

NUEVOS MATERIALES DE ZINC RECUPERADOS DE PILAS AGOTADAS CON PROPIEDADES ANTIMICROBIANAS

G.P. Lopez^{*(a)}, M.V. Gallegos^(b), N. Bellotti^(a), M.A. Peluso^(c), J. Sambeth^(b)

^(a) Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnologías de Pinturas (CIDEPINT), CIC-CONICET- Facultad de Ingeniería-UNLP, Buenos Aires, Argentina.

^(b) Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” (CINDECA), Facultades de Cs. Ex. UNLP-CONICET, Buenos Aires, Argentina.

^(c) Laboratorio UPL (CICPBA-UNLP), Buenos Aires, Argentina.

*g.lopez@cidepint.ing.unlp.edu.ar

Palabras claves: PILAS ALCALINAS, ZINC, ECONOMÍA CIRCULAR, ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA, QUIMICA VERDE

RESUMEN

Este trabajo plantea la recuperación de Zinc de pilas alcalinas agotadas mediante lixiviación ácida y precipitación con Na_2CO_3 , seguido en un caso por el dopaje con H_2SO_4 biogenerado y, por otro lado, conservando las condiciones iniciales de obtención. Se estudiaron las propiedades estructurales, morfológicas, las potencialidades antimicrobianas y la concentración mínima inhibitoria (CIM).

El ensayo de difusión indica que el uso de cualquiera de los sólidos obtenidos tiene una promisoría actividad antimicrobiana. En la determinación de la concentración mínima inhibitoria (CIM) en general el sólido dopado con ácido exhibió una actividad inhibitoria mayor.

Estos sólidos fueron obtenidos por métodos sencillos y de bajo costo. Los resultados representan una solución a problemas ambientales, responden a los principios de la Química Verde. Además, podrían ser aplicados en la prevención del biodeterioro de materiales y, por lo tanto, mitigar los efectos nocivos en la salud de las personas expuestas.

Introducción

Dado el gran consumo de pilas (6000 ton en Argentina en el año 2019) y el problema ambiental que su eliminación final representa, la recuperación de Zn y Mn de las pilas agotadas tiene un interesante potencial social-económico-ambiental. El ZnO es un semiconductor que posee una banda de energía prohibida de 3,37 eV y una alta energía de enlace excitónica de 60 meV. Debido a estas propiedades, es un material con importantes aplicaciones tecnológicas [1]. Entre las diversas aplicaciones el ZnO tiene actividad antifúngica, antibacteriana y de inactivante

viral, considerado no tóxico para las células humanas [1]. En este contexto la recuperación del Zn y la fabricación de nuevos materiales con una posible aplicación como aditivo antimicrobiano en pinturas otorga una importante valorización a los residuos en lo que se denomina “Economía Circular”. Con lo descripto, este trabajo plantea la recuperación de Zinc de pilas alcalinas agotadas modificando las condiciones de obtención, evaluando las potencialidades antimicrobianas y determinando la concentración mínima inhibitoria (CIM).

Experimental

El Zn fue recuperado mediante un proceso de lixiviación ácida con H_2SO_4 biogenerado a partir de pilas alcalinas agotadas. Una vez en solución los iones Zn^{2+} (como sulfato), se le adicionó una solución de Na_2CO_3 , de acuerdo con la técnica de Gallegos *et al.*, 2018 [2]. El precipitado obtenido fue secado en estufa a 100°C durante 24 h y separado en dos fracciones: una de ellas fue dopada con exceso de H_2SO_4 biogenerado por impregnación húmeda con posterior calcinación a 500°C por 2 hs (denominada SC-Zn(S)). En la otra fracción se mantuvieron las condiciones iniciales (SC-Zn). Los sólidos fueron caracterizados mediante Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

La evaluación de la actividad antimicrobiana frente a los sólidos se realizó mediante una variante de la técnica de difusión en agar (Kirby-Bauer) conocida como “agar-well difusión method” [1]. A partir de esta se evalúa la sensibilidad de las cepas frente a las muestras en estudio. Las cepas utilizadas en el ensayo fueron *Aspergillus fumigatus* (KU936230), *Chaetomium globosum* (KU936228), *Penicillium commune* (KU936231), *Escherichia coli* (ATCC 11229) y *Stafilococcus aureus* (ATCC 6538) que forman parte del cepario del área de recubrimientos antimicrobianos del CIDEPINT.

Para determinar la CIM se realizó el ensayo de inhibición del crecimiento fúngico en placa multipocillos utilizando MEA como medio de cultivo con distintas cantidades de los sólidos estudiados 0,25; 0,50; 1; 1,5% (p/v) teniendo en cuenta el trabajo Lopez *et al.*, 2022 [1]. Los controles positivos de crecimiento sólo contenían MEA. Cada pocillo fue inoculado mediante 20 μL de suspensión de esporas (10^5 esporas/mL). Las cepas fúngicas fueron las mismas que se utilizaron en el ensayo de difusión en agar. Las placas fueron incubadas a 30°C por 7 días. El ensayo fue realizado por triplicado.

Resultados y discusión

Los difractogramas mostraron que la fase predominante en ambos sólidos es el ZnO. En el caso de SC-Zn(S) se observaron picos de baja intensidad correspondientes a ZnSO_4 debido a la descomposición de los grupos sulfatos a temperaturas mayores a los 500°C . Por otro lado, el

difractograma de la muestra SC-Zn presenta picos correspondientes a las fases $ZnCO_3$ y $ZnSO_4$ [3]. En los espectros FTIR se observó una banda entre 3000 y 3600 cm^{-1} atribuida a los grupos O-H. En el caso del espectro de SC-Zn(S) aparece un pico en 1630 cm^{-1} relacionado con los grupos C=O posiblemente provenientes del carbonato utilizado en la obtención. En el espectro de SC-Zn se presenta un pico en 1386 cm^{-1} atribuible al enlace C-O remanente del carbonato. Ambos muestran un pico intenso en 1118 cm^{-1} correspondiente con el enlace C-O. Los picos en 510 y 460 cm^{-1} estarían relacionados con enlaces Zn-O [4].

Con respecto a las potencialidades antimicrobianas los sólidos SC-Zn(S) y SC-Zn exhibieron halos de inhibición frente a las cinco cepas evaluadas, en comparación a los controles, marcando actividad antimicrobiana positiva, destacándose los halos con la muestra SC-Zn. La tabla 1 muestra los diámetros promedios y la desviación estándar de todos los casos analizados a 48 hs para los hongos (*A. fumigatus*, *C. globosum* y *P. commune*) y 24 hs para las bacterias (*E. coli* y *S. aureus*), además, se muestran registros fotográficos en la Figura 1.

Tabla 1. Ensayo de difusión: halos de inhibición (mm)

Microorganismo	<i>P. commune</i>	<i>A. fumigatus</i>	<i>C. globosum</i>	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
Control	<7	<7	<7	=7	=7
SC-Zn(S)	$19,6 \pm 1,4$	$18,1 \pm 1,4$	$17,6 \pm 0,8$	$21,1 \pm 0,8$	$22,0 \pm 0,7$
SC-Zn	$30,2 \pm 1,0$	$21,9 \pm 1,6$	$26,6 \pm 1,2$	$25,6 \pm 0,6$	$27,6 \pm 1,9$

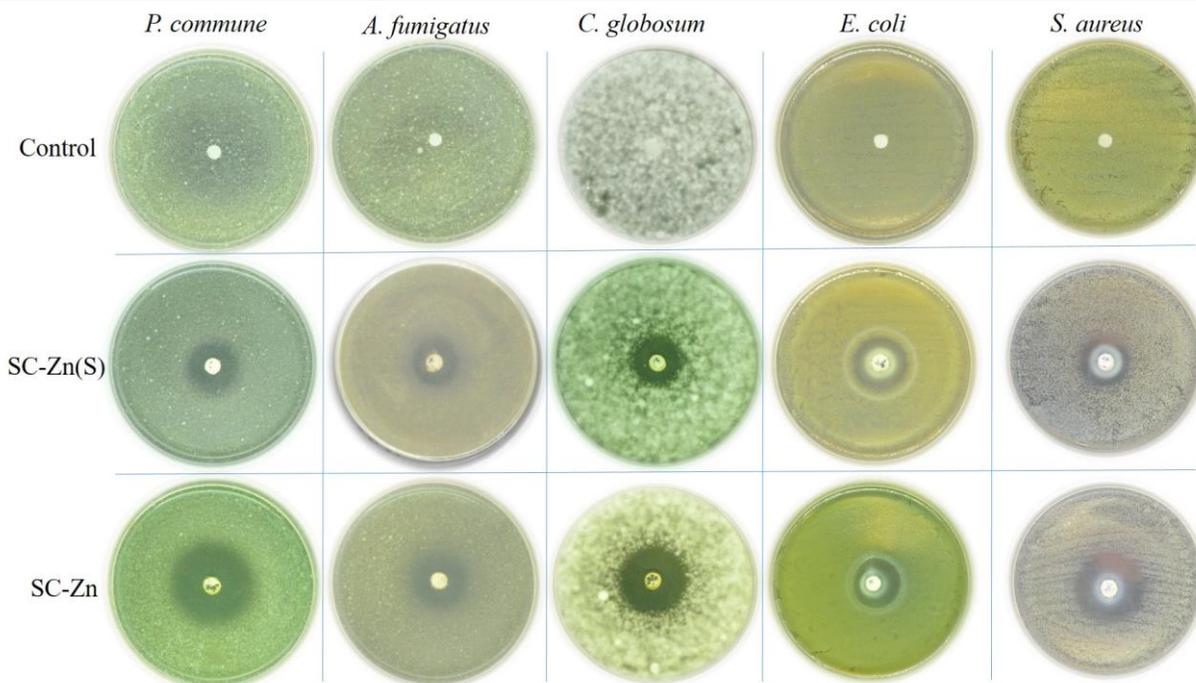


Figura 1. Ensayo de difusión (sólidos puros en contacto con el medio inoculado)

A los 7 días de incubación se volvió a evaluar el grado de crecimiento fúngico, observando que se mantuvieron los halos de inhibición en todos los casos, aunque resultando parcial para SC-Zn(S) mientras que C-Zn mantuvo halos de inhibición total con dos de las cepas ensayadas, *P. commune* y *A. fumigatus*. Esto podría atribuirse a la presencia de sales de Zn presentes en SC-Zn, que darían lugar a una mayor disponibilidad y difusión de iones Zn^{2+} [1].

Los resultados de la CIM muestran que en el caso de *C. globosum* fue de 1% para SC-Zn(S) y 1,5% para SC-Zn; frente a *P. commune* resultó de 1% para ambos sólidos y, con relación a *A. fumigatus* 0,25% para SC-Zn(S) y 0,5% SC-Zn. Por lo tanto, con dos de las cepas ensayadas SC-Zn(S) exhibió una actividad inhibitoria mayor utilizando una menor cantidad del activo en el medio de cultivo, resultando *A. fumigatus* la cepa fúngica más sensible de las tres utilizadas en el ensayo.

Conclusiones

Se estudiaron dos muestras de Zn obtenidas a partir del reciclado de pilas como potenciales agentes antimicrobianos, con la finalidad de analizar el efecto con el dopaje en las propiedades biocidas. Los resultados señalan que ambos sólidos son activos frente a cepas fúngicas y bacterianas según lo evaluado en el ensayo de difusión. Al determinar la CIM el sólido dopado con iones sulfatos SC-Zn(S) exhibió una actividad inhibitoria mayor en comparación a SC-Zn frente a dos de las cepas fúngicas en estudio. En una siguiente etapa se procederá a formular y preparar pinturas con los sólidos en estudio para evaluar la eficiencia antimicrobiana una vez integrados en la película. Por consiguiente, los resultados presentan una prometedora perspectiva tanto desde el punto de vista ambiental como en relación con la salud humana. Esto se debe a la utilización de residuos para la creación de nuevos materiales con potencial aplicación como agentes antimicrobianos, lo que contribuiría al cierre del ciclo de vida de las pilas en desuso.

Agradecimientos

Los autores quieren agradecer el apoyo recibido por parte de: CONICET, ANCyT, CICIPBA, UNLP, el área de servicios del CIDEPINT y al Lic. Claudio Cerruti.

Referencias

- [1] Lopez G.P., Gallegos M.V., Peluso M.A., Damonte L.C., Sambeth J.E., Bellotti N., 2022.
- [2] Gallegos M.V., Aparicio F., Peluso M.A., Damonte L.C., Sambeth J.E., 2018. 103,158-165. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.03.022>.
- [3] Sharma, V., Basak, S., Rishabh, K. et al. Cellulose 25, 6191-6205 (2018).
- [4] Ahmad et al. 2022 <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.07.456>.