologie digitali e pulite, senza trascurare la tutela delle regioni e dei lavoratori europei più vulnerabili ai mutamenti industriali.

Le nuove tecnologie, per la velocità con cui si integrano con i vecchi metodi produttivi, hanno comportato un rapido mutamento del paesaggio industriale europeo e svolgono, oggi, un ruolo di crescente importanza nel determinare la capacità concorrenziale delle imprese europee sulla scena mondiale. Queste creeranno occupazione attraverso diversi canali e quelle più produttive potranno rivelarsi vantaggiose per l'economia in generale ed eventualmente esercitare effetti più incisivi sulla natura e la disponibilità del lavoro. Il futuro dell'industria europea dipenderà dalla sua capacità di adattamento continuo e di innovazione investendo nelle nuove tecnologie e accettando i cambiamenti prodotti dall'incremento della digitalizzazione e dalla transizione verso un'economia circolare e a basse emissioni di carbonio. Al tempo stesso la concorrenza a livello mondiale è più accesa che in passato e i vantaggi derivanti dalla globalizzazione e dal progresso tecnologico sono distribuiti in maniera disomogenea nelle nostre società. La Commissione Juncker dovrà ovviamente far conto anche con questa situazione, nel tentativo di riequilibrare le differenze sociali create dall'indebolimento di quelle fasce di popolazione che per motivi geografici o strategici cresce in maniera non proporzionale rispetto alla media europea.

Nei suoi Orientamenti politici, il Presidente Juncker ha sottolineato l'importanza, per il futuro dell'economia europea, di un'industria forte e altamente efficiente. Da allora la creazione di occupazione e di crescita attraverso l'innovazione e gli investimenti è stata al centro delle iniziative fondamentali della Commissione. Il piano Juncker (piano europeo per gli investimenti) e l'Unione dei mercati dei capitali contribuiscono a mobilitare risorse per incoraggiare la ripresa economica; il sostegno dell'UE all'innovazione aiuta l'industria e in particolare le PMI ad agire sfruttando i propri punti forti; l'Europa è in prima fila nella corsa mondiale verso l'economia circolare e a basse emissioni di carbonio, mentre le Tecnologie chiave abilitanti (*Key Enabling Technologies - KETs*: tecnologie a elevata intensità di R&S, caratterizzate da cicli di innovazione rapidi, consistenti spese di investimento e posti di lavoro altamente qualificati, suddivise in sei categorie, tra le quali vi sono quelle riferite alle "nanotecnologie" e ai "materiali avanzati") aiutano l'industria a competere a livello mondiale. La strategia per il mercato unico, inoltre, è in grado di conferire all'industria la

possibilità di accedere a un mercato di 500 milioni di consumatori e costituire catene del valore in assenza di dogane o barriere tecniche.

### **1.2 L'importanza industriale delle nanotecnologie e dei nanomateriali**

Le nanotecnologie, insieme con altre cinque Tecnologie Chiave Abilitanti (KETs), sono state identificate come dei motori per la crescita industriale in Europa all'interno del programma quadro Horizon 2020 (composto di tre pilastri: *Eccellenza scientifica*, *Leadership industriale* e *Sfide sociali*) e di altre iniziative UE (*Graphene flagship*, *Human Brain Project*, etc.). Queste tecnologie promettono di avere un impatto crescente su materiali, strumenti e processi attraverso una estrema varietà di settori industriali, importanti per l'economia italiana e per quella europea. Le nanotecnologie sono ancora in gran parte ad una fase di ricerca e sviluppo e diverse sfide sono ancora da risolvere per una loro piena valorizzazione. L'Innovazione e la Ricerca Responsabile sono tra queste sfide e sono fondamentali per il loro successo.

### **1.3 Le nanotecnologie nel contesto delle strategie europee per l'innovazione.**

Le nanotecnologie sono una delle sei tecnologie chiave abilitanti (Key Enabling Technologies - KETs), considerate strumento fondamentale del programma Horizon 2020 della Commissione Europea, avviato nel 2014 per stimolare la crescita e la competitività industriale. Le sei KET sono: 1. nanotecnologie 2. micro/nanoelettronica 3. fotonica 4. materiali avanzati 5. biotecnologie industriali 6. tecnologie di produzione avanzate (AMS, Advanced Manufacturing Systems). Nell'ambito dell'area prioritaria Leadership in Industrial Technologies (LEIT), Horizon 2020 prevede uno stanziamento di circa 6,7 miliardi di euro (su 80) esplicitamente dedicati alle KETs. Di questi, circa un terzo vengono indirizzati verso progetti che affrontano queste tecnologie in una ottica integrata/ trasversale (cross-cutting KETs), cioè a ricerca ed innovazione che utilizzino in maniera congiunta e sinergica più KETs insieme. A tali fondi si aggiungono quelli che ricadono in altre aree e programmi di finanziamento, per attività che vedono comunque un contributo delle KETs (ad esempio un progetto nell'area societal challenges, con oggetto una applicazione realizzata mediante le KETs). Inoltre, è importante ricordare che i finanziamenti H2020 possono essere integrati con i fondi strutturali nazionali e regionali (la cosiddetta Smart Specialization Strategy europea). Le nanotecnologie sono trasversali alle altre KETs ed in considerazione del loro carattere abilitante e pervasivo, possono avere un impatto su tutte le aree del processo di innovazione e praticamente in tutti i settori industriali, lungo l'intera catena di valore.

### **1.4 Nanoscienze, nanotecnologie e nanomateriali**

In termini estremamente semplificati, le nanotecnologie possono essere definite come un approccio radicalmente nuovo di produrre. Il finanziamento pubblico, a causa degli ingenti investimenti in ricerca e sviluppo e di una resa commerciale ancora in fase embrionale, sebbene con elevate potenzialità, rimane una leva fondamentale per lo sviluppo di queste tecnologie, come testimoniato dalle ingenti risorse previste in Horizon 2020 e dai precedenti programmi quadro. Negli ultimi anni sono, comunque, progressivamente cresciuti anche gli investimenti privati. Una valutazione fatta nel 2010 ha stimato in circa 20 miliardi di dollari l'ammontare dell'investimento

globale per R&S nelle nanotecnologie, suddiviso indicativamente in parti uguali tra pubblico e privato. In alcuni paesi, come USA e Giappone, i finanziamenti privati sopravanzavano ormai quelli pubblici [1,2].

Con il termine “*Nanoscienze*” si intende l’insieme delle competenze derivanti da discipline diverse che vanno dalla fisica quantistica, alla chimica supramolecolare, alla biologia molecolare, alla scienza dei materiali, utilizzate con il fine di studiare i fenomeni e la manipolazione di materiali alla scala atomica e molecolare, dove caratteristiche e proprietà differiscono significativamente da quelle osservate nella macroscale. Per “*Nanotecnologie*” si intendono processi o prodotti che rispettino le seguenti condizioni: sviluppo di ricerca e tecnologia in una scala dimensionale da circa 1 a 100 nanometri; creazione ed utilizzo di dispositivi e sistemi che abbiano proprietà e funzioni innovative dovute alla loro grandezza; capacità di controllare o manipolare la materia alla scala atomica. I “*Nanomateriali*” ingegnerizzati (o nanomateriali di sintesi) sono materiali in nanoscala, intenzionalmente prodotti in laboratorio o a livello industriale. Tale definizione non si applica al particolato esistente in natura o proveniente in modo casuale da attività dell’uomo, come per esempio quello derivante da combustione. Definizioni più specifiche, basate sulla distribuzione dimensionale, l’area superficiale ed altri parametri fisici, utili per una classificazione oggettiva dei nanomateriali e dei nanoprodotti a fini tecnici e normativi, sono state recentemente pubblicate da parte della International Standard Organization - ISO (Comitato Tecnico Nanotecnologie) e della Commissione Europea [3,4]. A causa delle loro caratteristiche peculiari, unite ad una maturità tecnologica in evoluzione, le nanotecnologie non sono associabili ad una tipologia specifica di industria (come invece avviene con le altre KETs) ed è difficile quantificare in maniera puntuale il loro attuale valore di mercato ed il potenziale impatto economico e sociale. Il numero di imprese con attività specifiche di R&S o produzione nell’ambito delle nanotecnologie presenti in Europa è stimato (dati 2011) in circa 1500-2000 [6]. Non vi sono ad oggi dati precisi riguardo agli utilizzatori finali, quindi aziende che, pur non avendo una attività diretta di R&S specifica in questo campo, utilizzano nanomateriali, componenti e dispositivi basati sulle nanotecnologie per i loro prodotti. Considerata l’attività in corso sulle nanotecnologie ed il livello di produzione dei nanomateriali, sembra ragionevole supporre che il loro numero sia aumentato rispetto al dato suddetto.

La diffusione esponenziale di tali prodotti dipende dal fatto che tutti i principali settori industriali possono trarre vantaggio dalle nanotecnologie. In particolare: chimica e materiali (prodotti e processi), cura della salute e dispositivi medicali, elettronica, ICT, trasporti, energia (immagazzinamento, produzione, trasporto), ambiente. Una stima qualitativa del mercato globale legato ai prodotti realizzati mediante le nanotecnologie, al 2015, fornisce un’indicazione dei settori principali ai quali essi fanno riferimento [1]: • materiali: 31% • elettronica: 28% • farmaceutica: 17% • chimica e processi: 9% • aerospazio: 6% • altri: 9%. Per quanto riguarda i nanomateriali, solo alcuni di essi vengono già prodotti su scala industriale e venduti sul mercato. I dati disponibili riguardo alla produzione di nanomateriali sono molto variabili. Uno studio del 2012 della Commissione Europea riporta un consumo globale di nanomateriali di circa 11,5 milioni di tonnellate annue [7]. La grande maggioranza (>95%) è dovuta al “carbon black” (rafforzamento pneumatici e PVC) e al silicio amorfo (transistor a pellicola sottile TFT per display LCD e celle fotovoltaiche). Del rimanente 5%, quelli prodotti in maggiore quantità risultano essere l’ossido di alluminio, il titanato di bario, il biossido di titanio, l’ossido di cerio, l’ossido di zinco, seguiti in

quantità ancora minori dal nanoargento, e dai composti del carbonio quali i nanotubi di carbonio. A questi va poi aggiunta una molteplicità di altri nanomateriali utilizzati per applicazioni molto specifiche o per attività di prototipazione o sperimentali che sono, tuttavia, prodotti in quantitativi estremamente limitati. Diversi prodotti di consumo sono interessati all'uso di nanomateriali/nanotecnologie (nel breve-medio termine), tra cui i cosmetici ed i prodotti per la cura della persona, prodotti del tessile e dell'abbigliamento, elettrodomestici, prodotti del confezionamento (alimentare).

Quantificare il peso e l'impatto delle nanotecnologie nei diversi settori industriali rimane un esercizio complesso, date le loro caratteristiche e trasversalità di utilizzo. Anche solo considerando un nanomateriale specifico si identificano attività di Ricerca e Sviluppo (R&S) legate ad una molteplicità di possibili applicazioni, prodotti e settori di mercato. Per esempio, nel caso del nanoargento, che può conferire proprietà antibatteriche, si stimano essere presenti ad oggi più di 300 prodotti al consumo a livello globale, suddivisi in almeno una decina di ambiti applicativi, con un utilizzo estremamente diversificato del materiale in termini quantitativi e di tipologia (disperso in matrice, sotto forma di nanoparticelle, rivestimenti ecc.).

### **1.5 Aspetti industriali e commerciali. L'esperienza italiana**

Il mercato dei nanomateriali, se volessimo definirne le potenzialità in cifre, ha un ordine di grandezza misurabile in migliaia di miliardi di euro, triloni, abbreviando. Considerati i margini di crescita industriale che gli stessi potranno garantire e le conseguenze in termini di sviluppo, dagli USA alla Cina tutti ci puntano: l'amministrazione Statunitense, durante la Presidenza Obama, ha stanziato 500 milioni di dollari per il programma governativo «Advanced manufacturing partnership», orientato alla ricerca nello specifico settore. La cifra del giro d'affari annebbia la mente, con cifre inversamente proporzionali alla grandezza dei prodotti in questione, nell'ordine di 1 milionesimo di millimetro. Questo business è invisibile senza un microscopio atomico, eppure è l'ultima frontiera, potremmo addirittura definirla la nuova sfida tra le grandi potenze, dove gli stati europei, stavolta, sono coinvolti come protagonisti, grazie alle iniziative su scala comunitaria, assieme a giganti come Cina, India e Stati Uniti. L'Italia, tra l'altro, non è messa affatto male nella corsa al minuscolo, che offre possibilità infinite e strategiche: le nanotecnologie possono creare materiali e dispositivi sorprendenti, come il futuro computer quantistico. In Italia al lavoro ci sono eccellenti centri di ricerca come quello promosso dalla Normale a Pisa, dove già negli anni Novanta hanno iniziato a operare sugli elettroni per trasformare le proprietà degli atomi per poi, successivamente, ottenere materia con nuove proprietà, oppure l'Istituto italiano di tecnologia di Genova, dove sono in fase avanzata gli studi sulle applicazioni industriali del *Graphene* (nanomateriale considerato punta di diamante della strategia UE) e l'Istituto di fotonica e nanotecnologie del Cnr. I settori interessati vanno dall'elettronica alla medicina dove si studiano, ad esempio, metodi per permettere ai farmaci di curare malattie ad hoc, senza altre interferenze. Il problema maggiore, oggi, non è la ricerca, ma la mancata connessione con le imprese. Troppe aziende di piccole e medie dimensioni non conoscono i vantaggi delle nanotecnologie.

Non tutto il comparto industriale, ovviamente, è ignaro delle possibilità offerte. Alcune grandi aziende italiane che utilizzano le nanotecnologie si sono riunite in Nanotec.It, con l'obiettivo di farne un punto di riferimento per industria, ricerca pubblica, istituzioni governative. Comprende

esponenti e rappresentanti della grande industria e della ricerca quali Bracco, Federchimica, FCA, Eltag, Datamat, Mapei, Eni, ENEA, Finmeccanica, Pirelli Tyre, Saes Getters, Selex, Stmicroelectronics, Tethis, Smilab, Veneto Nanotech. Il coinvolgimento nanotecnologico è iniziato anche per alcune imprese di medie dimensioni (come Doimo cucine, che ha appena presentato una linea di prodotto che utilizza Fenix, materiale ottenuto grazie all'impiego di nanotecnologie: il risultato è una superficie opaca, morbida al tatto, anti-impronta, resistente ai graffi e alle abrasioni, antistatica, antimuffa, antibatterica e idrorepellente). La manipolazione degli atomi non ha confini: è utilizzata per la ricerca e l'industria nell'ambito della biologia molecolare, chimica, scienza dei materiali, fisica, ingegneria meccanica, ingegneria chimica, elettronica. Tra gli impieghi pratici possono fare effetto rivoluzioni quali i nano-sensori sulle confezioni per alimenti, con lo scopo di uccidere i batteri o avvertire se i cibi sono deteriorati. L'ultima frontiera di ricerca sui nanomateriali è il grafene, costituito da uno strato spesso un atomo, cioè tra 0,1 e 0,5 nanometri. È il materiale più sottile che esista, definito bidimensionale, super leggero, denso, trasparente, resistente allo stress (più dell'acciaio), efficiente conduttore di calore ed elettricità, resistente alla temperatura e alle variazioni del pH. I giganti dell'elettronica si contendono brevetti e la Ue ha stanziato 1 miliardo di euro per svilupparne la ricerca su tale nanomateriale. Vi sono, poi, utilizzi apparentemente meno strategici, ma non meno interessanti, come quelli in campo tessile. Le nanotecnologie aumentano la capacità dei tessuti di assorbire coloranti e, nel prossimo futuro, svolgeranno un grande ruolo per i materiali antibatterici, mediante l'utilizzo di nanoparticelle in metallo nobile come antimicrobici e antibatterici, eliminando così gli odori nelle fibre.

L'attività nel campo delle nanotecnologie in Italia è piuttosto intensa, con competenze, collaborazioni, finanziamenti ed opportunità di business che sono cresciute nel corso degli ultimi anni. Attività sulle nanotecnologie sono presenti nelle maggiori università e centri di ricerca pubblici, presso i grandi gruppi industriali e in diverse PMI ad alta specializzazione tecnologica, come in parte abbiamo già accennato. Il crescente impegno a livello pubblico e privato ha permesso lo sviluppo di diverse aggregazioni rilevanti, quali cluster regionali e centri di riferimento universitari. AIRI/Nanotec IT conduce in maniera regolare un Censimento delle iniziative sulle nanotecnologie nel Paese (l'ultima edizione è stata pubblicata nel 2011 [9]). Il documento mostra la presenza di più di 200 strutture con attività di R&S in questo ambito. Di queste, il 55% afferisce alla ricerca pubblica, mentre il restante 45% ad organizzazioni private. Circa due terzi delle strutture private sono PMI, spesso micro (al di sotto di 10 addetti) o piccole imprese, il restante è costituito da grandi imprese, alcune delle quali a carattere multinazionale. Le PMI sono state le principali responsabili della crescita costante del numero di strutture attive in questo campo osservata negli ultimi 6-8 anni.

Le aree verso le quali si rivolgono le attività di R&S sulle nanotecnologie sono numerose, senza sostanziali differenze tra strutture pubbliche e private. La maggior parte di queste attività sono dedicate a materiali strutturali e funzionali, nanomedicina e nanobiotecnologie, nanoelettronica ed optoelettronica. Importante, anche se più circoscritta, è anche l'attività nei settori della strumentazione, dei processi e prodotti chimici, dell'energia e dell'ambiente. Notevole attenzione è dedicata alla ricerca di base, anche se, ovviamente, con rilevanza e finalità diverse tra attori pubblici e privati ed alla valutazione dell'impatto delle nanotecnologie sulla salute dell'uomo e

sull'ambiente. La grande maggioranza delle strutture considerate risulta avere attività significative di R&S sui nanomateriali.

Una valutazione dell'impatto dei nanomateriali e delle nanotecnologie sul sistema industriale italiano è fornita dall'analisi dello studio che AIRI conduce da diversi anni sulle Tecnologie Prioritarie per l'Industria Nazionale [10,11], al quale collaborano oltre cento ricercatori dei più importanti gruppi industriali ed enti pubblici di ricerca italiani. La nona edizione del rapporto, pubblicata a fine 2016, individua 84 tecnologie prioritarie in 8 settori industriali, sulle quali le industrie italiane investono risorse economiche ed intellettuali significative a sostegno del loro impegno di innovazione in un'ottica di breve-medio termine. Le nanotecnologie ed i nanomateriali interessano tutti gli 8 settori industriali considerati e sono indicate in circa il 50% del totale delle tecnologie prioritarie dello studio AIRI. L'intero settore della microelettronica e dei semiconduttori fa uso, ormai da diversi anni, di tecniche su scala nanometrica per la realizzazione di dispositivi e sistemi integrati su silicio. Il settore tessile è ormai in fase avanzata di industrializzazione per molti materiali compositi e tessili funzionalizzati per migliorare la capacità termica, antibatterica, antimacchia, la tenacia, la conducibilità elettrica ed altre caratteristiche dei capi di vestiario e dei tessuti in generale. Nel settore energia il contributo delle nanotecnologie è fondamentale per il fotovoltaico avanzato. Nella chimica, le nanotecnologie hanno un ruolo importante nella catalisi di processi chimici (nanocatalizzatori), per applicazioni nel settore ambientale (membrane, filtrazione), per produzione di materiali da costruzione ed imballaggi. Nei settori dell'aeronautica e dei trasporti, nanomateriali e nanotecnologie trovano spazio crescente per applicazioni strutturali e funzionali, al fine di migliorare le prestazioni, l'efficienza energetica, l'impatto ambientale. Nel settore della cura della salute, le nanotecnologie e le nanobiotecnologie promettono, in un'ottica di medio - lungo periodo, di portare una vera e propria rivoluzione in ambiti quali diagnostica, farmaceutica e drug delivery, tecnologie mini-invasive, ingegneria tissutale.

#### **1.6 la situazione dell'industria tessile italiana e delle aziende tessili artigiane. La fabbrica 4.0.**

L'industria tessile italiana affronta da qualche anno un trend favorevole, pur se con ritmi moderati, e sembra che dovremo attenderci una prosecuzione di tale andamento nei prossimi anni (dati Sistema Moda Italia - SMI, l'associazione delle imprese tessili federata a Confindustria).

Da sempre l'industria italiana del tessile - in riferimento soprattutto al settore abbigliamento/moda - detiene il primato per qualità dei beni prodotti, il Made in Italy in questo senso è ammirato e apprezzato in tutto il mondo, nonché "copiato" in tutto il mondo. Anche in riferimento all'agguerrita concorrenza estera (soprattutto dei paesi emergenti come la Cina), l'Italia ha mantenuto - non certo senza difficoltà - la sua posizione favorevole all'interno del mercato globale. In questo contesto, l'industria tessile italiana ha dovuto fare i conti con importanti modificazioni e il percorso per allinearsi alle nuove esigenze del settore è stato a volte lento, ma senza dubbio soddisfacente, se paragonato ai risultati di settore negli altri stati della UE. La fotografia odierna dell'industria tessile italiana ci mostra un paese dalle forti mire espansionistiche verso l'estero, che trova la sua ragione d'essere nel calo del prezzo del petrolio e nel favorevole tasso di cambio dell'Euro. I dati in questo senso parlano chiaro: nell'ultimo biennio è stato registrato un incremento dell'export di circa 6 punti percentuali annui, mentre l'import si è fermato ad un +5%.

In riferimento all'estero, però, va detto che le stime molto positive di crescita fatte nel corso del 2015 si sono alquanto ridimensionate, alla luce dello scenario mondiale: gli episodi di terrorismo, la crisi greca e quella russa, nonché le varie oscillazioni finanziarie sono fatti che hanno necessariamente modificato le previsioni del settore in senso negativo per il periodo successivo. Inoltre, dopo gli importanti processi di downsizing (ossia licenziamento collettivo eseguito per rendere più competitiva l'azienda) effettuati conseguentemente alla crisi economica del 2005 e del 2009, le aziende che lavorano nel settore tessile italiano oggi stanno vivendo un periodo di assestamento, un periodo di equilibrio sul piano strutturale, fatto che inevitabilmente porta ad una maggiore stabilità del comparto a livello globale.

Prendendo sempre in considerazione lo scenario mondiale turbolento e instabile, possiamo affermare che per il settore tessile/moda italiano per il biennio 2018-2020 si prevede una crescita, resa possibile dalla malleabilità che caratterizza da sempre le aziende del comparto, dalla loro attitudine a far fronte in maniera propositiva ai cambiamenti del mercato e, soprattutto, dalla qualità e dall'esclusività delle loro produzioni e dalla continua spinta verso soluzioni innovative e all'avanguardia.

Le imprese italiane del settore artigiano hanno lavorato sodo nell'ultimo biennio. Attraverso l'analisi dei dati forniti dal registro delle imprese delle Camere di Commercio (analisi di Unioncamere e InfoCamere effettuata periodicamente) rileva una crescita delle aziende artigiane pari a circa 10.000 unità nel 2016 (il totale di imprese artigiane in Italia è pari a circa 1.365.000 unità). Questo dato equivale ad un tasso di crescita dello 0.2% rispetto all'anno precedente e ad un miglioramento generale rispetto agli ultimi tre anni. Numeri contenuti, sicuramente, che riassumono un trend nazionale comunque non omogeneo, fatto di zone in recessione a fronte di zone a rapida ripresa, ma che testimoniano ugualmente un andamento positivo del comparto artigiano, settore sul quale l'economia del Bel Paese può, anzi deve, puntare per creare valore, ricchezza e crescita.

Questo dato positivo viene fuori grazie al record delle minori cancellazioni delle imprese del decennio registrato nel periodo preso in esame: il numero delle imprese in sé è aumentato in quanto sono diminuite quelle che chiudono i battenti. Questa situazione è comunque indice di una maggiore potenza e resistenza delle aziende artigiane aperte, che fanno fronte alle sfide poste dal mercato in maniera più consapevole e forte. E, nonostante la situazione attuale non sia delle migliori, resistono facendo sperare nel proseguimento del processo di ricostruzione del tessuto imprenditoriale artigiano italiano.

Da una parte ci sono le imprese artigiane che continuano la loro attività come una volta, in maniera del tutto tradizionale, dall'altra quelle che hanno una forte componente digitale e che cercano di cavalcare l'onda dell'innovazione senza dimenticare mai le proprie radici. Entrambe le realtà sono caratterizzate da una forte abnegazione al lavoro: la tecnica in questi casi si acquisisce con ore e ore di esperienza sul campo, i prodotti si creano grazie alla passione che mani esperte riescono a trasformare in oggetti tangibili.

La dote degli imprenditori artigiani italiani di adattarsi al progresso tecnico con una certa propensione, oltre ad essere frutto dell'innata capacità di adattamento, della profonda conoscenza del settore e dell'abitudine ad eccellere ed innovare, è senz'altro frutto della capacità di fare sistema, in molte aree del paese, tra le imprese stesse ed i centri di ricerca privati

(fondazioni, associazioni, università e centri di alta specializzazione). La possibilità per una piccola impresa tessile artigiana di fare team con tali strutture ha permesso spesso, non solo la sopravvivenza della stessa ai cambiamenti globali, ma l'inizio di un processo di tecnologicizzazione, specializzazione e crescita in settori a più alta specializzazione e redditività.

Un altro tratto distintivo del settore artigianato è il forte legame con il territorio. La componente locale e provinciale per i maker è molto importante: è da questa, infatti, che le PMI acquisiscono quella personalità che contribuisce a dare alla produzione identità, valore e qualità. Il fattore territoriale, inoltre, è il mezzo attraverso il quale gli artigiani riescono a raggiungere gli utenti in maniera diretta e semplice.

La tradizione, quindi, unita alla modernità che si traduce nell'utilizzo di strumentazioni e tecniche ad alto contenuto tecnologico per la creazione dei prodotti. Un esempio di questa contaminazione è dato da stampanti 3D, lasercut, piccoli robot attraverso i quali è possibile realizzare manufatti artigianali, oggetti di design o prototipi partendo da un progetto iniziale. Grazie all'artigianato digitale – questo è il nome dell'evoluzione in corso – è possibile produrre con un tempo minore, soddisfare le esigenze di una clientela sempre più esigente attraverso un processo di personalizzazione e dare vita ad oggetti di forme e materiali innovativi. Questo è il mondo del "do it yourself", è il mondo dell'artigianato 4.0.

Inoltre, le nuove tecnologie sono utili per far volare i manufatti italiani sui mercati internazionali. Grazie, infatti, al commercio elettronico è possibile raggiungere paesi stranieri che apprezzano e non resistono alle produzioni locali.

In questo scenario, tuttavia, non mancano le difficoltà. Soprattutto le aziende di piccola dimensione sono costantemente minacciate dall'arrivo sul mercato di prodotti qualitativamente peggiori, dal prezzo più appetibile e, soprattutto, non made in Italy. Prodotti che poi sono anche molto somiglianti a quelli realizzati entro i confini nazionali da artigiani esperti e brillanti. A questo proposito, è bene continuare a puntare sulla qualità ed esclusività della produzione, sul valore aggiunto in termini di appeal e tecnologia, cercando di comunicare all'esterno tale sensazione di valore. Anche le istituzioni, in questo contesto, devono intervenire con una normativa ad hoc tesa a combattere il fenomeno della contraffazione, incrementare lo scambio di informazioni tra gli operatori di settore e a salvaguardare i prodotti di artigianato italiano.

La sfida, dunque, è una sola: continuare a fare, a puntare sulla qualità e sui progetti originali e innovativi, per creare quel vantaggio competitivo necessario per essere i primi nel mondo.

La proposta di introdurre anche in Italia, come di recente fatto in Francia, un "super-ammortamento" per gli acquisti di nuovi macchinari rappresenta, non solo un aiuto congiunturale alla ripresa, ma qualcosa di più. Costituisce un passaggio strutturale per rimettere in moto l'accumulazione di capitale produttivo. Può essere anche l'occasione per guardare più in là, e provare a immaginare un percorso di complementarità tra l'orizzonte digitale della cosiddetta "fabbrica 4.0" e le esigenze di rilancio quali-quantitativo dell'occupazione in Italia. Nel settore dei tessuti intelligenti, per esempio, diviene cruciale la possibilità di accedere a tecniche e macchinari in grado di trattare e funzionalizzare i capi in produzione seguendo nuove linee direttrici.

L'Italia si rimette in marcia e sono tanti i numeri dell'economia a dimostrarlo. Tra tanti indicatori che migliorano ce n'è uno, però, che continua a non rispondere all'appello. Sono gli investimenti

produttivi, che anche nella componente dei macchinari e delle attrezzature rimangono di trenta punti percentuali al di sotto dei volumi pre-crisi. Parlando in euro correnti, nel primo semestre 2016 gli acquisti di nuovi macchinari e attrezzature sono ammontati in Italia a meno di cinquanta miliardi. Erano sessanta miliardi nella prima metà del 2008. Non consola vedere, navigando tra le statistiche di Eurostat, che il deficit di nuovi macchinari è una sindrome europea. Persino in Germania i volumi del 2015 rimangono sotto i valori pre-crisi. Il budget triennale di 315 miliardi del Piano Juncker darà una mano, ma non potrà da solo certo risolvere il problema della carenza europea degli investimenti. Ben venga, quindi, il super-ammortamento italiano. Oltre a consolidare la ripresa, lo sgravio fiscale sugli acquisti di nuovi macchinari può essere l'occasione per modernizzare ulteriormente le imprese italiane, specie quelle di media e piccola dimensione. Per renderle più vicine ai modelli di fabbrica 4.0 di cui oggi si parla molto e che, attraverso l'utilizzo pervasivo di tecnologie digitali applicate alla manifattura, rappresentano la frontiera della competitività industriale. Fabbrica 4.0 vuol dire stampa 3D, robotica, internet delle cose, macchine a controllo numerico, laser e altri sistemi di taglio supportati dal computer. Sono macchine e tecnologie già oggi conosciute e utilizzate da una avanguardia di imprese italiane, anche di piccola dimensione. Una avanguardia che comincia a cogliere i primi tangibili ritorni reddituali degli investimenti nell'innovazione digitale. È quanto indica un'interessante indagine condotta da Prometeia, Fondazione Nord-Est e Make in Italy: nel 2014 il ritorno sugli investimenti di un campione rappresentativo di fabbriche italiane 4.0 ha superato di due volte quello delle imprese non innovative.

Le fabbriche 4.0 già oggi rendono di più. La sfida è evitare che la maggiore produttività si accompagni ad una perdita netta di lavoro, a livello di singola impresa e, soprattutto, nel contesto più ampio del tessuto economico e territoriale di insediamento dell'azienda. Evitare che l'automazione riduca l'occupazione. E che la digitalizzazione della manifattura acuisca le diseguaglianze, con pochi nuovi lavori di qualità creati dentro le aziende e una maggiore occupazione "povera" eventualmente attivata sul territorio. È un problema complesso, dove però l'Italia ha forse qualche carta in più di altri per rendere positivo il bilancio finale tra lavoro e nuove macchine. È scritto nel DNA delle nostre imprese, più piccole di altre, ma anche più orientate alla personalizzazione degli output, al di fuori dagli standard delle produzioni di massa. Noi sappiamo molto di più di quello che possiamo raccontare. Il sapere tacito, difficilmente codificabile in un "software", rimane una qualità intrinseca del "Made in Italy" e questo potrà rendere la digitalizzazione delle produzioni più complementare che sostitutiva di lavoro. In Italia, forse più che altrove, non saranno i badanti di robot a rimanere in fabbrica. Viceversa, i recuperi di redditività consentiti dall'innovazione potranno favorire il processo di "re-shoring", di rilocalizzazione in Italia delle produzioni.

### **1.7 La nanotecnologia applicata al settore tessile.**

L'applicazione delle nanotecnologie al tessile cambierà completamente l'abbigliamento che indosseremo nel futuro prossimo, migliorandone le caratteristiche e mettendo a disposizione funzionalità finora impensabili.

Si sta affermando, infatti, un nuovo fronte delle Tecnologie del Filo dove, alle consolidate conoscenze del comparto tessile, vanno via via integrandosi quelle dell'elettronica, della chimica, della biologia e nanotecnologiche in generale.

I tessuti intelligenti, alternativamente definiti con i termini "smart textile", "smart clothing" (abbigliamento intelligente) e "smart fabrics" (stoffa intelligente), ottenuti dall'abbinamento tra competenze tessili e nanotecnologia, ovvero l'insieme delle tecniche applicate al controllo e alla manipolazione della materia su dimensioni inferiori al micrometro, stanno mostrando da qualche anno potenzialità notevoli nell'ambito della ricerca, e in molti casi hanno iniziato la fase di industrializzazione e conseguente commercializzazione. Casi emblematici riguardano la trasformazione del cotone in filo conduttivo mediante immersione in soluzioni a base di nanotubi di carbonio, oppure la deposizione atomica (ALD, Atomic layer Deposition) su fili tessili di natura diversa di speciali materiali per ottenere fibre con particolari proprietà, per successive lavorazioni tessili. Oggi la ricerca e la sperimentazione stanno offrendo molto più di questo. La produzione dei tessuti nanotecnologici, o Nano-Textils, prevede metodologie diverse riconducibili a due processi base: integrazione di nanoparticelle sintetiche (aggregati atomici o molecolari di diametro tra 2 e 200nm) nelle fibre tessili, o "refining" di fibre sia naturali che ottenute dalla chimica, in cui delle nanoparticelle sono fissate sulla superficie delle fibre o integrate in un rivestimento delle stesse. In generale il refining si può ottenere tramite rivestimenti in nanoscala di metalli o polimeri, tramite immersione in speciali soluzioni, o con processi a base spray. Più propriamente si parla di nanofinishing, termine mutuato dal processo di finishing o fissaggio di un tessuto, ovvero di un insieme di trattamenti finalizzati a migliorare le caratteristiche di un tessile, come ad esempio le modifiche delle proprietà superficiali, necessarie a rendere una stoffa più gradevole o meglio adeguata alla moda del momento.

Un metodo per ottenere fibre con particolari proprietà per successive lavorazioni tessili, ad esempio, consiste nella deposizione atomica di speciali materiali su fili di vario tipo. Tale deposizione può essere di tipo fisico, da fase vapore (PVD - *Physical Vapour Deposition*), mediante evaporazione termica, cannone elettronico, deposizione "ad arco" e Sputtering, ovvero di tipo chimico (CVD - *Chemical Vapour Deposition*), attraverso tecniche denominate Thermal-CVD, Photo-assisted CVD e plasma enhanced-CVD. La scelta della tecnica verrà determinata dal tipo di materiale da depositare, dalle caratteristiche del substrato, dallo spessore del film depositato, la purezza richiesta allo stesso e, non ultimo, dalla velocità di deposizione richiesta.

In linea di principio, per poter analizzare il ciclo di vita, applicazioni e impatti sull'ambiente, occorre considerare se il processo produttivo prevede l'uso di nanoparticelle oppure di nanostrutture quali fibre di dimensione nanometrica e fibre nanoporose senza nanoparticelle sintetiche. Le nanoparticelle possono essere introdotte in materiali sintetici quali i polimeri e poi dal materiale composito ottenuto si possono filare delle fibre, sempre in nanoscala o di maggiori dimensioni, per ottenere tessuti con nuove proprietà. I processi sono quindi numerosi e molti ancora in fase sperimentale, e per ora nessuno è da ritenersi migliore di altri poiché molto dipende dall'obiettivo finale che ci si prefigge di raggiungere.

Il potenziale della nanotecnologia nello sviluppo di nuovi materiali per l'industria tessile è enorme in quanto non solo si possono migliorare le caratteristiche funzionali di materiali già esistenti, ma anche ottenere tessuti con proprietà completamente nuove, combinando le differenti

caratteristiche del prodotto tessile e del nanomateriale utilizzati. I nanotubi di carbonio (CNT, Carbon NanoTube) conferiscono conduttività elettrica e anche isolamento termico, l'ossido di zinco e la silice maggiore durata nel tempo, l'argento proprietà antibatteriche, l'ossido di titanio repellenza all'umidità e allo sporco ma anche protezione UV, il tricloruro di antimonio resistenza al fuoco, la montmorillonite (fillosilicato di alluminio e magnesio) la capacità di rilasciare in modo controllato medicinali o fragranze. Le applicazioni con maggiori margini commerciali sono concentrate su tessuti idrorepellenti, antibatterici, per protezione da raggi ultravioletti, cosmetici (indumenti intimi che integrano nanocapsule contenenti speciali sostanze per la cura del corpo) ma non mancano utilizzi in settori tessili ad elevata tecnologia come quello dei capi antiproiettile a base di tessuti aramidici funzionalizzati al Grafene o a base di nanotubi di carbonio (CNT).

La produzione dei Nano-Textils, come accennato, prevede di massima tre macroprocedure: l'integrazione di nanoparticelle sintetiche nelle fibre tessili, il fissaggio delle nanoparticelle sulla superficie delle fibre o l'integrazione in un rivestimento delle fibre stesse.

Nel caso della protezione da raggi ultravioletti sono utilizzate anche nanoparticelle di ossido di zinco integrate in matrici polimeriche. Le proprietà "UV-blocking" di un tessuto si ottengono con un finissaggio tramite pigmenti o specifici materiali che assorbono le radiazioni ultraviolette bloccandone la trasmissione dal tessuto alla pelle, avendo l'ossido di zinco un'assorbimento notevole della componente della luce nella regione dell'ultravioletto. Da tenere in considerazione la categoria "smart clothes", indumenti in cui la stessa struttura tessile attua funzioni elettroniche tramite componenti e sensori estremamente miniaturizzati e integrati in un tessuto, risultando praticamente invisibili, per monitoraggio di parametri fisici. In una prospettiva futura saranno disponibili anche specifici "sensori tessili", capaci di registrare la presenza di patogeni e allertare l'utente cambiando colore. In quest'ambito una delle prospettive più interessanti in ambito tessile è costituita dai LEN, Light-Emitting Nanofiber (termine coniato sulla base del più noto LED: Light Emitting Diode o diodo a emissione di luce). Le basi di questa nuova tecnologia che rivoluzionerà il mondo dei tessuti nanostrutturati arrivano dagli OLED, Organic Light-Emitting Diode, materiali organici, cioè a base carbonio, in grado di emettere luce quando alimentati da corrente elettrica. Sono da tempo in commercio display OLED di varie dimensioni per telecamere digitali, TV e soprattutto per smartphone nella versione AMOLED, OLED a matrice attiva, con maggior luminosità e brillantezza di colori. La rivoluzione di cui si parla riguarda la realizzazione dell'equivalente di OLED ma sotto forma di fibre, poi integrabili nei tessuti e anche collegabili a dispositivi elettronici in nanoscala per creare un display che sia parte integrante di un tessuto. Possiamo parlare, in questo caso di contaminazione tra tessile e nanotecnologia, di tessuti optoelettronici, i quali integrando dispositivi elettroluminescenti o fibre ottiche miniaturizzate possono emettere luce se stimolate da corrente elettrica.

Parlando di tessuti nanotecnologici, l'impressione è che ricerca e sviluppo stiano avendo in modo non tanto disordinato quanto al di fuori di regole e norme di riferimento. L'uso della nanotecnologia nel tessile deve avvenire secondo regole e criteri che possano dare sufficienti garanzie circa la efficacia delle tecniche adottate e, contemporaneamente, la non pericolosità per l'essere umano dei nuovi prodotti. Per conseguire tali risultati non è sufficiente la presenza di nanoparticelle incorporate nelle fibre o nel loro rivestimento, ma devono esservi delle strutture funzionali sistematicamente organizzate per evitare indesiderati rilasci inquinanti oltre a una

chiara evidenza del manifestarsi di nuove funzionalità, in assenza comunque di deterioramento delle proprietà del tessuto originale (questi i tre requisiti di base ai quali subordinare qualsivoglia metodo di qualificazione e/o certificazione di un tessile nanotecnologico). Passando agli impatti sulla salute e sull'ambiente, in effetti, pochi sono gli studi e le sperimentazioni riguardanti l'indesiderato rilascio di nanoparticelle da parte dei tessuti nanotecnologici e, pertanto, ben poco si sa attualmente sulla pericolosità dei nanotessuti. La base di partenza per qualsiasi ragionamento è che qualsiasi tessuto, nell'uso, perde dal 5 al 20% del suo peso per abrasione, stress meccanici, irraggiamento solare, sudorazione, lavaggi e sbalzi termici, condizionamenti per cui in presenza di trattamenti nanotecnologici non è da scartare un rilascio di nanoparticelle, sia singole che in agglomerati. Da un punto di vista esperienziale ci si deve attendere un minor calo delle nuove funzionalità, e quindi un minor rilascio di particelle, in tessuti ottenuti con fibre che integrano le nanoparticelle, piuttosto che non in quelli dove le stesse sono presenti solo come rivestimento. È emblematico constatare che alcuni tessuti contenenti del nano-silver perdono quasi il 35% delle nanoparticelle in un solo lavaggio: da tale constatazione scatta il possibile allarme sulla salute, sebbene un approccio sistematico all'abbattimento dei rischi richiederebbe che gli stessi venissero valutati sia in sede di pianificazione del processo produttivo, sia avendo riguardo ai successivi possibili effetti conseguenti alla commercializzazione e all'uso dei nanomanufatti. Esempio pratico quello dei nanotubi di carbonio, considerati pericolosi per chi è coinvolto a livello di manufacturing, fase nella quale sono previste particolari attenzioni e protezioni, ma non adeguatamente trattati con riferimento alla fase di utilizzo dei prodotti da parte dell'uomo, nella quale non vengono adottate precauzioni adeguate.

Sul fronte dell'impatto ambientale, infine, non ci sono studi sugli effetti del rilascio di nanoparticelle da parte dei nano-textiles, e l'unica certezza sta nel fatto che la maggior parte del fenomeno avviene al lavaggio del tessuto, da cui un inquinamento che riguarda principalmente le acque reflue. Si sta per ora parlando di quantità irrisorie, ma se è vero che la diffusione dei tessuti nanotecnologici sarà esponenziale una volta perfezionati i processi produttivi, occorre sin d'ora definire regole e modalità di test di sicurezza.

### **1.8 Possibili rischi per la salute generati dall'uso delle nanotecnologie.**

La progressiva crescita dell'uso di nanomateriali nella produzione industriale e la loro conseguente diffusione nella vita di tutti i giorni ha sensibilizzato le istituzioni a iniziare una verifica sui possibili effetti causati dall'interazione dell'uomo con tali materiali, con particolare riferimento agli eventuali rischi per la salute. *L'Organizzazione Europea per La Cooperazione e lo Sviluppo Economico (OCSE)* ha recentemente pubblicato uno studio sull'analisi della letteratura scientifica in materia di rischi collegati all'uso dei nanomateriali nei processi di gestione del ciclo dei rifiuti (riciclaggio, incenerimento, discariche e processi di trattamento meccanico). Alcuni esempi di prodotti che possono contenere nanomateriali sono: pneumatici, filtri per la protezione dai raggi solari, prodotti deodoranti, materiali idrorepellenti, prodotti tessili, batterie, rivestimenti in vetro, racchette da tennis. A fronte di una tale diversificata diffusione, i potenziali rischi e gli effetti che i nanomateriali ingegnerizzati possono avere sugli esseri umani e l'ambiente sono tuttora scarsamente conosciuti. Alcuni nanomateriali hanno impatto potenzialmente nocivo a causa di

vari fattori tra cui la loro dimensione, la loro struttura e conformazione o altre caratteristiche distintive. Sebbene i nanomateriali siano molto diversi e non tutti potenzialmente ad effetto tossico, recenti studi dimostrano come alcuni di tali componenti possono sviluppare fattori cancerogeni a danno dei polmoni o bypassare fondamentali barriere biologiche protettive come la barriera “sangue-cervello” (emato-encefalica) o incidere negativamente sull’ambiente, a causa delle loro proprietà antibatteriche. Oltre a ciò, i nanomateriali in alcuni casi possono accrescere la biodisponibilità ossia la possibile assunzione biologica di inquinanti quale effetto dell’assorbimento di altre particelle tossiche. Il numero di prodotti contenenti nanomateriali cresce in modo esponenziale. L’effetto di sostituzione di prodotti convenzionali con prodotti che usano la nanotecnologia è aumentato da 200 miliardi di euro nel 2009 a circa 2 mila miliardi di euro per il 2015. Nonostante questi aspetti evolutivi e i rischi associati, si rilevano fenomeni di promiscuità tra rifiuti di prodotti nanotecnologici e rifiuti convenzionali senza il ricorso ad alcuna precauzione o trattamento tecnico. Questo fatto solleva l’interrogativo sulla capacità degli attuali processi di trattamento dei rifiuti di minimizzare in concreto i rischi collegabili ai nanomateriali.

Il report dell’OCSE [12] si muove su due versanti: in primo luogo lo studio della mole di dati disponibili nella letteratura per quattro tipologie di processi di trattamento dei rifiuti: riciclaggio, incenerimento, deposito in discarica e processi di trattamento meccanico; in secondo luogo la ricognizione dell’attuale stato delle conoscenze e dei possibili impatti dei nanomateriali in questi processi tecnici di gestione del ciclo di rifiuti. L’elemento chiave che emerge dallo studio è che, nonostante l’impiantistica per la gestione dei processi di trattamento mostri talora casi di contenimento o di espulsione dei nanomateriali dal ciclo dei rifiuti, esistono ancora molte aree da analizzare a causa dell’ampia gamma di nanomateriali esistenti, dell’eterogeneità degli impianti di trattamento dei rifiuti e delle incertezze sull’attuale composizione dei rifiuti stessi. Esse spaziano dall’identificazione e quantificazione dei nanomateriali presenti nei flussi di rifiuti, al comportamento e destino dei nanomateriali nei processi di trattamento, dallo studio di potenziali emissioni di nanomateriali rilasciati da rifiuti residuali e/o dai materiali di recupero ai controlli sulle emissioni fino a giungere alle analisi delle Migliori Tecniche Disponibili (BAT).

### **1.9 Conclusioni.**

Le nanotecnologie, in sinergia con le altre Key Enabling Technologies, sono ritenute dall’Europa, come anche dalle altre principali economie mondiali, fondamentali per sostenere i processi di innovazione e di sviluppo e favorire la competitività dell’industria manifatturiera del prossimo futuro, consentendo la realizzazione di prodotti e processi migliorati o del tutto innovativi, ad alto valore aggiunto. Anche se le realizzazioni più rivoluzionarie debbono essere viste in un orizzonte di lungo periodo, già nel breve-medio periodo le nanotecnologie possono contribuire in maniera rilevante a realizzare e migliorare prodotti, componenti e sistemi in settori industriali di grande rilievo per l’economia nazionale. I problemi da superare sono, tuttavia, ancora molti e richiedono un impegno di ricerca rilevante e continuo. Anche nel caso di applicazioni a breve termine, rimangono da risolvere sia aspetti conoscitivi di base che tecnico-scientifici, quali riconversione su scala industriale, ingegnerizzazione, ottimizzazione di processo, sia questioni legate alla commercializzazione, quali la corretta individuazione di tutte le opportunità di mercato e delle strategie di commercializzazione, la competizione da parte delle tecnologie esistenti (rapporto

costi-benefici) e la gestione del rischio. Il problema della sicurezza e quello di una ricerca ed innovazione responsabili sono fattori chiave da affrontare nello sviluppo di queste tecnologie, se si vuole che le aspettative riposte in esse si realizzino appieno. Le caratteristiche di complessità, l'atteso impatto economico, l'attenzione da parte della società per le potenziali implicazioni etico-sociali che hanno affiancato le nanotecnologie sin dalle prime fasi del loro sviluppo, fanno del raggiungimento di questo obiettivo una sfida ardua da affrontare. Questo rende indispensabile un processo interattivo di dialogo, trasparente e costante, tra tutti gli stakeholder coinvolti (innovatori e parti sociali) per promuovere una innovazione che sia sicura, eticamente accettabile e rispondente a bisogni reali della società. Il dibattito su questi temi è intenso e al suo sostegno c'è un forte impegno anche da parte della Commissione Europea. Ricerca e Innovazione Responsabile, per uno sviluppo sostenibile, è obiettivo centrale di Horizon 2020.

---

[1] Klotz Gernot, Nanotechnology: a sustainable basis for competitiveness and growth in Europe, High Level Group on Key Enabling Technologies, December 2010 [2] Lux Research, Global Nanotech Spending, 30 maggio 2011 [3] International Standards Organization – Technical Committee on Nanotechnologies (ISO TC 229), Nanotechnologies business plan, gennaio 2011 [4] Communication from the Commission to the European Parliament, the Council and the European Economic and Social Committee, Definition of Nanomaterials, October 2011 [5] M. C. Roco et al, US Nanotechnology initiative, Nanotechnology research directions for societal needs in 2020, Retrospective and outlook summary, 2011 [6] The ObservatoryNano Project, European Nanotechnology Landscape Report, 2012 [7] Communication From the Commission to the European Parliament, the Council and the European Economic and Social Committee, Second Regulatory Review on Nanomaterials, COM(2012) 572 final, October 2012 [8] INAIL, Libro Bianco: esposizione a nanomateriali ingegnerizzati ed effetti sulla salute e sicurezza nei luoghi di lavoro, 2011 [9] Associazione Italiana per la Ricerca Industriale (AIRI), Third Italian Nanotechnology Census, Giugno 2011 [10] Associazione Italiana per la Ricerca Industriale (AIRI), Tecnologie Prioritarie per l'Industria Italiana: Innovazioni per il prossimo futuro, dicembre 2016 [11] Associazione Italiana per la Ricerca Industriale (AIRI), Key Enabling Technologies: their role in the priority technologies for the Italian industry, Apr 2013, [12] OECD Library, Nanomaterials in Waste Streams-Current Knowledge on Risks and Impacts, febbraio 2016.

## **2. UN QUADRO SINTETICO DEI FILONI DI RICERCA PIÙ RAPPRESENTATIVI NEL COMPARTO DEL TESSILE AD ALTA TECNOLOGIA**

### **2.1 Nuove Tecnologie, macchine e componenti innovativi**

#### *trattamento delle acque esauste di tintura*

La depurazione delle acque esauste di tintura rappresenta uno step di processo molto impegnativo per l'industria tessile, sia per quanto riguarda i volumi di liquido da trattare, sia per il quantitativo di inquinanti in essi contenuto. A tale scopo pare molto promettente un metodo di trattamento delle acque esauste che passa attraverso un processo di biodegradazione ossidativa avanzata ("*advanced oxidation process*") delle sostanze inquinanti ad opera di enzimi con l'ausilio degli ultrasuoni, andando così a ridurre notevolmente l'impatto ambientale, abbattendo considerevolmente i costi degli impianti tradizionali.

#### *trattamento acque con ozono mediante static mixer*

Le soluzioni per la rimozione dei residui dalle acque esauste di tintura sono attualmente molteplici: si va dai trattamenti biologici, alla coagulazione, alla flocculazione, ai trattamenti con ozono, all'ossidazione chimica, ai processi di adsorbimento, etc.. In particolare, il trattamento tradizionale con ozono, prevede la dissoluzione della fase gassosa nel refluo da trattare, utilizzando apparecchiature che facilitano il contatto liquido-gas (colonne a bolle, eiettori, etc.). Tuttavia, con l'adozione di questi sistemi, si presenta il problema della bassa solubilità dell'ozono in acqua. Questo inconveniente indesiderato, aggravato dal cospicuo costo di produzione del gas in questione, può essere superato con l'installazione sul circuito di un miscelatore statico. Questo dispositivo, se correttamente dimensionato, può garantire un grado di utilizzo dell'ozono compreso tra il 90 e il 99%. L'installazione di uno static mixer (o miscelatore statico) per la miscelazione intima dei fluidi che transitano nel modulo, risulta particolarmente adatta nel trattamento delle acque esauste di tintura, poiché l'energia richiesta per la miscelazione è fornita dal refluo da trattare, non prevede parti in movimento, non si hanno problemi di intasamento; di conseguenza anche i costi operativi e di manutenzione si riducono notevolmente.

#### *tintura assistita da ultrasuoni*

La tintura è un processo durante il quale il colorante penetra all'interno della fibra, legandosi chimicamente ai gruppi funzionali che costituiscono la fibra stessa. Si può affermare che la fase di diffusione entro la fibra condiziona sia la resa coloristica della tintura che le solidità all'uso. Il processo di tintura è condizionato dal trasferimento di materia del colorante all'interno della fibra, per cui occorrono, nei vari cicli di tintura, tempistiche e temperature ben programmate; il miglioramento del trasferimento di materia è quindi alla base per uno sviluppo nei processi tintoriali. Tale miglioramento, ottenibile mediante l'impiego di ultrasuoni, determina un netto minor consumo di ausiliari di tintura (< 70%-80%), un minor consumo energetico (< 50%), minor utilizzo di acqua (< 10%), e soprattutto un minor tempo di processo (< 50%), fattori che vanno ad

influire sull'abbassamento dei costi di produzione del manufatto finale tinto, con una conseguente maggiore competitività commerciale del prodotto finito.

#### *omogeneizzazione di polimeri per la produzione di fibre sintetiche con miscelatori statici*

I miscelatori statici sono componenti di particolare morfologia, opportunamente alloggiati in tubazioni, capaci di fornire la miscelazione desiderata dei fluidi che in esso fluiscono. I miscelatori statici sono disponibili in tutte le dimensioni delle tubazioni standard e possono essere opportunamente progettati per soddisfare le richieste specifiche per ogni applicazione. I miscelatori statici possono essere impiegati nel processo produttivo di fibre sintetiche. Il fuso polimerico, a monte dell'estrusore di filatura, deve essere caratterizzato da una perfetta omogeneizzazione e regolarità di distribuzione di eventuali cariche o pigmenti opportunamente additivati alla matrice, per conferire le proprietà desiderate, in modo omogeneo, al prodotto finale. La miscelazione statica offre numerosi vantaggi: è efficiente, economica, e consente di ottenere risultati accurati in un'ampia gamma di applicazioni. La facile installazione, l'elevata affidabilità e la ridotta esigenza di manutenzione rendono questi elementi particolarmente adatti ad essere applicati in tutte quelle fasi che prevedono operazioni di miscelazione e omogeneizzazione della massa fusa di polimero e di eventuali additivi.

#### *Trattamenti per ottenere fili ad alta tenacità*

Il filo in poliestere ad alta tenacità si divide, con la fibra in poliammide ad alta tenacità e con la fibra in viscosa ad alta tenacità, la quota principale del segmento di mercato dei tessili tecnici. Tanto per avere un'idea dei volumi di mercato, nell'anno 2008 la domanda complessiva di filo ad alta tenacità nel mondo (poliestere + poliammide + viscosa) è stata pari a 2.670.000 tonnellate. In particolare, il filo in poliestere ad alta tenacità rappresenta quello a maggior tasso annuo di crescita della domanda (> 6%/anno). Le applicazioni dei fili di poliestere, poliammide e viscosa ad alta tenacità sono molteplici. Proprio in ragione dei costi interessanti e delle sempre più elevate proprietà meccaniche, ottenibili grazie ai miglioramenti della tecnologia di polimerizzazione e di converting, il filo di poliestere ad alta tenacità sta catalizzando una parte interessante degli sforzi di ricerca e industrializzazione da parte degli attori industriali principali del segmento dei tessili tecnici. Una soluzione in fase di sviluppo per tale scopo consiste nel trattamento in linea, sulle normali linee di filatura per filo poliestere a tenacità standard, per trattare il filo, a caldo, in fase solida, con un'atmosfera reattiva, atta ad incrementare il grado di polimerizzazione del poliestere, determinando un aumento significativo delle proprietà meccaniche e della tenacità del filo stesso, ottenendo così fili in poliestere a tenacità media o alta, a seconda dell'intensità del trattamento.

#### *Membrane per la separazione di CO<sub>2</sub>*

Nell'ultimo decennio l'ONU, l'OCSE, la Comunità Europea e molte altre organizzazioni hanno adottato una nuova strategia nel campo della responsabilità sociale delle imprese, che ha il fine di promuovere il contributo delle imprese allo sviluppo sostenibile, stimolando le imprese stesse ad assumere un nuovo ruolo sociale e ambientale nell'economia globale. Parallelamente, la crescente consapevolezza dell'opinione pubblica globale in fatto di sviluppo sostenibile ha determinato

un'accresciuta pressione dei consumatori sul sistema produttivo e questo, per parte sua, ha prodotto un moltiplicarsi di etichette sociali che vantano le prestazioni sociali o ambientali di un'impresa. Oltre a questo, vi è una forte spinta legislativa, ad opera di quasi tutti i governi nazionali, determinata dall'adesione al protocollo di Kyoto. In conseguenza, sta emergendo una importante opportunità imprenditoriale connessa con tutto quanto è collegato alla riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub>, sia in materia di tecnologie, sia di impianti, sia di titoli finanziari collegati, etc.. La CO<sub>2</sub> non emessa può essere valorizzata attraverso i "Carbon Credits" collegati, il cui valore, soggetto a transazioni e contrattazioni continue sul mercato borsistico, oscilla tra i 13 e gli 8 €/mton CO<sub>2</sub>. La CO<sub>2</sub> può anche essere venduta alle varie società che trattano gas tecnici (es. Praxair, Air Product, Linde, Air Liquide, etc.). Dalla duplice possibilità di valorizzazione della CO<sub>2</sub> nasce l'interesse a sviluppare e coltivare iniziative imprenditoriali in quest'ambito. Per tali motivi è interessante e potenzialmente remunerativa la progettazione, la fabbricazione e l'installazione di sistemi a membrane per la separazione di CO<sub>2</sub> dai gas emessi dalle caldaie industriali e simili.

## **2.2 Tessuti e filati con nuove funzionalità**

### *Tessuti a rilascio / cattura controllata di fragranze e sostanze attive*

Le ciclodestrine sono oligomeri ciclici a struttura tronco-conica che, grazie al relativo carattere idrofobico della loro cavità, possono formare complessi di inclusione con una moltitudine di molecole organiche contenenti elementi idrofobici. Questi sistemi trovano largo impiego nel settore farmaceutico e cosmetico, per la loro capacità intrinseca di rilascio controllato di sostanze. Queste proprietà permettono di realizzare tessuti funzionali a base di ciclodestrine, in cui "incapsulare" di volta in volta (es. di lavaggio in lavaggio) la/e fragranza/e o sostanze biologicamente attive, da rilasciare successivamente in modo controllato, il tutto per rendere più piacevole e confortevole l'utilizzo del tessuto. Quando invece le ciclodestrine integrate nel tessuto non vengono "caricate" di fragranza da rilasciare, le stesse possono fungere da dispositivo di controllo degli odori, attraverso la cattura delle molecole responsabili degli odori stessi. Le ciclodestrine sono molecole di facile applicazione/"aggraffaggio" su fibre e tessuti, commercialmente disponibili, ricaricabili e caratterizzati da una bassa tossicità.

### *Tessuti antimicrobici contenenti nanoparticelle di argento*

La salvaguardia della salute è da sempre una delle principali priorità dell'individuo, e normalmente ogni giorno veniamo a contatto con migliaia di agenti patogeni, alcuni dei quali si depositano sui nostri vestiti e lì trovano terreno fertile per moltiplicarsi, dando origine ad una moltitudine di problemi di salute, quali raffreddori, allergie, etc.. L'utilizzo di tessuti, caricati con nanoparticelle di argento, disperse sia sulla superficie sia all'interno del tessuto, che abbiano proprietà antimicrobiche e antibatteriche, permetterebbe di dare un valido contributo alla riduzione degli agenti patogeni, soprattutto per usi in aree ad alto rischio infettivo.

Tessuti con pcm per effetto termoregolante per il corpo umano

I materiali a cambiamento di fase (Phase Change Materials – PCM), sono caratterizzati dalla proprietà di poter accumulare una considerevole quantità di calore, sotto forma di calore latente, sfruttando il fenomeno della transizione di fase solidoliquido e viceversa, mantenendo costante la propria temperatura. L'aumento di temperatura, che di solito avviene in un materiale durante un processo di riscaldamento, viene interrotto quanto si raggiunge la temperatura di fusione del PCM. Durante l'intera fase del processo di passaggio di stato, le temperature sia del PCM, sia della zona circostante, rimangono costanti. Il calore latente di fusione viene immagazzinato dal PCM e rilasciato durante il processo di raffreddamento alla temperatura di cristallizzazione del PCM stesso.

Tecnotessuti elettroconduttivi a base di cnt o funzionalizzati con ossido di grafene

Il termine “tessile conduttivo” è usato per una vasta gamma di prodotti, con differenti conduttività specifiche superficiali. La conduttività elettrica può essere una proprietà richiesta per svariate applicazioni finali di manufatti tessili, in prima istanza, per dissipare le cariche. La possibilità di impiegare fibre isolanti mescolate a fibre conduttive, inoltre, permette di ottenere fibre e tessuti a conducibilità (o viceversa resistività) controllata, in modo da prevenire i rischi legati all'accumulo di carica elettrostatica. Inoltre, la possibilità di trasportare segnali elettrici lungo tessuti è fortemente richiesta dal segmento dei “tessili intelligenti”, oggi in rapida espansione. Molte sono le aziende che commercializzano materiali cosiddetti “elettroconduttivi”, tutti in possesso delle stesse proprietà di base: sono leggeri, resistenti, flessibili, con costi competitivi e possono anche essere arricciati o cuciti e sottoposti alle comuni lavorazioni tessili senza alcun problema. Tutti sono, altresì, interessati dall'identica limitazione legata al fatto che i polimeri conduttivi impiegati nell'operazione di coating delle fibre (i.e. polianilina, polipirrolo e politiofene) presentano una bassa resistenza meccanica e una più bassa conducibilità elettrica, paragonata a quella dei materiali metallici. Queste limitazioni possono essere aggirate combinando i polimeri con le eccezionali proprietà dei nanotubi di carbonio (o carbon nano-tube, “CNT”) e con l'ossido di grafene (*Graphene Oxide* - GO), portando ad un notevole miglioramento delle proprietà meccaniche ed elettriche del materiale composito finale.

Tessuti anti-sporco a base di biossido di titanio nanocristallino

Un'importante proprietà del biossido di titanio (TiO<sub>2</sub>) è di essere una sostanza altamente reattiva quando colpito dalla componente ultravioletta (alias UV) della radiazione solare. Più esattamente, sotto l'azione dei raggi solari, il biossido di titanio velocizza il processo di decomposizione della materia organica in acqua e anidride carbonica, demolendo completamente le molecole che costituiscono lo sporco e rendendo altamente idrofila la superficie con cui è in contatto. Tali proprietà ne esaltano l'impiego nella realizzazione di tessuti anti-sporco o autopulenti, introducendo nelle fibre una modesta quantità di biossido di titanio nanocristallino. Questo composto che, come detto qui sopra, favorisce il meccanismo di avanzamento delle reazioni fotocatalitiche, attraverso l'azione della luce naturale o artificiale, attiva un forte processo ossidativo, che porta alla trasformazione di sostanze organiche e inorganiche sporcanti (a volte

anche tossiche e/o nocive) in composti che non interferiscono più con le proprietà ottiche delle fibre e quindi in composti non più sporcanti e per di più perfettamente non tossici e non nocivi.

#### Condensatori elettrici realizzati con fibre

Un condensatore è un dispositivo in grado di immagazzinare energia, sottoforma di energia potenziale. I condensatori convenzionali possono essere a dielettrico solido o ad elettrolita. Gli svantaggi principali di questi tipi di condensatori sono i lunghi tempi di risposta, la possibilità di guasto per la presenza dell'elettrolita liquido, le perdite elettriche e la capacità massima raggiungibile. Mediante l'integrazione di componenti elettronici nei capi tessili è possibile la messa a punto e la costruzione di condensatori a base di fibre, quali elementi idonei allo stoccaggio di energia elettrica, anche su manufatti tessili. Il condensatore così realizzato è caratterizzato da una fibra conduttiva interna, rivestita da un film sottile di materiale dielettrico, che è a sua volta ricoperto da un altro sottile strato conduttivo. Se le singole fibre vengono raggruppate in fasci è possibile ottenere un più alto rapporto area/volume: ciò permette di poter applicare un grande campo elettrico utilizzando un modesto potenziale e ottenere, come effetto, l'immagazzinamento di una quantità di energia molto elevata.

#### Tessuti a memoria di forma

Il tessuto a memoria di forma può essere realizzato con materiali polimerici (es. poliuretani) studiati per reagire a stimoli esterni, quali il calore. Tale tipologia di tessuto nasce dall'esigenza di progettare indumenti che migliorino le risposte fisiologiche e psicologiche dell'utilizzatore finale: partendo da una caratterizzazione quantitativa delle risposte fisiologiche e procedendo con una successiva correlazione statistica tra stimoli e risposte, è possibile definire e progettare un tessuto innovativo, capace di reagire a particolari condizioni al contorno ed assumere la conformazione più idonea e generare condizioni ottimizzate di benessere fisico dell'individuo. Questo tipo tessuto "intelligente" può sostituire i convenzionali tessuti traspiranti e idrorepellenti, prodotti facendo uso di membrane o di fibre funzionalizzate in superficie.

#### Fibre super idrofobiche in pet

Propone la creazione di fibre di polietilentereftalato (PET) con caratteristiche "super idrofobiche", ovvero con un angolo di contatto acqua-fibra maggiore di 150 gradi. Il trattamento richiesto affinché un tessuto possieda la proprietà di "super idrofobia" interessa, ispirandosi a ciò che in natura già succede per le foglie della pianta di loto, solo la superficie delle fibre: ciò significa che tale trattamento può essere applicato senza alterare le proprietà di bulk delle fibre stesse e quindi del tessuto. L'obiettivo è raggiungibile creando una superficie altamente ruvida ed irregolare su scala nanometrica, su cui difficilmente sporco e depositi riescono a realizzare un legame (o un "bond") sufficientemente stabile per potersi attaccare. La fibra di PET deve essere opportunamente rivestita da uno strato di PGMA/PVP (poliglicidilmetacrilato/polivinilpirrolidone), su cui vengono depositate le nanoparticelle solide di argento, caratterizzate da un'alta densità superficiale ed un'alta adesione delle nanocariche sulla superficie della fibra. Infine, per aumentare la rugosità superficiale, la fibra subisce un ulteriore trattamento, che implica

l'aggraffaggio di polistirene con gruppo terminale carbossilico, attraverso la sua reazione con il gruppo epossidico del PGMA. La fibra antiaderente e idrofobica così ottenuta resiste in modo stabile ad alta pressione e temperatura e può essere impiegata per la realizzazione di sedili, impermeabili, abbigliamento protettivo, abbigliamento per lo sport, scarpe, tovaglie, imbottiture e, più in generale, per qualsiasi tessuto che richieda una forte proprietà idrofoba.

Altoparlanti a base di cnt integrati nei tessuti

Mediante l'impiego di nanotubi di carbonio è possibile la realizzazione di altoparlanti flessibili, trasparenti, pieghevoli, adattabili a varie forme, integrati in matrici tessili comuni. I nanotubi di carbonio, se disposti parallelamente a formare un film sottile, grazie all'effetto termoacustico, generano onde sonore e quindi il suono, quando percorsi da una corrente elettrica. Il suono risultante ha un alto SPL (Sound Pressure Level - livello di pressione sonora) e una bassa THD (Total Harmonic Distorsion - distorsione armonica totale), mentre il film ha una semplice struttura, senza magneti e parti mobili. La flessibilità e la trasparenza del film ottenuto rendono tale processo interessante in molteplici applicazioni, quali rivestimenti di muri e soffitti, altoparlanti integrati nei tessuti e auricolari di nuova generazione.

Tessuti insetticidi con carica a base di terra di diatomee

La zanzara anofele, vettore della malaria, stando alle più recenti pubblicazioni divulgate dall'Organizzazione Mondiale della Sanità ("OMS"), minaccia oltre il 40% della popolazione mondiale, provocando la morte di almeno due milioni di persone ogni anno, di cui il 75% è rappresentato da bambini con età inferiore ai 5 anni, e di cui oltre il 50% è rappresentato vive in zone rurali del continente Africano. Le azioni necessarie per controllare la riproduzione delle zanzare mediante l'impiego di sostanze chimiche (i.e. "disinfestazione chimica"), causandone l'eliminazione dell'habitat naturale, richiedono risorse economiche e logistiche che vanno spesso al di là dei mezzi di cui dispongono molte delle nazioni interessate. Inoltre, sia le zanzare, portatrici del virus, sia la malattia, diventano sempre più resistenti agli attacchi chimici e agli interventi medici. In aggiunta a tutto ciò, nella maggior parte delle regioni ove la zanzara è più attiva e ove il numero di casi di malaria risulta essere superiore, non vi è sufficiente disponibilità di vaccini e non esistono i mezzi per condurre campagne sistematiche di profilassi antimalarica. Esiste, tuttavia, la possibilità di mettere a punto, a costi non proibitivi, nuovi tessuti con proprietà insetticida, caricando, per esempio, tessuti di polipropilene con terra di diatomee (o diatomite), una polvere minerale molto fine (simile alla farina bianca), ottenuta dalla frantumazione di roccia composta da alghe fossilizzate. Nelle 24 ore successive ad una esposizione di 15 minuti su un tessuto caricato di terra di diatomee, in ragione di 70 mg DE/g tessuto, la mortalità delle zanzare supera l'85%; mentre, sempre nelle 24 ore, la mortalità si avvicina asintoticamente al 100%, se l'esposizione al tessuto da parte della zanzara supera i 20 minuti. Il meccanismo d'azione del tessuto insetticida a base DE risulta efficace anche su colonie di zanzare dotate di sviluppata resistenza verso gli insetticidi chimici.

Tessuti termocromici

Una variazione di colore, in seguito ad una esposizione ad uno stimolo esterno, è normalmente un effetto altamente indesiderato nel settore dei manufatti tessili, dove si è sempre cercato di raggiungere la più alta stabilità cromatica possibile. Tuttavia, i tessuti termocromici, ovvero quei tessuti che variano il proprio colore in funzione di una variazione di temperatura, possono essere impiegati per applicazioni particolari, quali termometri (magari direttamente integrati in elementi di abbigliamento), dispositivi di controllo, elementi packaging di prodotti alimentari, indicatori di stato di carica delle batterie, etc.. Visti gli attuali pochi concorrenti industriali e vista l'ampia gamma di possibili applicazioni, il settore dei tessuti termocromici potrebbe rappresentare un'interessante opportunità imprenditoriale. La realizzazione di questo tipo di tessuto è possibile mediante microincapsulamento di una miscela ternaria, composta da un colorante leuco, un acido attivatore ed un solvente non volatile che, a seconda del suo stato fisico, dipendente dalla temperatura, permette o meno l'interazione fra gli elettroni, con la conseguente visibilità del colore.

Fibre ad elevate prestazioni meccaniche contenenti nanostrutture di carbonio

Vi sono applicazioni particolari che richiedono materiali ad elevate prestazioni meccaniche; in alcuni di questi casi le fibre utilizzate nell'industria tessile possono non essere adeguate e si rende necessario l'utilizzo di fibre speciali e/o di materiali compositi, soluzioni che, però, spesso portano l'aggravio di un maggiore costo di produzione o che sacrificano altre proprietà del materiale, come ad esempio l'elasticità e la flessibilità. Lo sviluppo di una fibra composita costituita da un materiale polimerico di base, quale può essere un qualsiasi polimero utilizzato attualmente nella realizzazione di fibre sintetiche, caricato con CNT (Carbon Nano Tubes) secondo precise modalità di disposizione, atti a formare delle vere e proprie nanostrutture, permette di incrementare le prestazioni meccaniche della fibra ottenuta.

### **2.3 Tessili tecnici innovativi**

Reattori a microcanali a base di microfibre

I reattori a microcanali sono elementi di "Process Intensification" e stanno trovando impiego nell'industria di processo, nell'ottica di ottenere aumenti considerevoli di rese e selettività, riduzione di costi operativi e costi di investimento, incremento di capacità produttive e riduzione di impatto ambientale. La realizzazione di tali reattori a microcanali con fasci ordinati o random di microfibre permetterebbe di le complicazioni associate alle lavorazioni di meccanica di iper-precisione, oggi impiegate per la realizzazione dei microcanali su lamine metalliche.

Impiego di composti nanometrici ibridi per la realizzazione di fibre flame-retardant

I composti nanometrici appartenenti alla classe di ibridi organo-silicici sono caratterizzati dalla capacità di produrre ad alte temperature una fase ceramica (silice e/o ossicarburo di silicio) che favorisce la formazione di una barriera che ostacola la diffusione dell'ossigeno durante la combustione. Per tale motivo l'impiego di questi nanocomposti a matrici fibrose o polimeriche

conferisce ai tessuti proprietà di resistenza alla fiamma. I tessuti che si ottengono possono essere facilmente impiegati nel settore della sicurezza e protezione personale.

Tessuto composito a matrice polimerica per la protezione da radiazioni di raggi x

L'impiego di materiali radioattivi, sorgenti di radiazioni e apparati per raggi-X medicali, si traduce nell'esposizione di pazienti, personale medico, tecnici di laboratorio, agli effetti collaterali tossici dei raggi-X e ai prodotti radioattivi di scarto. dal 1980 ad oggi la dose di radiazioni procapite mediamente assorbita per ragioni cliniche è passata da 0,5 mSv a 3,5 mSv, con un incremento del 700%. Per quanto riguarda gli effetti sulla salute, la quantità di radiazioni misurata in un sievert assorbito in un'ora può causare lievi alterazioni temporanee dell'emoglobina. due sievert causano nausea, perdita dei capelli, emorragie. quattro sievert assorbiti nel giro di una settimana su tutto il corpo portano alla morte nel 50% dei casi se non si interviene terapeutamente. Oltre i sei sievert, la sopravvivenza è improbabile. In questo contesto appare evidente come sia di estremo interesse, sia dal punto di vista del benessere dell'individuo, sia da quello economico, lo sviluppo di materiali e manufatti in grado di mitigare l'assorbimento dei raggi-X sull'individuo più efficaci e confortevoli di quelli attualmente a disposizione (es. indumenti protettivi a base di piombo). A tale proposito pare ottimale l'utilizzo di un tessuto composito, a base polimerica, caricato con filler metallici diversi dal piombo, avente capacità schermante maggiore od uguale a quella dei materiali, tessuti e manufatti commercialmente disponibili.

Tessuto decontaminante a carboni attivi

Le sostanze chimiche tossiche rilasciate dalle attività industriali e dai pesticidi hanno conseguenze gravi sulla biodiversità, sugli esseri umani e sugli ecosistemi. In tutto il mondo gli organismi sono minacciati da agenti chimici che possono alterare lo sviluppo sessuale, neurologico e comportamentale, impedire la riproduzione e minare il sistema immunitario. La quantità di pesticidi immessi sulle coltivazioni è aumentata di trenta volte negli ultimi 50 anni (Fonte WWF). L'impatto, come ben si può immaginare, è enorme ed è diffuso ovunque. In questo contesto si capisce come sia fondamentale educare la popolazione a tenere in debita considerazione gli effetti tossicologici di svariate sostanze che costituiscono prodotti di uso quotidiano e comune (detersivi, dentifrici, pesticidi, vernici, carburanti, insetticidi, farmaci, profumi, creme, tinture, deodoranti per ambiente) e ad adottare uno stile di vita che contemperati comportamenti precauzionali, ovunque esistano rischi potenziali di intossicazione. A maggior ragione, questo concetto assume importanza capitale per tutti quei lavoratori soggetti a contatto prolungato con sostanze tossiche, quali gli addetti dell'industria chimica di processo, che operano su linee produttive di prodotti chimici, o quei lavoratori che si trovano ad applicare prodotti chimici (decoratori, agricoltori, tintori, benzinaisti, operatori della protezione civile, militari, tipografi, lavoratori della gomma, dei pellami, mobiliari). Nel loro caso, la normativa prevede l'uso di Dispositivi di Protezione Individuale, che hanno lo scopo di isolare e proteggere il soggetto da pericoli chimici, biologici o fisici, e che devono essere indossati ogni qualvolta l'utilizzatore si confronti con rischi potenziali derivanti dall'esposizione a sostanze tossiche. Per tale utilizzo sono stati studiati tessuti con proprietà assorbenti ed adsorbenti, efficaci nella decontaminazione da una vasta gamma di sostanze

tossiche grazie alle nanoparticelle di carbone attivo integrato. Il tessuto in parola risulta progettato su tre strati, di cui quelli esterni con proprietà assorbenti, mentre quello centrale con proprietà adsorbenti.

Catalizzatori a base di nanofibre di allumina

Il metodo più comune per il deposito di metalli nobili sul supporto di allumina è la tecnica dell'impregnazione ad umido. L'impiego di nanofibre in allumina, usate come supporto per i catalizzatori, offre una elevata area superficiale specifica, migliorando le performance del catalizzatore stesso. La combinazione di nanofibre e principi attivi combina la funzione di catalisi unita all'azione filtrante, con il vantaggio di filtrare particelle di dimensioni molto piccole e contemporaneamente catalizzare una reazione chimica. La proprietà di chemisorbimento di alcuni metalli su nanofibre di allumina rende questa tipologia di prodotto adatta alla filtrazione di inquinanti nei reflui acquosi, o come mezzi filtranti di correnti gassose, o nelle reazioni classiche della chimica, laddove si utilizzano catalizzatori a base di allumina.

membrane nanostrutturate per trattamento acque esauste di tintura

La depurazione delle acque di tintura costituisce ancora oggi un grande problema ambientale: i coloranti presenti nelle acque esauste di tintura, infatti, riducono la penetrabilità della luce negli specchi d'acqua, impedendo la fotosintesi e la vita degli ecosistemi acquatici in cui vengono scaricati. In aggiunta, alcuni coloranti sono considerati pericolosi per la salute umana, tossici o cancerogeni. Una possibile soluzione potrebbe essere sviluppata con l'uso di nanotubi di carbonio, disposti in strutture mono o multistrato, a formare una membrana, per il trattamento dei reflui di tintura, in particolare per la rimozione dei coloranti. In aggiunta a ciò, l'introduzione di proprietà magnetiche tra gli strati di nanotubi di carbonio, associa l'alta capacità di adsorbimento delle strutture in nanotubi di carbonio alle prestazioni di separazione dei materiali che possiedono proprietà magnetiche, ottenendo, in assoluto, una migliore efficienza globale di separazione: a tal proposito possono essere impiegate nanoparticelle di ossido di ferro per conferire agli strati di nanotubi tale proprietà.

filtri in nanofibre per il trattamento di flussi gassosi

La necessità di raggiungere l'obiettivo di sviluppare sistemi e processi che consentano di depurare i gas esausti separando le componenti dannose per l'ambiente e per l'uomo, ne ha favorito una rapida crescita di sviluppo e utilizzo. Questi sistemi, oltre che per il trattamento di emissioni aeriformi prima dello scarico in atmosfera, vengono largamente implementati nelle operazioni di gas-cleaning sui flussi gassosi di processo. Per facilitare la separazione di microrganismi, specie, particelle o goccioline di dimensioni inferiori al micron è necessario adottare sistemi altamente efficienti, che consentano una filtrazione decisamente più severa rispetto a quella che si realizza nella maggior parte dei mezzi filtranti oggi disponibili sul mercato, nell'ambito di soluzioni applicative consolidate. In questo contesto nasce la necessità di realizzare filtri in nanofibre, disponendo e orientando le fibre in maniera da ottenere la porosità desiderata del filtro, pur rimanendo su perdite di carico energeticamente accettabili.

sistemi a membrana per la separazione di CO<sub>2</sub> da una corrente gassosa

La separazione e la cattura della CO<sub>2</sub> dai reflui gassosi rappresenta un necessario passo verso la prevenzione al fenomeno dell'effetto serra e per l'adeguamento al protocollo di Kyoto, oltre che rappresentare una possibile fonte di guadagno attraverso il mercato dei carbon credits. Come già accennato, ogni azienda, rispettando i limiti di emissioni imposti dalla legge, può certificare il quantitativo di CO<sub>2</sub> non emesso e convertirlo in carbon credits: la vendita di queste certificazioni, oltre a rappresentare un'ingente fonte di guadagno per l'azienda, ne garantisce un notevole ritorno di immagine. La cattura di CO<sub>2</sub> può essere ottenuta attraverso l'utilizzo di un sistema a membrana, costituito da una fase continua polimerica di fibre cave e da una fase dispersa di particelle inorganiche. La funzionalizzazione delle fibre garantisce un miglioramento nell'efficienza

pannelli termo-fonoassorbenti ecocompatibili in lana-pet (polietilene tereftalato)

Lana locale e cascami di lana di scarsa qualità possono essere impiegati per la realizzazione di pannelli termo-fonoassorbenti ecocompatibili. La polvere di PET (con una composizione minima del 15% in peso sul peso totale del pannello), deposta uniformemente su tutte le fibre di lana sfruttando il fenomeno elettrostatico, può essere utilizzata come materiale termolegante, affinché il pannello possa autosostenersi e acquisisca proprietà meccaniche e di stabilità dimensionale. I vantaggi principali dei pannelli qui proposti sono molteplici, primi fra tutti la non tossicità, la scarsa infiammabilità, la capacità di adsorbire odori e sostanze organiche volatili, la traspirabilità, la riciclabilità, la biodegradabilità, il basso impatto energetico; il tutto assicurando prestazioni di isolamento termico ed acustico paragonabili a quelle dei pannelli tradizionali.

filtri in lana non pregiata per abbattimento voc

In Italia, a seguito della tosatura, vengono prodotti annualmente migliaia di tonnellate di lana di pecora che, nella maggior parte dei casi, non ha attributi tali da risultare idonea ad applicazioni nel comparto tessile-abbigliamento. Di conseguenza, questo materiale (lane di seconda scelta o non pregiate) rappresentano uno scarto da smaltire in modo oneroso, comportando un aggravio di costi della filiera. Tale lana di scarto può essere impiegata per la realizzazione di filtri per il condizionamento e la pulizia dell'aria. Per le proprie caratteristiche, la fibra della lana è in grado di trattenere, fissandoli "chimicamente", i composti organici volatili (come benzene e formaldeide) presenti nella corrente gassosa da trattare. Questo può portare vantaggi, dal punto di vista economico, andando a valorizzare quello che normalmente sarebbe un rifiuto, ed inoltre, essendo un "materiale" prodotto naturalmente, non ha il minimo impatto sull'ambiente.

tessili tecnici multifunzionali a fibre ottiche

All'interno del segmento merceologico dei tessili tecnici ha un peso rilevante la quota parte riservata ai materiali tessili polifunzionali impiegati nel settore geotessile e nel settore edile, per conferire sostegno strutturale. L'integrazione di sensori a fibre ottiche all'interno della matrice tessile permette di incrementare il livello di sicurezza intrinseca dei manufatti tessili tecnici impiegati su applicazioni strutturali, per una gestione intelligente, moderna ed efficiente delle infrastrutture, e rende possibile il monitoraggio delle condizioni strutturali, misurando le

sollecitazioni di deformazione, torsione e gli stati di tensione, cui i materiali sono sottoposti durante il loro degrado naturale, o in seguito ad esposizione a sollecitazioni più gravose o diverse da quelle previste in fase di design, indotte da fenomeni naturali come i sismi o da eventi indesiderati in genere. Questi sistemi, oggi economicamente competitivi, consentono di ricevere in tempo reale la panoramica della situazione dei rischi imminenti e di prevenire, per quanto possibile, le conseguenze di eventuali danni strutturali.

membrana in nanofibre ad assorbimento selettivo

La difficoltà di assorbire e/o separare le sostanze organiche oleaginose presenti sulle superfici acquose (si pensi ai casi di versamento di combustibili in corsi d'acqua e in mare, oppure a tutti i casi di processo dell'industria olearia, di quella dei solventi e in generale o bonifica/decontaminazione di siti industriali dismessi) e l'alto impatto energetico delle soluzioni tecnologiche attualmente disponibili, hanno indirizzato e continuano a giustificare la ricerca verso possibili soluzioni alternative innovative. A questo proposito risulta molto utile l'impiego di tessuti nanostrutturati per separare in maniera efficiente le sostanze organiche dall'acqua, grazie all'elevata proprietà idrofobica delle nanofibre che compongono la membrana, combinata con l'azione capillare, determinata dall'intreccio delle nanofibre stesse.

tessili anti-uv caricati con nanoparticelle

Il mercato italiano dei prodotti per la foto-protezione dell'individuo (cappellini, parasoli, ombrelloni, tende, creme solari, doposole, etc.), è pari a 900 milioni di euro annui (fonte AC Nielsen), e il suo tasso di crescita intorno al 15 % annuo. Proprio questi volumi di domanda di mercato e il loro tasso annuo di crescita stanno trainando lo sviluppo di nuovi sottosegmenti di applicazione con possibile inserimento in quest'ambito; tra questi, una posizione di spicco è da riservarsi ai tessuti anti-UV. L'attributo di foto-protezione di un tessuto, così come quello di una crema solare, viene attribuito al prodotto stesso secondo la scala del parametro "UPF" o "Ultraviolet protection factor". Questo parametro è influenzato da una serie di fattori che includono il tipo della fibra, la struttura e il peso del tessuto, il suo colore e la presenza di sostanze schermanti solari all'interno della trama fibrosa. In quest'ambito è possibile funzionalizzare il tessuto con inclusione di nanoparticelle di biossido di titanio o ossido di zinco, per conferire ad esso eccellenti proprietà protettive alle radiazioni ultraviolette.

tessuto per applicazioni marine a pelle di squalo

La politiche mirate all'aumento dell'efficienza energetica e del "carbon footprint" hanno assunto, dopo la ratifica del "Protocollo di Kyoto", un ruolo chiave nell'azione dei governi di quasi tutte le nazioni della Terra. Com'è ovvio che sia, gli interventi richiesti non riguardano solo i settori del trasporto per autotrazione, della generazione di energia e calore, e dell'industria di processo, ma coinvolgono anche quello del trasporto navale, marittimo e fluviale, riveste, sotto questo punto di vista, un'importanza non trascurabile, anche se meno "visibile" rispetto ad altri segmenti. Per pensare di ridurre l'impatto energetico e ambientale nel settore del trasporto navale, si deve prima di tutto aumentare l'efficienza energetica delle imbarcazioni, e questo è possibile

essenzialmente attraverso due filoni di intervento: (a) il miglioramento della meccanica e delle prestazioni del motore dell'imbarcazione e (b) la riduzione al minimo dell'attrito generato dall'interazione fra acqua e superficie dell'imbarcazione. La riduzione dell'attrito può essere ottenuta mediante l'utilizzo di un tessuto con una struttura tridimensionale, simile a quella della pelle dello squalo, dotato di straordinarie proprietà idrodinamiche, per la ricopertura delle superfici degli scafi, anche al fine di aumentare l'efficienza energetica, mutuando il concetto già oggi sfruttato per la fabbricazione di costumi da competizione, che sono costituiti da tute integrali in tessuto spandex, rivestito da strati di neoprene o poliuretani a pelle di squalo.

sistema di stoccaggio di idrogeno in fibre a base di nanotubi di carbonio

Si prevede che, in un futuro abbastanza prossimo, sistemi alimentati ad idrogeno, prodotto da fonti rinnovabili, sostituiranno progressivamente quelli esistenti, basati su combustibili fossili, in primo luogo per l'avvicinarsi del loro esaurimento ed in secondo luogo per l'impatto ambientale associato. Per giungere a questo traguardo, tuttavia, si ha la necessità di sviluppare sistemi di stoccaggio idrogeno che, oltre a fornire un adeguato livello di sicurezza durante il loro utilizzo, abbiano anche una capacità di stoccaggio tale da permettere una sufficiente autonomia del veicolo. In questo ambito alcuni laboratori di ricerca pubblici e privati stanno lavorando per la realizzazione di una fibra a base di nanotubi di carbonio, in grado di stoccare ingenti quantità di idrogeno e di rilasciarlo velocemente "on demand".

tessuto a base di nanostrutture di carbonio con funzionalità fotosintetiche

Lo sviluppo di un processo di fotosintesi clorofilliana artificiale è una sfida che da lungo tempo i ricercatori di tutto il mondo stanno affrontando, senza però riuscire a riprodurre tutti i passaggi fondamentali. Lo sviluppo di un sistema fotosintetico artificiale permetterebbe la realizzazione di sistemi per il "sequestro" e la successiva trasformazione della CO<sub>2</sub>, con contemporanea produzione e stoccaggio di energia, fatto questo che rappresenterebbe un'opportunità alternativa agli attuali processi CCS (carbon capture and sequestration), per la riduzione della concentrazione di anidride carbonica in atmosfera. A tale scopo sono in corso degli studi per lo sviluppo di un materiale a base di nanostrutture di carbonio, in grado di riprodurre artificialmente i processi fotosintetici che naturalmente avvengono nelle piante.

Tessuti adesivi "a pelle di gecko"

Lo sviluppo di un capo d'abbigliamento, con proprietà tali da poter aderire ad una superficie, con un legame adesivo sufficiente a sostenere il peso di un individuo, può far pensare a qualche fumetto o ad opere di fantascienza. Con l'avvento di nuove tecniche per la modifica delle proprietà superficiali dei materiali e, nello specifico, grazie alle nanotecnologie e ai nanomateriali, si sono aperte nuove possibilità anche su questo fronte di sviluppo tecnologico. Un tessuto adesivo che utilizzi i nanotubi di carbonio o il grafene come componente chiave per realizzare elementi strutturali sulla sua superficie, ove tali elementi strutturali siano simili a quelli presenti sulla pelle del gecko o del ragno. In tal modo, il tessuto sarà dotato di proprietà elettriche adesive nei confronti di un'ampia gamma di superfici/finiture superficiali (il gecko sfrutta un sistema

complesso chiamato “adesione asciutta”. Può farlo grazie a un fenomeno noto come forza di van der Waals, che si verifica quando gli elettroni di un atomo creano un campo magnetico che stimola e attrae gli elettroni di un atomo vicino).

## **2.4 Tessili innovativi per il mercato consumer**

tessuti intelligenti tridimensionali resistenti agli urti

Quello della protezione personale, in particolare dell’abbigliamento antiurto, è un campo dove da sempre si ha necessità di continua innovazione, qualunque sia il settore di applicazione nel quale le soluzioni trovate vengono impiegate, sia esso sportivo, motociclistico, industriale, militare, etc.. Una direzione di ricerca nel settore prevede l’utilizzo di un tessuto innovativo tridimensionale a base di silicone che, grazie alla sua particolare struttura è in grado, in caso di impatto, di irrigidirsi e assorbire l’energia dell’urto, mentre in condizioni di normale funzionamento rimane morbido e flessibile.

tessuti luminescenti a base di oled

Gli OLED (Organic Light Emitting Diode) sono dispositivi innovativi in grado di emettere luce, grazie al principio dell’elettrofosforescenza, e si caratterizzano per l’elevata efficienza energetica e per lo spessore estremamente ridotto. l’applicazione di OLED a tessuti classici, in virtù della loro proprietà di emettere luce se eccitati da corrente elettrica, permetterebbe di ottenere stoffe che si illuminano quando stimolate da impulsi elettrici. Le proprietà degli OLED sono tali per cui è possibile creare non solo tessuti illuminati da semplice luce monocromatica, ma anche tessuti illuminati in modalità policroma o multicolore, andando a costituire veri e propri schermi portatili applicati su tessuto.

celle fotovoltaiche integrate nei tessuti

Celle fotovoltaiche flessibili integrate nei tessuti possono fornire energia per dispositivi elettronici portabili. L’alimentazione può essere fornita direttamente dalla cella solare verso i dispositivi elettronici ma, la soluzione migliore, è quella di utilizzare l’energia solare per caricare le batterie che, a loro volta, la distribuiscono al dispositivo. Dal punto di vista del consumatore, un sistema fotovoltaico integrato deve essere essenzialmente comodo, affidabile, flessibile; deve essere dotato di un adattatore universale per i diversi dispositivi elettronici e, in ultima analisi, fornire energia ad un costo competitivo. La flessibilità della cella è di fondamentale importanza per rendere il tessuto confortevole: un compromesso tra prestazioni del sistema e comfort presuppone l’impiego di celle a film sottile, in cui il substrato possa essere realizzato in poliestere, ed il materiale fotovoltaico costituito da silicio, anche funzionalizzato con nanoparticelle di grafene.

tessuto in nanofibre di poliestere ad alta capacità di smaltimento di umidità

Il mercato dei cosiddetti “performance jersey” per impieghi sportivi e professionali è cresciuto considerevolmente nell’ultima decade (+20% annuo) ed è destinato a crescere ancora nel prossimo futuro. I “performance jersey” erano originariamente prodotti in lana morbida, ma

questa, negli anni, è stata progressivamente rimpiazzata dalle fibre in poliestere. Le fibre in poliestere sono idrofobiche per loro natura, tuttavia, se sottoposte a opportuni trattamenti acquisiscono proprietà idrofile in superficie. È possibile, dunque, lo sviluppo di un tessuto di maglieria in microfibre di poliestere, modificato superficialmente con opportuni trattamenti, tali da esaltare le proprietà di “moisture management”, sia in termini di capacità di far migrare l’umidità dal capo d’abbigliamento all’ambiente, sia in termini di capacità di distribuire l’umidità stessa (sul lato esterno) su di una superficie più ampia possibile, in modo da facilitare i fenomeni evaporativi rendendo più rapida l’asciugatura del capo indossato.

e-textile per il monitoraggio di funzioni vitali

L’esigenza sempre più marcata di monitoraggio continuo, per pazienti a rischio, delle funzioni vitali, attraverso dispositivi semplici, leggeri e di immediata funzionalità, ha incoraggiato e sta fortemente stimolando lo sviluppo di nuove tecnologie. Molti laboratori di ricerca hanno proposto diverse soluzioni per la realizzazione di una maglietta dotata di sensori biomedici incorporati nel tessuto e connessi tramite fibra ottica in materiale sintetico di natura polimerica, ad un vero e proprio microprocessore, in cui i sensori stessi permettono di tenere sotto controllo più parametri, quali la frequenza cardiaca, la frequenza respiratoria, la temperatura. I sistemi in parola prevedono, oltre all’acquisizione delle misure, la valutazione e il riprocessamento dei dati fisiologici, per produrre la segnalazione immediata a chi le indossa dell’avvicinamento di soglie di allerta e, successivamente, la trasmissione a dispositivo di monitoraggio remoto, ubicato presso ospedali, ambulatori e centri di assistenza medica.

isolamento intelligente con fibra bicomponente

Il potere di isolamento termico di un indumento è strettamente dipendente da fattori morfologici e strutturali che caratterizzano la fibra di cui l’indumento è costituito. L’utilizzo in una fibra di componenti in grado di interagire tra loro permette di realizzare un tessuto intelligente, capace di adattare il proprio potere coibente alla temperatura dell’ambiente esterno. L’auto-termoregolazione della trama in fibre, in risposta a mutamenti delle condizioni di temperatura esterna, permette una graduale transizione da configurazioni a basso e alto isolamento termico. Tale fenomeno è realizzabile utilizzando una fibra bicomponente costituita da due polimeri, aventi differente coefficiente di espansione termica. Questa differente proprietà permette l’avvolgimento ad elica di una fibra sull’altra, qualora le stesse siano sollecitate da uno stimolo di bassa temperatura esterna. In questo modo, la conformazione tridimensionale che si ottiene, racchiudendo volumi di aria (di cui è noto l’alto potere coibente) non trascurabili, acquisisce buone proprietà isolanti. Viceversa, se sollecitate da un incremento di temperatura dell’ambiente circostante, le due fibre si adagiano parallelamente, evitando la formazione di “trappole d’aria” e riducendo il potere coibente del tessuto nel suo insieme.

fibre e tessuti luminescenti mediante inclusione di “quantum dots”

I “quantum dots” (i.e. punti quantici) sono semiconduttori nanocristallini largamente impiegati per la sintesi di nuovi materiali, da utilizzare in numerosi campi tecnologici e biologici, per la spiccate

capacità di assorbire discrete quantità di energia e restituirla successivamente, sotto forma di fotoni, a livelli di energia inferiori. Un tessuto o una fibra che impieghi quantum dots sarebbe caratterizzato da importanti proprietà luminescenti. La fibra luminescente che si ottiene risulta particolarmente idonea ad essere utilizzata per aumentare la visibilità notturna e per garantire quindi migliori condizioni di sicurezza, e ad essere impiegata, per esempio, in sostituzione alle bande riflettenti.

- Porcari A., Mantovani E., L'importanza industriale delle nanotecnologie e dei nanomateriali, Spazio Aperto – Energia, Ambiente, Innovazione, doi: 10.12910/EAI2015-027, febbraio 2015, p.67-73.
- Stoppa M., Chiolero A, Wearable Electronics and Smart Textiles: a critical Review in [www.mdpi.com/journal/sensors](http://www.mdpi.com/journal/sensors), doi: 10.3390/s140711957.
- Bellantoni P., Bosco V., Crudo D., 50 Idee tessili, Città Studi Biella Spa, gennaio 2016.
- I-Start, Umbria Innovazione, Tessili innovativi, Stato dell'arte tecnologico, ottobre 2013.

### 3. TECNICHE PER LA REALIZZAZIONE DI TESSILI INTELLIGENTI

Una delle definizioni recentemente entrate nell'uso comune in ambito scientifico e mediatico è quello di Smart Textiles, alternativamente usato a quello di Electronic textiles (e-textiles), termini che fanno riferimento ad una vasta gamma di studi e prodotti orientati ad aumentare le caratteristiche merceologiche e l'utilità dei tessuti e dei prodotti tessili oggi in commercio.

Per Smart Textiles può intendersi un prodotto dell'industria tessile, quale una fibra, un filo, una struttura tessuta o non-tessuta, in grado di interagire con il proprio utilizzatore, ovvero con l'ambiente esterno.

La possibilità di dotare di interattività un prodotto tessile, per l'ampia diffusione ed utilizzazione degli stessi in tutti i campi dell'agire umano, rappresenta una sfida che fa presagire grandi possibilità di crescita e sviluppo ancor prima di essere intrapresa. I ricercatori, nella loro corsa alla funzionalizzazione dei tessuti per la creazione di nuove possibilità di sviluppo, cercano di trasferire proprietà e caratteristiche oggi detenute da altri manufatti su prodotti tessili già in commercio, sperimentando l'interazione dei materiali ad alta tecnologia (nuovi o già in uso in altri settori produttivi) con quelli prodotti dall'industria tessile.

Gli *Smart Textiles*, proprio in virtù della loro capacità di fornire all'uomo funzioni aumentate e di mettere a disposizione con maggiore immediatezza dati sull'organismo e l'ambiente circostante, sembra siano in grado di incidere, nel medio periodo, in maniera determinante sul benessere sociale, con la conseguenza di portare a importanti risparmi sulla spesa per la sanità.

Gli *Smart Textiles* integrano un livello di interazione variabile, classificabile in tre sottogruppi:

- Passivi: in grado di rilevazioni su ambiente/utente, basate su sensori integrati;
- Attivi: in grado di rilevare e reagire agli stimoli provenienti dall'ambiente circostante, integrando ai dispositivi di rilevamento anche degli attuatori;
- Intelligenti: tessili in grado di rilevare le condizioni ambientali, reagire agli stimoli da esso provenienti anche adattando il loro comportamento alle circostanze e/o esigenze dell'utente.

I sensori rappresentano una sorta di sistema nervoso del manufatto per recepire segnali dall'ambiente circostante e costituiscono l'elemento distintivo della classe più semplice di smart-textiles, ovvero quelli passivi. La presenza di attuatori, in grado di reagire in maniera autonoma o coordinati da una unità centrale di controllo al segnale rilevato dai sensori [1], caratterizza la seconda classe di smart-textiles in esame, definiti attivi. Il rilevamento di segnali biometrici mediante sensori applicati o integrati ad un substrato tessile è un ambito in cui la ricerca nel campo medico e in quello della sicurezza personale ha avuto notevoli sviluppi negli ultimi tempi [2]. I sensori a base tessile possono essere utilizzati per elettrocardiogramma (ECG) [3], elettromiografia (EMG) [4] ed elettroencefalogramma (EEG) [5,6]; I sensori tessili che incorporano le termocoppie possono essere utilizzati per il rilevamento della temperatura corporea e ambientale [7]; componenti luminescenti integrati nel tessuto possono essere utilizzati per il rilevamento biofotonico [8]; I tessuti sensibili alle variazioni di forma sono in grado di rilevare il movimento e in abbinamento alla elettromiografia possono essere impiegati per rilevare l'allenamento muscolare [9]. Elettrodi a base di carbonio, integrati in un substrato tessile, possono

essere utilizzati per rilevare specifiche caratteristiche ambientali o biomediche quali ossigeno, salinità, umidità o contaminanti [10,11].

Funzionalità attive dei tessili intelligenti possono includere la generazione di energia e lo storage [12], dispositivi per l'interazione (trasmissione dati-alert) con l'utente [13], comunicazione a radio frequenza (RF) interfaccia uomo-macchina [14].

Tutti i dispositivi elettronici richiedono energia. Questa è una delle principali sfide in fase di progettazione e realizzazione di tessili intelligenti, i quali dovranno essere in grado di svolgere il compito per il quale sono stati progettati per un arco di tempo sufficientemente lungo, tale da poter rappresentare un reale ausilio per l'utilizzatore, piuttosto che una limitazione. La produzione di energia può essere ottenuta mediante elementi piezoelettrici (l'effetto piezoelettrico è presente in quasi tutti i materiali cristallini che sono privi di centro di simmetria) [15] in grado di sfruttare l'energia cinetica prodotta dal movimento dell'utente o da film con proprietà fotovoltaiche [16]. I dispositivi smart textiles attivi possono essere grossolanamente raggruppati in due categorie di massima: dispositivi di input, che recepiscono gli stimoli dell'utente e di output, in grado di trasmettere stimoli verso l'utilizzatore. I dispositivi di input possono includere tratti di tessuto touch, in grado di funzionare come pulsanti [17], o tessuti sensibili ai cambiamenti di forma [18] in grado di registrare il movimento, la flessione, lo stiramento o la compressione. I dispositivi di output comprendono altoparlanti in tessuto [17], fili luminescenti [19], fili trattati per contenere matrici di diodi organici emettitori di luce (OLED) [20]. I tessuti possono anche includere elementi che forniscano un bio-feedback [21] o semplicemente in grado di vibrare in determinate situazioni. Antenne in tessuto possono essere ottenute mediante il semplice impiego di fili conduttivi di specifiche lunghezze cuciti o integrati in tessuti-nontessuti non conduttivi [22].

Qualsiasi studio sugli smart textiles, nella sua fase iniziale, consiste in un esame approfondito delle caratteristiche chimico-fisiche del materiale da integrare nella matrice tessile. Soltanto in una seconda fase, individuate le capacità ed i limiti del materiale da processare, le probabili interazioni con il substrato e i possibili obiettivi, si possono individuare i metodi di trasformazione ed integrazione del materiale in esame in un tessile intelligente. Gli smart materials verranno incorporati nella struttura tessile con i metodi più disparati, in base alle possibilità tecniche ed alla efficienza del processo. Tra questi si possono elencare il ricamo [23], la cucitura, il tessuto non tessuto (TNT), la lavorazione a maglia [24], la tessitura [25], la filatura [26], l'intreccio [27], il rivestimento/laminazione [28], la stampa [29] il trattamento chimico [30].

Innumerevoli combinazioni di questi materiali sorgente possono essere integrate in una vasta gamma di prodotti tessili. L'attuale panorama commerciale di indumenti smart, tuttavia, è ancora fortemente caratterizzato da capi che contengono cavi convenzionali, componenti elettronici miniaturizzati e connettori speciali. Il limitato riscontro di mercato di questi primi prototipi, però, rispecchia la tendenza degli utilizzatori a preferire indumenti comodi, che possano trasmettere sensazioni di comfort e naturalezza, ed è a tale scopo che sono orientati gli sforzi per dotare i tessuti stessi di funzioni elettroniche [31], evitando l'impiego di materiali non tessili nel confezionamento del capo.

Lo Smart Textile rappresenta una sfida ed una opportunità di crescita in differenti settori in cui si esplica l'attività umana, come detto, dalla medicina allo sport, dall'arte all'ambito militare e aerospaziale. Già nel sesto e nel settimo programma quadro di ricerca della Commissione europea

(i programmi quadro di ricerca rappresentano il principale strumento dell'Unione europea per attuare la politica comunitaria in materia di scienza e innovazione. Il 1° gennaio 2014 è iniziata la nuova, ottava generazione denominata «Horizon 2020»). Sono state stanziati somme significative per attività di ricerca e sviluppo nel settore del monitoraggio della salute personale, attraverso il rilevamento di dati biometrici effettuato da sistemi indossabili, nonché per progetti relativi all'integrazione di sensori, di fonti di energia e dispositivi di trasmissione ed elaborazione dati all'interno dei capi di abbigliamento. Nella tabella seguente sono elencati i progetti finanziati dalla Commissione europea, nel sesto e settimo programma quadro di ricerca, concentrati sui tessuti intelligenti ed interattivi [32,33].

Nella Colonna di destra vengono descritti i materiali e le metodologie utilizzati per lo sviluppo di prodotti tessili intelligenti.

Smart Textiles project—EU FP6 and FP7. <b>TITOLO</b>	<b>DESCRIZIONE</b>
WEALTHY Sept 2002–Feb 2005 <a href="http://www.wealthy-ist.com/">http://www.wealthy-ist.com/</a>	Ricerca orientata allo sviluppo a ai test su tessuti smart per monitoraggio ECG e respirazione.
MyHeart Jan 2004–Oct 2007 <a href="http://www.hitech-projects.com/euprojects/myheart/">http://www.hitech-projects.com/euprojects/myheart/</a>	Sviluppo di capi intimi per il rilevamento di dati biometrici per la diagnosi ed il trattamento di patologie cardiovascolari e polmonari.
BIOTEX Oct 2005–Feb 2008 <a href="http://www.biotex-eu.com/">http://www.biotex-eu.com/</a>	Ricerca indirizzata allo sviluppo di tecniche per il rilevamento biomedico integrabili nel tessile. Progetto orientato per lo sviluppo di tessuti senzienti per lo studio del sistema linfatico e cardiovascolare
PROETEX Feb 2006–Jan 2010 <a href="http://www.proetex.org/">http://www.proetex.org/</a>	Sviluppo di capi intelligenti per intervento in emergenza e disastri naturali, per incrementare la sicurezza, il coordinamento e l'efficienza del personale.
STELLA Feb 2006–Jan 2010 <a href="http://www.stella-project.de/">http://www.stella-project.de/</a>	Sviluppo di tessuti conduttivi, flessibili e allungabili.
OFSETH Mar 2003–Jun 2009 <a href="http://www.ofseth.org/">http://www.ofseth.org/</a>	Studio sull'utilizzo di fibre ottiche a base di silicati e polimeri per il rilevamento dei parametri vitali da integrare con i processi di produzione tessile.
CONTEXT Jan 2006–Jun 2008 <a href="http://www.context-project.org/">http://www.context-project.org/</a>	Sviluppo di sensori contactless per monitoraggio ECG e EMG.
WearIT@Work Jun 2004–Nov 2008 <a href="http://www.wearitatwork.com/">http://www.wearitatwork.com/</a>	Rivolto a dimostrare la possibilità di integrare sistemi personal computer integrati negli abiti, creazione interfacce indossabili per l'utilizzo in ambito industriale.
MICROFLEX May 2008–May 2012 <a href="http://microflex.ecs.soton.ac.uk/">http://microflex.ecs.soton.ac.uk/</a>	Sviluppo di tessuti flessibili, ad alto valore aggiunto, capaci di recepire gli stimoli ambientali e reagire mediante variazioni di forma.
DEPHOTEX Nov 2008–Oct 2011 <a href="http://www.dephotex.com/">http://www.dephotex.com/</a>	Ricerca e sviluppo di tessuti flessibili con caratteristiche fotovoltaiche basato su fibre innovative.
PLACE-it Feb 2010–Jun 2013 <a href="http://www.place-it-project.eu/">http://www.place-it-project.eu/</a>	Sviluppo di una piattaforma tessile leggera, sottile e confortevole per l'interconnessione di sistemi tecnologici.

### **3.1 Tecniche di fabbricazione.**

Negli ultimi decenni molte nuove tecniche sono state messe a punto e molti nuovi materiali sono stati sviluppati allo scopo di realizzare tessuti intelligenti che possano rispondere in maniera sempre più fedele ai bisogni degli utenti. Le tecniche di produzione tendono ad affermarsi non solo in base alla loro forza innovatrice, ma anche in rapporto alla loro immediata convertibilità industriale ed alle potenzialità di commercializzazione. Le idee a maggior contenuto innovativo, ovviamente, vengono trattenute in ambito R&S in attesa di essere perfezionate per ottenere una maggiore efficacia, una maggiore resa costi/benefici. Nelle pagine seguenti verranno presentate alcune delle principali metodologie di creazione/funzionalizzazione dei tessuti.

### **3.2 Le fibre conduttive.**

I filati elettricamente conduttivi, inizialmente, sono stati progettati ed utilizzati in settori ad alta specializzazione tecnica come quello farmaceutico (indumenti per attività in camera bianca), abbigliamento militare, applicazioni mediche e produzione di dispositivi elettronici [34]. I manufatti tessili che presentano capacità di condurre l'energia elettrica e con funzioni elettroniche in generale sono definiti elettro-tessili [35]. Essi possono avere una varietà di impieghi, come quello antistatico [36], schermature da interferenze elettromagnetiche (EMI) [37], assorbimento di raggi infrarossi o per realizzare indumenti protettivi per operazioni in aree a rischio esplosivo [38]. Il metodo convenzionale e tradizionalmente impiegato per produrre fibre conduttive, a composizione esclusivamente metallica, è la trafilatura, un processo di produzione meccanico attuato mediante l'utilizzo di matrici per modellare in forma di filo il materiale desiderato.

Questo processo è caratterizzato dalle sue fasi di trafilatura progressiva, grossa, media e fine, e di cardatura dei fili filamenti utilizzati per ottenere un filo della lunghezza desiderata.

La matrice di trafilatura, utilizzata per dar forma alla fibra, è costituita da un tubo in acciaio con un nucleo di ceramica, carbonio o diamante. Il diametro iniziale del filo metallico varia a seconda del materiale. Per il rame, ad esempio, vengono solitamente utilizzati fili di circa 8 mm, per il ferro, invece, di 5 mm. Dopo la trafilatura il filo viene sottoposto a cottura a temperature comprese tra 600 e 900 gradi centigradi e, successivamente, portato a temperatura ambiente e avvolto mediante rotazione su un cilindro di supporto [39], in maniera tale da ottenere un rocchetto di filo compatibile con macchine per tessitura e cucitura.

Per i capi di abbigliamento, proprietà tattili come morbidezza, elasticità, taglio e mano del tessuto sono molto importanti. Per questo motivo, per dare una sensazione di leggerezza e comfort, le fibre utilizzate devono essere sottili e i tessuti dovrebbero avere un basso peso specifico (non più di 300 g/m<sup>2</sup>). Queste caratteristiche mal si conciliano con i materiali e le geometrie necessarie per ottenere una ragionevole conducibilità elettrica, poiché la incorporazione di fili metallici all'interno di tessuti aumenta la rigidità e riduce l'elasticità [40].

I vantaggi delle fibre metalliche sono la resistenza, l'inerzia biologica e la pronta disponibilità in forma tessile a basso costo. A causa della loro inerzia tali fibre non sono sensibili ai lavaggi ripetuti e non subiscono effetti dalla sudorazione. Queste, tuttavia, non sono in grado di garantire un riscaldamento corporeo uniforme e le loro caratteristiche di ruvidezza, nel tempo, possono danneggiare i macchinari di filatura. Inoltre, essi sono più pesanti rispetto alla maggior parte delle fibre tessili, rendendo difficili da produrre miscele omogenee [41].

Utilizzando le fibre metalliche non è necessaria alcuna fase aggiuntiva, dopo la fabbricazione del tessuto, per stabilire la conduttività del medesimo.

### **3.3 Fibre conduttive funzionalizzate**

Invece di attaccare dispositivi elettronici a substrati tessili, o di utilizzare fibre in metallo da integrare nei capi, le fibre tessili possono essere esse stesse funzionalizzate con proprietà elettriche mediante l'impiego di materiali, anche in nanoscala, in grado di condurre energia elettrica. Ne consegue un prodotto più leggero, dall'impiego più immediato e meno soggetto a inconvenienti d'uso. Fibre elettricamente conduttive possono essere ottenute, alternativamente, mediante l'utilizzo di un rivestimento metallico a base di sostanze galvaniche o sali metallici. I rivestimenti possono essere applicati alla superficie delle fibre, di filati o tessuti. I procedimenti comunemente più utilizzati per il rivestimento dei filati sono: la placcatura senza elettrolisi, la deposizione per evaporazione dei composti metallici sul substrato tessile, lo sputtering o polverizzazione catodica (il metallo solido bombardato con un fascio di ioni si polverizza sul tessuto), il rivestimento del tessuto con un polimero conduttivo [42].

Possono essere fabbricate fibre con molti strati di materiali differenti e varie strutture [43]. Un altro metodo consiste nell'utilizzare l'intreccio di filati conduttivi in un tessuto per creare un transistor [44,45]. Il vantaggio dei rivestimenti/cappotti conduttivi applicati ai filati è che essi possono adattarsi a molti tipi di fibre e produrre una buona conducibilità senza alterare significativamente le proprietà del materiale utilizzato come substrato quali la densità, la flessibilità e la mano. Problemi possono essere generati, tuttavia, dall'adesione tra il metallo e le fibre, così come dalla resistenza alla corrosione. È possibile rendere un tessuto conduttivo attraverso un trattamento di rivestimento anche se le principali applicazioni per tale tessuto sono la protezione contro le cariche elettrostatiche e le interferenze elettromagnetiche (EMI). Attualmente i metodi più utilizzati per la funzionalizzazione dei filati consistono in: incorporazione di sostanze conduttive (carbon black, filati metallici, grafite e polvere o scaglie metalliche di alluminio, rame, nichel o argento) nelle fibre non conduttive; impiego di fibre conduttive di origine metallica o polimerica. Il maggior vantaggio dei filati funzionalizzati consiste nel fatto che le proprietà del tessuto rimangono pressoché inalterate rispetto all'originale, e viene mantenuta la flessibilità del capo nel suo insieme.

### **3.4 I tessuti Conduttivi**

I metodi per produrre tessuti conduttivi sono molteplici. Quello più immediato consiste nella integrazione di filati capaci di condurre energia elettrica, metallici o a composizione mista, nella struttura del prodotto mediante tessitura degli stessi. L'integrazione di filati conduttori in un tessile

è un processo non immediato, che non sempre porta ai risultati sperati, dal momento che il tessuto elettroconduttivo deve garantire un adeguato confort, pur mantenendo quelle capacità elettriche che per natura non sono insite nelle fibre naturali o chimiche. Tale risultato è tutt'altro che scontato, considerate le proprietà merceologiche delle fibre metalliche, le quali rimangono per loro natura rigide e sono connotate da notevole ruvidità. Per raggiungere tale obiettivo devono essere affinate di volta in volta le tecniche che, in relazione alla tipologia e alla destinazione d'uso del capo in produzione, permettano i migliori compromessi in termini di mano del tessuto, conduttività, resistenza all'uso, economicità del processo. La conduttività del filo si ottiene, a grandi linee, utilizzando tre metodologie di massima: mediante intreccio del filo metallico con un filo polimerico, rivestendo il filo polimerico con uno strato metallico mediante metodi di adesione fisica o chimica, utilizzando un filo composto di multifilamenti metallici [46].

I fili integrati nel tessuto danno vita ad un circuito elettrico, il tessuto potrà essere concepito anche come un multistrato, di cui soltanto alcuni strati saranno conduttivi, ed il capo nel suo complesso sarà comunque progettato con appositi spazi per accogliere dispositivi elettronici. I metalli maggiormente utilizzati, allo stato dell'arte, sono il rame, l'argento ed nichel, ma numerose altre possibilità e tecniche sono in fase di ricerca e avviamento industriale. Gli impieghi vanno dalla creazione di tessuti riscaldabili, alla schermatura elettromagnetica, alla integrazione nei capi di dispositivi di input come tastiere o pulsanti tessili. Per raggiungere la piena capacità elettrica del tessile è necessario ricorrere a tecniche di rifinizione avanzate dei capi quali il taglio laser e l'impiego di adesivi conduttivi per perfezionare il circuito elettrico, la deposizione di resine epossidiche per la protezione meccanica ed elettronica dei manufatti.

Una delle prime possibilità esplorate per la realizzazione di elettrotessili è stata quella di fissare una struttura conduttiva ad un adeguato substrato tessile, utilizzando la tecnica di ricamo. Già nel 2000, infatti, il Massachusetts Institute of Technology Media laboratory aveva definito una tecnica di cucitura adatta a realizzare su tessuto delle tracce di circuito, switch di connessione tra componenti e superfici con sensori progettati con i tradizionali strumenti CAD per il disegno dei circuiti [31].

### **3.5 Inchiostri conduttivi**

Gli smart textiles possono anche essere prodotti utilizzando inchiostri conduttivi. Prima di tutto gli inchiostri conduttivi devono contenere un appropriato metallo altamente conduttivo precursore, come l'argento, il rame, e l'oro, in forma di nanoparticelle e un solvente di trasporto. La maggior parte di essi sono a base di acqua: l'acqua è il principale componente dell'inchiostro e, allo scopo di limitare i contaminanti, questa deve essere il più possibile pura. Questi inchiostri speciali possono essere stampati su vari materiali, tra i quali i tessili, che in tal modo possono esser resi elettricamente attivi. Molto usato a tal fine è il procedimento serigrafico di stampa, che ha il vantaggio di essere maggiormente compatibile con l'elettronica planare rispetto all'uso di fili o filati con proprietà conduttive.

Ci sono diverse tecnologie in grado di trasferire mediante stampa il materiale conduttivo sul substrato differente. La stampa a getto di inchiostro e la serigrafia sono le tecniche migliori per lavori ad alta precisione su aree di tessuto ben delimitate.

Le stampanti a getto di inchiostro sono flessibili e versatili e risultano essere una soluzione tecnologica a buon mercato [47]. Esse garantiscono una velocità di stampa su tessile generalmente pari a circa 100 m<sup>2</sup>/h e una risoluzione di circa 50 µm. Esse ottengono buoni risultati con inchiostri a bassa viscosità, materiali solubili come i semiconduttori organici. Con inchiostri ad elevata viscosità, invece, si verificano soventi difficoltà a causa dell'intasamento degli ugelli, e poiché l'inchiostro viene depositato in forma di microgocce, ne risentono la finezza della traccia e l'omogeneità della stessa, che può subire maggiore dispersione.

Un miglioramento nei risultati di stampa può ottenersi utilizzando simultaneamente più ugelli e pretrattando il substrato tessile, ottenendo migliore produttività e risoluzioni superiori [48].

Per la stampa a getto di inchiostro, gli inchiostri devono rispettare i seguenti requisiti [49]: alta conduttività elettrica, resistenza alla ossidazione, capacità di asciugarsi senza intasare l'ugello durante la stampa, buona adesione al substrato, ridotta velocità di aggregazione delle particelle disperse nel fluido, opportuna viscosità e tensione superficiale.

Gli inchiostri possono inoltre contenere additivi che vengono utilizzati per ottimizzarne o per aggiungere agli stessi proprietà specifiche, aumentandone le prestazioni [50].

Dopo la stampa di un inchiostro a base di nanoparticelle metalliche, al fine di fissare lo strato conduttivo sul substrato stampato, le particelle devono essere sinterizzate per creare una connessione continua tra loro e ottenere la percolazione elettrica. La sinterizzazione è il processo di saldatura delle particelle disperse sul substrato, a temperature immediatamente al di sotto del punto di fusione metallo impiegato, che genera una espansione superficiale delle nanoparticelle adese al tessuto, evitandone un cambiamento di fase tra il solido e il liquido [51]. Con inchiostri a base di nanoparticelle di oro (1,5 nm di diametro), ad esempio, la temperatura di sinterizzazione si aggira intorno ai 380°C, mentre per gli inchiostri a base di nanoparticelle di argento (15-20 nm di diametro), una completa sinterizzazione può essere ottenuta intorno ai 180 °C [50,52].

La stampa serigrafica risulta molto adatta per la fabbricazione di componenti elettrici ed elettronici grazie alla sua capacità di produrre modelli stampati sottili partendo da sostanze in forma di pasta. La serigrafia, procedimento di stampa permeografico, consiste nel trasferimento di un inchiostro viscoso sul substrato tessile, opportunamente modellato e preparato mediante impermeabilizzazione di zone dello stesso, e successivamente sottoposto ad un processo di essiccazione. Il metodo può essere applicato a substrati di forma piana o cilindrica. A seconda del tipo di tessile da funzionalizzare e delle caratteristiche della pasta, può essere necessaria una elevata temperatura di densificazione (substrato organico  $T < 150$  °C. Vetro, ceramica e substrato metallici  $T > 500$  °C) [53]. In generale, la velocità di trasmissione è di circa 50 m<sup>2</sup>/h con una risoluzione inferiore a 100 µm. Mediante ottimizzazione delle condizioni di processo e dei materiali impiegati la risoluzione può diminuire a 30 micron linea/spazio su substrati flessibili [54]. Questa tecnica versatile e relativamente semplice è utilizzata sia per stampe di inchiostri conduttivi che dielettrici [55], ma possono essere stampati anche semiconduttori organici, come avviene, ad esempio, per i Pannelli solari a cellule fotovoltaiche di materiale organico (OPVCs) e per i Transistor a effetto di campo in materiale organico (OFETs), utilizzati per la produzione di display pieghevoli [56].

La stampa diretta delle tracce conduttive su un tessuto è una tecnica versatile ma che a volte mostra i suoi

limiti. La maggior parte degli inchiostri e delle paste conduttive sono a base di argento e soffrono di fragilità. Durante la stampa, uno dei limiti della pasta di argento è lo spessore. Numerosi passaggi sono necessari per ottenere uno strato di spessore 40  $\mu\text{m}$  e la resistenza elettrica dipende dal numero di passaggi applicato. Un altro problema è la resistenza meccanica: le tracce di argento non riescono ad assorbire tutte le deformazioni cui potenzialmente potrebbe essere sottoposto il substrato.

Un valido metodo per il controllo della durata dei circuiti stampati prevede l'applicazione di un rivestimento alle linee tracciate con inchiostro a base di argento. La viscosità dell'inchiostro determina le prestazioni dei supporti stampati durante le prove di lavaggio. I risultati hanno dimostrato che gli inchiostri con maggiore viscosità mostrano una capacità superiore nel rimanere aggrappati sulla superficie, fornendo i migliori risultati a breve termine. Le soluzioni più performanti, in termini di resistenza e conduttività post lavaggio, sono stati ottenuti con inchiostri a base di argento applicati ad un substrato in microfibra (Evolon, ad esempio), protetti da un cappotto in poliuretano termoplastico (TPU). Tali soluzioni rappresentano anche un buon compromesso in termini di sostenibilità economica

### **3.6 Utilizzo dei tessuti conduttivi come sensori.**

I tessuti conduttivi in grado di modificare le loro proprietà elettriche come risultato dell'interazione con l'ambiente circostante possono essere utilizzati come sensori. Un Esempio tipico sono i tessuti che reagiscono alle deformazioni, come i sensori di pressione, i sensori di allungamento e i sensori di respirazione. Con I tessuti intelligenti, inoltre, vi è la possibilità di creare sensori in grado di rilevare tracce biologiche e variazioni ambientali.

### **3.7 Sensori di allungamento.**

I sensori di allungamento sono prevalentemente utilizzati per il rilevamento e il monitoraggio dei parametri del corpo, settore dove eccellono per il fatto che i tessuti possono entrare a diretto contatto con la pelle su una vasta area. Questo permette di effettuare rilevazioni in differenti posizioni lungo tutto il corpo. Tali sensori possono essere utilizzati per la determinazione di: frequenza cardiaca, respirazione, movimento e pressione sanguigna [57]. Una specifica tipologia di sensori tessili integra delle fibre dotate di proprietà piezoresistive (a base di Silicio o Germanio fortemente drogati), ottime nell'utilizzo di rilevatori di allungamento e deformazione.

Un primo utilizzo di tali sensori applicati al tessile è stato in una tipologia di guanti progettata per essere connessa al computer, in grado di rilevare i movimenti e i gesti compiuti dall'utente e trasmetterli sotto forma di input alla macchina. Ciò avviene grazie a quattro fili metallici integrati al tessuto che circonda ciascun dito della mano, connessi in maniera tale da costituire un circuito in grado di misurare le tensioni in uscita, che risulteranno variabili a seconda della posizione dell'arto [58].

### **3.8 Sensori di pressione.**

I sensori di pressione vengono comunemente usati come interruttori, interfacce per dispositivi elettronici e per il monitoraggio dei parametri vitali dell'utente.

Sono diverse le tecnologie [59,60] ad oggi sviluppate per la fabbricazione di sensori di pressione di tipo planare. Il principio di funzionamento è quello di misurare i cambiamenti nella frequenza di risonanza piezoelettrica, causati da variazioni di pressione ovvero di capacitanza, registrati da una matrice tessile elastica attraversata da fili conduttori. Ad oggi sono stati sviluppati vari capi di abbigliamento con integrati sensori come quelli descritti, in grado di misurare l'attività muscolare. Applicando questa matrice su differenti zone del corpo è possibile tracciare il movimento e rilevare dati biometrici sullo stato di salute dell'apparato muscolare.

### **3.9 Sensori elettrochimici.**

Recenti sviluppi nella ricerca di nuove metodologie e tecniche elettrochimiche hanno portato alla creazione di sensori chimici in grado di migliorare le misurazioni effettuate con tecniche convenzionali (vale a dire frequenza cardiaca, EEG, ECG, ecc.) [61]. La nuova generazione di prodotti tessili, dotati di tali sensori elettrochimici, è in grado di fornire all'utilizzatore un dato migliore rispetto a quello rilevato con i sensori fisici convenzionali, caratterizzato da un maggior numero di informazioni. Tali dispositivi si candidano attualmente come i migliori strumenti per il monitoraggio non invasivo dei dati biometrici, sebbene presentino l'inconveniente di non poter essere posti a contatto con la pelle senza particolari precauzioni, necessarie a salvaguardarne il funzionamento ottimale, privo di interferenze, e al fine di evitare controindicazioni per l'utente. Sensori di tale natura vengono impiegati, ad esempio, per analizzare in tempo reale il sudore corporeo.

### **3.10 Prodotti tessili per la creazione di batterie portatili.**

Le tecnologie per fornire l'alimentazione elettrica ai componenti integrati nei tessuti elettronici costituiscono ancora un punto critico nel settore dei dispositivi elettronici indossabili. Nonostante i considerevoli progressi effettuati in tale campo, infatti, le batterie ricaricabili al litio, principali sorgenti energetiche per tali dispositivi, non sono state in grado di tenere il passo a causa della loro scarsa stabilità meccanica, divenendo spesso il vero collo di bottiglia per lo sviluppo tecnologico dei prodotti [62]. Per tali motivi, uno degli obiettivi primari in tale settore è rappresentato dallo sviluppo di sistemi indossabili in grado di accumulare l'energia dissipata dal corpo.

La capacità di trarre e immagazzinare l'energia necessaria al proprio funzionamento dai movimenti effettuati dall'utente durante l'espletarsi delle operazioni quotidiane, dai movimenti delle gambe al calore corporeo emesso in reazione agli stessi, è esplorato da numerosi gruppi di ricerca. Infineon Technologies, società impegnata nella produzione di semiconduttori per molteplici usi, sta attualmente tentando di recuperare energia dai movimenti del corpo per alimentare un lettore mp3 integrato in una camicia utilizzando materiali piezoelettrici [63]. Nel Regno Unito, la Università di Bolton, ha sviluppato una nuova tecnologia che integra un substrato in polimero

piezoelettrico rivestito con una soluzione fotovoltaica, per creare un film o una struttura fibrosa in grado di generare energia dagli stimoli provenienti dalla natura, come sole, pioggia, vento, onde, marea [64].

In un progetto finanziato dall'Engineering e Physical Sciences Research Council (EPSRC), i ricercatori presso l'Università di Southampton della scuola di Elettronica e Informatica (ECS) stanno sviluppando una pellicola di rivestimento per tessuti in grado di immagazzinare energia, utilizzando un procedimento di stampa rapida con inchiostri attivi [65,66].

Un gruppo di ricercatori del Georgia Tech Laboratory, ha dato vita ad una fibra flessibile rivestita con nanofilamenti di ossido di zinco in grado di convertire l'energia meccanica in energia elettrica, capace di trasmettere in energia qualsiasi tipo di vibrazione o movimento.

I nanofilamenti di ossido di zinco, placcati in oro, ciascuno della grandezza di circa 3,5 micrometri, vengono fatti depositare su una fibra polimerica flessibile e, mediante lo sfregamento con nanofili non trattati, a causa del movimento e della flessione, riescono a generare corrente. La creazione di un filato in grado di mantenere le stesse proprietà elettriche dimostrate della fibra in nanoscala, potrebbe portare a tessuti che convertono i movimenti del corpo in corrente elettrica [67].

Un'altra tecnologia molto promettente in questo campo è rappresentata dai capi di abbigliamento capaci di convertire e raccogliere l'energia solare attraverso una nuova generazione di celle solari flessibili [68,69]. L'integrazione di celle solari flessibili nei capi di abbigliamento sarebbe una soluzione tecnica ideale per garantire l'alimentazione dei dispositivi elettronici portatili con energia pulita e rinnovabile. Il fotovoltaico rappresenta la più avanzata tecnica per fornire elettricità lontano da qualsiasi rete di alimentazione, sebbene sia fortemente condizionato e limitato dal grado di intensità della luce ambientale.

La richiesta energetica dei dispositivi portatili, tuttavia, è oggi sufficientemente bassa da permettere a celle solari integrate nei capi di abbigliamento di alimentare la maggior parte dei dispositivi elettronici portatili [70].

### **3.11 Antenne indossabili.**

Grazie ai rapidi progressi nella fabbricazione di tessuti conduttivi è stato possibile un significativo sviluppo anche nel settore delle antenne indossabili [71].

Le antenne per applicazioni indossabili devono essere comode da indossare e la tecnologia tradizionale di realizzazione delle stesse, con substrati rigidi, non è ovviamente adatta a tale scopo. In questo settore sono fondamentali le proprietà dielettriche dei materiali che compongono l'antenna. Una scelta errata del materiale potrebbe compromettere le prestazioni del dispositivo.

Un'antenna è essenziale se lo scopo è di sviluppare un sistema elettronico indossabile, che sia anche autonomo: consente, in primo luogo, di trasferire le informazioni captate dai sensori ospitati all'interno del capo ad una unità di controllo e, in secondo luogo, di connettere il tessile che la ospita ad un sistema di comunicazione, permettendo di trasferire una serie di funzioni a dispositivi hardware in remoto, alleggerendo le unità integrate, rendendo di conseguenza lo smart textile più agile. Per ottenere buoni risultati le antenne devono essere sottili, leggere, robuste, a bassa manutenzione, poco costose e facilmente integrabili in circuiti a radio frequenza (RF). A tale

scopo vengono generalmente impiegati tessuti a struttura piana, flessibili, a base di materiale misto conduttivo e dielettrico [72,73].

Molte delle proprietà dei materiali impiegati influenzano il comportamento dell'antenna. La larghezza di banda e l'efficienza di una antenna planare a microstrip sono principalmente determinati, per esempio, dalla permittività e dallo spessore del substrato [74,75].

In linea generale, i tessuti presentano una costante dielettrica molto bassa che riduce le perdite di onda di superficie e aumenta la banda di impedenza dell'antenna. È importante sapere in che modo queste caratteristiche influenzano il comportamento dell'antenna al fine di ridurre al minimo gli effetti indesiderati.

Un altro problema riguarda il movimento del corpo che è in grado di deformare la geometria spaziale dell'antenna influenzando sulle prestazioni. Quando il tessuto si adatta alla morfologia della superficie ricoperta si deforma e provoca modifiche alle sue proprietà elettromagnetiche, influenzando le prestazioni dell'antenna [76]. Per tale motivo, una antenna FM indossabile dovrebbe essere progettata in modo da coprire una banda più ampia rispetto a quella tradizionale (circa 81-130 MHz), al fine di ridurre i fenomeni di desintonizzazione causati dal corpo umano [77]. Per riassumere, un progetto di antenna tessile indossabile, al fine di ridurre al massimo eventuali effetti indesiderati, deve prevedere: un corretto posizionamento sul capo [78,79], un adeguato schema di sovrapposizione dei diversi tessuti [79]; la massima stabilità della geometria della pezza [80], collegamenti tra gli strati e con l'indumento robusti e tali da non pregiudicarne le proprietà elettriche [81-83].

### **3.12 Circuiti deformabili.**

I circuiti elettronici deformabili sono fondamentali soprattutto nei tessuti intelligenti dedicati alle applicazioni in campo biomedico. Gli e-textiles sono la tecnologia principale per il rilevamento dei parametri in questo ambito, dove assume rilevanza cruciale la qualità delle interconnessioni tra i componenti tessili smart e i dispositivi di rilevamento ed elaborazione. Nella maggior parte dei casi l'approccio usato è quello di assemblare un fascio di fili metallici elettroplaccati integrati in un substrato di materiale estensibile [84].

Con il segnale ad alta frequenza le interconnessioni devono essere allungabili e, di conseguenza, anche il substrato e i conduttori devono possedere una proprietà analoga. Di solito come substrato di incapsulamento è scelto un materiale polimerico, per le sue caratteristiche elastiche e di bio-compatibilità [85].

### **3.13 Conclusioni.**

I prodotti tessili rappresentano una interessante classe di substrati per realizzare bio-sensori indossabili. I tessuti intelligenti rappresentano la convergenza di elettronica e moda nei tessuti che assumono capacità di recepire dei segnali, elaborare, comunicare e attuare. Come tutti i sistemi elettronici possono essere collegati a qualsiasi tipologia di abbigliamento. Un sistema indossabile è più versatile del suo omologo fisso o semplicemente portatile, e rende l'utente capace di cambiare il suo aspetto a seconda dei cambiamenti ambientali e alle preferenze individuali.

Una visione futura dei tessuti indossabili descrive i futuri sistemi elettronici come parte integrante del nostro abbigliamento quotidiano, in grado di svolgere le funzioni richieste dall'utente, nel normale svolgimento delle sue attività giornaliere. Tali sensori indossabili, pertanto, devono mantenere la loro capacità di rilevamento quantomeno in condizioni di normale usura, in cui ha luogo la deformazione meccanica del sottostante indumento/substrato.

Le tecniche industriali, artigianali, sartoriali per sviluppare un tessile intelligente sono in continua evoluzione. In base alle funzioni richieste al capo in produzione, alcuni metodi mostrano vantaggi rispetto ad altri, ma il problema principale nella realizzazione di questo genere di tessuti è rappresentato dal fatto che, mentre alcuni produttori sono molto esperti di elettronica e altri in ambito tessile, sono poche le aziende in grado di fare bene in ambedue i settori.

Gli attuali progressi relativi a tecnologia tessile, nuovi materiali, nanotecnologie e elettronica miniaturizzata, stanno rendendo i sistemi indossabili più facilmente realizzabili, ma il fattore chiave per l'accettazione da parte degli utenti dei dispositivi elettronici indossabili è rappresentato dal comfort di utilizzo. Gli sforzi maggiori per raggiungere l'obiettivo della massima diffusione di tali dispositivi devono essere compiuti nel migliorare la resistenza meccanica e la durabilità dei materiali impiegati.

Riteniamo rilevante, infine, il fatto che lo sviluppo di prodotti tessili intelligenti richiede un approccio multidisciplinare in cui assumono rilevanza la conoscenza di: progettazione di circuiti, materiali intelligenti, micro-elettronica e chimica, da integrare con una profonda comprensione delle tecniche di fabbricazione dei tessuti.

#### Note:

1. Langereis, G.R.; Bouwstra, S.; Chen, W. Sensors, Actuators and Computing Architecture Systems for Smart Textiles. In *Smart Textiles for Protection*; Chapman, R., Ed.; Woodhead Publishing: Cambridge, UK, 2012; Volume 1, pp. 190–213.
2. Custodio, V.; Herrera, F.J.; López, G.; Moreno, J.I. A review on architectures and communications technologies for wearable health-monitoring systems.
3. Coosemans, J.; Hermans, B.; Puers, R. Integrating wireless ECG monitoring in textiles. *Sens. Actuators A Phys.* 2006, 130–131, 48–53.
4. Linz, T.; Gourmelon, L.; Langereis, G. Contactless EMG sensors embroidered onto textile. In *Proceedings of the 4th International Workshop on Wearable and Implantable Body Sensor Networks*, Aachen, Germany, 26–28 March 2007; Volume 13, pp. 29–34.
5. Löffhede, J.; Seoane, F.; Thordstein, M. Soft textile electrodes for EEG monitoring. In *Proceedings of 2010 the 10th IEEE International Conference on Information Technology and Applications in Biomedicine (ITAB)*, Corfu, Greece, 2–5 November 2010; pp. 1–4.
6. Löffhede, J.; Seoane, F.; Thordstein, M. Textile electrodes for EEG recording—A pilot study.
7. Sibinski, M.; Jakubowska, M.; Sloma, M. Flexible temperature sensors on fibers.
8. Omenetto, F.; Kaplan, D.; Amsden, J.; Dal Negro, L. Silk Based Biophotonic Sensors. Patent US 2013/0330710, 2013.
9. Meyer, J.; Lukowicz, P.; Tröster, G. Textile Pressure Sensor for Muscle Activity and Motion Detection. In *Proceeding of the 10th IEEE International Symposium on Wearable Computers*, Montreux, Switzerland, 11–14 October 2006.
10. Coyle, S.; Lau, K.-T.; Moyna, N.; O'Gorman, D.; Diamond, D.; Di Francesco, F.; Costanzo, D.; Salvo, P.; Trivella, M.G.; De Rossi, D.E.; et al. BIOTEX—Biosensing textiles for personalised healthcare management. *IEEE Trans. Inf. Technol. Biomed.* 2010, 14, 364–370.
11. Zadeh, E. Flexible biochemical sensor array for laboratory-on-chip applications. In *Proceeding of the International Workshop on Computer Architecture for Machine Perception and Sensing*, Montreal, QC, Canada, 18–20 September 2006; pp. 65–66.
12. Vatanever, D.; Siores, E.; Hadimani, R.; Shah, T. Smart Woven Fabrics in Renewable Energy Generation. In *Advances in Modern Woven Fabrics Technology*; Vassiliadis, S., Ed.; InTech: Rijeka, Croatia, 2011; pp. 23–38.
13. Baurley, S. Interactive and experiential design in smart textile products and applications. *Pers. Ubiquitous Comput.* 2004, 8, 274–281.
14. Black, S. Trends in Smart Medical Textiles. In *Smart Textiles for Medicine and Healthcare: Materials, Systems and Applications*; Van Langenhove, L., Ed.; University of Ghent: Ghent, Belgium, 2007; Volume 1, pp. 10–22.
15. Edmison, J.; Jones, M.; Nakad, Z.; Martin, T. Using piezoelectric materials for wearable electronic textiles. In *Proceedings of the 6th International Symposium on Wearable Computers (ISWC)*, Seattle, WA, USA, 7–10 October 2002; pp. 41–48.
16. Bedeloglu, A.; Demir, A.; Bozkurt, Y.; Sariciftci, N.S. A Photovoltaic Fiber Design for SmartTextiles. *Text. Res. J.* 2009, 80, 1065–1074.
17. How to Get What You Want? Available online: <http://www.kobakant.at/DIY/?p=48> (accessed on 11 January 2014).
18. Pacelli, M.; Loriga, G.; Taccini, N.; Paradiso, R. Sensing Fabrics for Monitoring Physiological and Biomechanical Variables: E-textile solutions. In *Proceeding of the IEEE/EMBS International Summer School on Medical Devices and Biosensors*, St. Catharine's College, Cambridge, UK, 19–22 August 2007; pp. 1–4.
19. Dias, T. Development and Analysis of Novel Electroluminescent Yarns and Fabrics for Localised Automotive Interior Illumination: EL Yarns and Fabrics. *Text. Res. J.* 2012, 82, 1164–1176.
20. Janietz, S.; Gruber, B.; Schattauer, S.; Schulze, K.; Integration of OLEDs in Textiles. *Adv. Sci. Technol.* 2012, 80, 14–21.

21. Munro, B.J.; Steele, J.R.; Campbell, T.E.; Wallace, G.G. Wearable Textile Biofeedback Systems: Are They too Intelligent for the Wearer? In *Wearable eHealth Systems for Personalised Health Management: State of the Art and Future Challenges*; Lymberis, A., De Rossi, D., Eds.; IOS Press—STM Publishing House: Amsterdam, The Netherlands, 2005; Volume 108, pp. 271–277.
22. Salonen, P.; Hurme, L. A novel fabric WLAN antenna for wearable applications. In *Proceeding of IEEE International Symposium on Antennas and Propagation Society*, Columbus, OH, USA, 22–27 June 2003; Volume 2, pp. 700–703.
23. Popular Embroidery Techniques Used to Decorate Fabrics. Available online: <http://nanetteparker.hubpages.com/hub/Popular-Embroidery-Techniques-Used-to-Decorate-Fabrics> (accessed on 4 February 2014).
24. Creative Sewing. Available online: <http://www.creativesewing.co.nz/> (accessed on 4 February 2014).
25. Luminous. Available online: <http://www.luminous.co.uk/studio.html> (accessed on 4 February 2014).
26. Cornell University—Fabrics of Our Livelihoods. Available online: <http://smallfarms.cornell.edu/2011/07/04/fabrics-of-our-livelihoods> (accessed on 4 February 2014).
27. CMI. Available online: <https://www.colonialmills.com/PublicStore/catalog/Braiding-Process,156.aspx> (accessed on 4 February 2014).
28. Textile Innovation Knowledge Platform. Available online: <http://www.tikp.co.uk/knowledge/technology/coating-and-laminating/laminating> (accessed on 4 February 2014).
29. Custom Fabric Printing. Available online: <http://sophiasdecor.blogspot.it/2012/09/insidespoonflower-custom-fabric.html> (accessed on 4 February 2014).
30. Durable water repellent. Available online: [http://en.wikipedia.org/wiki/Durable\\_water\\_repellent](http://en.wikipedia.org/wiki/Durable_water_repellent) (accessed on 4 February 2014).
31. Post, E.R.; Orth, M.; Russo, P.R.; Gershenfeld, N. E-broidery: Design and fabrication of textile-based computing. *IBM Syst. J.* 2000, 39, 840–860.
32. Systenx Project. Available online: <http://www.systex.org/projects> (accessed on 10 September 2013).
33. Proetex Project. Available online: [http://www.proetex.org/related\\_projects.htm](http://www.proetex.org/related_projects.htm) (accessed on 10 September 2013).
34. Resistat Fiber Collection. Available online: <http://www.resistat.com/> (accessed on 12 January 2014).
35. Redström, M.; Redström, J.; Mazé, R. *IT + Textiles*, 1st ed.; The Interactive Institute: Borås, Sweden, 2005; pp. 59–93.
36. Sophitex Ltd. Available online: <http://www.sophitex.com> (accessed on 31 January 2014).
37. LessEMF. Available online: <http://www.lessemf.com/fabric.html> (accessed on 15 July 2013).
38. McFarland, E.G.; Carr, W.W.; Sarma, D.S.; Dorrity, J.L. Effects of Moisture and Fiber Type on Infrared Absorption of Fabrics. *Text. Res. J.* 1999, 69, 607–615.
39. Mac, T.; Houis, S.; Gries, T. Metal Fibers. In *Proceeding of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies*, Baden Baden, Germany; 3–7 October 2004; Volume 47.
40. STATEX. Available online: <http://www.statex.de/index.php/en/> (accessed on 4 July 2013).
41. Bekaert Fibre Technologies. Available online: <http://www.bekaert.com> (accessed on 25 September 2013).
42. Gimpel, S.; Moehring, U.; Mueller, H.; Neudeck, A.; Scheibner, W. The galvanic and electrochemical modification of textiles. *Band-und Flechtind.* 2003, 40, 115–120.
43. Abouraddy, A.F.; Bayindir, M.; Benoit, G.; Hart, S.D.; Kuriki, K.; Orf, N.; Shapira, O.; Sorin, F.; Temelkuran, B.; Fink, Y. Towards multimaterial multifunctional fibres that see, hear, sense and communicate. *Nat. Mater.* 2007, 6, 336–347.
44. Hamedi, M.; Forchheimer, R.; Inganäs, O. Towards woven logic from organic electronic fibres. *Nature Mater.* 2007, 6, 357–362.
45. Müller, C.; Hamedi, M.; Karlsson, R.; Jansson, R.; Marcilla, R.; Hedhammar, M.; Inganäs, O. Woven electrochemical transistors on silk fibers. *Adv. Mater.* 2011, 6, 898–901.
46. Locher, I. *Technologies for System-on-Textile Integration*. Ph.D. Thesis, Swiss Federal Institute of Technology (ETH), Zurich, Switzerland, 2006.
47. Parashkov, R.E. Becker, E. Large area electronics using printing methods. *Proc. IEEE* 2005, 93, 1321–1329.
48. Blayo, A.; Pineaux, B. Printing processes and their potential for RFID printing. In *Proceeding of Joint sOc-UESAI Conference*, Grenoble, France, 7–10 October 2005; pp. 27–30.
49. Stassi, S.; Cauda, V.; Canavese, G.; Manfredi, D.; Roppolo, I.; Martino, P.; Chiolerio, A. Nanosized Gold and Silver Spherical, Spiky, and Multi Branched Particles. In *Handbook of Nanomaterials Properties*; Bhushan, B., Ed.; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, Germany, 2014; pp. 199–202.
50. Tiberto, P.; Barrera, G.; Celegato, F.; Coisson, M.; Chiolerio, A.; Martino, P.; Pandolfi, P.; Allia, P. Magnetic properties of jet-printer inks containing dispersed magnetite nanoparticles. *Eur. Phys. J. B.* 2013, 83, 173–179.
51. Lee, H.-H.; Chou, K.-S.; Huang, K.-C. Inkjet printing of nanosized silver colloids. *Nanotechnology* 2005, 16, 2436–2441.
52. Camarchia, V.; Chiolerio, A.; Cotto, M.; Fang, J.; Ghione, G.; Pandolfi, P.; Pirola, M.; Pirola, M.; Quaglia, R.; Ramella, C. Demonstration of inkjet printed silver nanoparticle microstrip lines on alumina for RF power modules. *Org. Electron.* 2014, 15, 91–98.
53. Printing, S.; Sauer, M.; Meilchen, S.; Kaleder, A.; Mennig, M.; Schmidt, H. Screen printing. In *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*; Michel, A., Aegerter, A., Mennig, M., Eds.; Springer: Norwell, MA, USA, 2004; Volume 1.
54. Numakura, D. *Advanced Screen Printing—Practical Approaches for Printable & Flexible Electronics*; DKN Research: Haverhill, MA, USA, 2009.
55. Das, R.N.; Lin, H.T.; Lauffer, J.M.; Markovich, V.R. Printable electronics: Towards materials development and device fabrication. *Circuit World* 2011, 37, 38–45.
56. Ionescu, C.; Bonfert, D.; Codreanu, N.D.; Svasta, P. Investigations on current capabilities of PEDOT:PSS conductors. In *Proceeding of the 35th International Spring Seminar on Electronics Technology*, Bad Aussee, Austria, 9–13 May 2012; pp. 59–64.
57. Pacelli, M.; Loriga, G.; Taccini, N.; Paradiso, R. Sensing Fabrics for Monitoring Physiological and Biomechanical Variables: E-textile solutions. In *Proceedings of the 3rd IEEE-EMBS International Summer School and Symposium on Medical Devices and Biosensors MIT*, Boston, MA, USA, 4–6 September 2006.
58. Huang, C.-T.; Shen, C.-L.; Tang, C.-F.; Chang, S.-H. A wearable yarn-based piezo-resistive sensor. *Sens. Actuators A Phys.* 2008, 141, 396–403.
59. Ashruf, C.M.A. Thin flexible pressure sensors. *Sens. Rev.* 2002, 22, 322–327.
60. Rothmaier, M.; Luong, M.P.; Clemens, F. Textile Pressure Sensor Made of Flexible Plastic Optical Fibers. *Sensors* 2008, 8, 4318–4329.
61. Windmiller, J.R.; Wang, J. Wearable Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review. *Electroanalysis* 2012, 1, 29–46.
62. Nishide, H.; Oyaizu, K. Materials science. Toward flexible batteries. *Science* 2008, 319, 737–738.
63. Infineon Technologies AG. Available online: <http://www.infineon.com> (accessed on 2 February 2014).
64. Swallow, L.M.; Luo, J.K.; Siores, E.; Patel, I.; Dodds, D. A piezoelectric fibre composite based energy harvesting device for potential wearable applications. *Smart Mater. Struct.* 2008, 17, doi:10.1088/0964-1726/17/2/025017.
65. Wei, Y.; Torah, R.; Yang, K. Screen printing of a capacitive cantilever-based motion sensor on fabric using a novel sacrificial layer process for smart fabric applications. *Meas. Sci. Technol.* 2013, 24, doi: 10.1088/0957-0233/24/7/075104.
66. Wei, Y.; Torah, R.; Yang, K.; Beeby, S.; Tudor, J. Screen printed capacitive free-standing cantilever beams used as a motion detector for wearable sensors. *Procedia Eng.* 2012, 47, 165–169.
67. Bai, S.; Zhang, L.; Xu, Q.; Zheng, Y.; Qin, Y.; Wang, Z. Two dimensional woven nanogenerator. *Nano Energy* 2013, 2, 1–5.

68. Lee, Y.-H.; Kim, J.-S.; Noh, J.; Lee, I.; Kim, H.J.; Choi, S.; Seo, J.; Jeon, S.; Kim, T.-S.; Lee, J.-Y.; et al. Wearable Textile Battery Rechargeable by Solar Energy. *NanoLetters* 2013, 13, 5753–5761.
69. Chiechi, R.C.; Havenith, R.W.A.; Hummelen, J.C.; Koster, L.J.A.; Loi, M.A. Modern plastic solar cells: Materials, mechanisms and modeling. *Mater. Today* 2013, 16, 281–289.
70. Schubert, M.B.; Werner, J.H. Flexible solar cells for clothing. *Mater. Today* 2006, 9, 42–50.
71. Giddens, H.; Paul, D.L.; Hilton, G.S.; McGeehan, J.P. Influence of body proximity on the efficiency of a wearable textile patch antenna. In *Proceeding of the 6th European Conference Antennas & Propagation (EuCAP)*, Prague, Czech, 26–30 March 2012; pp. 1353–1357.
72. Zhang, L.; Wang, Z.; Psychoudakis, D.; Volakis, J.L. Flexible Textile Antennas for Body-Worn Communication. In *Proceedings of IEEE International Workshop on Antenna Technology*, Tucson, ZA, USA, 5–7 March 2012; pp. 205–208.
73. Gupta, B.; Sankaralingam, S.; Dhar, S. Development of Wearable and Implantable Antennas in the Last Decade: A Review. In *Proceedings of Mediterranean Microwave Symposium (MMS)*, Guzelyurt, Turkey, 25–27 August 2010; pp. 251–267.
74. Liu, N.; Lu, Y.; Qiu, S.; Li, P. Electromagnetic Properties of Electro-Textile for Wearable Antennas Applications. *Front. Electr. Electron. Eng. China* 2011, 6, 553–566.
75. Brebels, S.; Ryckaert, J.; Boris, C.; Donnay, S.; De Raedt, W.; Beyne, E.; Mertens, R.P. SOP Integration and Codesign of Antennas. *IEEE Trans. Adv. Packag.* 2004, 27, 341–351.
76. Moretti, A. Estudo do Brim Santista Visando Aplicações em Antenas têxteis. MS.c. Thesis, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brazil, 2011.
77. Roh, J.-S.; Chi, Y.-S.; Lee, J.-H.; Tak, Y.; Nam, S.; Kang, T.J. Embroidered Wearable Multiresonant Folded Dipole Antenna for FM Reception. *IEEE Antennas Wirel. Propag. Lett.* 2010, 9, 803–806.
78. Ouyang, Y.; Chappell, W.J. High Frequency Properties of Electrotexiles for Wearable Antenna Applications. *IEEE Trans. Antenna Propag.* 2008, 56, 381–389.
79. Kaija, T.; Lilja, J.; Salonen, P. Exposing Textile Antennas for Host Environment. In *Proceedings of 2010 Military Communications Conference*, San Jose, CA, USA, 31 October–3 November 2010; pp. 737–742.
80. Hertleer, C.; Laere, A.V.; Rogier, H.; Langenhove, L.V. Influence of Relative Humidity on Textile Antenna Performance. *Text. Res. J.* 2009, 80, 177–183.
81. Matthews, J.C.G.; Pettitt, G. Development of Flexible, Wearable Antennas. In *Proceedings of EuCAP 2009: 3rd European Conference on Antennas and Propagation*, Berlin, Germany, 23–27 March 2009; pp. 273–277.
82. Tronquo, A.; Rogier, H.; Hertleer, C.; Langenhove, L.V. Applying Textile Materials for the Design of Antennas for Wireless Body Area Networks. In *Proceedings of EuCap2006: First European Conference on Antennas and Propagation*, Nice, France, 6–10 November 2006.
83. Hertleer, C.; Rogier, H.; Member, S.; Vallozzi, L.; Langenhove, L.V. A Textile Antenna for Off-Body Communication Integrated into Protective Clothing for Firefighters. *IEEE Trans. Adv. Packag.* 2009, 57, 919–925.
84. Brosteaux, D.; Gonzalez, M.; Vanfleteren, J. Design and Fabrication of Elastic Interconnections for Stretchable Electronic Circuits. *IEEE Electron Device Lett.* 2007, 28, 552–554.
85. Huyghe, B.; Rogier, H. Design and manufacturing of stretchable high-frequency interconnects. *IEEE Trans. Adv. Packag.* 2008, 31, 802–808.

#### 4. IL GRAFENE. NANOMATERIALE PER SUPER TESSILI

Nei precedenti capitoli numerosi cenni sono stati fatti al *Grafene*, nanomateriale oramai ampiamente impiegato per funzionalizzare fibre, filati e tessuti da destinare alle più svariate applicazioni nella realizzazione di Smart Textiles. Tale materiale merita senz'altro un approfondimento a parte, considerate le enormi potenzialità finora manifestate nell'ambito della ricerca tessile e dell'utilizzo crescente che il mondo industriale mostra di volerne fare, per rinforzare, rendere conduttivi, leggeri, trasparenti, ignifughi, filtranti, superassorbenti i prodotti che lo accolgono nella loro matrice.

A cosa serve il Grafene ? Andrej Geim, professore all'Università di Manchester e premio Nobel per la Chimica 2010 assieme al collega Konstantin Novosëlov per l'isolamento del Grafene, ha risposto a questa domanda: *"Non lo so. E' come presentare un pezzo di plastica a un uomo di un secolo fa e chiedergli cosa ci si può fare. Un po' di tutto, penso"*.

Questo sorprendente nanomateriale costituito da un singolo strato di atomi di carbonio, con una struttura bidimensionale ultrasottile, è considerato uno dei materiali più promettenti per la sua grande versatilità in numerose applicazioni tecnologiche. Il grafene presenta proprietà chimico-fisiche eccezionali che lo rendono interessante in un gran numero di potenziali applicazioni. È estremamente resistente e rigido (100 volte più dell'acciaio), trasparente e flessibile. Inoltre presenta, a temperatura ambiente, una conducibilità elettrica superiore a qualunque altra sostanza.

la capacità degli atomi di carbonio di legarsi tra loro in modo diverso, ottenendo ad esempio lunghe catene, anelli e strutture di notevole complessità, è alla base della versatilità della chimica organica e rende di fatto possibile la vita stessa, così come noi la conosciamo. In natura troviamo il carbonio puro in due principali forme allotropiche. Quando l'atomo di carbonio è ibridizzato  $sp^3$  (una particolare configurazione elettronica) ciascuno si lega con altri quattro disposti con una geometria tetraedrica: si dice quindi che il carbonio è tetravalente. Si ottiene in questo caso una struttura tridimensionale compatta ed eccezionalmente dura: il diamante. Nello stato di ibridizzazione  $sp^2$ , invece, ciascun atomo si lega ad altri tre (carbonio trivalente) formando un reticolo planare a maglie esagonali, ovvero un foglio di grafene. In natura i fogli di grafene non si trovano isolati: essi infatti aderiscono tra loro e, impilati l'uno sull'altro, costituiscono la sostanza che noi conosciamo come grafite. Le forze che tengono uniti i piani grafenici nella grafite sono molto più deboli rispetto ai legami tra gli atomi di uno stesso foglio. Per questo motivo è facile sfaldare la grafite, come ad esempio avviene quando tracciamo un segno di matita sulla carta. Per la stessa ragione la grafite è impiegata come lubrificante solido: lo scorrimento tra i piani grafenici che si sfaldano riduce l'attrito.

Con la scoperta del fullerene nel 1985, una nuova forma allotropica del carbonio ha richiamato l'attenzione della comunità scientifica mondiale.[1] Da allora l'interesse per la cosiddetta "terza forma allotropica del carbonio" è accresciuto, soprattutto con la scoperta di altre importanti nanostrutture analoghe, quali i nanotubi di carbonio a parete singola, doppia e multipla (detti "single, double and multi walled carbon nanotubes", SWCNTs, DWCNTs, MWCNTs),[2] i nanoconi di carbonio ("carbon nanohorns", CNHs)[3] e più recentemente i fogli di spessore mono-atomico di

grafite (ma anche di spessori via via crescenti a seconda del numero di strati sovrapposti, alla distanza di 0,341 nm come nella grafite) comunemente detti materiali a base grafenica (“graphene based materials”, GBM).[4] Tutti questi materiali vengono ora comunemente definiti nanostrutture di carbonio (“carbon nanostructures”, CNS) e sono largamente studiati nell’ambito della ricerca di base e applicata per diversi scopi ed utilizzi che spaziano dalle applicazioni in campo energetico/optoelettronico a quelle sensoristiche e biomediche. Sono passati ormai 8 anni da quando Konstantin Novoselov e Andre Geim hanno ricevuto il Premio Nobel per la Fisica in seguito agli “esperimenti pionieristici riguardanti il materiale bidimensionale detto grafene” e 13 da quando, lavorando presso l’Università di Manchester, isolarono per la prima volta il grafene da un cristallo di grafite usando del nastro adesivo.

L’effetto di questa scoperta è stato infatti sorprendente in quanto, in precedenza, era stata teoricamente predetta l’impossibilità di isolare nanomateriali bidimensionali di questo tipo, a causa della loro presunta instabilità termica una volta separati da specie tridimensionali. Il grafene è di fatto il materiale più sottile e resistente riportato finora, considerando singoli fogli, ed esibisce proprietà molto interessanti quali conducibilità elettriche e termiche elevate e resistenza meccanica cento volte superiore a quella dell’acciaio. La causa principale della sua stabilità sembra sia da ricercarsi nel fatto che il gran numero di legami carboniocarbonio in ibridazione  $sp^2$  che ne costituiscono l’ossatura sono così corti e forti che prevengono qualunque fluttuazione termica dal destabilizzarlo. In più, tale rete di legami, e la loro particolare configurazione elettronica, conferisce al materiale la capacità di condurre l’elettricità in modo molto efficiente. A riguardo, è possibile asserire che di fatto gli elettroni si muovono attraverso il grafene come se non avessero massa (ad una velocità di un milione di  $m\ s^{-1}$ , grazie ad un fenomeno noto come trasporto balistico, che li porta ad attraversare in modo diretto distanze sub-micrometriche, senza incappare in ostacoli che ne causano la diffusione), conferendo al materiale una mobilità elettronica nettamente superiore a quella del silicio, proprietà che in un primo momento ha portato molti ricercatori del settore a sperare di poter sostituire quest’ultimo con il grafene. Tale idea rimane tuttavia ancora una chimera al momento, vista la peculiarità di questo materiale di avere un “band gap” nullo (“zero band gap material”) e quindi di non poter essere di fatto “spento e acceso” come è possibile fare con i semiconduttori quali il silicio. Inizialmente, fisici ed ingegneri hanno pensato di poter aprire un band gap nel grafene, conferendogli così la possibilità di funzionare come un interruttore (transistor), ma finora nessuno è riuscito ad aprire un gap abbastanza grande, senza cambiarne troppo le restanti proprietà ed in particolare la mobilità elettronica, portandolo quindi ad essere di fatto nulla di meglio dei materiali attualmente utilizzati. Il risultato è stato un certo smorzamento nelle aspettative delle industrie dei semiconduttori, anche se un gigante quale IBM ha annunciato all’inizio del 2014 che i suoi ricercatori hanno costruito il primo circuito integrato a base di grafene per dispositivi wireless, che potrebbe condurre a meno costosi e più efficienti telefoni cellulari (Figura 5).

Per adesso comunque le speranze di rendere il grafene un effettivo sostituto del silicio rimangono remote: nei laboratori di ricerca della IBM l’attenzione rimane primariamente indirizzata verso i SWCNTs, che sono nanomateriali in possesso di un band gap, in un certo senso anche controllabile in relazione alle proporzioni e alla disposizione spaziale degli atomi di carbonio che li costituiscono.

Il problema principale che ne ostacola lo sfruttamento in questo campo risiede più che altro nelle attuali difficoltà che si incontrano nel costruire un microchip muovendo in precise posizioni miliardi di oggetti di dimensioni nanometriche. D'altro canto però, c'è anche chi sostiene che l'ostacolo all'effettiva commercializzazione del grafene in questo settore sia da trovarsi più che altro in ragioni di tipo economico e non nella difficoltà di aprire un band gap in un materiale a "zero band gap". Infatti al momento sono ancora in corso investimenti nell'ordine delle migliaia di miliardi di dollari sul silicio e difficilmente ci si potrà spostare da quello per un po' di tempo ancora. Inizialmente quindi il grafene deve integrarsi alle attuali linee di produzione e di ricerca del silicio nelle industrie esistenti, per poi eventualmente prenderne il posto. Come accennato in precedenza, una delle proprietà più rilevanti dei singoli fogli di grafene è la straordinaria resistenza meccanica, anche questa dovuta principalmente alla lunghezza sub-nanometrica (0.142 nm) dei legami carbonio-carbonio che li costituiscono, e significativamente superiore a quella dell'acciaio e del kevlar. Inoltre il grafene non è solo sorprendentemente resistente, ma anche molto leggero (0.77 mg m<sup>-2</sup>); per confronto un metro quadrato di carta è circa mille volte più pesante. Si dice spesso che un singolo foglio di grafene di dimensioni sufficienti a coprire un intero campo da calcio peserebbe meno di un grammo! L'aspetto più rilevante delle proprietà meccaniche dei singoli fogli di grafene è che presentano anche una certa elasticità, essendo in grado di tornare alle dimensioni iniziali in seguito a stiramento. È importante comunque sottolineare che tali proprietà sorprendenti del grafene si riferiscono ad un materiale pressoché "ideale" e quindi completamente privo di difetti strutturali di alcun tipo, al momento ancora estremamente costoso e difficile da produrre,[5] sebbene le tecniche di produzione stiano progressivamente migliorando, riducendo anche i costi e la complessità del processo. La capacità del grafene di assorbire una parte consistente di luce bianca (2,3%) è anche una caratteristica unica e interessante, specialmente considerandone lo spessore mono-atomico. Questa proprietà lo rende quindi visibile anche ad una semplice osservazione al microscopio ottico. Anche questo assorbimento è dovuto alle proprietà elettroniche sopra descritte, cioè agli elettroni che si muovono come portatori di carica privi di massa con altissima mobilità.

#### **4.1 Materiali a base grafenica.**

Il grafene è attualmente considerato un "materiale abilitante chiave" ("key enabling material") del ventunesimo secolo e ci sono altissime aspettative per il suo potenziale utilizzo in molti campi. Per questa ragione è stato necessario coniare un preciso vocabolario per la famiglia dei GBM, al fine di evitare generalizzazioni sulle loro capacità e limitazioni, ma anche per delineare quelle che sono le relazioni tra la struttura e le proprietà in contesti quali quello della salute umana e della sicurezza. Nel 2013 la UE ha stanziato il finanziamento di due progetti su "Future&Emerging Technologies" (FET), una delle quali, la "Graphene Flagship",[6] riguarda proprio il graphene. La Graphene Flagship, la più grande iniziativa finora finanziata dalla UE (1 miliardo di Euro per una durata di 10 anni), è volta a promuovere il passaggio del grafene dal mondo prettamente accademico alla società Europea, generando così crescita economica, lavoro e nuove opportunità. Nell'ambito di tale progetto si è ritenuto opportuno individuare tre parametri fisico-chimici per su cui basare la classificazione dei GBM.[7]

I primi due provengono da considerazioni morfologiche sui singoli oggetti grafenici e corrispondono rispettivamente alle dimensioni laterali medie e al numero di strati sovrapposti. Il terzo considera invece il rapporto carbonio/ossigeno (C/O) nel materiale, che è poi anche correlabile in qualche modo alla quantità di difetti presenti nel tipo di GBM in esame. Infatti, la famiglia dei GBM include materiali con quantità di ossigeno superficiali largamente variabili e, come è noto, la composizione chimica superficiale può influenzare largamente molti comportamenti macroscopici dei materiali. I due parametri morfologici sono importanti perché, come accennato in precedenza, i GBM consistono non solo di grafene a singolo strato, ma anche di grafene a pochi strati (2-10), ossido di grafene (“graphene oxide”, GO, normalmente un solo strato) e ossido di grafene ridotto (“reduced graphene oxide”, RGO, a spessore abbastanza variabile, ma normalmente a singolo strato), nanofogli di grafene (“graphene nanosheets”), grafite ultrafine (“ultrafine graphite”, cioè più di 10 fogli di grafene sovrapposti ma sotto i 100 nm di spessore), nanostrisce di grafene (“graphene nanoribbons”) e frammenti di grafene (“graphene dots”, a singolo o multi-strato con dimensioni laterali non superiori ai 30 nm).[7] Inoltre è importante specificare le dimensioni laterali, che variano in un intervallo piuttosto ampio, dalla scala nanometrica a quella micrometrica (da 10 nm a più di 20  $\mu\text{m}$ ). Questo parametro determina peraltro la grandezza massima ed il grado di deformabilità del materiale, caratteristiche chiave per svariate applicazioni. Il numero di strati sovrapposti invece, determina in primis lo spessore, e di conseguenza anche l’area superficiale specifica e l’elasticità. Pertanto, al diminuire del numero di strati, ci si attende che la tendenza ad adsorbire altre specie molecolari e/o polimeriche sia più pronunciata, mentre durezza e rigidità diminuiscano. Inoltre tale parametro influenza moltissimo anche le conducibilità termiche ed elettriche: anche queste aumentano al diminuire dello spessore delle singole particelle grafeniche. Il rapporto C/O richiede un esame più dettagliato. Infatti tale parametro chimico riguarda anzitutto la superficie del materiale, di cui influenza il grado di idrofilicità/idrofobicità e quindi il tipo di interazioni che può stabilire con altre specie molecolari e/o polimeriche. Per esempio, il grafene a singolo strato ottenuto per esfoliazione della grafite o per crescita epitassiale (metodologie produttive nel paragrafo successivo) è un materiale essenzialmente idrofobico, mentre per il GO la superficie consiste di isole idrofobiche in mezzo ad ampie regioni idrofile, che mostrano differenti tipi di reattività. Il GO può essere considerato come una forma di grafene modificato chimicamente, con una miriade di diverse funzionalità ossigenate distribuite sulla superficie e sui bordi dei singoli fogli di grafite ossidata. Si tratta quindi di un materiale con ottima solubilità e disperdibilità in soluzioni acquose e ragionevole stabilità colloidale. Per poter applicare concretamente questo tipo di classificazione è necessario anche specificare quali tecniche analitiche permettono di quantificare le variabili in gioco. Per quanto riguarda il numero di strati, e quindi lo spessore del nanomateriale, si può ricorrere alla microscopia elettronica a trasmissione (TEM), oppure alla microscopia a forza atomica (AFM), ma anche, in alcuni casi, alla spettroscopia Raman o a misure ottiche di assorbimento della luce. Anche per determinare le dimensioni laterali si utilizzano TEM e AFM, sebbene spesso la microscopia elettronica a scansione (SEM) risulti sufficiente. Il rapporto C/O si determina invece con metodi di spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) o di analisi elementare (ad esempio la spettrometria di massa a plasma accoppiato inductivamente, indicata con ICP-MS). Ci sono quindi una serie di vantaggi a lungo termine nell’utilizzare una nomenclatura chiara e comune a tutti gli

attori in gioco, nel campo del grafene e dei suoi svariati potenziali utilizzi, e nel caratterizzare e specificare con precisione i tre parametri sopra descritti per ogni nuovo GBM prodotto. Infatti nel prossimo futuro è molto probabile che vengano strettamente definiti i criteri di valutazione critici per un utilizzo sicuro di questi nanomateriali, sia dal punto di vista del grado di pericolosità per gli organismi viventi, sia dal punto di vista della sicurezza ambientale. La standardizzazione del grafene è attualmente in corso per opera della commissione ISO TC229 per le nanotecnologie (a cui partecipa anche l'Italia),[8] che lavora per definire la terminologia corretta (ISO 80004-13 Grafene ed altri materiali bi-dimensionali), la caratterizzazione di tali materiali (ISO TR 19733, matrice di caratterizzazione e metodi di misura per il grafene) e infine specifiche per la salute e sicurezza. ISO lavora inoltre insieme a IEC (International Electrotechnical Commission) TC113 su una serie di progetti correlati con la terminologia e la caratterizzazione.[9] Maggiore armonizzazione tra le due organizzazioni e tutti gli "stakeholders" del settore è tuttavia richiesta in futuro per promuovere e consentire l'effettiva industrializzazione di questi materiali.

#### **4.2 Tecnologie di produzione.**

Diverse metodologie sono state ideate per preparare fogli di grafene da quando è stato isolato per la prima volta da Geim e Novoselov nel 2004 con il metodo del nastro adesivo.[10] La tecnica della deposizione di vapori chimici ("chemical vapour deposition", CVD) su opportune superfici metalliche che fungono da catalizzatore e la crescita epitassiale, effettuata invece su superfici cristalline di carburo di silicio, sono per esempio due tecniche che permettono di ottenere fogli di grafene con bassissima densità di difetti, rendendole particolarmente interessanti per la preparazione di un tipo di GBM adatto all'utilizzo in dispositivi elettronici. Purtroppo però queste tecniche non si adattano ad applicazioni che richiedono grandi quantità di grafene. Più in dettaglio, la tecnica CVD consiste di fatto nel depositare reagenti gassosi, a base di idrocarburi, su una superficie.[11] Si utilizzano generalmente miscele di metano e idrogeno, che vengono convogliate su film policristallini di nichel, precedentemente scaldati fino a raggiungere temperature intorno ai 900-1000 °C. Durante questo processo, gli idrocarburi decompongono e i singoli atomi di carbonio si dissolvono nel film metallico, formando una soluzione solida. Infine ha luogo un processo di raffreddamento, che viene effettuato sotto un flusso di gas inerte (argon), durante il quale gli atomi di carbonio diffondono verso la superficie della soluzione solida, dove vengono espulsi e si aggregano in fase solida formando grafene. Inoltre, più di recente, si è diffuso l'utilizzo di rame in sostituzione del nichel, che si è dimostrato un catalizzatore persino migliore per la produzione di grafene a singolo strato, data la minore solubilità del carbonio nel rame. Su rame, infatti, la reazione di formazione del grafene è più controllata e porta preferenzialmente alla formazione di grafene a singolo strato, a differenza del nichel sul quale si può formare più di uno strato attraverso processi di segregazione e precipitazione del carbonio. La struttura cristallina della grafite si presenta in forma di strati sovrapposti di grafene tenuti insieme da interazioni deboli intermolecolari (dette di "van der Waals", di entità pari a 2 eV/Nm<sup>2</sup>), che per questo la rendono facilmente sfaldabile in direzione parallela al piano cristallino applicando forze contenute, come accennato in precedenza. In quest'ottica è possibile quindi far uso di diverse tecniche per ottenere l'esfoliazione della grafite: seguendo un approccio più prettamente fisico si può ricorrere

all'esfoliazione meccanica oppure, con una strategia più chimica, si possono utilizzare tecniche d'intercalazione utilizzando particolari sostanze organiche o inorganiche.[12]

Questi metodi sono meno dispendiosi, perché fanno uso di grafite a buon mercato come materia prima e sono versatili perché possono essere combinati con altri trattamenti, quali la funzionalizzazione chimica per produrre una larga varietà di GBM. Per quanto riguarda l'esfoliazione meccanica, si tratta fondamentalmente di applicare una forza esterna in modo da superare le interazioni attrattive tra gli strati di grafite. Le tecniche più comunemente utilizzate sono di tipo termico o basate sull'uso di ultrasuoni.

Durante l'ultrasonificazione, che si effettua su grafite dispersa in un liquido opportuno, si generano bolle di dimensioni micrometriche che agiscono sul materiale applicando sforzi di taglio che ne causano l'esfoliazione. Quando è direttamente la grafite ad essere esfoliata, i fogli di grafene che ne risultano sono in generale di alta qualità e con un buon grado di cristallinità, limitata densità di difetti e alta conducibilità. D'altro canto però la resa è solitamente bassa (sotto l'1%). Il grafene esfoliato può essere anche ottenuto partendo da grafite espansa e da composti d'intercalazione della grafite. Questi ultimi sono derivati grafitici dove atomi e molecole quali sodio o potassio o acidi inorganici sono infiltrati tra gli strati della grafite stessa, aumentandone quindi la distanza tra gli strati originaria, che causa un indebolimento delle interazioni deboli esistenti tra questi.[13]

Rispetto all'esfoliazione diretta della grafite, la resa in singoli fogli di grafene aumenta utilizzando questi materiali come punto di partenza. Essi contengono tuttavia una maggiore quantità di difetti. L'ossido di grafite si è dimostrato essere un ottimo precursore per preparare singoli fogli di grafene. Esso è ottenuto attraverso ossidazione diretta della grafite con forti ossidanti.[14] Molto diffuso è il metodo sviluppato da Hummer nel 1957 (ancora comunemente detto "Hummer's method" e utilizzato spesso con alcune modificazioni) che consiste nel trattare la grafite con una miscela di acido solforico, nitrato di sodio e permanganato di potassio. Un'alternativa è il metodo sviluppato da Brodie ancora prima (1859), che richiede l'utilizzo di clorato di potassio e acido nitrico fumante. Durante l'ossidazione, l'introduzione di funzioni ossigenate riduce le interazioni tra gli strati di grafite, in tal modo facilitando la successiva esfoliazione a GO a singolo strato. Come accennato in precedenza, mentre la grafite originaria è altamente idrofobica, ossido di grafite è idrofilo, a causa della presenza di molteplici funzioni ossigenate, e può quindi essere efficacemente esfoliato in acqua, tuttavia sono state messe a punto anche tecniche che ne permettono l'esfoliazione in solventi organici. Il prodotto di esfoliazione dell'ossido di grafite è il GO: esso è un materiale isolante, a causa della presenza di molti difetti ossigenati che "interrompono" l'efficiente percolazione degli elettroni attraverso il reticolo di atomi di carbonio.[15]

La successiva riduzione chimica del grafene ossido con agenti riducenti (ad esempio idrazina) porta ad un parziale ripristino della conducibilità elettrica, fornendo quello che viene comunemente indicato come RGO. Tale materiale mantiene comunque una certa debolezza strutturale dovuta alla presenza di difetti residui nel reticolo. Esistono anche tecniche di esfoliazione termica della grafite che forniscono quasi completamente grafene a singolo strato come prodotto. Si tratta di

metodi che hanno molti vantaggi rispetto all'esfoliazione meccanica: primo fra tutti il tempo necessario per completare il processo. Infatti processi di esfoliazione ad alta temperatura possono durare anche pochi secondi. Inoltre, la maggior parte dei metodi termici di esfoliazione producono grafene in ambiente gassoso, evitando così l'uso di liquidi. Questo può essere vantaggioso per alcune applicazioni in cui è necessario che il grafene sia asciutto, come per esempio nel caso degli elettrodi per le batterie al litio. Quando si usa l'ossido di grafite come precursore, l'esfoliazione termica porta simultaneamente alla riduzione del grafene. Durante il riscaldamento, i gruppi funzionali legati agli strati grafatici decompongono e producono gas che generano una pressione tra gli strati adiacenti. L'esfoliazione ha luogo quando la pressione eccede le forze attrattive tra gli strati. Per questa ragione l'ossido di grafite, la grafite espansa ed i composti ad intercalazione grafatica si usano preferenzialmente come materie prime per l'esfoliazione termica in luogo della semplice grafite. In aggiunta ai metodi meccanici, chimici e termici sopra descritti, e ormai relativamente consolidati, esistono altri metodi di più recente sviluppo, altrettanto promettenti. Il metodo elettrochimico per esempio consiste nell'applicare un potenziale a barre di grafite utilizzate come elettrodi in una soluzione conduttiva, che man mano si sfaldano e generano in soluzione nanofogli di grafene.

In alternativa si possono utilizzare fluidi supercritici che prima si intercalano alla grafite e poi, espandendosi, esercitano una pressione sugli strati spingendoli a separarsi, e generando quindi singoli fogli di grafene. In definitiva, la scelta del metodo di esfoliazione dovrebbe tener conto dell'ambito di applicazione previsto.

### **4.3 Potenziali applicazioni industriali.**

Il grafene ha richiamato su di sé l'attenzione di molti attori nel campo della ricerca sui materiali e sulle nanotecnologie, che stanno ora cercando di esplorarne tutte le potenzialità in diversi settori applicativi. Una delle principali applicazioni riguarda i nano-compositi polimerici, ottenuti incorporando grafene (come nano-carica) nella matrice polimerica di base.[16] Diverse proprietà, quali la conducibilità elettrica, la stabilità termica, il modulo di Young e la resistenza alla trazione, possono subire notevoli miglioramenti passando dal polimero semplice al corrispondente composito a base di grafene o altre CNS, mantenendo quasi invariate la leggerezza e la flessibilità. Dai trasporti all'industria delle costruzioni, i materiali polimerici e le resine sono attualmente impiegati in quasi tutti i mercati. Il consumo globale di nano-compositi è previsto crescere in termini di unità fino a 600.000 tonnellate nel 2019. In questo contesto, è anche promettente l'incorporazione di GBM in elastomeri, quali quelli usati per la produzione di pneumatici al fine di diminuirne la resistenza al rotolamento ed aumentarne la tenuta di strada (grip), o nei siliconi termicamente conduttivi, per favorire la dissipazione del calore prodotto dalle illuminazioni LED, o ancora nei tubi di gomma su mandrino per basse e medie pressioni, per migliorarne le proprietà barriera, la conducibilità elettrica e termica e le proprietà antifiamma.

Nel campo della tribologia l'uso di additivi a base di GBM può portare a miglioramenti nella riduzione dell'attrito e dell'usura.[17] Quello dei lubrificanti è un mercato mondiale che raggiungerà i 70 miliardi di dollari nel 2020, comprendendo sia il settore industriale (oli di

processo, oli industriali, fluidi metallici) sia quello dell'automotive (oli lubrificanti pesanti, fluidi idraulici e di trasmissione, oli per ingranaggi, oli per motori). In questo contesto, l'utilizzo di dispersioni colloidali di GBM, o GBM stessi in forma solida, può essere in grado di offrire performance anche migliori rispetto alla grafite naturale attualmente impiegata (vedere il largo utilizzo in questo campo del cosiddetto "grasso alla grafite").

Nel mercato dei manufatti in fibra di carbonio, il cui impiego globale raggiungerà i 3,7 miliardi di euro entro il 2020 (30 anni fa la fibra di carbonio era utilizzata molto poco perché troppo costosa, praticamente solo nell'industria aerea e nelle automobili da gara), l'utilizzo di GBM sembra molto promettente, grazie alle proprietà di conducibilità termica ed elettrica e alla capacità d'interazione con la fibra di carbonio e la matrice in cui quest'ultima viene ospitata (in genere resine epossidiche). Per questo motivo potrebbe rivoluzionare l'impiego della fibra di carbonio in vari settori quali l'aerospaziale, il militare, le attrezzature sportive e per il tempo libero, l'automotive, l'edilizia, i sistemi a pressione e i sistemi per la distribuzione di olio e gas. Per fibra di carbonio si intende un materiale costituito da fibre di diametro compreso tra i 5 e i 10  $\mu\text{m}$  (meno di un capello) interamente composte di atomi di carbonio legati insieme in forma di cristalli microscopici, più o meno allineati lungo l'asse principale della fibra.[18] L'allineamento dei cristalli rende la fibra incredibilmente forte in rapporto alle sue dimensioni. Parecchie migliaia di fibre sono avvolte insieme a formare un filo che può essere usato come tale o intrecciato in un tessuto. Il filo o il tessuto sono poi incorporati in polimeri e modellati secondo la forma desiderata per ottenere vari materiali compositi.

Le fibre di carbonio possono essere fino a dieci volte più forti dell'acciaio e otto volte più dell'alluminio, ma allo stesso tempo rispettivamente 5 e 1,5 volte più leggere. Il settore dei tessuti intelligenti ("smart textile")[19] è un altro interessante campo di applicazione per i GBM, che potrebbero essere utilizzati per conferire particolari e inusuali proprietà elettroniche e/o meccaniche ai materiali usati per il tessile, quando non addirittura all'integrazione ai tessuti stessi di componenti elettroniche quali processori, sensori e attuatori. Si prevede che il mercato globale di questi tessuti raggiungerà i 2,9 miliardi di dollari americani entro il 2020. In prima istanza si può pensare che molto verosimilmente, tramite l'uso di GBM, sarà possibile creare tessuti naturali e sintetici con particolari proprietà di conducibilità elettrica e termica, quindi per esempio ideali per l'abbigliamento sportivo in quanto in grado di rimuovere velocemente il calore durante l'estate e trattenerlo durante la stagione fredda, ma anche ignifughi, antistatici (ideali per le coperture dei materassi), resistenti e con effetto barriera per le onde elettromagnetiche. In questo contesto segnaliamo in territorio italiano la collaborazione attualmente in corso tra Directa Plus (produttore di grafene) e Prochimica Novarese, gruppo chimico internazionale dotato di una divisione operante nel settore del tessile, al fine di realizzare un tessuto ignifugo, antistatico, altamente resistente agli strappi, efficace come barriera per le onde elettromagnetiche e ottimo conduttore di calore (un prototipo è già stato prodotto integrando nanofogli di grafene G+, prodotti da Directa Plus in nylon 6 o nylon 6,6). I GBM possono essere utilizzati anche per il trattamento delle acque, dell'aria e per la bonifica dei terreni.[20] Per quanto riguarda il primo caso, si tratta principalmente di effettuare la rimozione di idrocarburi petroliferi dalle acque, operazione dai costi stimati intorno ai 16.000 dollari per tonnellata di olio da rimuovere. È altamente auspicata quindi la produzione di

materiali super-adsorbenti utilizzabili nelle operazioni di bonifica. In questo ruolo i GBM mostrano grandi potenzialità, vista l'elevata idrofobicità e area superficiale che li caratterizza (si esclude il GO). Sempre Directa Plus ha all'attivo (nell'ambito del progetto europeo Genius: genius-project.com, con un budget di 860.000 euro, di cui la metà finanziati dalla UE) la sperimentazione di un materiale chiamato Graphysorber™ in grado di adsorbire oli a media e bassa viscosità nell'intervallo degli 80-90 g/g: fino a 4 volte più dei normali materiali adsorbenti esistenti sul mercato ed in grado di rimuovere idrocarburi a basse concentrazioni (da ppm a ppb). L'olio adsorbito e il materiale possono poi essere separati, recuperati e riciclati. Si tratta inoltre di un materiale adsorbente completamente inerte, non-infiammabile, altamente idrofobico e dotato di completa galleggibilità. Ha ottenuto l'approvazione del Ministero per l'Ambiente Italiano per l'impiego in mare nelle operazioni di bonifica da idrocarburi. Sono stati eseguiti dei test sul campo per provarne le potenzialità in collaborazione con SetCar, azienda Rumena operante nel settore delle bonifiche ambientali, con la quale sono stati trattati oltre 30.000 m<sup>3</sup> di acqua contaminata da idrocarburi riducendone le concentrazioni da 300-50 ppm fino a valori inferiori a 1 ppm. I risultati sono stati presentati all'ultimo Forum Eco-Innovation, svoltosi a Barcellona e promosso dalla UE.[21] Il prossimo passo riguarda l'Italia. Directa Plus è infatti ora in contatto con autorità portuali per vendere la tecnologia in zone dove possono esserci perdite di idrocarburi e con una società del Mezzogiorno per depurare acque superficiali e sotterranee. Sempre nel settore trattamento acque, sono promettenti anche membrane basate su fogli di grafene a singolo strato dotati di nano-fessure per la desalinizzazione dell'acqua di mare, mentre schiume di grafene ossido possono essere impiegate per la rimozione del mercurio dalle acque, senza bisogno di operare alcun aggiustamento di pH, requisito invece quasi sempre necessario per rendere operativi altri sistemi adsorbenti. I GBM sono anche molto studiati per l'assorbimento di metalli pesanti quali il cromo, il cobalto, l'arsenico, il cadmio e il piombo. In generale comunque, i GBM sono molto promettenti come additivi di polimeri usati per la preparazione di membrane da utilizzarsi in ambiente acquoso per vari scopi (purificazione, osmosi inversa, filtrazione, desalinizzazione),[22] in quanto conferiscono al prodotto finito migliori proprietà anti-fouling. È degna di nota per esempio la collaborazione tra Haydale, produttore gallese di GBM funzionalizzati, il Centre of Process Innovation, G2O Water International e Sellafield Ltd. per lo sviluppo di membrane autopulenti ricoperte di grafene da impiegarsi per una serie di possibili usi, quali la desalinizzazione, la separazione olio/acqua e anche il trattamento delle acque contaminate da scorie nucleari. Nei sistemi di desalinizzazione, la deposizione del sale marino sulle membrane è considerato una delle maggiori cause di intasamento. È stato dimostrato che l'incorporazione di GO nelle membrane in polisolfone in piccola quantità porta ad una riezione massima del 72% per il solfato di sodio, con una pressione applicata di 4 bar.[23] Per il trattamento dell'aria invece è concepibile un utilizzo dei GBM nei filtri per la rimozione di inquinanti organici, quali idrocarburi policiclici aromatici, diossine e policlorobifenili, sempre per le ragioni viste prima: elevata area superficiale e affinità chimica per questi composti. Sempre Directa Plus sta effettuando test per l'utilizzo di Graphysorber™ per l'abbattimento di questi composti in uscita da un impianto di termovalorizzazione. I settori delle vernici, rivestimenti e packaging hanno buone prospettive di beneficiare dell'utilizzo di GBM.[24] Sarà infatti possibile realizzare contenitori e superfici sempre più resistenti ai liquidi, ai gas e alle aggressioni chimiche grazie a nuove patine protettive nanoingegnerizzate a base di GBM quali

nano-foglietti di grafene esfoliato, RGO o anche di GO.[25] Questi prodotti ad alto contenuto nano-tecnologico potranno essere utilizzati per esempio negli involucri ad uso alimentare[26] impedendo l'ingresso di acqua e ossigeno che alterano la qualità dei cibi, oppure nei rivestimenti dei mezzi di trasporto più esposti, quali le navi cargo e militari, i containers da loro trasportati ma anche altri importanti dispositivi e costruzioni operanti in mare quali i sensori oceanografici, gli scambiatori di calore, le piattaforme petrolifere ed i sistemi per l'acquacoltura. Ci sono ad esempio buone prospettive di miglioramento per le proprietà anti-fouling ed anti-biofouling delle vernici di rivestimento (Figura 26), come accennato in precedenza per le membrane, ma anche per la resistenza alla corrosione delle superfici metalliche (Figura 27), uno dei maggiori problemi dell'industria mondiale, con costi annuali stimati intorno alle 2.2 migliaia di miliardi di dollari americani.

In generale comunque i vantaggi nel settore dei rivestimenti funzionali si estendono al di là dell'aspetto meramente protettivo alla corrosione, al fouling o all'incremento della resistenza meccanica delle superfici: è anche possibile infatti conferire al rivestimento, ad esempio, proprietà di assorbimento di agenti tossici, resistenza al calore, al fuoco o al gelo e azione antibatterica. Il ruolo positivo dei rivestimenti, come la loro funzione principale di proteggere i materiali, è spesso associato ad aspetti negativi, quali l'impatto sull'ambiente di alcune tecnologie associate per il rivestimento delle superfici metalliche. L'utilizzo di cromo esavalente e tributil-stagno nell'industria dei rivestimenti protettivi per metalli è stato limitato, ad esempio, a causa del potenziale cancerogeno e biocida associato a tali specie chimiche. Anche nel campo degli additivi usati in combinazione con polimeri per fungere da ritardanti di fiamma,[27] sono state introdotte molte nuove regolamentazioni che vietano l'uso di composti contenenti alogeni, fosforo e derivati melaminici, in quanto tossici per l'uomo e l'ambiente. È quindi sicuramente un obiettivo chiave per l'industria dei rivestimenti quello di trovare sostituti più ecosostenibili per questi materiali: i GBM hanno grosse potenzialità per svolgere questa funzione. L'utilizzo di grafene nei rivestimenti può conferire proprietà di super-idrofobicità o super-idrofilicità (a seconda del tipo di GBM usato; mentre il grafene è idrofobico e oleofilo, GO è idrofobico e il GO trattato con fluoro è oleofobico), di conducibilità termica ed elettrica e, in combinazione con altri materiali quali per esempio il biossido di titanio, anche foto-catalitiche, aprendo gli orizzonti alla realizzazione di superfici autopulenti attraverso il semplice utilizzo di radiazione UV a bassa intensità. Uno dei modi più semplice per impiegare i GBM come additivi anti-fouling è quello di usarli come pigmenti in formulazioni commerciali per vernici. È stato dimostrato per esempio che l'aggiunta di pigmenti a base di GO a resine alchidiche aumenta la capacità delle superfici ricoperte di resistere alla colonizzazione da microorganismi, quindi prevenendo/riducendo la formazione di bio-film in ambiente acquoso.[28] I GBM sono anche studiati per l'utilizzo in rivestimenti antisettici per costituire una protezione contro batteri e patogeni. In questo campo, tali rivestimenti possono aiutare a prevenire le infezioni post-operatorie, al fine di accelerare la guarigione. Come accennato prima, c'è una grossa domanda di rivestimenti antisettici anche nell'industria alimentare e delle bevande per il packaging antifungino ed antibatterico, usato per la conservazione e la commercializzazione dei prodotti edibili. Il grafene è un materiale giudicato finora bio-compatibile (non è stato ancora evidenziato alcun effetto tossico su molte linee di cellule umane ed

ecosistemi) ed ha un effetto anti-batterico, che è stato correlato allo stress ossidativo e alla distruzione fisica delle membrane batteriche.[29]

#### **4.4 Ricerche e sperimentazioni in corso d'opera.**

Come già anticipato, l'iniziativa "Graphene Flagship" ([www.graphene-flagship.eu](http://www.graphene-flagship.eu),) è senz'altro il progetto di ricerca europeo più consistente, in termini di fondi investiti (1 miliardo di euro, partita nell'Ottobre 2013; durata 10 anni, fase iniziale fino ad Aprile 2016 nell'ambito del settimo programma quadro, dopo di che ingresso in Horizon2020 – H2020) e numero di realtà coinvolte, al momento in corso relativo al grafene e alle sue possibilità di industrializzazione. Essa è una delle FET Flagship, ambiziose iniziative di ricerca su larga scala e basate su presupposti scientifici finanziate dalla UE che mirano ad ottenere degli obiettivi "visionari". Questi progetti così ambiziosi si fondano su una vasta cooperazione tra la UE stessa e gli stati membri, oltre che tra una varietà di discipline, comunità e programmi necessitando, proprio in virtù di tale complessità, di un supporto finanziario di almeno 10 anni. Il piano d'azione delineato dal consorzio che ne ha posto le basi sottolinea gli obiettivi principali e le aree di ricerca di questo progetto, come sono state al meglio interpretate nelle sue fasi d'inizio, su un lasso temporale di appunto 10 anni. Tre grandi aree di attività sono state individuate: la prima consiste nell'identificare a fianco del grafene (già noto), altri materiali "bidimensionali", verificarne le potenzialità e sviluppare metodi affidabili, riproducibili e sicuri per produrli su scala industriale; la seconda consiste nell'identificazione di nuove opportunità offerte da tali materiali per creare dispositivi di nuova generazione, con architetture differenti da quelle attualmente utilizzate; la terza, infine, è basata sull'effettiva integrazione di questi materiali 2D all'interno di sistemi in grado di fornire nuove funzioni e aree di applicazione. Undici tematiche di scienza e tecnologia sono state individuate in questo piano; esse sono: scienza di base, salute ed ambiente, produzione, dispositivi elettronici, spintronica, fotonica ed optoelettronica, sensori, elettronica flessibile, conversione ed accumulazione di energia, materiali compositi e dispositivi biomedici. La strategia di azione della Flagship prevede di subire modifiche nel corso dei 10 anni, per permettere di tenersi aggiornati rispetto agli ultimi sviluppi nella scienza e tecnologia dei GBM, che possono verificarsi nel tempo. Un'area chiave è sicuramente quella relativa ai metodi avanzati di produzione dei GBM. La strategia si estende comunque al di là dei soli GBM in quanto tali, per chiamare in causa anche materiali più elaborati che li contengano, quali i compositi e le relative proprietà sotto vari aspetti (chimico, biologico e meccanico, per esempio), che possono più o meno beneficiare dell'addizionale presenza dei GBM. Le elevate conducibilità elettrica ed area superficiale in rapporto alla massa lo rendono un materiale interessante per l'accumulo di energia, per esempio, in batterie avanzate e supercondensatori. Questo potrebbe avere un largo impatto sull'elettronica di consumo portatile e su altre aree chiave quali le auto elettriche o ibride. La prospettiva di disporre di batterie leggere a carica veloce darebbe ai trasporti eco-sostenibili una spinta e farebbe avanzare l'implementazione su larga scala delle auto elettriche come componenti essenziali nel trasporto urbano ed suburbano. I compositi resistenti e leggeri permetterebbero anche di costruire nuove automobili, aeroplani ed altri mezzi e dispositivi utilizzando meno materiali ed energia, e contribuendo in questo modo a un mondo più sostenibile. La ricerca è oggi estesa a molte nuove aree tra cui, ad esempio, applicazioni mediche e rivestimenti funzionali a base di grafene. In

termini di categorie di costo, i fondi della Flagship sono prevalentemente mirati a pagare personale, mentre per quel che riguarda le infrastrutture si è dato per scontato che esse vengano finanziate dalle singole nazioni. La Graphene Flagship prevede una forte sinergia collaborativa tra mondo della ricerca/accademico e mondo industriale, in quasi tutte le undici tematiche individuate, ad eccezione di quella relativa agli aspetti di scienza di base del grafene. La parte relativa all'innovazione ed alla disseminazione hanno un ruolo chiave nello sviluppare schemi collaborativi sul fronte, ad esempio, della gestione della proprietà intellettuale e nel comunicare i risultati sia internamente sia esternamente. La divulgazione al pubblico è anche di fondamentale importanza, trattandosi di una grossa iniziativa finanziata con denaro pubblico. E' stato infatti assunto personale a tempo pieno responsabile della comunicazione al pubblico dell'iniziativa.

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *Nature* 1985, 318, 162-163.
- [2] a) S. Iijima, *nature* 1991, 354, 56-58; b) S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature* 1993, 363, 603-605.
- [3] S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai and K. Takahashi, *Chemical Physics Letters* 1999, 309, 165-170.
- [4] a) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Science* 2004, 306, 666-669; b) A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat Mater* 2007, 6, 183-191.
- [5] M. Peplow, *Nature* 2013, 503, 327-329.
- [6] a) <http://graphene-flagship.eu>; b) A. C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Fal'Ko, K. S. Novoselov, S. Roche, P. Bøggild, S. Borini, F. H. Koppens, V. Palermo and N. Pugno, *Nanoscale* 2015, 7, 4598-4810.
- [7] P. Wick, A. E. Louw-Gaume, M. Kucki, H. F. Krug, K. Kostarelos, B. Fadeel, K. A. Dawson, A. Salvati, E. Vázquez and L. Ballerini, *Angewandte Chemie International Edition* 2014, 53, 7714-7718.
- [8] [http://www.iso.org/iso/iso\\_technical\\_committee?commid=381983](http://www.iso.org/iso/iso_technical_committee?commid=381983)
- [9] [www.iec.ch/tc113](http://www.iec.ch/tc113)
- [10] a) V. Skakalova and A. Kaiser, *Graphene Elsevier*, Cambridge, 2014, p. 376; b) S. Das, P. Sudhagar, Y. S. Kang and W. Choi in *Synthesis and Characterization of Graphene*, Vol. John Wiley & Sons, Inc, 2015, pp. 85-131.
- [11] Y. Zhang, L. Zhang and C. Zhou, *Accounts of chemical research* 2013, 46, 2329-2339.
- [12] M. Cai, D. Thorpe, D. H. Adamson and H. C. Schniepp, *Journal of Materials Chemistry* 2012, 22, 24992-25002.
- [13] H. Huang, Y. Xia, X. Tao, J. Du, J. Fang, Y. Gan and W. Zhang, *Journal of Materials Chemistry* 2012, 22, 1045210456.
- [14] B. Garg, T. Bisht and Y.-C. Ling, *Molecules* 2014, 19, 14582-14614.
- [15] W. Gao in *The Chemistry of Graphene Oxide*, Vol. (Ed. W. Gao), Springer International Publishing, 2015, pp. 61-95.
- [16] a) S. Banerjee, J. H. Lee, T. Kuila and N. H. Kim in *7 - Synthesis of graphene-based polymeric nanocomposites*, Vol. Eds.: Y. Dong, R. Umer and A. K.-T. Lau), Woodhead Publishing, 2015, pp. 133-155; b) F. Cesano and D. Scarano in *Dispersion of Carbon-Based Materials (CNTs, Graphene) in Polymer Matrices*, Vol. Eds.: D. Demarchi and A. Tagliaferro), Springer International Publishing, 2015, pp. 43-75.
- [17] a) M. Michałowski, J. Tomasiak and M. Wiśniewska in *Impact of graphene coatings on nanoscale tribological properties of miniaturized mechanical objects*, Vol. 393 Eds.: R. Jabłoński and T. Brezina), Springer International Publishing, 2016, pp. 501-507; b) J. Tomasiak, M. Wiśniewska and M. Kamiński in *Tribological behavior of graphenecoated mechanical elements*, Vol. 393 Eds.: R. Jabłoński and T. Brezina), Springer International Publishing, 2016, pp. 521-526.
- [18] H. Peterlik in *Carbon Fibers*, Vol. John Wiley & Sons, Inc., 2014, pp. 27-39.
- [19] T. Dias, *Electronic Textiles Elsevier*, Cambridge, 2015, p. 307.
- [20] a) V. V. Tarabara in *Chapter 10 - Multifunctional Nanomaterial-Enabled Membranes for Water Treatment*, Vol. (Ed. A. S. S. D. Savage), William Andrew Publishing, Oxford, 2014, pp. 155-171; b) A. Street, R. Sustich, J. Duncan and N. Savage, *Nanotechnology Applications for Clean Water*, Elsevier, Oxford, 2014, p. 657.
- [21] [http://ec.europa.eu/environment/ecoinnovation2015/1st\\_forum/index\\_en.html](http://ec.europa.eu/environment/ecoinnovation2015/1st_forum/index_en.html)
- [22] Z. Xu in *Graphene Oxides in Filtration and Separation Applications*, Vol. (Ed. W. Gao), Springer International Publishing, 2015, pp. 129-147.
- [23] B. Ganesh, A. M. Isloor and A. Ismail, *Desalination* 2013, 313, 199-207.
- [24] A. S. H. Makhlof, *Handbook of Smart Coatings for Materials Protection*, Elsevier, Cambridge, 2014, p. 628.
- [25] M. J. Nine, M. A. Cole, D. N. Tran and D. Losic, *Journal of Materials Chemistry A* 2015.
- [26] P. M. Visakh and M. Liang, *Poly(Ethylene Terephthalate) Based Blends, Composites and Nanocomposites*, Elsevier, Oxford, 2015, p. 241.
- [27] C. L. Chiang and J. M. Yang in *10 - Flame retardance and thermal stability of polymer/graphene nanosheet oxide composites*, Vol. Eds.: Y. Dong, R. Umer and A. K.-T. Lau), Woodhead Publishing, 2015, pp. 253-272.
- [28] K. Krishnamoorthy, K. Jeyasubramanian, M. Premanathan, G. Subbiah, H. S. Shin & S. J. Kim, *Carbon* 2014 72 328-337.
- [29] a) Y. Tu, M. Lv, P. Xiu, T. Huynh, M. Zhang, M. Castelli, Z. Liu, Q. Huang, C. Fan and H. Fang, *Nature nanotechnology* 2013, 8, 594-601; b) S. Gurunathan, J. W. Han, A. A. Dayem, V. Eppakayala and J.-H. Kim, *International journal of nanomedicine* 2012, 7, 5901.



## 5. RINGRAZIAMENTI

*"Desidero vivamente ringraziare la professoressa Maria Claudia Lucchetti per la sua preziosa attività di indirizzo, per la pazienza, per la fiducia in me e l'entusiasmo che mi ha trasmesso, per la gentilezza ed i confronti costruttivi, gli approfondimenti, gli stimoli, gli spunti forniti a questo lavoro, oltre che per la sua disponibilità mai venuta meno per l'intero arco di gestazione di questa tesi."*

*"Un grande ringraziamento a mia madre Lucia e mio padre Roberto che hanno sempre creduto in me, con il loro instancabile sostegno ed i sacrifici mi hanno permesso di arrivare fin qui davanti a voi oggi, contribuendo alla mia formazione morale e caratteriale, prima di tutto, e personale".*

## 6. BIBLIOGRAFIA

- Abouraddy, A.F.; Bayindir, M.; Benoit, G.; Hart, S.D.; Kuriki, K.; Orf, N.; Shapira, O.; Sorin, F.; Temelkuran, B.; Fink, Y. Towards multimaterial multifunctional fibres that see, hear, sense and communicate. *Nat. Mater.* 2007, 6, 336–347.
- Ashruf, C.M.A. Thin flexible pressure sensors. *Sens. Rev.* 2002, 22, 322–327.
- Ass. Italiana per la Ricerca Industriale (AIRI), Key Enabling Technologies: their role in the priority technologies for the Italian industry, Apr 2013
- Ass. Italiana per la Ricerca Industriale (AIRI), Tecnologie Prioritarie per l'Industria Italiana: Innovazioni per il prossimo futuro, dicembre 2016
- Associazione Italiana per la Ricerca Industriale (AIRI), Third Italian Nanotechnology Census, Giugno 2011
- Bai, S.; Zhang, L.; Xu, Q.; Zheng, Y.; Qin, Y.; Wang, Z. Two dimensional woven nanogenerator. *Nano Energy* 2013, 2, 1–5.
- Banerjee S., J. H. Lee, T. Kuila and N. H. Kim in 7 - Synthesis of graphene-based polymeric nanocomposites, Vol. Eds.: Y. Dong, R. Umer and A. K.-T. Lau), Woodhead Publishing, 2015, pp. 133-155;
- Baurley, S. Interactive and experiential design in smart textile products and applications. *Pers. Ubiquitous Comput.* 2004, 8, 274–281.
- Bedeloglu, A.; Demir, A.; Bozkurt, Y.; Sariciftci, N.S. A Photovoltaic Fiber Design for SmartTextiles. *Text. Res. J.* 2009, 80, 1065–1074.
- Bekaert Fibre Technologies. Available online: <http://www.bekaert.com>.
- Bellantoni P., Bosco V., Crudo D., 50 Idee tessili, Città Studi Biella Spa, gennaio 2016.
- Black, S. Trends in Smart Medical Textiles. In *Smart Textiles for Medicine and Healthcare: Materials, Systems and Applications*; Van Langenhove, L., Ed.; University of Ghent: Ghent, Belgium, 2007; Volume 1, pp. 10–22.
- Blayo, A.; Pineaux, B. Printing processes and their potential for RFID printing. In *Proceeding of Joint sOc-UESAI Conference*, Grenoble, France, 7 10 October 2005; pp. 27–30.
- Brebels, S.; Ryckaert, J.; Boris, C.; Donnay, S.; De Raedt, W.; Beyne, E.; Mertens, R.P. SOP Integration and Codesign of Antennas. *IEEE Trans. Adv. Packag.* 2004, 27, 341–351.
- Brosteaux, D.; Gonzalez, M.; Vanfleteren, J. Design and Fabrication of Elastic Interconnections for Stretchable Electronic Circuits. *IEEE Electron Device Lett.* 2007, 28, 552–554.
- Cai M., D. Thorpe, D. H. Adamson and H. C. Schniepp, *Journal of Materials Chemistry* 2012, 22, 24992-25002.
- Camarchia, V.; Chiolerio, A.; Cotto, M.; Fang, J.; Ghione, G.; Pandolfi, P.; Pirola, M.; Pirola, M.; Quaglia, R.; Ramella, C. Demonstration of inkjet printed silver nanoparticle microstrip lines on alumina for RF power modules. *Org. Electron.* 2014, 15, 91–98.
- Cesano F. and D. Scarano in *Dispersion of Carbon-Based Materials (CNTs, Graphene) in Polymer Matrices*, Vol. Eds.: D. Demarchi and A. Tagliaferrro), Springer International Publishing, 2015, pp. 43-75.
- Chiang C. L. and J. M. Yang in 10 - Flame retardance and thermal stability of polymer/graphene nanosheet oxide composites, Vol. Eds.: Y. Dong, R. Umer and A. K.-T. Lau), Woodhead Publishing, 2015, pp. 253-272.
- Chiechi, R.C.; Havenith, R.W.A.; Hummelen, J.C.; Koster, L.J.A.; Loi, M.A. Modern plastic solar cells: Materials, mechanisms and modeling. *Mater. Today* 2013, 16, 281–289.
- CMI. Available online: <https://www.colonialmills.com/PublicStore/catalog/Braiding-Process,156.aspx>.
- Communication from the Commission to the European Parliament, the Council and the European Economic and Social Committee, Definition of Nanomaterials, October 2011
- Communication From the Commission to the European Parliament, the Council and the European Economic and Social Committee, Second Regulatory Review on Nanomaterials, COM(2012) 572 final, October 2012
- Coosemans, J.; Hermans, B.; Puers, R. Integrating wireless ECG monitoring in textiles. *Sens. Actuators A Phys.* 2006, 130–131, 48–53.
- Cornell University—Fabrics of Our Livelihoods. Available online: <http://smallfarms.cornell.edu/2011/07/04/fabrics-of-our-livelihoods>.
- Coyle, S.; Lau, K.-T.; Moyna, N.; O’Gorman, D.; Diamond, D.; Di Francesco, F.; Costanzo, D.; Salvo, P.; Trivella, M.G.; De Rossi, D.E.; et al. BIOTEX—Biosensing textiles for personalised healthcare management. *IEEE Trans. Inf. Technol. Biomed.* 2010, 14, 364–370.
- Creative Sewing. Available online: <http://www.creativesewing.co.nz/>.
- Custodio, V.; Herrera, F.J.; López, G.; Moreno, J.I. A review on architectures and communications technologies for wearable health-monitoring systems.
- Custom Fabric Printing. Available online: <http://sophiasdecor.blogspot.it/2012/09/insidespoonflower-custom-fabric.html>.
- Das S., P. Sudhagar, Y. S. Kang and W. Choi in *Synthesis and Characterization of Graphene*, Vol. John Wiley & Sons, Inc, 2015, pp. 85-131.
- Das, R.N.; Lin, H.T.; Lauffer, J.M.; Markovich, V.R. Printable electronics: Towards materials development and device fabrication. *Circuit World* 2011, 37, 38–45.
- Dias T., *Electronic Textiles* Elsevier, Cambridge, 2015, p. 307.
- Dias, T. Development and Analysis of Novel Electroluminescent Yarns and Fabrics for Localised Automotive Interior Illumination: El Yarns and Fabrics. *Text. Res. J.* 2012, 82, 1164–1176.
- Durable water repellent. Available online: [http://en.wikipedia.org/wiki/Durable\\_water\\_repellent](http://en.wikipedia.org/wiki/Durable_water_repellent).
- Edmison, J.; Jones, M.; Nakad, Z.; Martin, T. Using piezoelectric materials for wearable electronic textiles. In *Proceedings of the 6th International Symposium on Wearable Computers (ISWC)*, Seattle, WA, USA, 7–10 October 2002; pp. 41–48.
- Ferrari A. C., F. Bonaccorso, V. Fal’Ko, K. S. Novoselov, S. Roche, P. Bøggild, S. Borini, F. H. Koppens, V. Palermo and N. Pugno, *Nanoscale* 2015, 7, 4598-4810.
- Fhede L, J.; Seoane, F. Thordstein, Soft textile electrodes for EEG monitoring. In *Proceedings of 2010 the 10th IEEE International Conference on Information Technology and Applications in Biomedicine (ITAB)*, Corfu, Greece, 2–5 November 2010; pp. 1–4.
- Ganesh B., A. M. Isloor and A. Ismail, *Desalination* 2013, 313, 199-207.
- Gao W. in *The Chemistry of Graphene Oxide*, Vol. (Ed. W. Gao), Springer International Publishing, 2015, pp. 61-95.
- Garg B., T. Bisht and Y.-C. Ling, *Molecules* 2014, 19, 14582-14614.
- Geim A. K. and K. S. Novoselov, *Nat Mater* 2007, 6, 183-191.
- Giddens, H.; Paul, D.L.; Hilton, G.S.; McGeehan, J.P. Influence of body proximity on the efficiency of a wearable textile patch antenna. In *Proceeding of the 6th European Conference Antennas & Propagation (EuCAP)*, Prague, Czech, 26–30 March 2012; pp. 1353–1357.

- Gimpel, S.; Moehring, U.; Mueller, H.; Neudeck, A.; Scheibner, W. The galvanic and electrochemical modification of textiles. *Band-und Flechtind.* 2003, 40, 115–120.
- Gupta, B.; Sankaralingam, S.; Dhar, S. Development of Wearable and Implantable Antennas in the Last Decade: A Review. In *Proceedings of Mediterranean Microwave Symposium (MMS)*, Guzelyurt, Turkey, 25–27 August 2010; pp. 251–267.
- Gurunathan S., J. W. Han, A. A. Dayem, V. Eppakayala and J.-H. Kim, *International journal of nanomedicine* 2012, 7, 5901.
- H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *Nature* 1985, 318, 162–163.
- Hamed, M.; Forchheimer, R.; Inganäs, O. Towards woven logic from organic electronic fibres. *Nature Mater.* 2007, 6, 357–362.
- Hertleer, C.; Laere, A.V.; Rogier, H.; Langenhove, L.V. Influence of Relative Humidity on Textile Antenna Performance. *Text. Res. J.* 2009, 80, 177–183.
- Hertleer, C.; Rogier, H.; Member, S.; Vallozzi, L.; Langenhove, L.V. A Textile Antenna for Off-Body Communication Integrated into Protective Clothing for Firefighters. *IEEE Trans. Adv. Packag.* 2009, 57, 919–925.
- How to Get What You Want? Available online: <http://www.kobakant.at/DIY/>.
- [http://ec.europa.eu/environment/ecoinnovation2015/1st\\_forum/index\\_en.html](http://ec.europa.eu/environment/ecoinnovation2015/1st_forum/index_en.html)
- <http://graphene-flagship.eu>;
- Huang H., Y. Xia, X. Tao, J. Du, J. Fang, Y. Gan and W. Zhang, *Journal of Materials Chemistry* 2012, 22, 1045210456.
- Huang, C.-T.; Shen, C.-L.; Tang, C.-F.; Chang, S.-H. A wearable yarn-based piezo-resistive sensor. *Sens. Actuators A Phys.* 2008, 141, 396–403.
- Huyghe, B.; Rogier, H. Design and manufacturing of stretchable high-frequency interconnects. *IEEE Trans. Adv. Packag.* 2008, 31, 802–808.
- Iijima S. and T. Ichihashi, *Nature* 1993, 363, 603–605.
- Iijima S., M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai and K. Takahashi, *Chemical Physics Letters* 1999, 309, 165–170.
- Iijima S., *nature* 1991, 354, 56–58;
- INAIL, *Libro Bianco: esposizione a nanomateriali ingegnerizzati ed effetti sulla salute e sicurezza nei luoghi di lavoro*, 2011
- Infineon Technologies AG. Available online: <http://www.infineon.com>.
- International Standards Organization – Technical Committee on Nanotechnologies (ISO TC 229), *Nanotechnologies business plan*, gennaio 2011
- Ionescu, C.; Bonfert, D.; Codreanu, N.D.; Svasta, P. Investigations on current capabilities of PEDOT:PSS conductors. In *Proceeding of the 35th International Spring Seminar on Electronics Technology*, Bad Aussee, Austria, 9–13 May 2012; pp. 59–64.
- ISO [http://www.iso.org/iso/iso\\_technical\\_committee?commid=381983](http://www.iso.org/iso/iso_technical_committee?commid=381983)
- I-Start, *Umbria Innovazione, Tessili innovativi, Stato dell'arte tecnologico*, ottobre 2013.
- Janietz, S.; Gruber, B.; Schattauer, S.; Schulze, K.; Integration of OLEDs in Textiles. *Adv. Sci. Technol.* 2012, 80, 14–21.
- Kaija, T.; Lilja, J.; Salonen, P. Exposing Textile Antennas for Hash Environment. In *Proceedings of 2010 Military Communications Conference*, San Jose, CA, USA, 31 October–3 November 2010; pp. 737–742.
- Klotz Gernot, *Nanotechnology: a sustainable basis for competitiveness and growth in Europe*, High Level Group on Key Enabling Technologies, December 2010
- Krishnamoorthy K., K. Jeyasubramanian, M. Premanathan, G. Subbiah, H.S Shin & S. J. Kim, *Carbon* 2014 72 328–337.
- Langereis, G.R.; Bouwstra, S.; Chen, W. *Sensors, Actuators and Computing Architecture Systems for Smart Textiles*. In *Smart Textiles for Protection*; Chapman, R., Ed.; Woodhead Publishing: Cambridge, UK, 2012; Volume 1, pp. 190–213.
- Lee, H.-H.; Chou, K.-S.; Huang, K.-C. Inkjet printing of nanosized silver colloids. *Nanotechnology* 2005, 16, 2436–2441.
- Lee, Y.-H.; Kim, J.-S.; Noh, J.; Lee, I.; Kim, H.J.; Choi, S.; Seo, J.; Jeon, S.; Kim, T.-S.; Lee, J.-Y.; et al. Wearable Textile Battery Rechargeable by Solar Energy. *NanoLetters* 2013, 13, 5753–5761.
- LessEMF. Available online: <http://www.lessemf.com/fabric.html>.
- Linz, T.; Gourmelon, L.; Langereis, G. Contactless EMG sensors embroidered onto textile. In *Proceedings of the 4th International Workshop on Wearable and Implantable Body Sensor Networks*, Aachen, Germany, 26–28 March 2007; Volume 13, pp. 29–34.
- Liu, N.; Lu, Y.; Qiu, S.; Li, P. Electromagnetic Properties of Electro-Textile for Wearable Antennas Applications. *Front. Electr. Electron. Eng. China* 2011, 6, 553–566.
- Locher, I. *Technologies for System-on-Textile Integration*. Ph.D. Thesis, Swiss Federal Institute of Technology (ETH), Zurich, Switzerland, 2006.
- Löfhede, J.; Seoane, F.; Thordstein, M. Textile electrodes for EEG recording—A pilot study.
- Loominous. Available online: <http://www.loominous.co.uk/studio.html> .
- Lux Research, *Global Nanotech Spending*, 30 maggio 2011
- Mac, T.; Houis, S.; Gries, T. Metal Fibers. In *Proceeding of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies*, Baden Baden, Germany; 3–7 October 2004; Volume 47.
- Makhlof A. S. H., *Handbook of Smart Coatings for Materials Protection*, Elsevier, Cambridge, 2014, p. 628.
- Matthews, J.C.G.; Pettitt, G. Development of Flexible, Wearable Antennas. In *Proceedings of EuCAP 2009: 3rd European Conference on Antennas and Propagation*, Berlin, Germany, 23–27 March 2009; pp. 273–277.
- McFarland, E.G.; Carr, W.W.; Sarma, D.S.; Dorrierty, J.L. Effects of Moisture and Fiber Type on Infrared Absorption of Fabrics. *Text. Res. J.* 1999, 69, 607–615.
- Meyer, J.; Lukowicz, P.; Tröster, G. Textile Pressure Sensor for Muscle Activity and Motion Detection. In *Proceeding of the 10th IEEE International Symposium on Wearable Computers*, Montreux, Switzerland, 11–14 October 2006.
- Michałowski M., J. Tomasik and M. Wiśniewska in *Impact of graphene coatings on nanoscale tribological properties of miniaturized mechanical objects*, Vol. 393 Eds.: R. Jabłoński and T. Brezina), Springer International Publishing, 2016, pp. 501–507;
- Moretti, A. *Estudo do Brim Santista Visando Aplicações em Antenas têxteis*. MS.c. Thesis, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brazil, 2011.
- Müller, C.; Hamed, M.; Karlsson, R.; Jansson, R.; Marcilla, R.; Hedhammar, M.; Inganäs, O. Woven electrochemical transistors on silk fibers. *Adv. Mater.* 2011, 6, 898–901.
- Munro, B.J.; Steele, J.R.; Campbell, T.E.; Wallace, G.G. *Wearable Textile Biofeedback Systems: Are They too Intelligent for the Wearer? In Wearable eHealth Systems for Personalised Health Management: State of the Art and Future Challenges*; Lymberis, A., De Rossi, D., Eds.; IOS Press—STM Publishing House: Amsterdam, The Netherlands, 2005; Volume 108, pp. 271–277.
- Nine M. J., M. A. Cole, D. N. Tran and D. Losic, *Journal of Materials Chemistry A* 2015.
- Nishide, H.; Oyaizu, K. Materials science. Toward flexible batteries. *Science* 2008, 319, 737–738.
- Novoselov K. S., A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Science* 2004, 306, 666–669;
- Numakura, D. *Advanced Screen Printing—Practical Approaches for Printable & Flexible Electronics*; DKN Research: Haverhill, MA, USA, 2009.
- OECD Library, *Nanomaterials in Waste Streams-Current Knowledge on Risks and Impacts*, febbraio 2016

- Omenetto, F.; Kaplan, D.; Amsden, J.; Dal Negro, L. Silk Based Biophotonic Sensors. Patent US 2013/0330710, 2013.
- Ouyang, Y.; Chappell, W.J. High Frequency Properties of Electrotiles for Wearable Antenna Applications. *IEEE Trans. Antenna Propag.* 2008, 56, 381–389.
- Pacelli, M.; Loriga, G.; Taccini, N.; Paradiso, R. Sensing Fabrics for Monitoring Physiological and Biomechanical Variables: E-textile solutions. In *Proceeding of the IEEE/EMBS International Summer School on Medical Devices and Biosensors*, St. Catharine's College, Cambridge, UK, 19–22 August 2007; pp. 1–4.
- Pacelli, M.; Loriga, G.; Taccini, N.; Paradiso, R. Sensing Fabrics for Monitoring Physiological and Biomechanical Variables: E-textile solutions. In *Proceedings of the 3rd IEEE-EMBS International Summer School and Symposium on Medical Devices and Biosensors MIT*, Boston, MA, USA, 4–6 September 2006.
- Parashkov, R.E. Becker, E. Large area electronics using printing methods. *Proc. IEEE* 2005, 93, 1321–1329.
- Peplow M., *Nature* 2013, 503, 327-329.
- Peterlik H. in *Carbon Fibers*, Vol. John Wiley & Sons, Inc., 2014, pp. 27-39.
- Popular Embroidery Techniques Used to Decorate Fabrics. Available online: <http://nanetteparker.hubpages.com/hub/Popular-Embroidery-Techniques-Used-to-Decorate-Fabrics>.
- Porcari A., Mantovani E., L'importanza industriale delle nanotecnologie e dei nanomateriali, Spazio Aperto – Energia, Ambiente, Innovazione, doi: 10.12910/EAI2015-027, febbraio 2015, p.67-73.
- Post, E.R.; Orth, M.; Russo, P.R.; Gershenfeld, N. E-broidery: Design and fabrication of textile-based computing. *IBM Syst. J.* 2000, 39, 840–860.
- Printing, S.; Sauer, M.; Meilchen, S.; Kalleder, A.; Mennig, M.; Schmidt, H. Screen printing. In *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*; Michel, A., Aegerter, A., Mennig, M., Eds.; Springer: Norwell, MA, USA, 2004; Volume 1.
- Proetex Project. Available online: [http://www.proetex.org/related\\_projects.htm](http://www.proetex.org/related_projects.htm).
- Redström, M.; Redström, J.; Mazé, R. *IT + Textiles*, 1st ed.; The Interactive Institute: Borås, Sweden, 2005; pp. 59–93.
- Resistat Fiber Collection. Available online: <http://www.resistat.com/>.
- Roco M. C. et al, US Nanotechnology initiative, Nanotechnology research directions for societal needs in 2020, Retrospective and outlook summary, 2011
- Roh, J.-S.; Chi, Y.-S.; Lee, J.-H.; Tak, Y.; Nam, S.; Kang, T.J. Embroidered Wearable Multiresonant Folded Dipole Antenna for FM Reception. *IEEE Antennas Wirel. Propag. Lett.* 2010, 9, 803–806.
- Rothmaier, M.; Luong, M.P.; Clemens, F. Textile Pressure Sensor Made of Flexible Plastic Optical Fibers. *Sensors* 2008, 8, 4318–4329.
- Salonen, P.; Hurme, L. A novel fabric WLAN antenna for wearable applications. In *Proceeding of IEEE International Symposium on Antennas and Propagation Society*, Columbus, OH, USA, 22–27 June 2003; Volume 2, pp. 700–703.
- Schubert, M.B.; Werner, J.H. Flexible solar cells for clothing. *Mater. Today* 2006, 9, 42–50.
- Sibinski, M.; Jakubowska, M.; Sloma, M. Flexible temperature sensors on fibers.
- Skakalova V. and A. Kaiser, *Graphene Elsevier*, Cambridge, 2014, p. 376;
- Sophitex Ltd. Available online: <http://www.sophitex.com>.
- Stassi, S.; Cauda, V.; Canavese, G.; Manfredi, D.; Roppolo, I.; Martino, P.; Chiolerio, A. Nanosized Gold and Silver Spherical, Spiky, and Multi Branched Particles. In *Handbook of Nanomaterials Properties*; Bhushan, B., Ed.; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, Germany, 2014; pp. 199–202.
- STATEX. Available online: <http://www.statex.de/index.php/en/>.
- Stoppa M., Chiolerio A, *Wearable Electronics and Smart Textiles: a critical Review in [www.mdpi.com/journal/sensors](http://www.mdpi.com/journal/sensors)*, doi: 10.3390/s140711957.
- Street A., R. Sustich, J. Duncan and N. Savage, *Nanotechnology Applications for Clean Water*, Elsevier, Oxford, 2014, p. 657.
- Swallow, L.M.; Luo, J.K.; Siores, E.; Patel, I.; Dodds, D. A piezoelectric fibre composite based energy harvesting device for potential wearable applications. *Smart Mater. Struct.* 2008, 17, doi:10.1088/0964-1726/17/2/025017.
- Systex Project. Available online: <http://www.systex.org/projects>.
- Tarabara V. V. in Chapter 10 - Multifunctional Nanomaterial-Enabled Membranes for Water Treatment, Vol. (Ed. A. S. S. D. Savage), William Andrew Publishing, Oxford, 2014, pp. 155-171;
- Textile Innovation Knowledge Platform. Available online: <http://www.tikp.co.uk/knowledge/technology/coating-and-laminating/laminating>.
- The ObservatoryNano Project, European Nanotechnology Landscape Report, 2012
- Tiberto, P.; Barrera, G.; Celegato, F.; Coisson, M.; Chiolerio, A.; Martino, P.; Pandolfi, P.; Allia, P. Magnetic properties of jet-printer inks containing dispersed magnetite nanoparticles. *Eur. Phys. J. B.* 2013, 83, 173–179.
- Tomasik J., M. Wiśniewska and M. Kamiński in *Tribological behavior of graphenecoated mechanical elements*, Vol. 393 Eds.: R. Jabłoński and T. Brezina), Springer International Publishing, 2016, pp. 521-526.
- Tronquo, A.; Rogier, H.; Hertleer, C.; Langenhove, L.V. Applying Textile Materials for the Design of Antennas for Wireless Body Area Networks. In *Proceedings of EuCap2006: First European Conference on Antennas and Propagation*, Nice, France, 6–10 November 2006.
- Tu Y., M. Lv, P. Xiu, T. Huynh, M. Zhang, M. Castelli, Z. Liu, Q. Huang, C. Fan and H. Fang, *Nature nanotechnology* 2013, 8, 594-601;
- Vatanever, D.; Siores, E.; Hadimani, R.; Shah, T. Smart Woven Fabrics in Renewable Energy Generation. In *Advances in Modern Woven Fabrics Technology*; Vassiliadis, S., Ed.; InTech: Rijeka, Croatia, 2011; pp. 23–38.
- Visakh P. M. and M. Liang, *Poly(Ethylene Terephthalate) Based Blends, Composites and Nanocomposites*, Elsevier, Oxford, 2015, p. 241.
- Wei, Y.; Torah, R.; Yang, K. Screen printing of a capacitive cantilever-based motion sensor on fabric using a novel sacrificial layer process for smart fabric applications. *Meas. Sci. Technol.* 2013, 24, doi: 10.1088/0957-0233/24/7/075104.
- Wei, Y.; Torah, R.; Yang, K.; Beeby, S.; Tudor, J. Screen printed capacitive free-standing cantilever beams used as a motion detector for wearable sensors. *Procedia Eng.* 2012, 47, 165–169.
- Wick P., A. E. Louw-Gaume, M. Kucki, H. F. Krug, K. Kostarelos, B. Fadeel, K. A. Dawson, A. Salvati, E. Vázquez and L. Ballerini, *Angewandte Chemie International Edition* 2014, 53, 7714-7718.
- Windmiller, J.R.; Wang, J. Wearable Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review. *Electroanalysis* 2012, 1, 29–46.
- Xu Z. in *Graphene Oxides in Filtration and Separation Applications*, Vol. (Ed. W. Gao), Springer International Publishing, 2015, pp. 129-147.
- Zadeh, E. Flexible biochemical sensor array for laboratory-on-chip applications. In *Proceeding of the International Workshop on Computer Architecture for Machine Perception and Sensing*, Montreal, QC, Canada, 18–20 September 2006; pp. 65–66.
- Zhang Y., L. Zhang and C. Zhou, *Accounts of chemical research* 2013, 46, 2329-2339.
- Zhang, L.; Wang, Z.; Psychoudakis, D.; Volakis, J.L. Flexible Textile Antennas for Body-Worn Communication. In *Proceedings of IEEE International Workshop on Antenna Technology*, Tucson, ZA, USA, 5–7 March 2012; pp. 205–208.