

Síntesis e incorporación de partículas de ZnO en residuo de poliuretano para la obtención de una película antibacterial

Synthesis and incorporation of ZnO particles into polyurethane waste to produce an antibacterial film

C. A. Zamora-Valencia ^a, Y. Rojas-Bravo ^a, M. A. González-Dorantes ^a, N. Y. Martínez-Palma ^{a,*}

^a Departamento de Procesos Industriales, Universidad Tecnológica de Tecámac, 55740, Tecámac, Estado de México, México.

Resumen

El objetivo principal de este proyecto fue aprovechar la merma de poliuretano (PU) en la elaboración de películas antimicrobianas, propiedad que fue conferida por la incorporación de partículas de Óxido de Zinc (ZnO-Ps), las cuales fueron sintetizadas mediante la técnica sol-gel. Las ZnO-Ps fueron caracterizadas por espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) con la que se confirmó la presencia de enlaces Zn-O, por microscopía electrónica de barrido (MEB) observando aglomerados con morfologías irregulares y tamaños variables de 0.22 y 8.86 μm , el análisis de dispersión de energía de rayos X (EDS) confirmó la composición elemental. Los polvos de ZnO-Ps obtenidos presentaron actividad antimicrobiana frente a *Staphylococcus aureus* y *Escherichia coli* obteniendo una mayor inhibición de crecimiento con la concentración de 4.5 mg/mL de ZnO-Ps en la matriz de PU. El polvo de ZnO-Ps fue incorporado con éxito al residuo de poliuretano, lo que sugiere un potencial significativo para la reutilización de residuos de PU en la creación de películas antibacterianas.

Palabras Clave: Película; Poliuretano; Óxido de zinc, Antibactericida.

Abstract

The main objective of this project was to utilize the waste polyurethane (PU) in the production of antimicrobial films, a property conferred by the incorporation of Zinc Oxide particles (ZnO-Ps), which were synthesized using the sol-gel technique. The ZnO-Ps were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) confirming the presence of Zn-O bonds. Scanning Electron Microscopy (SEM) revealed aggregates with irregular morphologies and variable sizes ranging from 0.22 to 8.86 μm , while Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) confirmed the elemental composition. The obtained ZnO-Ps powders exhibited antimicrobial activity against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*, achieving greater growth inhibition at a concentration of 4.5 mg/mL of ZnO-Ps in the PU matrix. The ZnO-Ps powder was successfully incorporated into the polyurethane waste, suggesting significant potential for the reuse of PU waste in the creation of antibacterial films.

Keywords: Film; Polyurethane; Zinc oxide; Antibacterial.

1. Introducción

En los últimos años, las partículas (Ps) han emergido como una poderosa herramienta en el campo del desarrollo de materiales, ofreciendo una amplia gama de aplicaciones (Sun *et al.*, 2022). Entre todos los materiales de los que destacan sobre otros son las partículas de óxido de zinc (ZnO-Ps) por sus propiedades antimicrobianas (Palza, 2022). Su uso se ha destacado en el desarrollo de películas antimicrobianas debido

a su capacidad para combatir la proliferación de microorganismos patógenos en diversas superficies y materiales (Rodríguez *et al.*, 2021). Se ha comprobado que su incorporación en varias matrices poliméricas les confiere propiedades físicas y químicas que las hace ideales para su uso en sectores como el médico, alimentario, y textil, donde el control de patógenos es crucial para evitar infecciones y garantizar la seguridad (Martín y Gómez, 2020).

*Autor para la correspondencia: nmartinezp@uttecamac.edu.mx

Correo electrónico: charlyzam010@gmail.com (Carlos Alfredo Zamora Valencia), yael.rojas.2521110037@gmail.com (Yael Rojas Bravo), angeles020403@outlook.com (María de los Ángeles González Dorantes), nmartinezp@uttecamac.edu.mx (Nikte Yoliztli Martínez Palma)

La técnica Sol-Gel ha sido una de las más utilizadas en la síntesis de estas partículas debido a su versatilidad y capacidad para controlar el tamaño y la morfología de las partículas resultantes (Pérez y Silva, 2021). Esta técnica permite obtener partículas homogéneas y bien dispersas alcanzando inclusive escalas nanométricas, lo que es fundamental para asegurar una distribución uniforme de las Ps en la matriz del material en el que se incorporan.

Por otro lado, el poliuretano (PU) es un polímero ampliamente utilizado en diversas industrias, como la automotriz, la de construcción, la de embalaje y la de muebles, debido a su versatilidad, durabilidad y resistencia (Miller, 2021). Aproximadamente el 8% de los plásticos producidos en el mundo son poliuretanos, lo que equivale a más de 18 millones de toneladas anuales (Smith *et al.*, 2020). Sin embargo, los residuos de productos a base de poliuretano, como espumas, adhesivos y recubrimientos, representan un grave problema ambiental. Se estima que solo el 20% de estos desechos se recicla o reutiliza, mientras que el resto acaba en vertederos o es incinerado (Wang y Xu, 2022). Esta situación es alarmante, ya que el poliuretano puede tardar más de 500 años en descomponerse completamente en el medio ambiente, y su incineración libera compuestos tóxicos, como el cianuro de hidrógeno y otros gases peligrosos, afectando la calidad del aire y aumentando el riesgo para la salud pública (Johnson *et al.*, 2021). Por lo tanto, la reutilización de estos residuos mediante su incorporación en productos funcionales, como películas antibacterianas, no solo representa una solución innovadora para mitigar el impacto ambiental, sino que también promueve un enfoque de economía rentable al reducir la necesidad de nuevos materiales y minimizar los desechos.

En los últimos años se han estudiado alternativas de materiales poliméricos con partículas o nanopartículas con propiedades antibacterianas, demostrando que son más eficientes y rentables en comparación con los antibióticos convencionales (Weir *et al.*, 2008). Algunos de los compuestos reportados con estas propiedades son a base de polímeros como PVA y PEG adicionadas con TiO₂ donde Meji *et al.*, en el 2023 reportan eficiencias de inhibición sobre *E. Coli* de 24.4 y 36.2 % respectivamente. Otro de los materiales compuestos son el PVA con nanopartículas de plata donde según lo reporta Iswarya *et al.*, en el 2024 se demostró actividad antimicrobiana y fungicida. Otro tipo de partículas incorporadas en matrices poliméricas son óxidos metálicos como el CeO y el ZnO (Raza *et al.*, 2024).

Este trabajo surge por la necesidad de crear materiales sostenibles mediante el aprovechamiento de residuos poliméricos para disminuir la contaminación y contribuir a una economía circular, teniendo como objetivo principal la síntesis de ZnO-Ps por la técnica de sol gel y su posterior incorporación en residuos de PU para generar una película PU/ZnO-Ps con actividad antimicrobiana.

2. Materiales y metodología

2.1 Materiales

Acetato de zinc dihidratado (Zn(COOCH₃)₂•2H₂O) marca Sigma (CAS 5970-45-6), hidróxido de sodio (NaOH) marca FAGA de grado analítico con CAS 1310-73-2, etanol (C₂H₅OH), agua destilada y residuos de poliuretano proporcionados por la empresa Diamond Glass, cepa de *Escherichia coli* (ATCC 25922) y de *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923).

2.2 Metodología

2.2.1 Síntesis de partículas de ZnO

Las ZnO-Ps se sintetizaron empleando como precursor Zn(COOCH₃)₂•2H₂O y NaOH como agente precipitante. Se preparó una solución 0.2 M de NaOH en 10 mL de etanol la cual se dejó en baño ultrasónico por 10 min y posteriormente se calentó a 50°C por 20 min sobre una parrilla de calentamiento, después se agregaron 40 mL más de etanol. A la par se preparó una solución 0.8 M de Zn(COOCH₃)₂ •2H₂O en 45 mL de etanol manteniendo una agitación de 300 rpm por 10 min. Se tomaron 0.9 mL de la solución de Zn(COOCH₃)₂•2H₂O y se le agregaron 35.825 mL de etanol bajo agitación constante a 300 rpm por 10 min.

Las soluciones obtenidas se mezclaron con 0.145 mL de agua destilada, la cual se mantuvo en agitación constante a 250 rpm por 5 min. El producto obtenido se calentó a una temperatura de 40 °C por 2 h, transcurrido ese tiempo se le agrego una solución de 0.5 M de Zn(COOCH₃)₂ •2H₂O en 33 mL de agua destilada.

Se preparó una solución 0.3 M de NaOH en 35 mL de agua destilada, la cual se añadió por goteo a la solución resultante mencionada anteriormente. El producto se dejó en reposo para la formación del ZnO por un tiempo de 24 h y una temperatura de 50 °C. La mezcla se centrifugo a 3500 rpm por 10 min realizando 3 lavados con agua destilada para retirar los iones disueltos. Las partículas recuperadas se llevaron a secado en un horno a 110 °C por 12 h.

2.2.2 Incorporación de ZnO-Ps en la película de PU

En un molde acero inoxidable de 6x12 cm se colocó el residuo de PU de las mismas dimensiones, por medio de una pistola de calor se incrementó la temperatura hasta 200 °C para alcanzar la temperatura de transición vítrea del PU, en este punto se dispersaron 0.9 g del polvo de ZnO-Ps. La película obtenida se secó a temperatura ambiente y se separó del molde. Mediante esta técnica fue posible esparcir el ZnO sobre la superficie del residuo logrando una adherencia completa sin observar cambios aparentes en las propiedades del PU.

2.2.2 Caracterización

Las ZnO-Ps se caracterizaron por Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR), en el modo de reflectancia total atenuada en un espectrofotómetro Spectrum Two (PerkinElmer, Waltham, Massachusetts, USA), para identificar los enlaces característicos del material. Los espectros se obtuvieron realizando un barrido en la región de 4000 a 500 cm^{-1} .

La caracterización estructural y elemental de las ZnO-Ps se realizó mediante un microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL, modelo JSM5900-LV, equipado con un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDS).

La caracterización estructural del PU y el compuesto PU/ZnO-Ps se realizó mediante un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JCM-6000 (Jeol Ltd Akishima, Tokio, Japón) operando bajo alto vacío y una tensión de aceleración de 5 kV.

2.2.3 Evaluación del efecto antimicrobiano de las partículas de ZnO

Para evaluar el efecto antimicrobiano, se utilizó el método de difusión de papel en agar (Torres-Alvarez *et al* 2016). Se inoculó 100 μL de la cepa activada (*Escherichia coli* o *Staphylococcus aureus*), sobre placas Petri con agar Mueller Hinton (MH) tripticasa. Después de sembrar por extensión con un asa de siembra Drigalski se colocaron discos de papel de 6mm los cuáles previamente se sumergieron en las diferentes disoluciones acuosas de ZnO (1.5, 3.0 y 4.5 mg/mL) y se secaron en una estufa. Las placas se incubaron a 37°C por 24 h. El efecto antibactericida se determinó mediante la presencia o ausencia de un halo de inhibición del crecimiento alrededor del papel del cual se midió su diámetro en mm con ayuda de un vernier.

3. Resultados y discusión

3.1 Análisis FTIR

Los resultados obtenidos mediante el análisis FTIR se pueden observar en la Figura 1, se muestran los espectros correspondiente a las ZnO-Ps, una película de PU y el compuesto de PU/ZnO-Ps. Para este último se presentan bandas de absorción a los 3361 cm^{-1} correspondiente a grupos hidroxilo (OH^-) (Iswarya *et al.*, 2024) que es atribuida al ion del agente precipitante, otras bandas de tipo asimétrico y simétrico se identifican a los 1566 y 1415 cm^{-1} confirmando la presencia del grupo carboxilato (COO^-), la banda a los 878 cm^{-1} corresponde al grupo metilo (CH_3) (López *et al.*, 2021) que puede ser atribuida al ion del precursor de Zn y la última señal presente es de los 600 a los 400 cm^{-1} que corresponde a la señal de un óxido metálico (Iswarya *et al.*, 2024) atribuido

a la formación de las ZnO-Ps. El espectro correspondiente al PU presenta señales a los 3339, 2930, 2849, 1692, 1522, 1446, 1096 y 1039 cm^{-1} los cuales corresponden a estiramientos de NH -, CH , grupos $\text{C}=\text{O}$, vibraciones C-N y grupos C-O-C . El espectro del compuesto PU/ZnO-Ps presenta las mismas vibraciones del PU y de las ZnO-Ps teniendo una dispersión de las ZnO-Ps en la matriz.

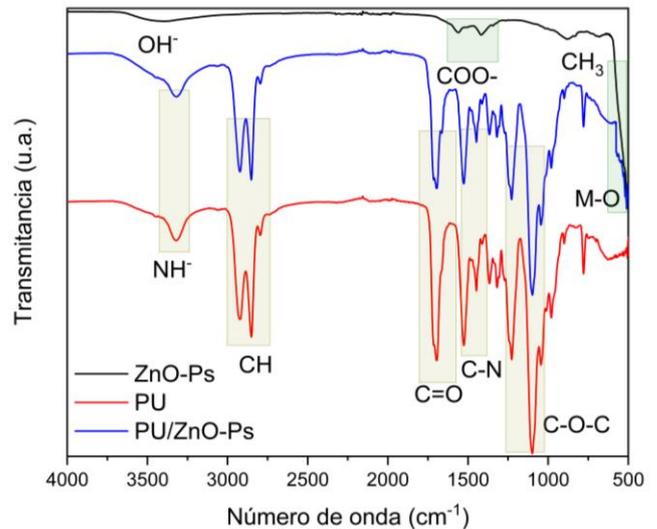


Figura 1. Espectros infrarrojos de las muestras de partículas de óxido de zinc (ZnO-Ps), poliuretano (PU) y el compuesto de poliuretano con partículas de óxido de zinc (PU/ZnO-Ps)

3.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Se obtuvieron imágenes mostrando aglomerados de ZnO-Ps con morfologías irregulares teniendo una forma más características de semiesferas como se muestra en la figura 2A. El análisis sobre el tamaño de las ZnO-Ps se observa en la figura 2B donde el histograma de frecuencias muestra un mínimo y máximo de tamaños de 0.22 y 8.86 μm , con una media de tamaño de 1.99 μm .

Para hacer la comparativa se obtuvieron las imágenes del compuesto PU/ZnO-Ps y del PU las cuales se muestran en las figuras 2C y 2D respectivamente, observando una dispersión heterogénea del ZnO-Ps dentro de la matriz, además de algunos defectos como burbujas las cuales se deben a la naturaleza del material y los cambios de temperatura inducidos durante el proceso de dispersión de las partículas, mientras que, en el PU solo se observan algunos defectos por la formación del material. En los rectángulos insertados en las figuras antes mencionadas se observa el cambio de color del PU generado por la incorporación de las ZnO-Ps y el calor.

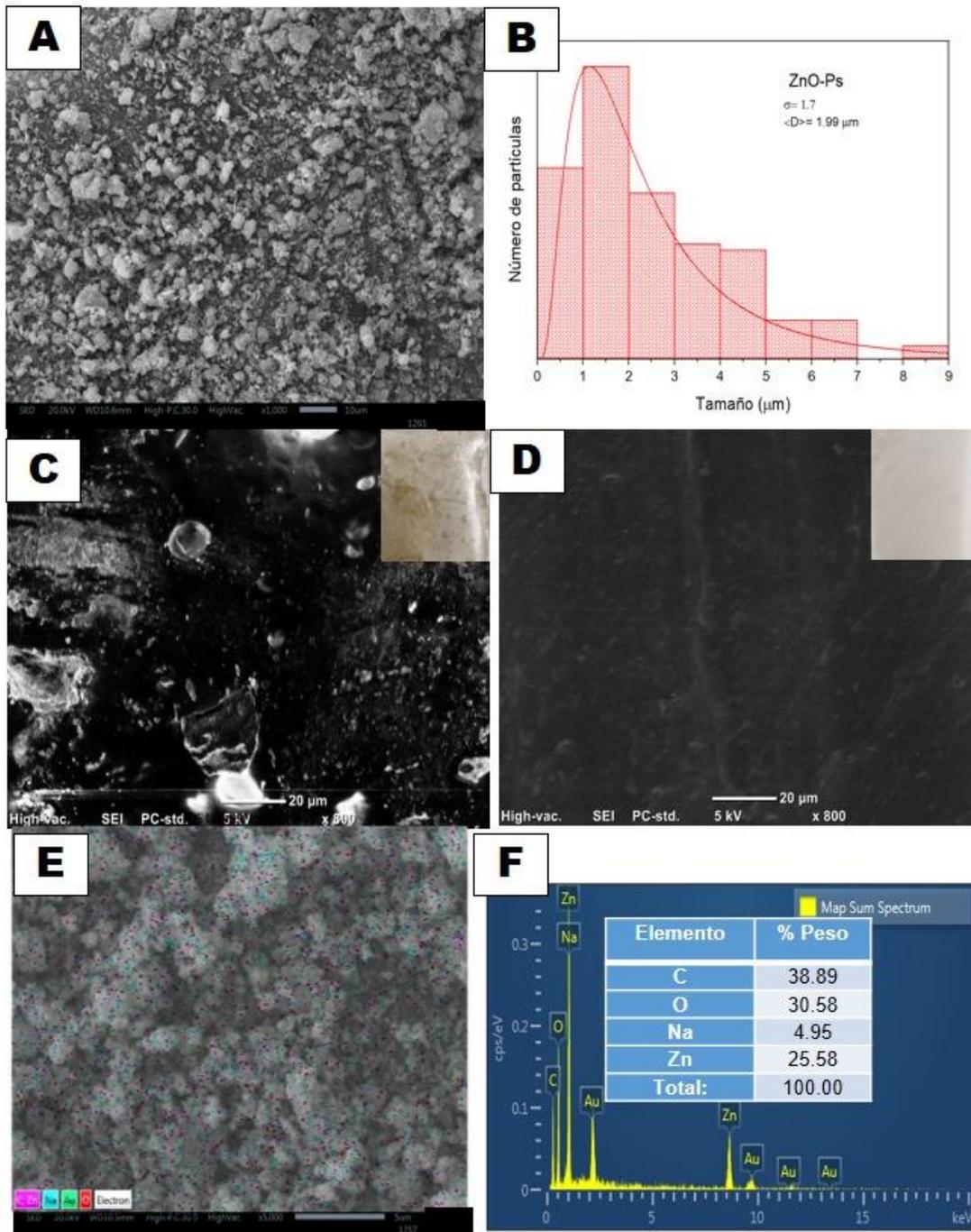


Figura 2. A) MEB de las ZnO-Ps, B) Histograma de tamaño de partículas de ZnO, C) MEB del compuesto PU/ZnO-Ps, D) MEB del PU, E) MEB de mapeo elemental EDS y F) Espectro EDS con la composición elemental de ZnO-Ps

La composición de las ZnO-Ps se analizó mediante dispersión de energía de rayos X (EDS) por mapeo elemental en zonas como se observa en las figuras 2E, obteniendo señales para elementos como el carbono, zinc, oxígeno y sodio correspondientes a la muestra y señales de oro por el recubrimiento. La información cuantitativa de la composición elemental se muestra en la figura 2F, determinando una composición promedio de 38.89% carbono, 30.58% oxígeno, 4.95% sodio y 25.58% zinc.

3.3 Actividad antimicrobiana

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos en la actividad antimicrobiana medida como los halos de inhibición de crecimiento de las bacterias *Staphylococcus aureus* y *Escherichia coli* producidos por las partículas de ZnO a diferentes concentraciones.

Tabla 1.- Resultados de la actividad antimicrobiana medida como halos de inhibición (mm)

mg/mL ZnO-Ps	Diámetro de halo de inhibición (mm)	
	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>
Control	0	0
1.5	11.7 ± 0.4	9.5 ± 0.3
3.0	13.4 ± 0.2	10.5 ± 0.2
4.5	15.2 ± 0.6	12.8 ± 0.1

*Los resultados se presentan como la media ± desviación estándar

De manera general, los resultados analizados mediante un análisis de varianza de dos vías mostraron una diferencia significativa ($p < 0.05$) entre las diferentes concentraciones de ZnO-Ps probadas en ambas bacterias, observando un efecto dosis respuesta, teniendo el mayor halo de inhibición con la concentración de 4.5 mg/mL. Tal propiedad antibactericida se debe a tres mecanismos de acción principales: generación de especies reactivas de oxígeno (ROS), liberación de iones Zn^{2+} y acumulación de nanopartículas de ZnO en la membrana celular (Hu *et al.*, 2011; Amadi *et al.*, 2020).

De igual forma, se observó un mejor efecto en todas las concentraciones probadas sobre *Staphylococcus aureus* que es una bacteria gram positiva que con *Escherichia coli* (bacteria gram negativa). Esto puede ser atribuido a que las gram positivas carecen de una membrana protectora alrededor de las capas de peptidoglicano en la pared celular lo que permite a las partículas de ZnO interactuar y romper la membrana externa más fácilmente y así inhibir, con mayor eficiencia el crecimiento de este tipo de bacterias. Este comportamiento ha sido reportado por otros autores (Yusof *et al.*, 2019; Emami *et al.*, 2011; Fu *et al.*, 2005). De manera general se observó una mejor inhibición del crecimiento a mayor concentración de partículas de ZnO.

En general en este trabajo se demostró que es posible incorporar partículas de ZnO en residuos de poliuretano, sin embargo, como perspectiva a futuro se propone modificar algunas variables de la síntesis para mejorar las características de las partículas. Una de estas variables puede ser el tiempo de reacción, así como el uso de agentes reductores que contribuyan a la formación de las partículas ya que por los bandas de los espectros FTIR aún se pueden observar señales que corresponden a los precursores. La presencia de esas bandas también se atribuye a una formación incompleta del ZnO teniendo algunos subproductos como $Zn(OH)_2$ y $NaCOOCH_3$, así como también impurezas. Según lo reporta Zak *et al.* en el 2024, para mejorar la síntesis también se pueden usar algunos tratamientos térmicos después de la reacción ayudando a eliminar impurezas y tener mejor control de tamaño.

4. Conclusiones

La espectrofotometría FTIR así como también la espectrometría EDS sugiere la presencia de Zn y O en el polvo obtenido, la microscopía MEB mostró la presencia de partículas amorfas y aglomeradas. Los polvos obtenidos fueron capaces de inhibir el crecimiento de las bacterias probadas obteniendo un mejor resultado con la concentración de ZnO más alta (4.5 mg/mL).

Fue posible incorporar el polvo de ZnO en el residuo de poliuretano, se observó una buena adherencia sin modificar de manera sustancial las características originales del material. A expensas de probar la actividad antibactericida de la película final, este proyecto sugiere la posibilidad de aprovechamiento de un desecho perjudicial para el medio ambiente en un material con mayor valor económico.

Referencias

- Ahmadi Shadmehri, A., & Namvar, F. (2020). A review on green synthesis, cytotoxicity mechanism and antibacterial activity of ZnO-NPs. *Journal of Research in Applied and Basic Medical Sciences*, 6(1), 23-31
- Bergey's Manual of Systematic Bacteriology, Volume 1. (2001). Springer.
- Drexler, K. E. (1986). *Engines of creation: The coming era of nanotechnology*. Anchor.
- Emami-Karvani, Z., & Chehrizi, P. (2011). Antibacterial activity of ZnO nanoparticle on gram-positive and gram-negative bacteria. *Afr J Microbiol Res*, 5(12), 1368-1373.
- Feynman, R. P. (1960). There's plenty of room at the bottom. *Engineering and Science*, 23(5), 22-36.
- Fu, G., Vary, P. S., & Lin, C. T. (2005). Anatase TiO₂ nanocomposites for antimicrobial coatings. *The journal of physical chemistry B*, 109(18), 8889-8898.
- García, J. C. (2011). *Nanotecnología: Fundamentos y aplicaciones*. Editorial Síntesis.
- Gayathri, S., Ghosh, O., Sathishkumar, S., Sudhakara, S. M., Jayaramudu, J., Ray, S., & Viswanath, A. (2015). Investigation of physicochemical properties of Ag doped ZnO nanoparticles prepared by chemical route. *Applied Science Letters*, 270574200. <https://researchspace.csir.co.za/dspace/handle/10204/8553>.
- Gómez, M. L., & Flores, J. C. (2006). Nanotecnología: una visión general. *Revista CENIC Ciencias Químicas*, 37.
- Hasan, J., Crawford, R. J., & Ivanova, E. P. (2013). Antibacterial surfaces: The quest for a new generation of biomaterials. *Trends in Biotechnology*, 31(5), 295-304.
- Huh, A. J., & Kwon, Y. J. (2011). "Nanoantibiotics": a new paradigm for treating infectious diseases using nanomaterials in the antibiotics resistant era. *Journal of controlled release*, 156(2), 128-145.
- Iswarya, S., Bharathi, M., Hariram, N., Theivasanthi, T., & Gopinath, S. C. (2024). Solid polymer electrolyte and antimicrobial performance of Polyvinyl alcohol/Silver nanoparticles composite film. *Results in Chemistry*, 7, 101431.
- López, E. (2014). Introducción a la nanotecnología. *Revista Digital Universitaria*, 15.
- López-López, J., Tejeda-Ochoa, A., López-Beltrán, A., Herrera-Ramírez, J., & Méndez-Herrera, P. (2021). Sunlight photocatalytic performance of ZnO nanoparticles synthesized by green chemistry using different botanical extracts and zinc acetate as a precursor. *Molecules*, 27(1), 6.
- Madigan, M. T., Bender, K. S., Buckley, D. H., & Sattley, W. M. (2018). *Brock biology of microorganisms* (15th ed.). Pearson.
- Meji, M. A., Usha, D., Sankar, M. H., & Ashwin, B. M. (2023). Synthesis of ZnO nanoparticles from zinc acetate dihydrate—An environmental friendly technique. *Materials Today: Proceedings*.
- Mendoza, J. (2008). Nanotecnología: la ciencia de lo pequeño. *Ciencia UANL*, 11, 34-37.
- Paladini, F., Sannino, A., Pollini, M., Ambrosio, L., & Nicolais, L. (2003). Antibacterial surface treatment for polyethylene and polypropylene artificial turfs. *Journal of Applied Polymer Science*, 90(10), 2549-2555.

- Rai, M., Deshmukh, S. D., Ingle, A. P., & Gade, A. K. (2012). Silver nanoparticles: The powerful nanoweapon against multidrug-resistant bacteria. *Journal of Applied Microbiology*, 112(5), 841-852.
- Raza, A., Sayeed, K., Naaz, A., Muaz, M., Islam, S. N., Rahaman, S., ... & Ahmad, A. (2024). Green synthesis of ZnO nanoparticles and Ag-doped ZnO nanocomposite utilizing *Sansevieria trifasciata* for high-performance asymmetric supercapacitors. *ACS omega*, 9(30), 32444-32454.
- Ruíz, G., López, J. M., & Cruz, H. J. (2017). Nanotecnología: aplicación en la medicina. *Revista Cubana de Angiología y Cirugía Vascular*, 18, 68-76.
- Sirelkhatim, A., Mahmud, S., Seeni, A., Kaus, N. H. M., Ann, L. C., Bakhori, S. K. M., & Mohamad, D. (2015). Review on zinc oxide nanoparticles: Antibacterial activity and toxicity mechanism. *Nano-Micro Letters*, 7(3), 219-242.
- Tortora, G. J., Funke, B. R., & Case, C. L. (2015). *Microbiology: An introduction* (12th ed.). Pearson.
- Torres-Alvarez, C., Núñez González, A., Rodríguez, J., Castillo, S., Leos-Rivas, C., & Báez-González, J. (2016). Chemical composition, antimicrobial, and antioxidant activities of orange essential oil and its concentrated oils. *CyTA - Journal of Food*, 00(00), 1–7.
- E. Weir, A. Lawlor, A. Whelan, and F. Regan, "The use of nanoparticles in anti-microbial materials and their characterization," *Analyst*, vol. 133, no. 7, pp. 835–845, 2008, doi: 10.1039/b715532h
- Yusof, N. A. A., Zain, N. M., & Pauzi, N. (2019). Synthesis of ZnO nanoparticles with chitosan as stabilizing agent and their antibacterial properties against Gram-positive and Gram-negative bacteria. *International journal of biological macromolecules*, 124, 1132-1136.
- Zak, A. K., Esmacilzadeh, J., & Hashim, A. M. (2024). Exploring the gelatin-based sol-gel approach: A convenient route for fabricating high-quality pure and doped ZnO nanostructures. *Ceramics International*.