

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE CIENCIAS**

**Sección de Posgrado y Segunda Especialización
Profesional**



Tesis para Optar el Grado Académico de
Maestro en Ciencias con mención en
Energía Nuclear

**“NANOHILOS DE ÓXIDO DE ZINC FABRICADOS A
PARTIR DE SOLUCIONES PRECURSORAS DE
ACETATO DE ZINC IRRADIADAS CON RAYOS
GAMMA”**

Presentada por:

Julio Enrique Alarcón Alvarado

LIMA - PERU

2009

Dedicado con mucho cariño a mis padres
Julio V. Alarcón Torres
M. Janet Alvarado de Alarcón

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer en primer lugar a mi asesor de tesis y amigo el Dr. Juan Rodríguez por brindarme todo su apoyo incondicional en la finalización de este trabajo de investigación sobre los nanohilos de óxido de zinc, que comenzara a mediados del año 2005 y cuyos resultados preliminares me otorgaron el título profesional de Ingeniero Físico el año pasado. Han sido casi 4 años de ardua labor en los que se ha sabido salir airoso en las tareas encomendadas, pese a todas las dificultades que se encontraron en el camino (tema de tesis, acceso al centro nuclear, cese de la subvención, etc)

Quiero agradecer también de manera muy especial a la Dra. María Quintana, quién pese a la distancia y a su recargada agenda como investigadora en el extranjero, siempre se dio tiempo para revisar mi trabajo y darme su opinión y consejos. A ella le debo el entendimiento de las complejas reacciones químicas en la solución precursora de acetato de zinc, producto de la radiólisis.

Agradezco a todas las personas que me brindaron su apoyo para que este proyecto sea una realidad. A la Lic. Nicolaza Pariona por las pruebas fotocatalíticas, al Lic. Edward Carpio por las pruebas IPCE. Agradezco también de manera muy especial al Dr. Alcides López por las micrografías TEM, al Dr. José Solís por los difractogramas de Rayos X y al Prof. Edgard Medina por hacer las gestiones y brindarme las facilidades de ingreso al Centro Nuclear RACSO. A mis grandes amigos Dr. Rafael la Torre, Sr. Juan Carlos Navarro y Sr. Ramiro Castro, por el apoyo económico y por creer en mi, y a mi amiga la Lic. Jackeline Venero por las muestras de solidaridad.

Finalmente deseo agradecer a la Facultad de Ciencias de la UNI y al IPEN por el apoyo en equipos e insumos para la ejecución del presente trabajo.

NANOHILOS DE ÓXIDO DE ZINC FABRICADOS A PARTIR DE SOLUCIONES PRECURSORAS DE ACETATO DE ZINC IRRADIADAS CON RAYOS GAMMA

Tesis para optar el grado de Maestro en Ciencias con Mención en Energía Nuclear

Bach. Julio Enrique Alarcón Alvarado

RESUMEN


Los primeros resultados experimentales que se obtuvieron del estudio de los nanohilos de óxido de zinc se presentaron en la tesis de titulación de Ingeniero Físico llamada 'Síntesis y caracterización de nanohilos de óxido de zinc fabricados por rociado pirolítico y crecidos en soluciones supersaturadas de nitrato de zinc e hidróxido de sodio para la desinfección fotocatalítica del agua'. En dicha tesis se discutieron ampliamente el proceso de fabricación, la estructura cristalina y las propiedades desinfectantes de los nanohilos de óxido de zinc, hallando una correlación entre morfología y degradación de bacterias.

En el presente trabajo se estudiaron los cambios estructurales que sufren los nanohilos como función de la dosis de rayos gamma irradiada en la solución precursora de acetato de zinc. Dichas soluciones precursoras se irradiaron en una fuente Gammacell 220 EXCEL del IPEN a diferentes dosis de irradiación en el rango de 0 a 100 kGy, a partir de las cuales se fabricaron los nanohilos.

Se realizaron estudios espectroscópicos en el rango ultravioleta-visible para ver la absorbancia de la solución precursora de acetato de zinc irradiada. Los nanohilos fueron caracterizados morfológicamente por microscopía de fuerza atómica (AFM). Se utilizó la difracción de rayos X para estudiar su estructura y se realizaron estudios espectroscópicos en el rango ultravioleta-visible para ver su absorbancia, así como pruebas de su actividad fotoelectroquímica (IPCE).

Finalmente se evaluaron las propiedades desinfectantes de los nanohilos fabricados de esta forma. Se halló una correlación entre dosis de irradiación y orientación cristalina, obteniéndose experimentalmente la dosis óptima de irradiación.


Bach. Julio Enrique Alarcón A.
Tesisista


Dr. Juan M. Rodríguez Rodríguez
Asesor

ÍNDICE

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	2
3. MARCO TEÓRICO	4
3.1. Estructura cristalina de los nanohilos de ZnO	4
3.1.1. Nucleación de los nanohilos de ZnO	5
3.1.2. Crecimiento cristalino de los nanohilos de ZnO	5
3.2. Técnica del rociado pirolítico usada para la fabricación de películas delgadas	6
3.3. Características del ZnO depositado por rociado pirolítico	8
3.4. Rayos gamma	9
3.4.1. Interacción de los rayos gamma con la materia	10
3.5. Gammacell 220 EXCEL	13
3.5.1. Cobalto – 60	14
3.6. Definiciones básicas de radiología	15
3.7. Fotocatálisis heterogénea	16
3.8. Bacteria Escherichia Coli (E-Coli)	19
3.9. Técnicas de caracterización	21
3.9.1. Caracterización estructural por difracción de rayos X	21
3.9.2. Caracterización morfológica mediante microscopía de fuerza atómica	22
3.9.3. Caracterización óptica mediante espectroscopía ultravioleta y visible (UV/VIS)	23
3.9.4. Actividad fotoelectroquímica de películas delgadas IPCE	25
4. TRABAJO EXPERIMENTAL	28
4.1. Preparación de la solución precursora de acetato de zinc	28
4.2. Irradiación de la solución precursora con el Gammacell 220 EXCEL	30
4.3. Deposición de películas delgadas de ZnO por la técnica del rociado pirolítico	30
4.4. Preparación de la solución para el baño térmico con $Zn(NO_3)_2$ y NaOH	32
4.5. Cultivo y mantenimiento de la cepa E-Coli ATCC10536	33
4.6. Preparación del agua contaminada	33
4.7. Cultivo de las muestras por el método de filtración de membrana	34

4.8. Sistema experimental para la evaluación de la degradación fotocatalítica de las bacterias E-Coli	35
4.9. Radiólisis de la solución precursora	36
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
5.1. Efecto de los rayos gamma en la solución precursora de acetato de zinc	39
5.2. Degradación fotocatalítica de la bacteria E-coli	52
6. CONCLUSIONES	55
7. RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS	56
8. BIBLIOGRAFÍA	57

1. RESUMEN

Los primeros resultados experimentales que se obtuvieron del estudio de los nanohilos de óxido de zinc se presentaron en la tesis de titulación de Ingeniero Físico llamada ‘Síntesis y caracterización de nanohilos de óxido de zinc fabricados por rociado pirolítico y crecidos en soluciones supersaturadas de nitrato de zinc e hidróxido de sodio para la desinfección fotocatalítica del agua’. En dicha tesis se discutieron ampliamente el proceso de fabricación, la estructura cristalina y las propiedades desinfectantes de los nanohilos de óxido de zinc, encontrando una correlación entre morfología y degradación de bacterias.

En el presente trabajo se estudiaron los cambios estructurales que sufren los nanohilos como función de la dosis de rayos gamma irradiada en la solución precursora de acetato de zinc. Dichas soluciones precursoras se irradiaron en una fuente Gammacell 220 EXCEL del IPEN a diferentes dosis de irradiación en el rango de 0 a 100 kGy, a partir de las cuales se fabricaron los nanohilos.

Se realizaron estudios espectroscópicos en el rango ultravioleta-visible para ver la absorbancia de la solución precursora de acetato de zinc irradiada. Los nanohilos fueron caracterizados morfológicamente por microscopía de fuerza atómica (AFM). Se utilizó la difracción de rayos X para estudiar su estructura y se realizaron estudios espectroscópicos en el rango ultravioleta-visible para ver su absorbancia, así como pruebas de su actividad fotoelectroquímica (IPCE).

Finalmente se evaluaron las propiedades desinfectantes de los nanohilos fabricados de esta forma. Se halló una correlación entre dosis de irradiación y orientación cristalina, obteniéndose experimentalmente la dosis óptima de irradiación.

2. INTRODUCCIÓN

La irradiación es un proceso por el cual un material es expuesto a las radiaciones ionizantes, es decir, a radiaciones que pueden producir partículas cargadas (iones) cuando inciden en dicho material [1]. Hay varios tipos de radiaciones ionizantes: partículas alfa y beta, neutrones, rayos gamma y rayos X. Cada una de estas radiaciones posee características diferentes y distinto poder de penetración. Las partículas alfa actúan sólo en la superficie. Las partículas beta tienen poder de penetración muy limitado. Los neutrones, los rayos gamma y los rayos X, por otro lado, tienen un gran poder de penetración para varios materiales [2]. Las radiaciones ionizantes pueden obtenerse de los elementos radiactivos naturales, de los elementos radiactivos artificiales o de los generadores de radiación (aceleradores electrostáticos, aceleradores lineales, ciclotrones, betatrones, etc.) [3].

En general, las radiaciones ionizantes producen defectos en las estructuras cristalinas, que cuando afectan a la absorción en el espectro visible (centros de color) son capaces de crear o modificar el color de los materiales irradiados. Estos colores pueden ser estables o inestables ante las condiciones ambientales y siempre serán modificados o eliminados por el calor [4]. Cuando el material irradiado se encuentra en fase líquida, las radiaciones ionizantes producen complejas reacciones químicas debido a la radiólisis del agua presente [5].

Por otro lado, el óxido de zinc, ZnO, un componente semiconductor tipo n representativo del grupo II-VI, con una banda prohibida de 3.37 eV y una energía de enlace de 60 meV, es un importante material eléctrico y fotónico. El poder controlar la orientación de los nanocristales de ZnO y poder unirlos en arreglos tridimensionales en varios tipos de sustratos es esencial para la creación de materiales funcionales tales como celdas solares [6], mecanismos fotónicos [7], etc. Varias técnicas de depósito físicas, químicas y electroquímicas han sido estudiadas para crear arreglos orientados de nanohilos de ZnO con diámetros

típicos en el rango de 10 a 200 nm y de longitud desde varias micras hasta 10 μm [8], pero estos métodos son limitados a sustratos aislados o caros y requieren preparación en fase gaseosa de la capa de ZnO. Por lo tanto, es muy necesario y significativo un método simple y de bajo costo para fabricar los arreglos de nanorods y nanohilos de ZnO.

En el estudio anterior [9] se lograron fabricar los nanohilos de ZnO con una alta orientación cristalina a partir de semillas de ZnO que crecieron en una solución supersaturada de nitrato de zinc e hidróxido de sodio. En el presente trabajo se evaluaron los cambios estructurales que sufren los nanohilos al irradiar la solución precursora de acetato de zinc que forman las semillas de ZnO, logrando mejorar su orientación cristalina bajo la dosis óptima de irradiación.

3. MARCO TEÓRICO

3.1. ESTRUCTURA CRISTALINA DE LOS NANOHILOS DE ZnO

Un típico nanohilo de ZnO consiste de un plano no polar (1000) con simetría C_{6v} (Figura 1), un plano polar basal de oxígeno (0001), y una cara polar superior (0001) que consiste en zinc tetraédrico con un ligando $\bullet\text{H}$ terminal [10].

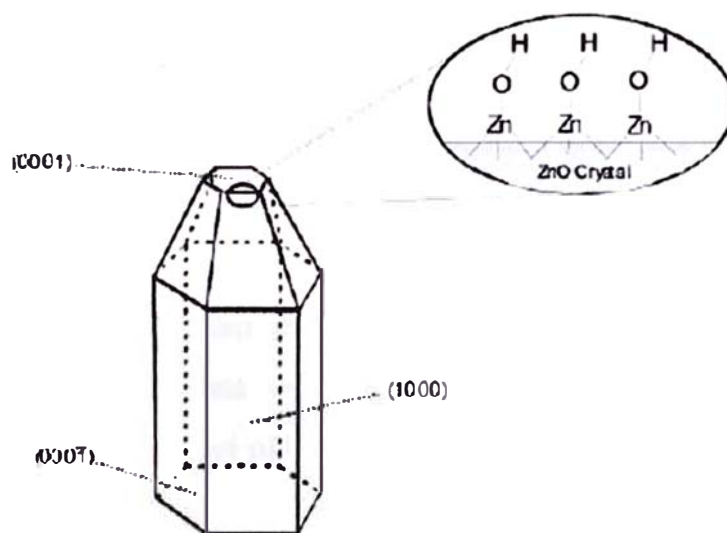


Figura 1. Crecimiento de los nanohilos de ZnO. Vista expandida de la superficie del plano (0001)

La cara no polar (1000) de baja simetría es la más estable, mientras que las caras polares son meta estables. Las velocidades de crecimiento bajo condiciones hidrotérmicas son $V_{(0001)} > V_{(000\bar{1})} > V_{(1000)}$ [11]. Bajo estas condiciones, la morfología más estable del nanohilo es hexagonal con la elongación del cristal en el eje c (Figura 1).

Se requieren dos procesos para la cristalización de nanohilos de ZnO en una solución supersaturada: nucleación y crecimiento cristalino de los nanohilos de ZnO.

3.1.1. NUCLEACIÓN DE LOS NANOHILOS DE ZnO

La nucleación es un factor crítico en este método puesto que los nanohilos crecen solamente en los sustratos previamente recubiertos con ZnO [8]. Desde este punto de vista, los sustratos recubiertos con ZnO proveen de semillas de las cuales los nanohilos aparecen como una continuación del grano del sustrato.

3.1.2. CRECIMIENTO CRISTALINO DE LOS NANOHILOS DE ZnO

Para el crecimiento cristalino de los nanohilos de ZnO se requiere la supersaturación de la solución de crecimiento. La Figura 2 es un diagrama de estabilidad de fase que muestra el equilibrio entre varias especies acuosas de zinc y ZnO sólido. En este caso, se encontró una pequeña región meta estable que produce columnas de ZnO sin precipitación de otras especies de zinc. Las condiciones dentro de la línea oscura favorece la precipitación de ZnO. El ZnO(s) se forma por encima del pH 9 [12].

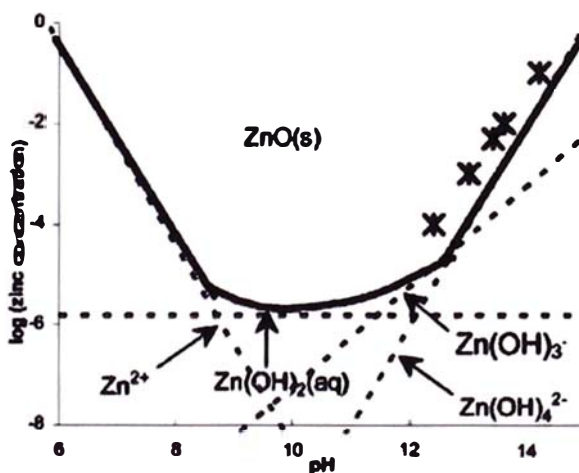


Figura 2. Diagrama de estabilidad de fase para ZnO(s) a 25⁰C. Las líneas punteadas representan el equilibrio entre las especies de zinc y el ZnO (s)

Se estudió la deposición de las columnas en los puntos marcados con una "X" (Figura 2) dentro de la región ZnO(s), y una línea entre estos puntos podrían

formar una porción de una curva de supersolubilidad. Si se baja el pH al área fuera de este rango, la solución se vuelve inestable y precipita el ZnO. Entre la curva de supersolubilidad y la curva de equilibrio se tiene una región meta estable. Las soluciones dentro de la región meta estable son cinéticamente estables a temperatura ambiente por semanas pero eventualmente precipitarán si se calienta [8].

Con esta técnica, el método de limpieza del sustrato no tiene un efecto notable en la uniformidad de los nanohilos. El alto pH de la solución de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y NaOH aparentemente es suficiente para preparar estos nuevos materiales de una manera reproducible [8].

3.2. TÉCNICA DEL ROCIADO PIROLÍTICO USADA PARA LA FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

La técnica del rociado pirolítico ha sido una de las técnicas más usadas durante las tres últimas décadas para la fabricación de materiales en forma de películas delgadas [13].

En el proceso de depósito, una solución llamada “solución precursora” se nebuliza usando un nebulizador; luego la solución nebulizada se transporta hacia el sustrato caliente con la ayuda de un gas (por ejemplo aire) de tal manera que llega al sustrato en forma de pequeñas gotas.

El soluto de la solución reacciona de manera que forma un compuesto químico en la superficie del sustrato. Los componentes químicos de la solución precursora se seleccionan tal que los productos no deseados en la reacción química sean volátiles a la temperatura de deposición.

En la Figura 3 se muestra el sistema usado en el Laboratorio de Películas Delgadas (LPD) de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de

Ingeniería. Consiste en un nebulizador, una solución precursora la cual se coloca dentro del nebulizador, un horno en una base móvil con un controlador de temperatura que mantiene al sustrato a una temperatura constante. La base móvil permite que el flujo de gotas llegue al sustrato en forma uniforme, con lo cual se favorece el crecimiento uniforme de la película delgada en la fabricación.

El sistema cuenta también con una tobera que guía el flujo de gotas de solución hacia el sustrato. Se tiene también un sistema neumático el cual permite controlar la presión y el flujo del aire que va hacia el nebulizador.

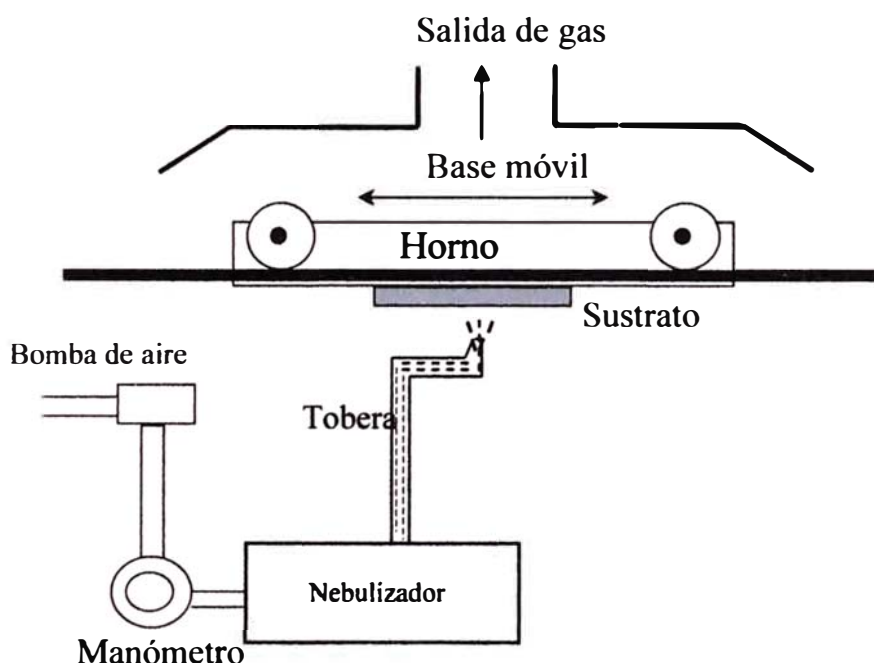


Figura 3. Sistema de rociado pirolítico usado en el LPD

Fabricando películas delgadas por el sistema de rociado pirolítico, las propiedades de la película delgada fabricada dependen de la razón del rociado, de la temperatura del sustrato, del ambiente de formación, del gas portador (en el presente trabajo el gas portador es aire) y del tamaño de las gotas [13].

El espesor de la película depende de la distancia de separación tobera – sustrato (ver Figura 3), de la temperatura del sustrato, de la concentración de la

solución precursora, de la cantidad de la solución precursora rociada y del tiempo de depósito [13].

3.3. CARACTERÍSTICAS DEL ZnO DEPOSITADO POR ROCIADO PIROLÍTICO

En general, el óxido de zinc puede cristalizarse en varias formas cristalinas; resultados anteriores determinaron que a pesar del pH de la solución precursora de acetato de zinc, la estructura cristalina zincita de las películas delgadas de ZnO aparecen en el rango de temperatura de deposición de 300 a 400⁰ C, con un tamaño de grano de 23 nm en el pico (002) [14]. Las películas obtenidas por rociado pirolítico son del tipo zincita. Las películas delgadas de ZnO muestran una alta transmitancia en el rango visible (80-90%) con una reflectancia del 10-20%. La absorción de interbanda comienza alrededor de 370 nm. El gap de energía del ZnO pirolítico es 3.2 eV [15].

En esta estructura hexagonal (zincita) las posiciones atómicas de los iones Zn⁺² y O⁻² son:

$$\text{Zn}^{+2}: 0\ 0\ 0; 1/3\ 2/3\ 1/2 \quad (\text{a})$$

$$\text{O}^{-2} : 0\ 0\ u; 1/3\ 2/3\ u+1/2 \quad (\text{b})$$

donde la razón entre los ejes cristalinos es aproximadamente $c/a = 1.603$ y el parámetro $u = 0.375$. En la Figura 4 se observa las respectivas ubicaciones de los iones Zn⁺² (círculos pequeños) y O⁻² (círculos grandes). Para la estructura zincita los parámetros de red son:

$$a = b = 3.25 \text{ \AA} \quad (\text{c})$$

$$c = 5.21 \text{ \AA} \quad (\text{d})$$

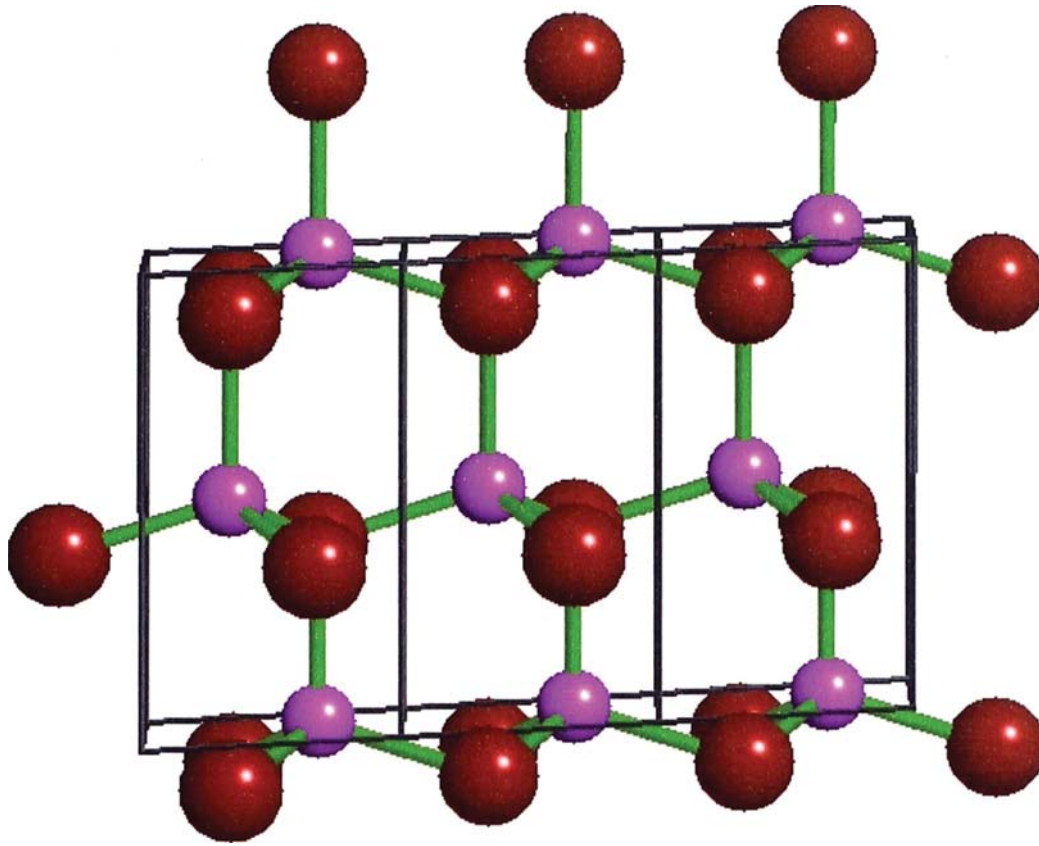


Figura 4. Posición de los átomos en la celda unitaria hexagonal de ZnO. Los átomos de Zn se representan por los círculos pequeños y los de oxígeno por los grandes

3.4. RAYOS GAMMA

Los rayos gamma son una forma de radiación electromagnética con energía extremadamente elevada. Los rayos gamma tienen longitudes de onda mucho más cortas que la luz visible, por lo que tienen muchísima más energía que los fotones de luz visible [16].

Los rayos gamma constituyen un tipo de radiación ionizante capaz de penetrar en la materia más profundamente que la radiación alfa o beta. Dada su alta energía pueden causar grave daño al núcleo de las células, por lo que son usados para esterilizar equipos médicos y alimentos.

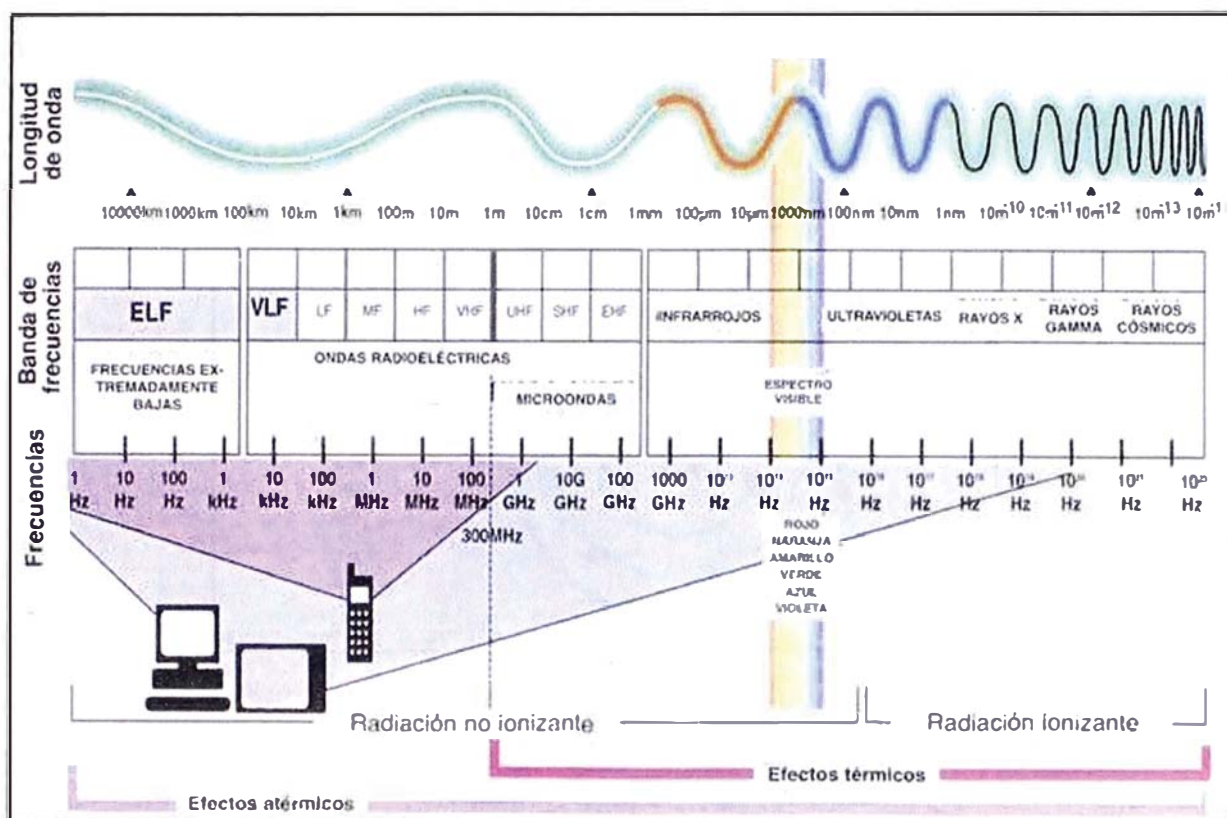


Figura 5. Espectro electromagnético

Los rayos gamma se producen cuando decae un nucleón de un nivel excitado a otro de menor energía y también en la desintegración de isótopos radiactivos.

3.4.1. INTERACCIÓN DE LOS RAYOS GAMMA CON LA MATERIA

Pasando a través de la materia, la radiación gamma principalmente la ioniza de tres formas: el efecto fotoeléctrico, el efecto Compton y la creación de pares [17].

- **Efecto Fotoeléctrico:** Describe cuando un fotón gamma interactúa con un electrón atómico y le transfiere su energía, expulsando a dicho electrón del átomo. La energía cinética del fotoelectrón resultante es igual a la energía del fotón gamma incidente menos la energía de enlace del electrón. El efecto fotoeléctrico es el mecanismo de transferencia de energía

dominante para rayos x y fotones de rayos gamma con energías por debajo de 50 keV, pero es menos importante a energías más elevadas.

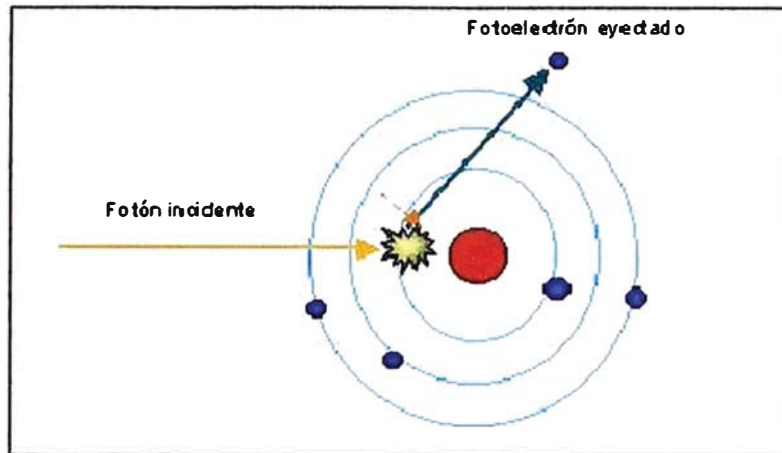


Figura 6. Efecto Fotoeléctrico

- **Efecto Compton:** Se refiere a la interacción donde un fotón gamma incidente hace ganar suficiente energía a un electrón atómico como para provocar su expulsión. Con la energía restante del fotón original se emite un nuevo fotón gamma de baja energía con una dirección de emisión diferente a la del fotón gamma incidente. La probabilidad del efecto Compton decrece según la energía del fotón se incrementa. El efecto Compton se considera que es el principal mecanismo de absorción de rayos gamma en el rango de energía intermedio entre 100 keV a 10 MeV, un rango de energía que incluye la mayor parte de la radiación gamma presente en una explosión nuclear. El efecto Compton es relativamente independiente de número atómico del material absorbente.

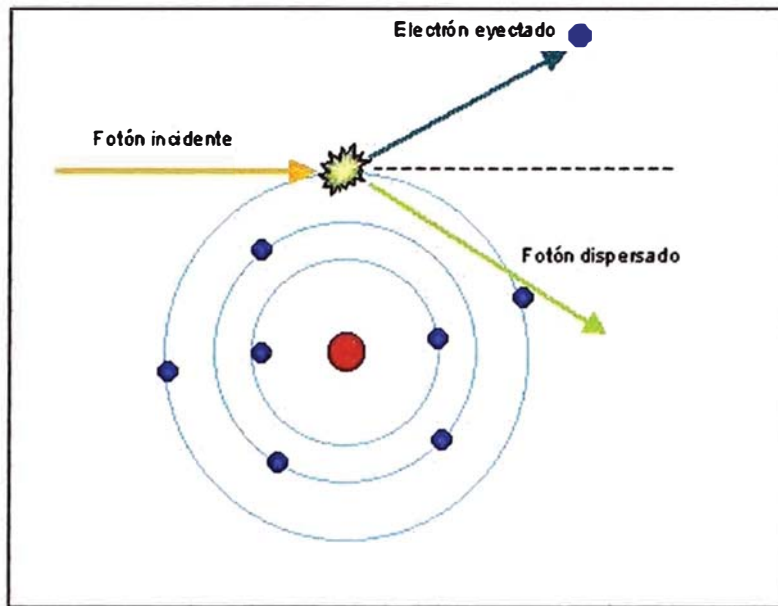


Figura 7. Efecto Compton

- **Creación de pares:** Debido a la interacción de la fuerza coulombiana en la vecindad del núcleo, la energía del fotón incidente se convierte espontáneamente en la masa de un par electrón-positrón. Un positrón es la antipartícula equivalente a un electrón. La energía excedente del equivalente a la masa en reposo de las dos partículas (1,02 MeV) aparece como energía cinética del par y del núcleo. El positrón tiene una vida muy corta (sobre 10^{-8} segundos). Al final de su periodo, se combina con un electrón libre. Toda la masa de estas dos partículas se convierte entonces en dos fotones gamma de 0,51 MeV de energía cada uno.

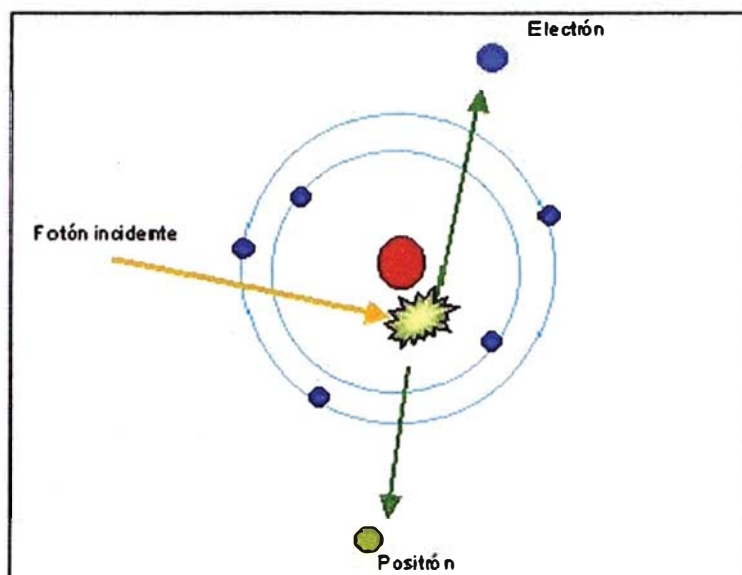


Figura 8. Creación de pares

Cada una de estas interacciones depende de la energía de los fotones y del material interactuado. Mediante estos mecanismos la radiación gamma se atenúa cuando atraviesa un medio.

3.5. GAMMACELL 220 EXCEL

Los equipos de irradiación se clasifican de acuerdo a la forma de almacenamiento de la fuente y de la cámara de irradiación en: TIPO I, TIPO II, TIPO III y TIPO IV. El IPEN cuenta con un Gammacell 220 Excel, TIPO I de última generación, de fabricación canadiense que a Febrero del 2006 posee una actividad de 17250 Ci.

El gammacell 220 Excel contiene una fuente radiactiva de Co-60 en forma anular, un blindaje de plomo alrededor de la fuente y un cilindro de acceso capaz de moverse libremente en forma vertical a través del centro de la fuente anular.



Figura 9. Gammacell 220 EXCEL

3.5.1. COBALTO – 60

El Cobalto-60 (^{60}Co) es un isótopo radiactivo del cobalto, con una vida media de 5,27 años. ^{60}Co decae por desintegración beta al isótopo estable níquel-60 (^{60}Ni). En el proceso de desintegración, ^{60}Co emite un electrón con una energía de 315 keV y luego dos rayos gammas con energías de 1,17 y 1,33 MeV, respectivamente.

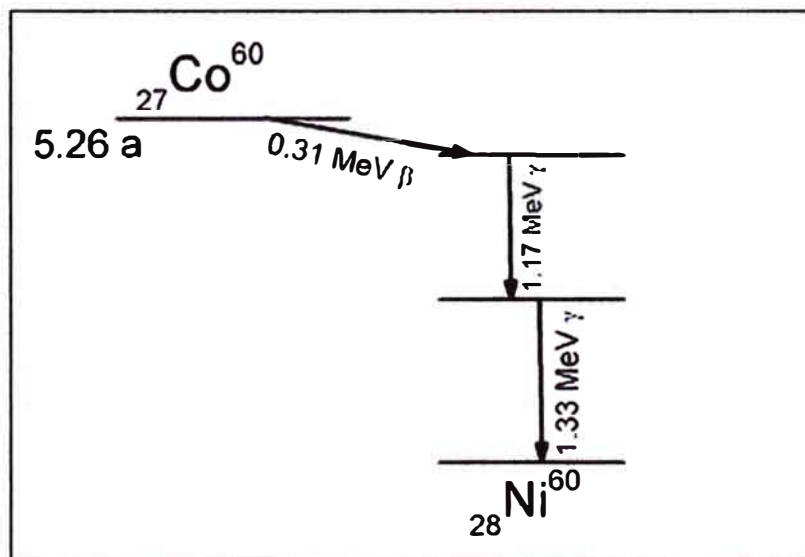


Figura 10. Decaimiento del ^{60}Co

3.6. DEFINICIONES BÁSICAS DE RADIOLOGÍA

La actividad de las fuentes radiactivas se mide en Bequerelios (Bq), en tanto que su energía se mide en electrón-voltios (eV). Un Bq equivale a 1 transformación por segundo [17].

La cantidad de energía de las radiaciones producidas por los equipos de rayos X y aceleradores lineales está determinada por el kilovoltaje (kV), el miliamperaje (mA) y el tiempo de disparo.

La energía entregada (dosis absorbida, exposición, dosis equivalente) por la radiación es función del medio interactuado y del tipo de radiación.

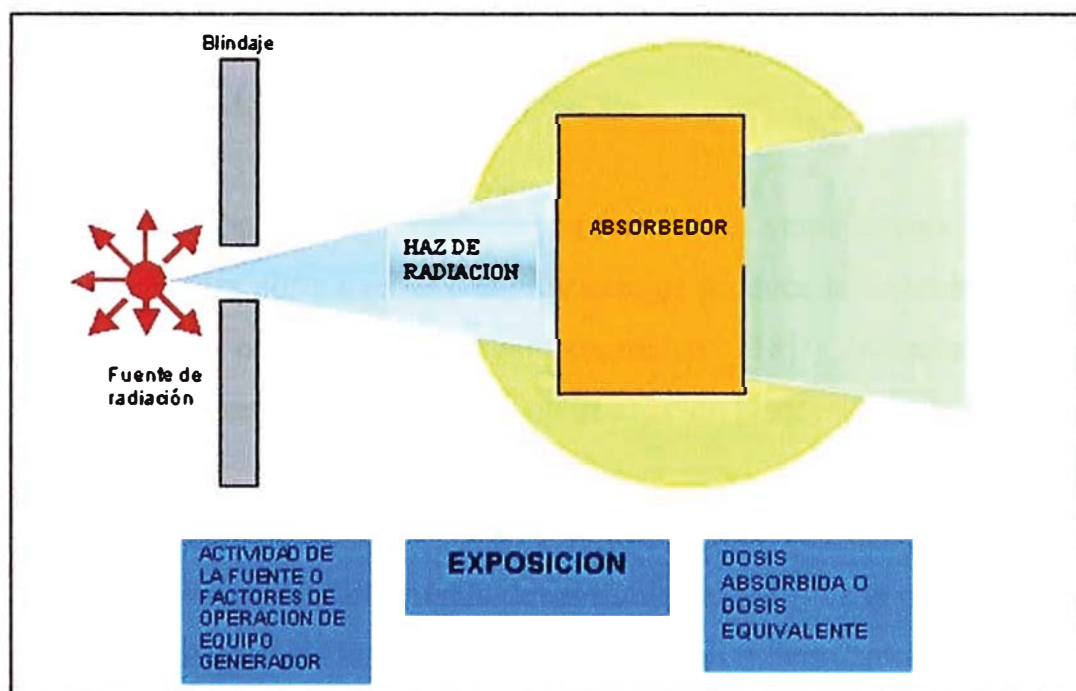


Figura 11. Exposición a fuentes radiactivas

- **Exposición (X):** representa la cantidad de iones producidos en aire por la radiación electromagnética. Su unidad es el C/kg.

- **Dosis absorbida (D):** expresa la energía depositada por la radiación en el medio interactuado. Su unidad es el Gray (Gy) y equivale a 1 J/kg.
- **Dosis equivalente (H):** expresa el riesgo producido por uno u otro tipo de radiación y está representado por la dosis absorbida ponderada por el factor de ponderación de la radiación (w_R). Su unidad es el Sievert (Sv) y equivale a 1 J/kg.
- **Dosis efectiva (E):** expresa el riesgo global que las radiaciones ocasionan en el organismo debido a una dosis de radiación. Está representado como la suma de los productos de dosis equivalente por un factor de ponderación o riesgo del tejido (w_T). Su unidad es el Sievert (Sv) y equivale a 1 J/kg.

3.7. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La oxidación fotocatalítica presenta numerosas ventajas en el tratamiento de aguas residuales porque se ha comprobado que produce la degradación de una gran variedad de contaminantes orgánicos tóxicos [18] y, además, es posible utilizar luz solar como fuente eficiente de irradiación [19].

La teoría cuántica de los sólidos ha establecido una completa y rigurosa descripción de los niveles de energía de un semiconductor, de la naturaleza de los portadores de carga y de las leyes que gobiernan su movimiento. El espectro de energía de los electrones en un cristal ideal consiste de grupos de estados de energía llenos y estados de energía vacíos, llamados también bandas de valencia (B.V.) y de conducción (B.C.) respectivamente. Entre estas bandas de energía existe una zona en la que no es posible que permanezca un electrón. A esta zona se le denomina 'Band Gap', banda prohibida o ancho de banda óptico. Del valor de este ancho de banda óptico dependen las características electrónicas del material, si es mayor a 4 eV es denominado dieléctrico y si es cercana o igual a

cero se le denomina metal; en cualquier otra circunstancia se le denomina semiconductor.

De acuerdo al potencial de los semiconductores para la oxidación o reducción del agua se pueden dividir en tres grupos [20]

- **Reductivos:** pueden producir la reducción del agua y generar H_2 , sin embargo su potencial de oxidación es muy débil para oxidarla. Como ejemplos se tiene: CdTe, CdSe y Si.
- **Redox:** en este caso existe la posibilidad de oxidar y reducir el agua. Como ejemplos se tienen el CdS, SrTiO₃, TiO₂, ZnO, Nb₂O₅
- **Oxidativos:** pueden producir la oxidación del agua y generar O₂, ya que la banda de valencia esta localizada a un potencial energético suficientemente negativo. Sin embargo, el potencial de reducción de la banda de conducción es muy insuficiente para reducir el agua. Como ejemplos se tiene al MoS₂, F₂O₃, WO₃ y SnO₂

Cuando un catalizador semiconductor SC de tipo calcogenuro (óxidos o sulfuros) es iluminado con fotones cuya energía es igual o superior a la de la banda prohibida E_g ($E_g = h\nu$), ocurre una absorción de estos fotones y una creación dentro del conjunto de pares electrón-hueco, que se disocian en fotoelectrones libres en la banda de conducción y en fotohuecos en la banda de valencia (Figura 12).

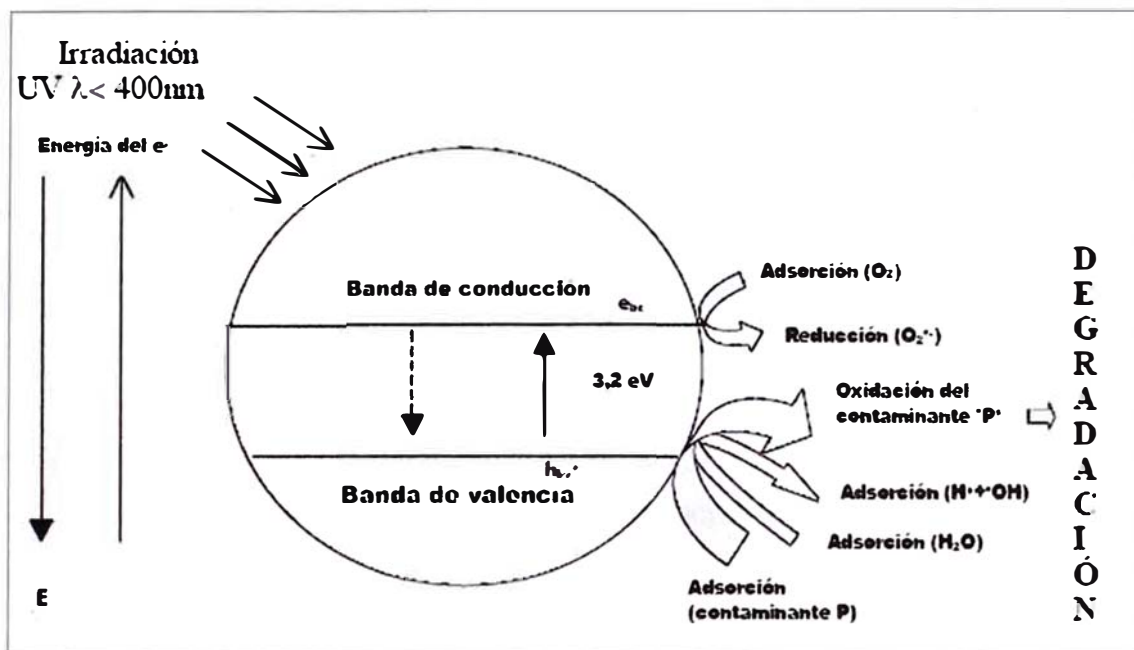


Figura 12. Diagrama de la banda de energía de una partícula esférica de TiO_2

Simultáneamente, en presencia de una fase fluida (gas o líquido), ocurre una adsorción espontánea y, dependiendo del potencial redox (o nivel de energía) de cada adsorbato, se verifica una transferencia de electrones hacia las moléculasceptoras, mientras que un fotohuevo positivo es transferido a una molécula donora (en realidad la transferencia del hueco corresponde a la cesión de un electrón por parte del donador al sólido).



Cada ión formado subsiguientemente reacciona para formar los intermediarios y los productos finales. Como consecuencia de las reacciones e, f, g, la excitación fotónica del catalizador aparece como el primer paso de la activación de todo el sistema de catálisis. De allí que el fotón eficiente debe considerarse como un reactivo y el flujo de fotones como una fase fluida

especial, la fase electromagnética. La energía del fotón debe adecuarse a las propiedades de absorción del catalizador, no de los reactivos. La activación del proceso pasa por la excitación del sólido pero no por la de los reactivos: no hay proceso fotoquímico en la fase adsorbida sino un verdadero régimen fotocatalítico heterogéneo.

Los criterios para seleccionar un buen fotocatalizador son: un adecuado potencial redox de la banda de valencia, de modo que sea suficientemente positivo como para hacer factible la mineralización de la materia orgánica. Sin embargo, su foto-activación debe caer dentro del intervalo luz visible - UV cercano, necesariamente menor a 4.1 eV para poder aprovechar la luz solar. Además debe presentar resistencia a la fotocorrosión, baja toxicidad y elevada área selectiva [20].

3.8. BACTERIA ESCHERICHIA COLI (E-COLI)

La E-Coli es quizás el organismo procarionte más estudiado por el hombre [21]; se trata de una bacteria que se encuentra generalmente en los intestinos animales (incluido el humano) y por ende en las aguas servidas. Ésta y otras bacterias son necesarias para el funcionamiento correcto del proceso digestivo. Además produce vitaminas B y K. Es un bacilo que reacciona negativamente a la tinción de Gram, es anaerobio facultativo, móvil por flagelos peritricos (que rodean su cuerpo), no forma esporas, es capaz de fermentar la glucosa y la lactosa y su prueba de IMVIC es ++--.

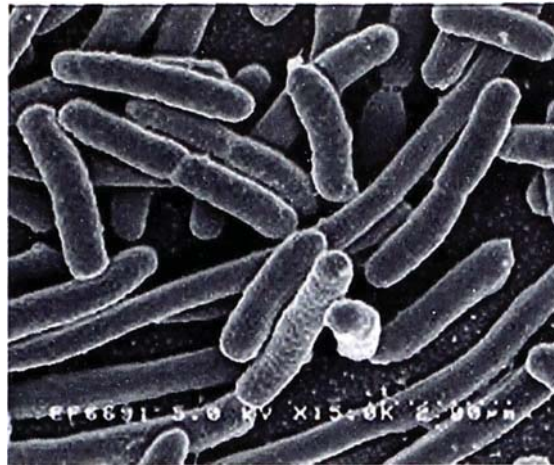


Figura 13. Micrografía de Escherichia Coli, aumento de 200 veces

Reino: Bacteria

Filo: Proteobacteria

Clase: Gamma Proteobacteria

Orden: Enterobacteriales

Familia: Enterobacteriaceae

Género: Escherichia

Especie: E-Coli

Aunque la mayoría de las cepas de E-Coli son inocuas y viven en los intestinos de los seres humanos y animales saludables, algunas cepas producen una potente toxina y pueden ocasionar graves enfermedades. La E-Coli puede causar infecciones intestinales y extra-intestinales generalmente severas, tales como infecciones del aparato excretor, meningitis, peritonitis, mastitis, septicemia y neumonía Gram-negativa.

En el presente trabajo se usaron cepas ATCC 10536.

3.9. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este acápite se describen las técnicas de caracterización estructural (difracción de rayos x), morfológica (AFM), óptica (espectroscopia ultravioleta y visible), así como las pruebas de actividad fotoelectroquímica (IPCE) de las películas que se utilizaron en este trabajo.

3.9.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X es una técnica muy útil para analizar materiales cristalinos [22]. Al pasar los rayos X por la estructura ordenada de un cristal, ésta se comporta como una rejilla de difracción porque las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación, dando lugar a interferencias constructivas y destructivas. La difracción se esquematiza en la Figura 14.

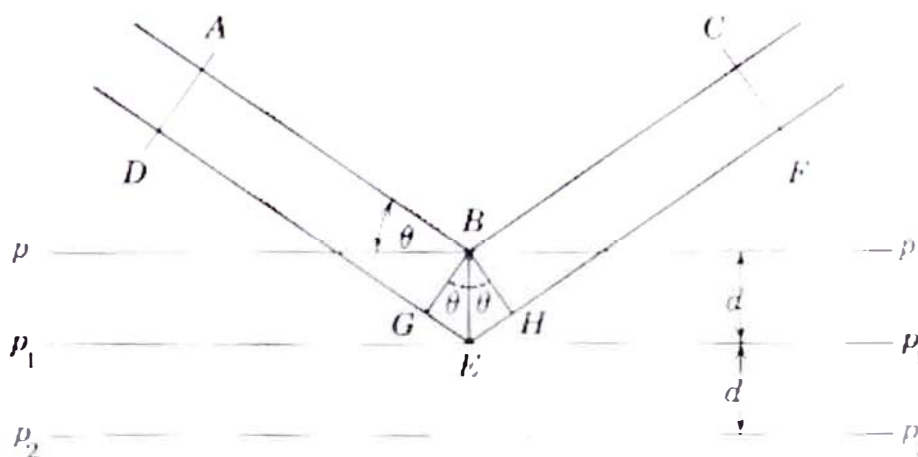


Figura 14. Difracción de rayos X por un cristal

De este esquema se deduce la llamada ley de Bragg, que nos dice que las condiciones para que la interferencia constructiva se produzca para un haz cuyo ángulo de incidencia θ es:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (h)$$

donde λ es la longitud de onda del rayo incidente, d la distancia interplanar de los planos de difracción, θ es el ángulo entre el haz incidente y el plano del cristal, y n es el orden de difracción.

Encontramos además que un cristal muy pequeño (menos de $0.1 \mu\text{m}$) causa un ensanchamiento del rayo difractado. Esto permite determinar el tamaño promedio de grano, usando la ecuación de Debye y Scherrer

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (i)$$

donde D es el tamaño de grano, β es el ancho de la línea de difracción medida a la mitad de la intensidad máxima (radianes).

3.9.2. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA MEDIANTE MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

Desde su aparición en los 80's, el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM), ha sido un equipo importante para la elucidación de la microestructura de materiales [23]. Basado en la interacción local entre la punta y la superficie de una muestra, proporciona imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución espacial en tiempo real. Debido a esto, el AFM es utilizado en la caracterización de materiales para determinar sus propiedades físicas.

El Microscopio de Fuerza Atómica trabaja en diferentes modos de operación como Tapping, Contacto e Imagen de Fase para obtener la topografía de la superficie de la muestra. También determina las propiedades físicas de los materiales como viscoelasticidad, fuerza eléctrica y fuerza magnética.

El Microscopio de Fuerza Atómica monitorea la superficie de la muestra con una punta de radio de curvatura de 20 a 60 nm que se localiza al final de un cantilever. Las fuerzas entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantilever, simultáneamente un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una micrografía de la superficie. La fuerza interatómica que contribuye a la deflexión del cantilever es la fuerza de Van der Waals.

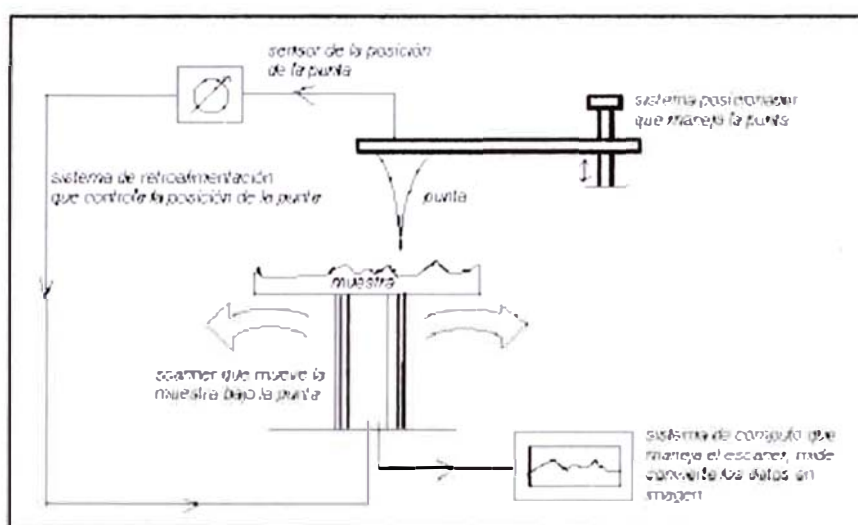


Figura 15. Diagrama general de un AFM

3.9.3. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA MEDIANTE ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA Y VISIBLE (UV/VIS)

Una técnica analítica común para el análisis cuantitativo y cualitativo de las muestras sólidas, líquidas y gaseosas, es la espectroscopia ultravioleta y visible (UV-VIS), la cual se aplica a conjugados no saturados como carbonilos, nitro, bromo, y/o yodo, que contengan compuestos y complejos orgánicos del metal de transición [24]. El principio de esta técnica es la absorción de la energía de un compuesto en el rango de longitud de onda de 200 a 800 nm.

La luz en el rango ultravioleta y visible posee energía suficiente para promover electrones externos a niveles de energía superiores. Las posiciones de

las bandas y las intensidades de las transiciones electrónicas que ocurren consecuentemente no brindan información concerniente al tipo y extensión de los sistemas conjugados π . Las tablas pueden dar lugar a la identificación de muchas estructuras cromóforas aisladas, dependiendo de la naturaleza de la transición electrónica. Los efectos esféricos, inductivos y mesoméricos (como la incorporación de un cromóforo en un sistema conjugado superior) influyen fuertemente en la posición de la banda. La absorbancia A , a una determinada longitud de onda es proporcional a la concentración C . Por la ley de Beer:

$$A = \epsilon bC \quad (j)$$

donde ϵ es la absortividad molar ($\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) y b es la longitud de la celda expresada en cm.

Entonces la luz absorbida por una muestra nos proporciona medios muy sensibles y reproducibles para determinar la concentración de la especie absorbente. Los datos espectrales de absorción se presentan como gráficas de absorción versus longitud de onda.

En la Figura 16 se tiene un diagrama de un espectrofotómetro UV/VIS. La fuente de luz es una lámpara halógena de tungsteno de 20 W para el rango visible y Deuterio para el rango UV. Esta fuente es enfocada por una lente de cuarzo sobre la ranura de entrada de un monocromador de barrido digital. La luz es reflejada por un espejo hacia un espejo esférico donde es colimada y enviada a la rejilla de difracción, obteniéndose la dispersión radial, la cual regresa al espejo esférico y de ahí a la ranura de salida.

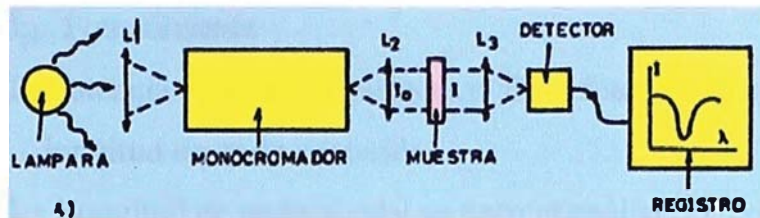


Figura 16. Diagrama esquemático de un espectrofotómetro UV/VIS

Una luz monocromática es enfocada a la salida. La longitud de onda de esta luz monocromática depende de la posición angular de la rejilla de difracción. La radiación monocromática pasa a través de la apertura e ingresa al compartimiento que contiene la muestra y es enfocada en el centro de la celda por una lente de cuarzo, una segunda lente de cuarzo enfoca el haz sobre el detector.

3.9.4. ACTIVIDAD FOTOELECTROQUÍMICA DE PELÍCULAS DELGADAS IPCE

La medición de la eficiencia en la fotocorriente del fotón monocromático incidente (Incident Photon to Current Efficiency IPCE) permite evaluar indirectamente la capacidad de oxidación fotocatalítica, vinculada con la cantidad de huecos que se generan en el semiconductor por cada fotón de energía $h\nu > E_g$ que llega a las superficie. La IPCE es definida como el número de electrones generados en el circuito externo divididos por el número de fotones incidentes, y se presenta como una función de la longitud de onda de excitación. Esta cantidad se obtiene a partir de la fotocorriente medida según el esquema mostrado en la Figura 17 y utilizando la ecuación [25]:

$$IPCE = \frac{1240 * I_p [\mu A]}{P [\mu W / cm^2] * \lambda [nm] * A [cm^2]} \quad (k)$$

- Donde: I_{ph} : Fotocorriente
 P: Potencia obtenida al integrar el flujo fotónico Φ alrededor de la longitud de onda conocida
 λ : Longitud de onda al cual se hace el análisis de amperometría
 A: Área de la celda (2.01 cm^2) (Diámetro de la celda 1.6 cm)

La cantidad de huecos fotogenerados es proporcional a la eficiencia fotocatalítica, solamente si éstos tienen la misma energía oxidativa (la posición de la banda de valencia en la que se encuentran los fotohuecos), y si no hay limitaciones en el transporte de masa en el electrolito. Para completar el estudio de la eficiencia fotocatalítica del semiconductor, es necesario cuantificar la fotodegradación espectral de un contaminante en particular y compararla con la IPCE.

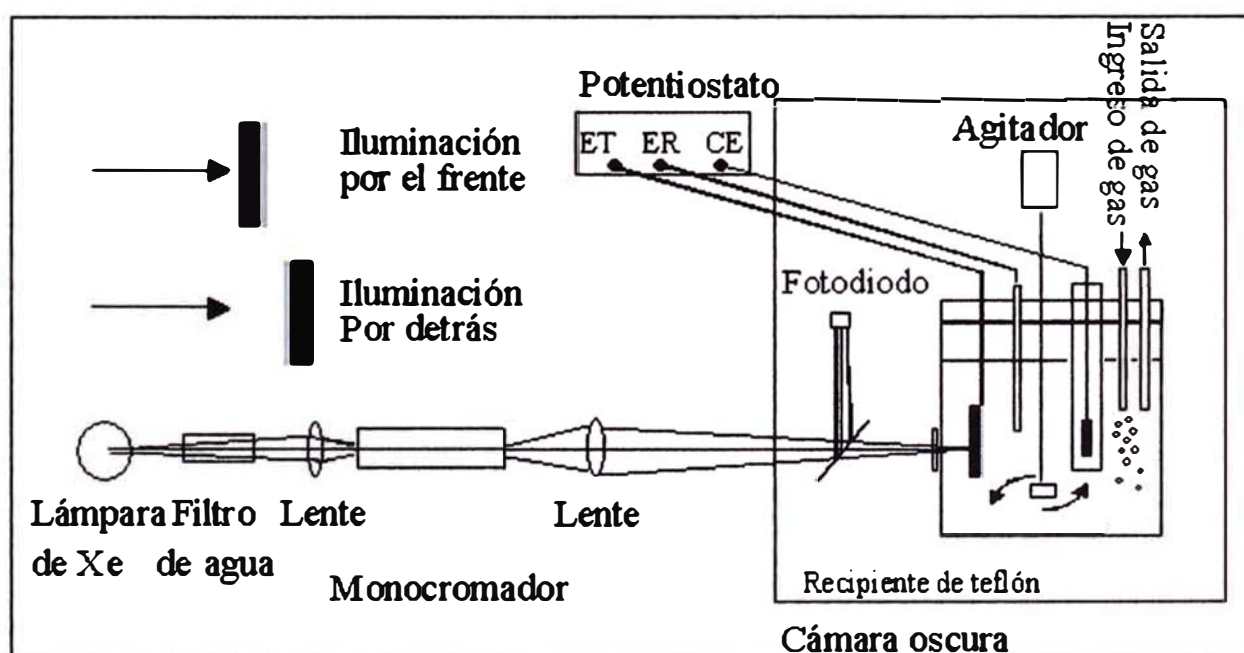


Figura 17. Esquema de funcionamiento del reactor de teflón

Para el diseño de reactores fotoelectroquímicos, deben de tenerse en cuenta los factores de hidrodinámica y transporte de masa, bien conocidos en la tecnología electroquímica [26,27] y los factores de iluminación propios de los reactores fotoquímicos.

En general, el potencial aplicado no supera los 2 V (medidos contra electrodo de calomel saturado, ECS). El uso de potenciales más positivos no mejora la separación hueco – electrón y puede dar origen a reacciones secundarias puramente electroquímicas, con el consiguiente desaprovechamiento de energía. En general, se escoge el modo potencioestático, con sistema de tres electrodos, fijando el potencial del fotoánodo con respecto a un electrodo de referencia (ER). Sin embargo, en ciertos casos no se encuentran grandes diferencias entre un reactor de dos o de tres electrodos [28].

Las mediciones se realizaron en un pequeño reactor de teflón, tomando como electrodo de trabajo ET las películas, electrodo de referencia ER Ag/AgCl, como contraelectrodo CE un alambre de platino y solución de KCl 0.1 M como electrolito.

La lámpara se calibró para 500 W de intensidad y se utilizó un radiómetro para medir la potencia de luz en la posición del reactor. La corriente generada fue medida mediante el equipo Faraday, utilizando la opción de voltametría cíclica, barriendo un rango de 1 a 0 voltios, tomando los valores de corriente a 0.8 V.

4. TRABAJO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la fabricación de los nanohilos de ZnO, la irradiación de la solución precursora con rayos gamma a diferentes dosis, el cultivo y contaminación con bacterias E-coli, las pruebas de desinfección fotocatalítica y la radiólisis de la solución precursora.

4.1. PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN PRECURSORA DE ACETATO DE ZINC

En el caso de películas delgadas es altamente recomendable que tengan una alta porosidad para que sean capaces de tener una mayor interfaz con los fluidos. El rociado pirolítico deposita la mayoría de la película intrínseca del ZnO por descomposición pirolítica de la solución alcohólica del acetato de zinc. Se prefieren soluciones alcohólicas debido a que su baja tensión superficial y viscosidad facilita la formación de pequeñas gotas de rociado mientras que su bajo punto de ebullición permite que el solvente sea eficientemente removido. Estudios anteriores demostraron que agregando agua al solvente incrementará la porosidad de la película [14].

Se fabricó una solución de acetato de zinc 0.1 M y pH 4, diluido en una relación de etanol-agua de 3:1, respectivamente, que actuarán como solventes. Esta relación etanol-agua se utilizó porque en un estudio previo se determinó que películas fabricadas bajo esta relación en volumen presentan las mejores características especulares, así como una morfología más uniforme [14].

Se utilizó: acetato de zinc dihidratado $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ PA 100 % de Fermont. Los demás agentes: agua tridestilada, alcohol etílico anhidro y ácido acético, se utilizaron sin un grado mayor de purificación.

Para el cálculo de la masa W del acetato de zinc a usarse se utilizó la siguiente fórmula:

$$W = V * M * M \tag{1}$$

Donde V : volumen de la solución precursora que se desea preparar

M : molaridad del soluto

M : peso molecular del soluto

Al acetato de zinc ($M=219.5\text{g/mol}$) en forma de cristales se le agrega agua; luego de agitarlo y disolverlo completamente se le agrega etanol. Al agregarle etanol se observa que la solución que era transparente se vuelve blanquecina, debido a la poca solubilidad del acetato de zinc en el etanol. Es por ello que se agrega unas gotas de ácido acético, para aumentar la solubilidad y para variar el pH de la solución precursora.

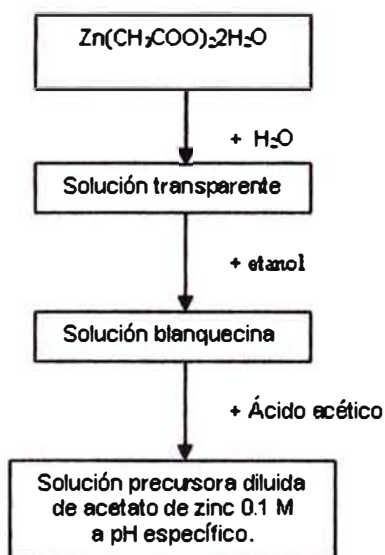


Figura 18. Esquema de la preparación de la solución precursora

4.2. IRRADIACIÓN DE LA SOLUCIÓN PRECURSORA CON EL GAMMACELL 220 EXCEL

Los experimentos de irradiación de rayos gamma fueron llevados a cabo en un Gammacell 220 Excel del IPEN, usando una fuente de ^{60}Co . Para hallar la tasa de dosis D tenemos:

$$D = \Gamma A/d^2 \quad (\text{m})$$

Donde D : tasa de dosis de radiación

Γ : Constante de la fuente; para el ^{60}Co , $\Gamma = 1.3 \text{ Rm}^2/\text{Cixh}$

A : Actividad de la fuente (23 kCi)

d : distancia de la fuente al blanco. Se fijará en $d = 0.1 \text{ m}$

Con estos parámetros se calcula la tasa de dosis, y con ello el tiempo de exposición de las soluciones precursoras de acetato de zinc a los rayos gamma, para alcanzar las dosis requeridas.

4.3. DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO POR LA TÉCNICA DEL ROCIADO PIROLÍTICO

Resultados anteriores determinaron que a pesar del pH de la solución precursora de acetato de zinc, la estructura cristalina zincita de las películas delgadas de ZnO aparecen en el rango de temperatura de deposición de 300 a 400°C , con un tamaño de grano de 23 nm en el pico (002) [14]. Al incrementar la temperatura de depósito, se incrementa el tamaño de partículas hasta transformarlo en nódulos redondos reduciendo en ese sentido el área superficial. De estos resultados se concluye que la temperatura óptima de depósito es 350°C [29].

La película que se forma en el sustrato a partir de la solución precursora de acetato de zinc sigue las siguientes reacciones [29]:



El cambio de pH en la solución precursora produce un cambio en la forma de las partículas, de planas a pH 2, a redondas a pH 5. Se observa un incremento en el área superficial de las películas en este último caso.

En general, las películas depositadas a bajo pH muestran ser más compactas y no presentan mucha fotoactividad, comparadas a las depositadas a valores más altos de pH. Una pequeña disminución en la fotoactividad puede ser observada en las películas depositadas a 400⁰ C comparadas a aquellas depositadas a 350⁰ C debido al crecimiento del cristal y a una más pequeña área superficial. Los compuestos formados a 350⁰ C y pH 4.5 son zincita. El tamaño de grano depende de la relación etanol/agua en la solución precursora [14].

Todos los sustratos fueron lavados primero con detergente; luego se llevaron a ultrasonido, primero en agua destilada (10 minutos) y luego en etanol (20 minutos), para finalmente llevarlos al horno para secado (60⁰ C) [30]. Se usó aire comprimido como gas portador, con un flujo mantenido a 15 l/min y una presión de aire de 1.7x10⁵ Pa. La solución precursora se roció en el sustrato a 350⁰ C.

4.4. PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN PARA EL BAÑO TÉRMICO CON $Zn(NO_3)_2$ Y $NaOH$

Las películas obtenidas por rociado pirolítico se colocaron en un baño térmico con una solución 0.15 M de $Zn(NO_3)_2$ ($M = 261.44$ g/mol) y 2.1 M de $NaOH$ ($M = 40$ g/mol) a $90^{\circ}C$ por una hora, para obtener los nanohilos [8]. Las masas a emplearse se calcularon de la fórmula (1), mencionada en el acápite 4.1. Primero se disuelve el $Zn(NO_3)_2$ en el agua y luego se va echando lentamente el $NaOH$ (tener presente que el $NaOH$ reacciona violentamente con el agua). Se utilizó nitrato de zinc $Zn(NO_3)_2$ 100 % PA de Fermont e hidróxido de sodio $NaOH$ 98% PA de EKA Chemicals.

Como esta solución es supersaturada, durante la preparación se forman sólidos que precipitan. Estos sólidos se retiran fácilmente usando un papel filtro. La solución filtrada debe ser completamente transparente.

Se debe tener cuidado en la manipulación de esta solución ya que tiene un pH muy alto ($pH = 12.5$)

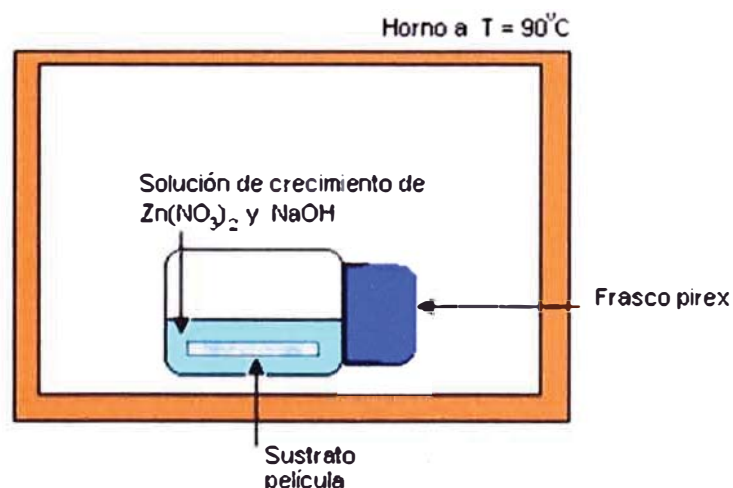


Figura 19. Crecimiento de los nanohilos en la solución de crecimiento

Una vez terminado el baño térmico, las muestras se enjuagan con abundante agua destilada y etanol, para retirar las sales residuales de la solución. Luego se lleva al horno a 60⁰ C para su secado.

4.5. CULTIVO Y MANTENIMIENTO DE LA CEPA E-Coli ATCC10536

La preparación del material (medios de cultivo) se realiza cada dos semanas. Se preparan con anticipación los medios de cultivo según especificaciones descritas. La cepa se renueva aproximadamente cada 20 días.

Para sembrar la cepa de E-Coli ATCC10536 se prepara un medio de cultivo Luria Broth Base Millar y Agar, en una proporción de 5 g. de Luria Broth Base Miller más 3 g. de Agar para 200 ml de agua. Se mezcla ambos medios con los 200 ml de agua destilada. Se agita lo suficiente para disolver los medios. Luego se lleva a una autoclave por 15 minutos a 121 °C y 15 psi de presión, y se deja enfriar; luego se coloca el agar en placas petri estériles, se sella adecuadamente y se guarda en la refrigeradora para usar cada vez que se necesite.

Para el cultivo en Membrana se prepara un medio de cultivo caldo Lauril Sulfato con agua destilada, según especificaciones, se lleva a autoclave por 15 minutos a 121 °C y 15 psi, se deja enfriar, se etiqueta y se guarda en la refrigeradora [31].

4.6. PREPARACIÓN DEL AGUA CONTAMINADA

Se siembra las placas con cepas de E-Coli ATCC10536 un día antes de la prueba fotocatalítica. La siembra se realiza tomando un inóculo con el asa de siembra; luego se realiza un cultivo por dispersión, extensión y agotamiento en toda la placa sin dejar espacio vacío. Las placas sembradas se dejan en la incubadora a 37° C por espacio de 24 h.

Se colecta 5 l. agua de tubería un día antes; para evaporar el cloro presente en el agua de tubería se deja reposando al aire libre hasta el día siguiente en que se realizará el ensayo.

Se preparó la contaminación artificial con cepas de E-Coli ATCC10536 retirando de la incubadora la placa que contiene el cultivo y dejando en el ambiente unos 10 minutos, acto seguido se coge 3 ml de agua del depósito que se contaminará, se mezcla suavemente el agua con el cultivo con la ayuda de una asa de kőlle para preparar un concentrado de bacterias. Con la ayuda de una micropipeta se coge unos 100 μ l de este concentrado y se mezcla con aproximadamente 160 ml del agua que se contaminará con bacterias. Se realiza una mezcla y luego de agitar bien dicha muestra se echa al balde que contiene los 5 l. de agua. Se mezcla bien batiendo el agua con ayuda de una varilla de vidrio durante 15 minutos aproximadamente, para asegurar la distribución uniforme de bacterias en el volumen de agua [31]

Se trabaja al lado de un mechero Bunsen para crear un ambiente estéril en el área de trabajo.

4.7. CULTIVO DE LAS MUESTRAS POR EL MÉTODO DE FILTRACIÓN DE MEMBRANA

Se toma la muestra inicial para lo cual se rotulan 2 frascos que contienen 9.9 ml de agua destilada estéril para realizar las diluciones; se coge 100 μ l del agua contaminada con la ayuda de una micropipeta y se añade al primer frasco. Se mueve suavemente para mezclar la muestra, correspondiendo esto a la dilución 10^{-2} , de esta dilución se vuelve a coger otros 100 μ l y se agrega al segundo frasco de 9.9 ml de agua destilada estéril. Esto corresponde a la dilución 10^{-4} . Esta dilución se lleva a sembrar en la membrana, donde previamente se prepararon las placas colocando el pad (almohadilla) al que se añade 1.75 ml. de Lauril sulfato con la ayuda de una micropipeta. El sembrado de la muestra se

realiza por filtración al vacío siguiendo el procedimiento del equipo Oxfam-DelAgua.

Después de colocar la membrana con la muestra en la placa se deja unos minutos al ambiente y luego se lleva a la incubadora a 37 °C por espacio de 19 a 20 h, al cabo del cual se realiza el conteo o lectura de las unidades formadoras de colonia por 10 ml (UFC/10ml), expresando el número de colonias por la dilución a la que se ha trabajado.

Se realiza una esterilización por incineración del equipo de filtración para lo cual se usa alcohol metílico. Para desinfectar superficies y otros se utiliza alcohol etílico de 70°.

Se preparan las placas colocando los pads con la ayuda de un dispensador, se agrega 1.75 ml de caldo Lauril Sulfato sobre las cuales se colocaran las membranas conteniendo el cultivo, para luego ser incubadas por un espacio de 19 a 20 horas. Al cabo de este tiempo serán contadas, anotadas y expresadas el número contado por la dilución a la que se realizó el trabajo. Los datos son reportados inmediatamente [31].

En todo el trabajo se tiene especial cuidado con la limpieza e higiene del material y el ambiente de trabajo.

4. 8. SISTEMA EXPERIMENTAL PARA LA EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LAS BACTERIAS E-Coli

Se separa alícuotas de 500 ml de agua contaminada artificialmente con bacterias E-Coli (5 cm de altura) en vasos de precipitado de 1000 ml de capacidad en donde se sumerge el material a ser probado, con el lado de la película hacia arriba. Uno de los vasos corresponde a un control, blanco o testigo

que no contiene ningún material salvo el agua contaminada; luego son evaluadas e irradiadas directamente por la luz solar.

El tiempo total de irradiación es de 20 minutos, tomándose una muestra después de 5, 10, 15 y 20 minutos. Para realizar la toma de esta muestra se dispone de una micropipeta y frascos debidamente rotulados. La muestra se toma en diluciones de 10^{-4} para cada muestra, las cuales son trasladados al laboratorio con el cuidado respectivo para ser procesados según el procedimiento Oxfam-DelAgua que es el mismo que el del Standard Methods, en los cuales las muestras son incubadas a 37° C por espacio de 20 horas al cabo de los cuales se hacen las lecturas o conteos [31].

4.9. RADIÓLISIS DE LA SOLUCIÓN PRECURSORA

La solución precursora de acetato de zinc contiene como solventes etanol y agua, en una relación 3:1. La radiólisis de la solución precursora afectará a las reacciones descritas en el acápite 4.3, pues se formarán nuevas especies (cuya concentración aumentará o disminuirá con la dosis de irradiación) que reaccionarán con las especies iniciales. Esto hará las interacciones entre ambas relativamente más favorables, bajo una dosis óptima de irradiación [32].

Como se vio en el acápite 4.3, reacción (p), es el OH^{\cdot} la especie necesaria para la formación del ZnO por descomposición pirolítica [29]. En la radiólisis del agua tenemos que la concentración del OH disminuye al aumentar la dosis de irradiación. Esto se debe a las reacciones del OH consigo misma y otros radicales productos de la radiólisis del agua, tal y como sigue [32]:





A bajas dosis de irradiación se espera un aumento de la concentración del OH^\cdot . Sin embargo, a medida que aumenta la dosis, se favorece la reacción (t). Esta es la reacción responsable de la formación del H_2O_2 . A su vez, al seguir aumentando la dosis de irradiación, el H_2O_2 se descompone como sigue:

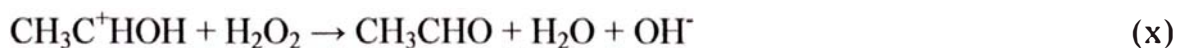


Esta descomposición del H_2O_2 aumenta la concentración del OH^\cdot . El efecto de aumentar la dosis de irradiación si sólo hubiera agua es el de aumentar la concentración de OH^\cdot .

Pero nuestra solución contiene también etanol; el etanol reacciona con el OH^\cdot producto de la radiólisis del agua, haciendo que disminuya su concentración, según las reacciones:



Las especies producidas por la descomposición del etanol también reaccionarán con el H_2O_2 según la reacción:



Donde empezará a aumentar la concentración de OH^\cdot . Entonces, para el H_2O_2 se tiene la siguiente gráfica (G: moléculas formadas por cada 100 eV) [32]:

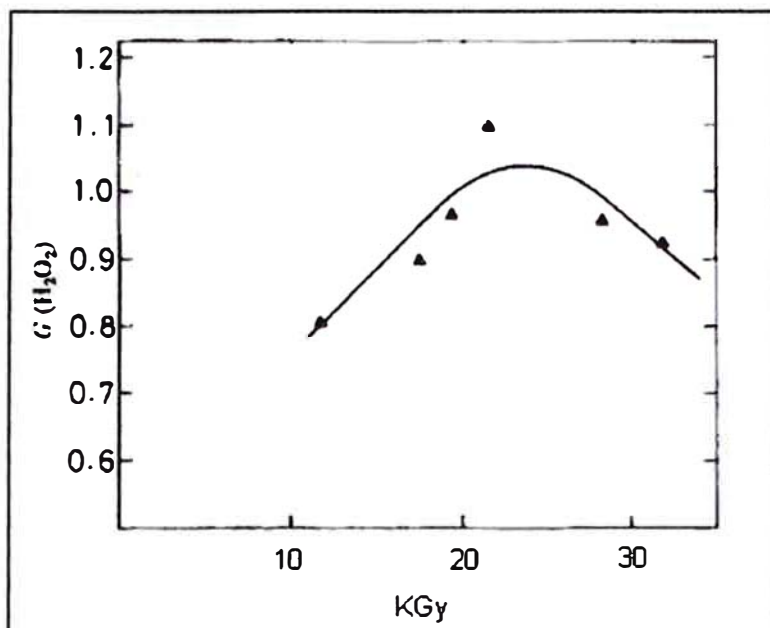


Figura 20. Concentración de H₂O₂ vs Dosis de irradiación

Se espera entonces que el OH⁻ varíe de forma inversa a la Figura 20, pues al comenzar la irradiación el etanol va consumiendo al OH⁻ (reacciones v, w) haciendo que disminuya su concentración hasta alcanzar un mínimo, pero cuando el H₂O₂ comienza a descomponerse la concentración de OH⁻ comienza nuevamente a aumentar (reacción u). Este mínimo en la concentración de OH⁻ se alcanzará en la dosis óptima, haciendo que las reacciones para la formación del ZnO por descomposición pirolítica sea relativamente más favorable.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. EFECTO DE LOS RAYOS GAMMA EN LA SOLUCIÓN PRECURSORA DE ACETATO DE ZINC

Los parámetros óptimos para la fabricación de nanohilos de ZnO con alta orientación cristalina y mejor efecto bactericida son aquellos fabricados con una solución precursora con relación 3:1 de etanol y agua, respectivamente, como solvente, 0.1 M de acetato de zinc, a la que se le adicionó ácido acético hasta bajar el pH a 4.0. En el rociado pirolítico se rociaron 10 capas, se usó aire comprimido como gas portador, con un flujo mantenido a 15 l/min y una presión de aire de 1.7×10^5 Pa. La solución precursora se roció en el sustrato a 350° C. Se llevaron los sustratos a baño térmico en una solución 0.15 M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y 2.1 M de NaOH por espacio de 1 hora [9]. En la Figura 21 se muestra una micrografía SEM de nanohilos fabricados bajo estos parámetros.

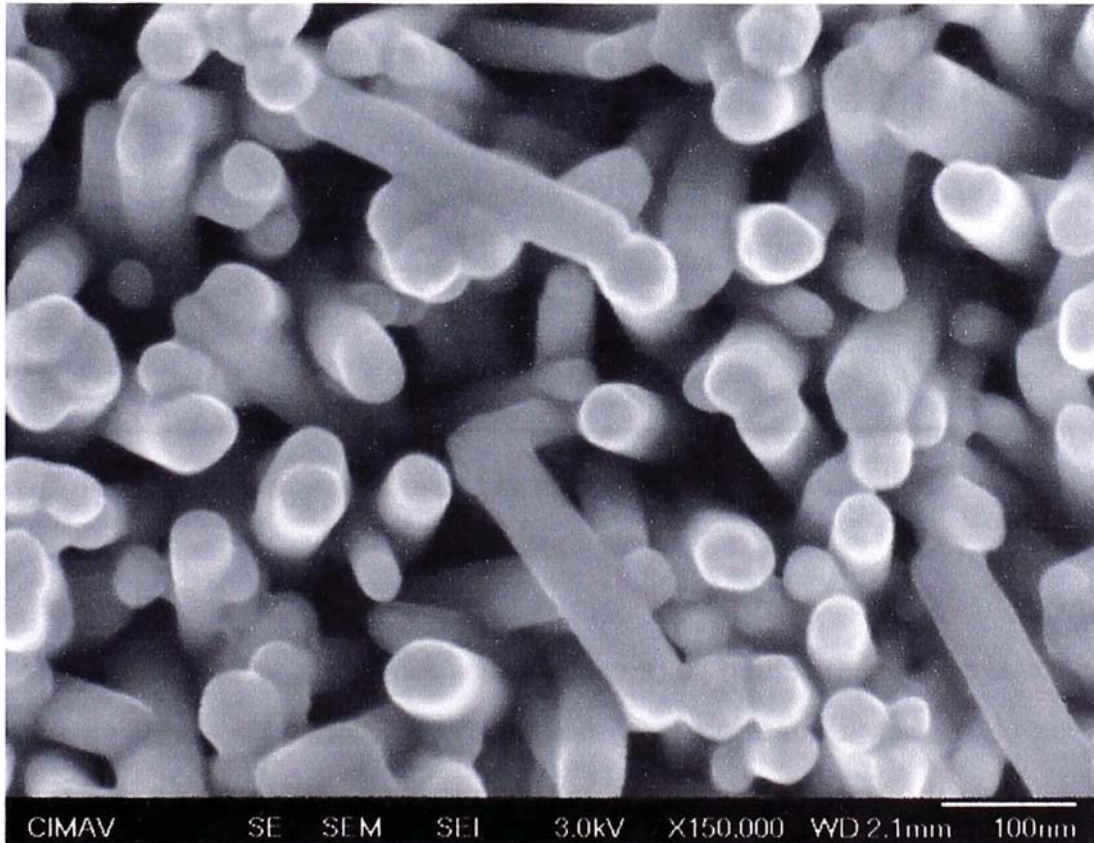


Figura 21. Nanohilos fabricados bajo los parámetros óptimos

Se quiere estudiar los cambios producidos en los nanohilos de ZnO fabricados a partir de las soluciones precursoras de acetato de zinc irradiadas con rayos gamma a diferentes dosis. La solución precursora fue preparada bajo los parámetros óptimos descritos anteriormente. Sólo se variará la dosis de irradiación gamma a la que son sometidas.

En la Figura 22 se muestra el espectro de transmitancia de la solución precursora de acetato de zinc irradiada a diferentes dosis. Se observa un pico de absorbancia a aproximadamente 275 nm a medida que aumenta la dosis de irradiación.

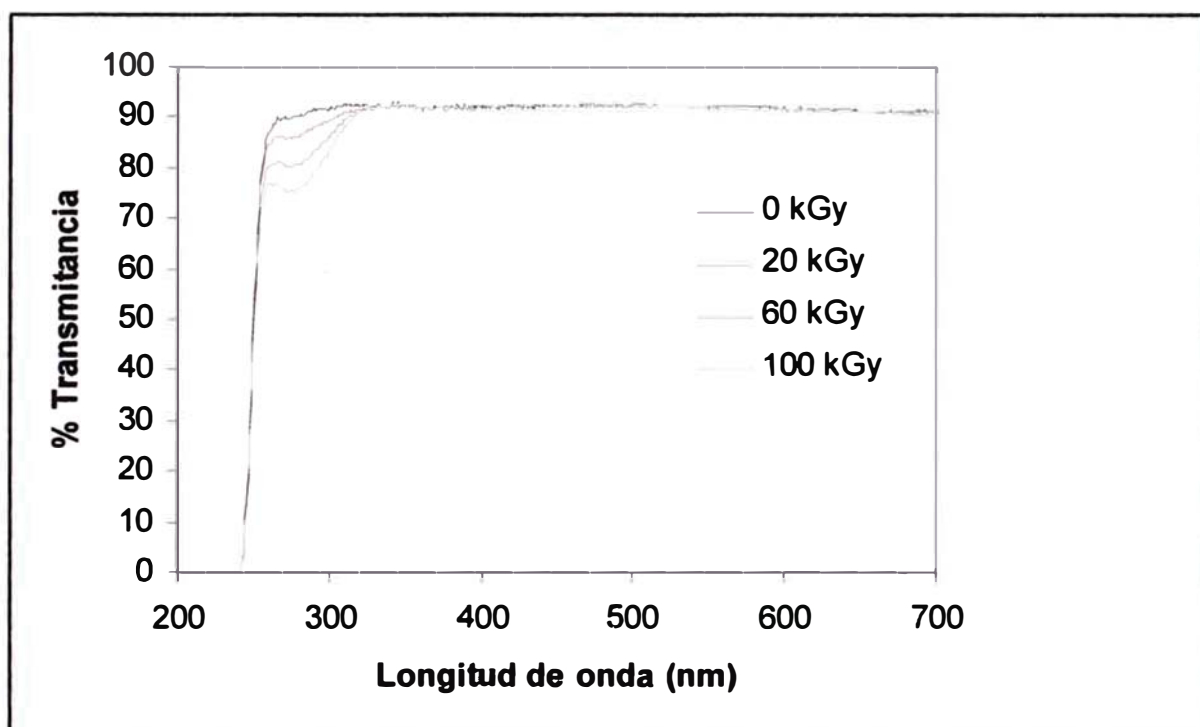


Figura 22. Transmitancia de la solución precursora irradiada a diferentes dosis

Para evaluar el efecto del acetato de zinc en la absorbancia de la solución precursora irradiada, se irradió la solución precursora sin el acetato de zinc, es decir, sólo la mezcla de etanol y agua en la relación 3:1 respectivamente, que actuará como solvente, y unas gotas de ácido acético para bajar el pH hasta 4. En

la Figura 23 se muestra el espectro de transmitancia de esta solución sin acetato de zinc.

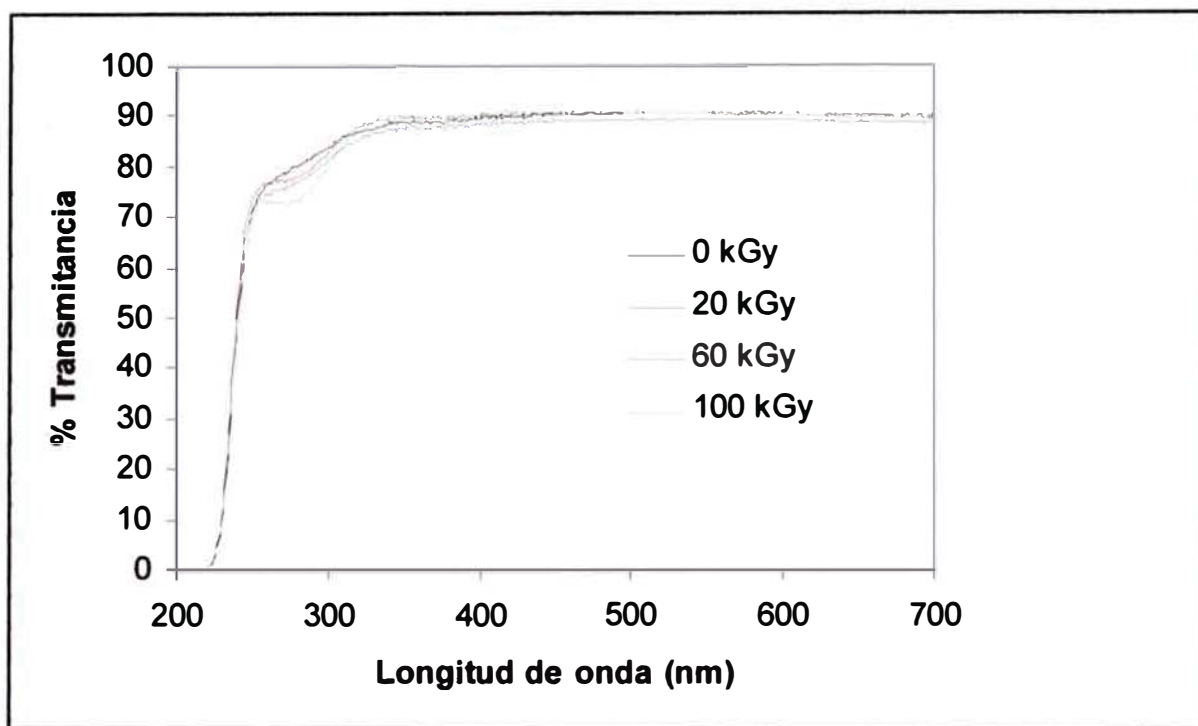


Figura 23. Transmitancia de la solución precursora sin acetato de zinc irradiada a diferentes dosis

Esta gráfica muestra poco cambio respecto al observado en la Figura 22. Es claro entonces que el acetato de zinc influye en la absorbancia de la solución irradiada a diferentes dosis en el rango UV-visible.

Por otro lado, se sabe que el oxígeno absorbe la irradiación gamma [33,34], lo que podrá estar afectando la radiólisis de la solución precursora. Para comprobar este efecto, se desplazó el oxígeno con nitrógeno, se sellaron las muestras y se llevaron a irradiación. Sin embargo, como se aprecia en la Figura 24, se obtienen espectros con muy baja variación en la intensidad de la absorción, concluyendo que el oxígeno presente afecta la radiólisis de la solución precursora por la irradiación gamma.

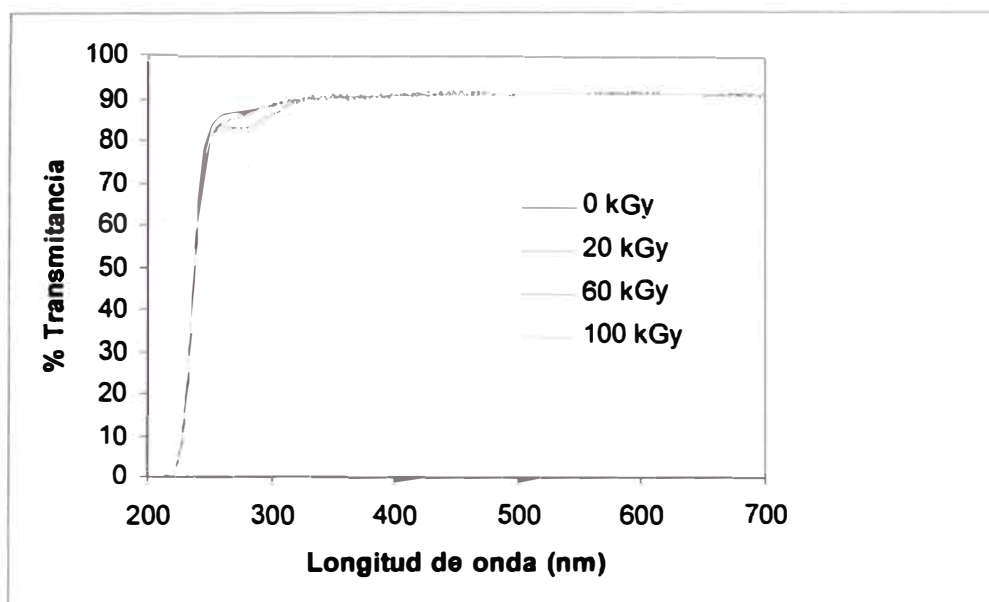


Figura 24. Transmitancia de la solución precursora irradiada en ausencia de oxígeno

Se quiere estudiar los cambios producidos en los nanohilos fabricados con la solución precursora irradiada a diferentes dosis. Con esta solución irradiada se fabricaron las películas delgadas de ZnO por rociado pirolítico, que actuará como semilla para el crecimiento de los nanohilos de ZnO. La Figura 25 muestra el espectro de transmitancia de las películas delgadas de ZnO. Como se puede observar, a medida que aumenta la dosis aumenta la transmitancia, siendo mayor a 60 y 100 kGy que a 0 y 20 kGy. Esto se debe a que a bajas dosis las semillas de ZnO se forman de una manera más compacta, pero que se van dispersando a medida que se aumenta la dosis.

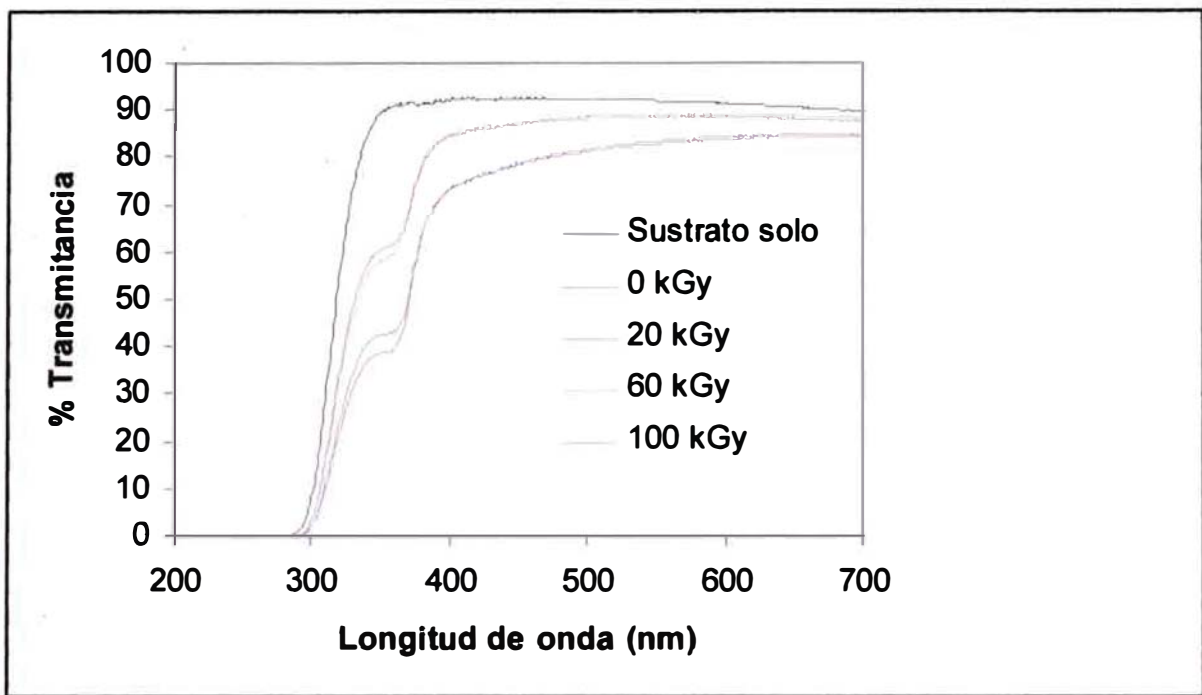


Figura 25. Transmitancia de la película delgada de ZnO fabricadas a partir de la solución precursora irradiada a diferentes dosis

Para comprobarlo, se hizo micrografía AFM de las películas delgadas de ZnO. Los resultados se muestran en la Figura 26. Como se puede ver, sin irradiación (26.a) las semillas son más pequeñas a comparación de las formadas a 20 kGy (26.b), sin embargo, ambas presentan una forma compacta. A 60 kGy (26.c), las semillas crecen un poco más, pero se encuentran más dispersas, y a 100 kGy (26.d), las semillas disminuyen su tamaño y se vuelven a compactar. Esto comprueba el comportamiento de la transmitancia de la Figura 25.

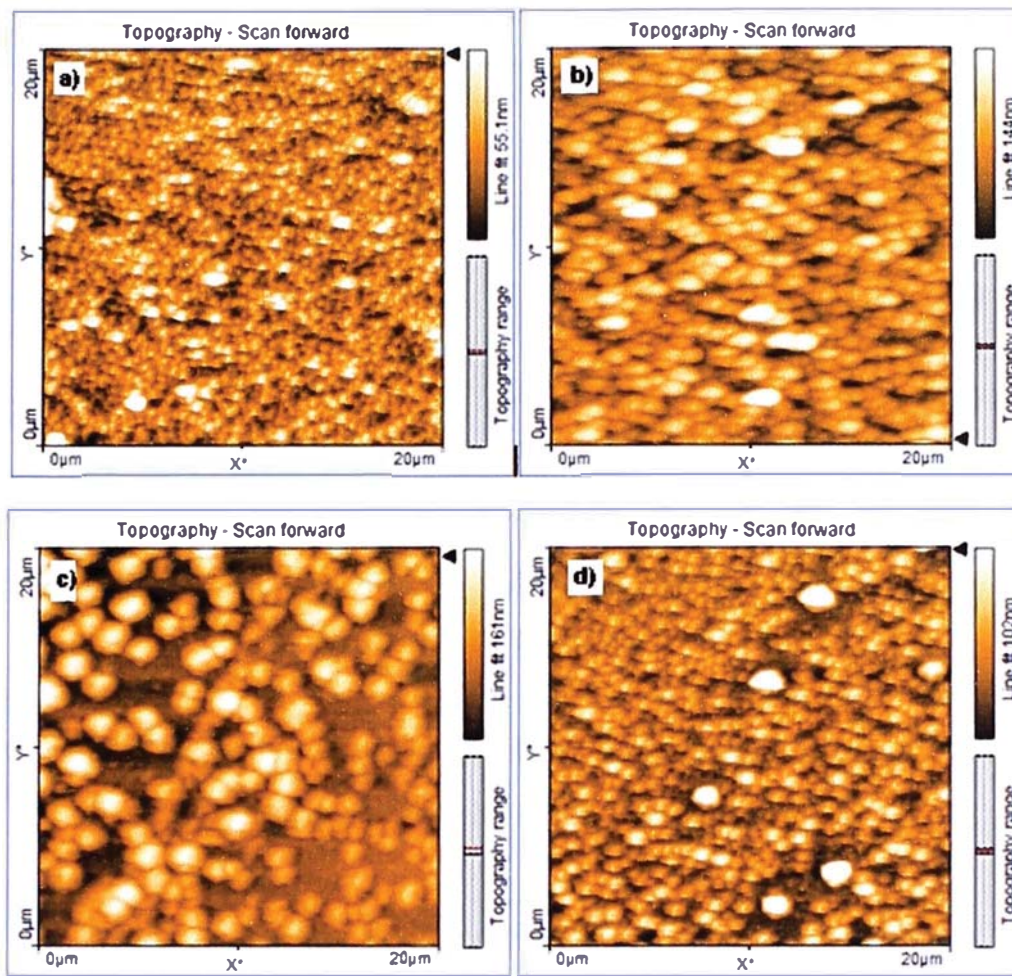


Figura 26. Micrografías AFM a) 0 kGy b) 20 kGy c) 60 kGy d) 100 kGy

Con la película delgada de ZnO fabricada a partir de la solución precursora irradiada a diferentes dosis se hacen crecer los nanohilos (cuyo ordenamiento y tamaño de la sección transversal dependen de las condiciones de depósito) al someterlos a baño térmico en la solución de crecimiento. La Figura 27 muestra el espectro de transmitancia de los nanohilos de ZnO. Se puede notar una gran disminución de la transmitancia, debido a que los nanohilos no transmiten la luz como lo hacen las semillas de ZnO depositadas por rociado pirolítico.

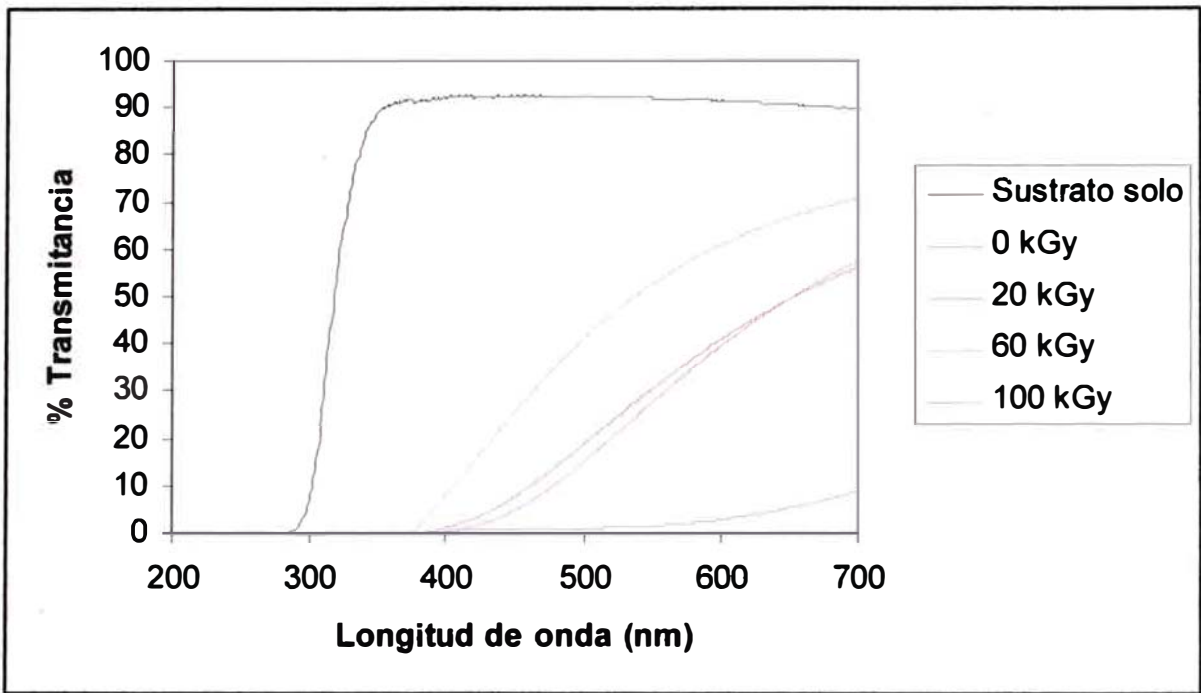


Figura 27. Transmitancia de los nanohilos de ZnO fabricados a partir de la solución precursora irradiada a diferentes dosis

La Figura 28 muestra las micrografías AFM de los nanohilos. Como se puede apreciar del espectro de transmitancia de la Figura 27 y de las micrografías de la Figura 28, los nanohilos fabricados a 0 kGy (28.a) y 100 kGy (28.d) son muy parecidos en su tamaño y morfología, mientras que a 20 kGy (28.b) presenta muy poca transmitancia y a 60 kGy (28.c) presenta la mayor transmitancia. El tamaño de la película con los nanohilos es aproximadamente 2.5 μm .

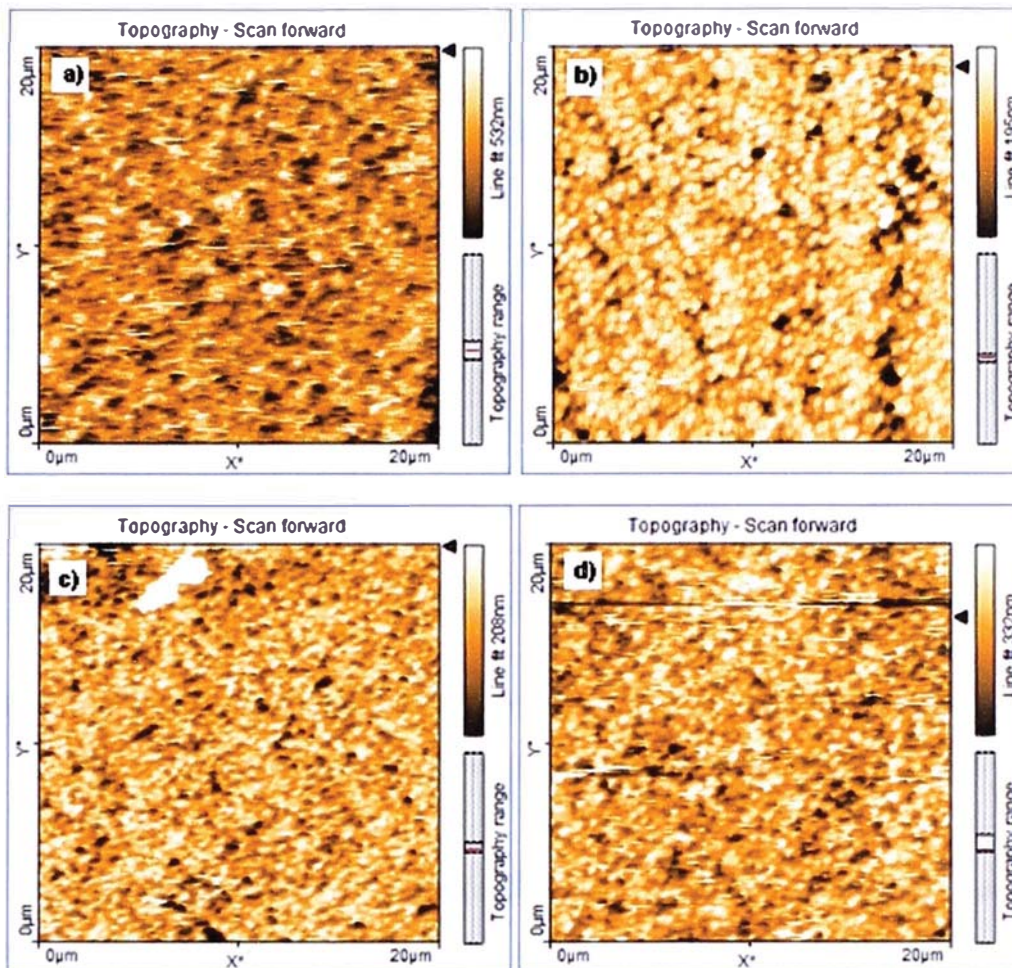


Figura 28. Micrografías AFM a) 0 kGy b) 20 kGy c) 60 kGy d) 100 kGy

La Tabla 1 muestra la rugosidad cuadrática media RMS de las micrografías de las Figuras 26 y 28.

	0 kGy	20 kGy	60 kGy	100 kGy
Semilla (nm)	10.075	26.434	31.878	19.043
Nanohilo (nm)	99.991	39.352	49.399	74.593

Tabla 1. RMS de las semillas y los nanohilos

La estructura cristalina se analizó por difracción de rayos X. Se utilizó un difractómetro de rayos X Panalitical. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 29.

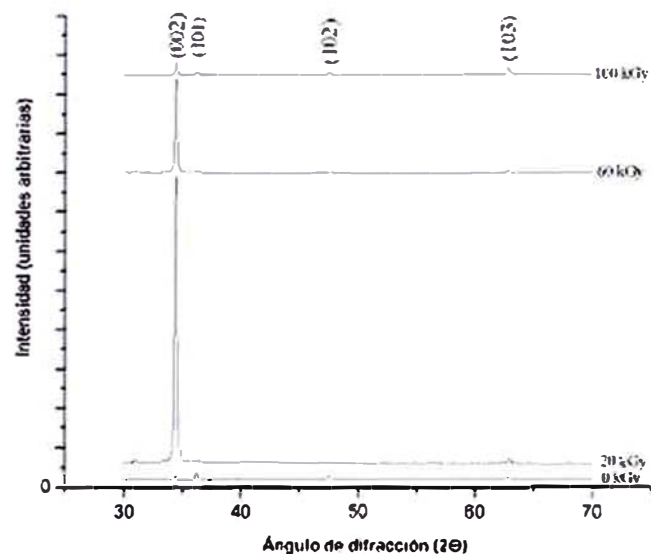


Figura 29. Difracción de rayos X de nanohilos de ZnO fabricados a partir de la solución precursora irradiada a diferentes dosis

Se realizó un estudio del tamaño de grano cristalino a partir de la ecuación de Debye y Scherrer (i), mencionado en el acápite 3.9.1, y del difractograma. Los resultados se resumen en la tabla 2.

Dosis (kGy)	2θ ($^{\circ}$)	θ (rad)	β (rad)	D (nm)
0 kGy	34,42	0,30022	0,00419	34,66
20 kGy	34,44	0,30039	0,00419	34,66
60 kGy	34,44	0,30039	0,00349	41,59
100 kGy	34,4	0,30004	0,00349	41,59

Tabla 2. Influencia de la dosis de irradiación de la solución precursora en el diámetro de los nanohilos

Cuando la solución precursora no es irradiada (0 kGy), el difractograma muestra una estructura cristalina zincita con planos paralelos en las direcciones (002), (101), (102), y (103). Sin embargo, a medida que se aumenta la dosis de irradiación, se muestra un crecimiento preferencial en la dirección (002), siendo

mucho mayor este crecimiento en la solución precursora irradiada a 20 kGy que a dosis más alta.

Para estudiar este comportamiento, se estudiaron los efectos de la irradiación gamma alrededor de 20 kGy. Primero se evaluó la transmitancia de la solución precursora irradiada a diferentes dosis. Los resultados se muestran en la Figura 30. Se puede apreciar el mismo comportamiento descrito anteriormente.

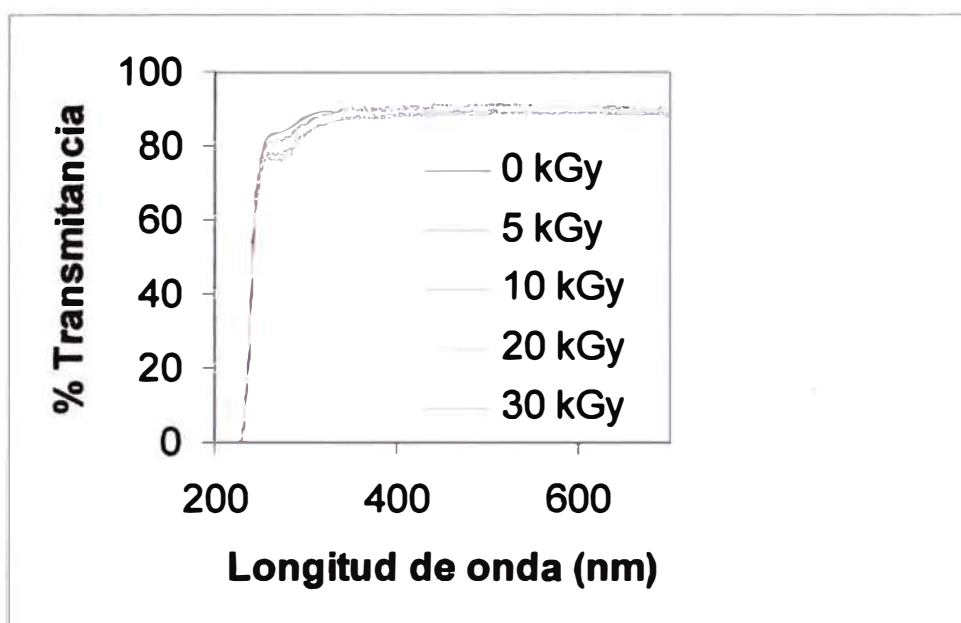


Figura 30. Transmitancia de la solución precursora irradiada a diferentes dosis

También se evaluó la transmitancia de las películas delgadas de ZnO (semillas) y de los nanohilos fabricados con las soluciones precursoras irradiadas a diferentes dosis. Los resultados se muestran en la Figura 31 y 32, respectivamente.

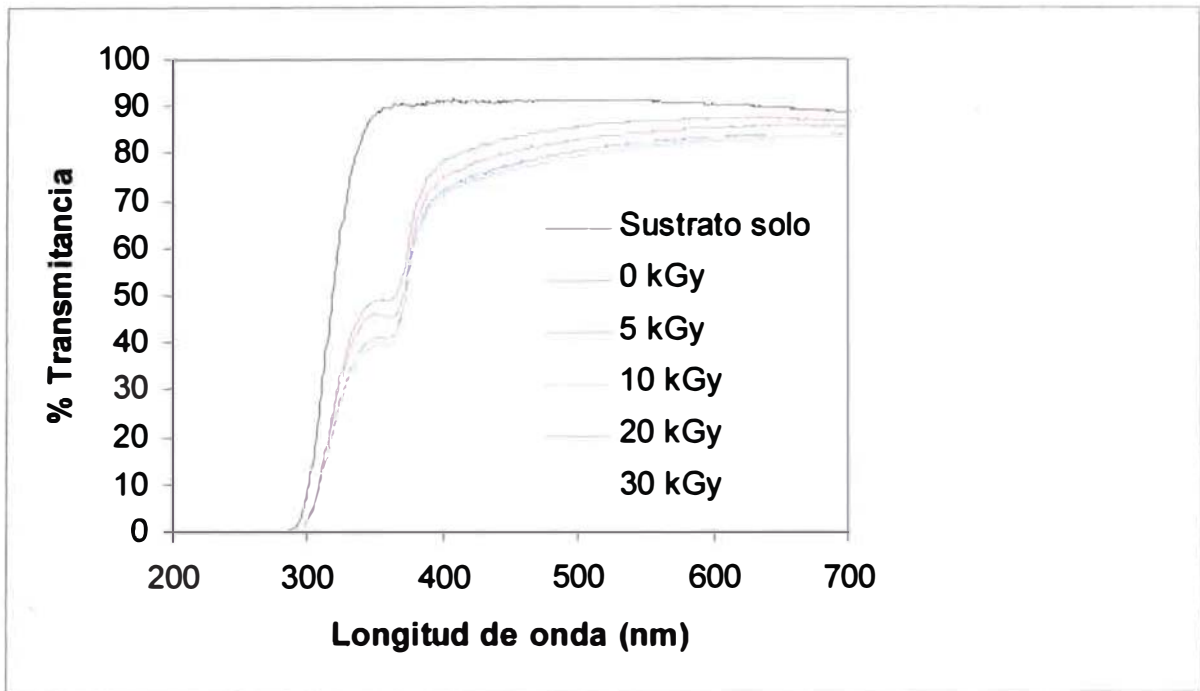


Figura 31. Transmitancia de la película delgada de ZnO fabricadas a partir de la solución precursora irradiada a diferentes dosis

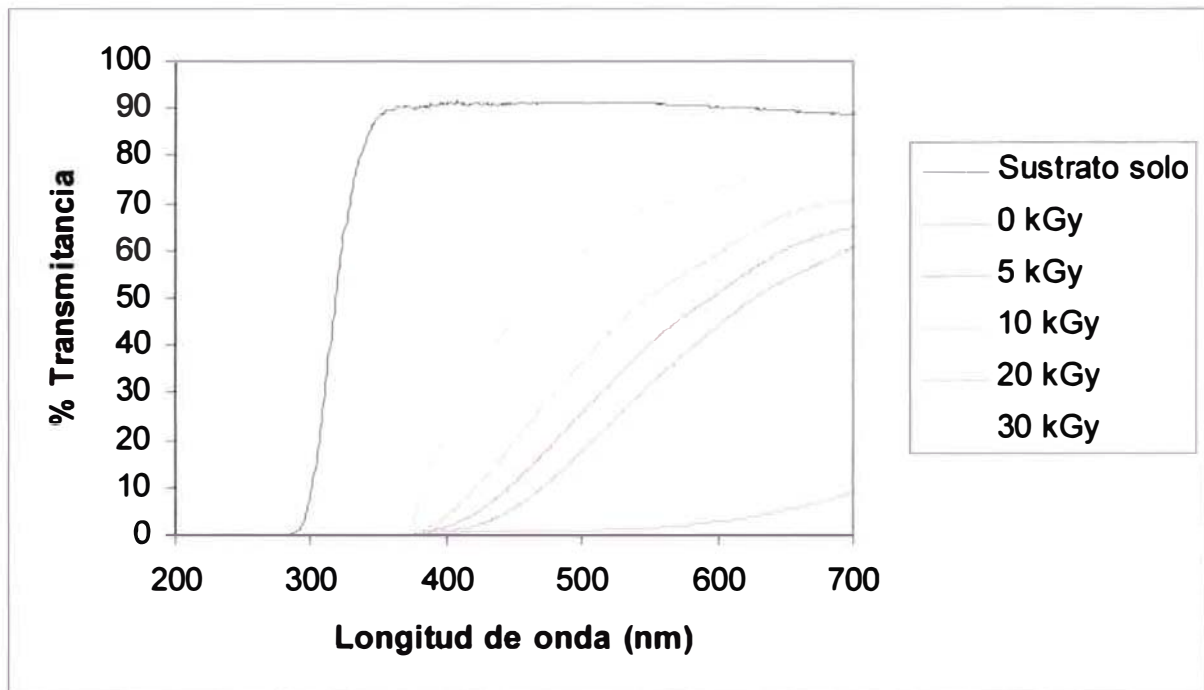


Figura 32. Transmitancia de los nanohilos de ZnO fabricados a partir de la solución precursora irradiada a diferentes dosis

La estructura cristalina se analizó por difracción de rayos X. Se utilizó un difractómetro de rayos X Panalitical. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 33.

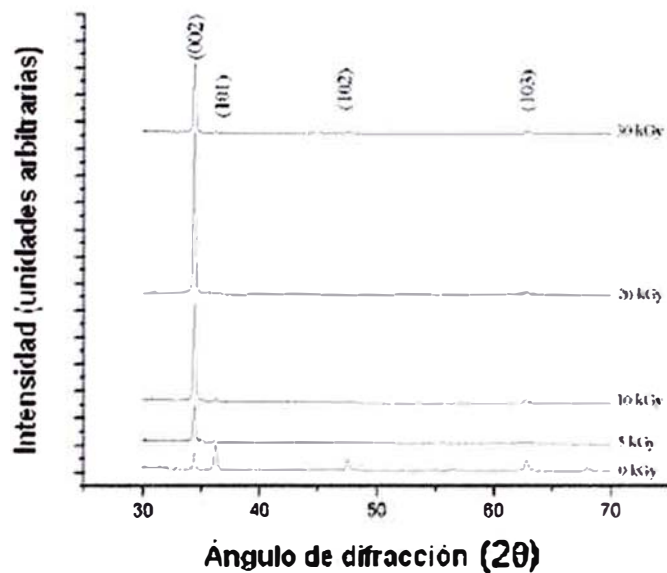


Figura 33. Difracción de rayos X de nanohilos de ZnO fabricados a partir de la solución precursora irradiada a diferentes dosis

Como se puede apreciar, a medida que aumenta la dosis de irradiación, aumenta la intensidad en la dirección (002), mostrando un mayor ordenamiento. Sin embargo, este aumento de intensidad sólo se aprecia hasta una dosis óptima de 20 kGy, a partir del cual la intensidad vuelve a bajar.

En la figura 34 se muestra la correlación entre la dosis de irradiación de la solución precursora y la intensidad en la difracción de rayos X.

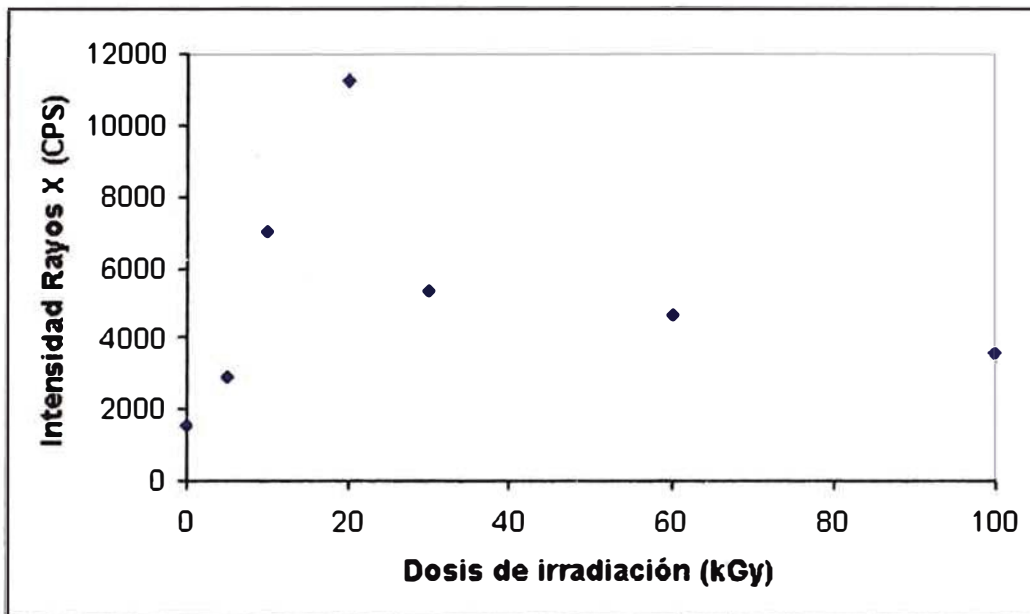


Figura 34. Intensidad en la dirección (002) a diferentes dosis de irradiación

Este comportamiento demuestra lo descrito en el acápite 4.9. Al alcanzar la dosis óptima para la solución precursora de acetato de zinc (20 kGy) las semillas de ZnO se depositan de una manera lo suficientemente dispersa para que los nanohilos crezcan con una alta orientación cristalina, como lo demuestran los resultados experimentales. La orientación cristalina de los nanohilos mejora a medida que se aumenta la dosis de irradiación hasta alcanzar la óptima, como se ve en la Figura 34, por el aumento de la intensidad de Rayos X; sin embargo, a medida que se aumenta la dosis de irradiación más allá de la óptima, la intensidad de Rayos X comienza a disminuir.

También se determinó el IPCE de los nanohilos de ZnO. Los resultados se muestran en la Figura 35. Se puede apreciar un corrimiento en el pico de absorción en los nanohilos irradiados a 20 kGy, estando próximo al rango visible. Sin embargo, la razón de esto es desconocida.

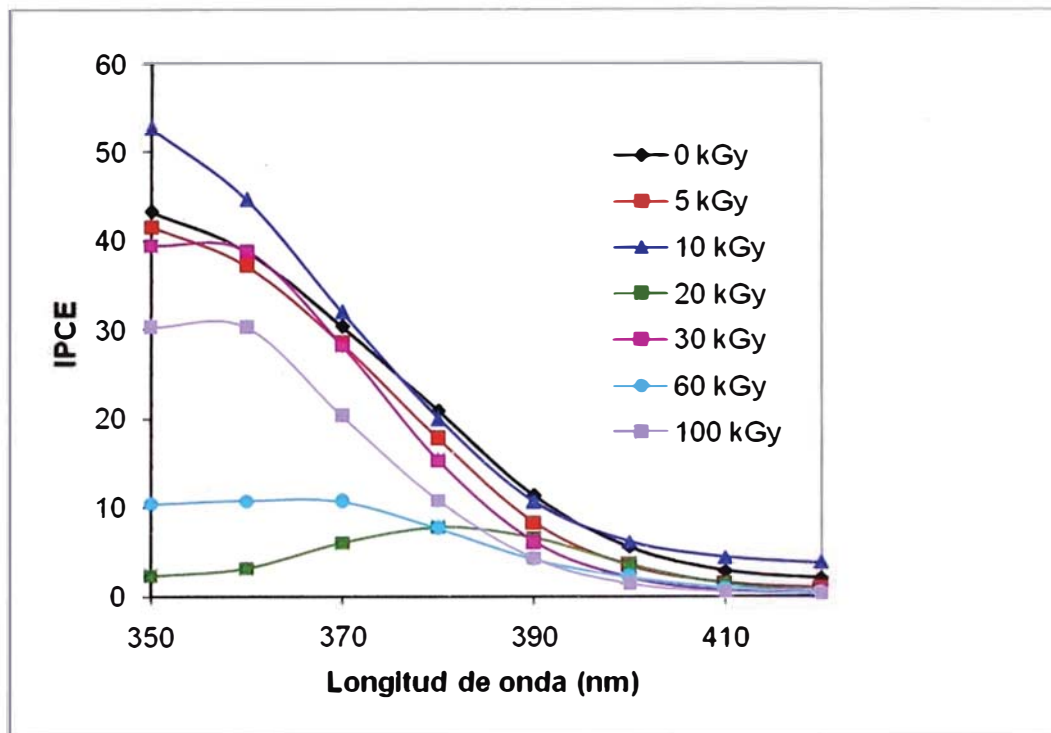


Figura 35. IPCE de los nanohilos de ZnO fabricados a partir de solución precursora irradiada a diferentes dosis

5.2. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LA BACTERIA E-Coli

Finalmente se evaluó como la irradiación gamma mejora las propiedades desinfectantes de los nanohilos, todos fabricados a pH 4. La fotocatalisis se llevó a cabo directamente bajo irradiación solar, monitoreando durante todo el tiempo de exposición la potencia proveniente del sol. En la Figura 36 se muestra la potencia proveniente de la irradiación solar total y la componente UV, tomados entre las 12:30 y 1 pm del día jueves 26/02/09 (verano), durante la fotocatalisis.

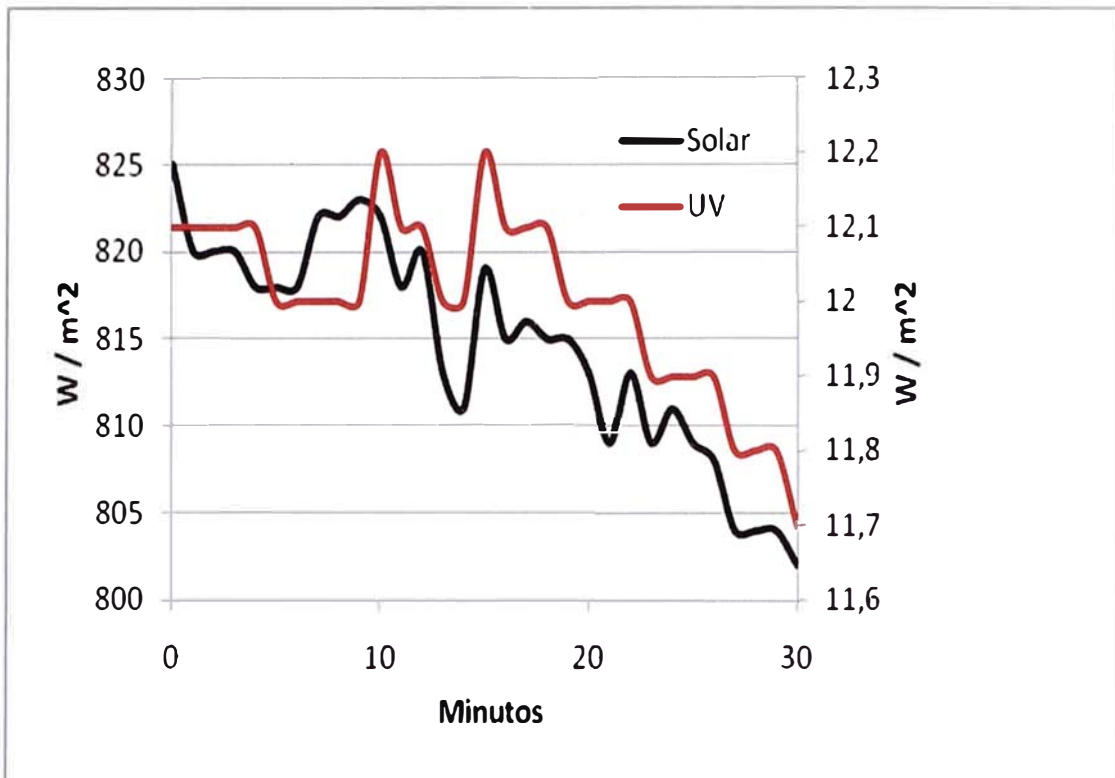


Figura 36. Irradiación solar total y UV en el tiempo de exposición

Se obtuvo un valor promedio de $12,0 \text{ W/m}^2$ en la irradiación UV. Los resultados se muestran en la Figura 37.

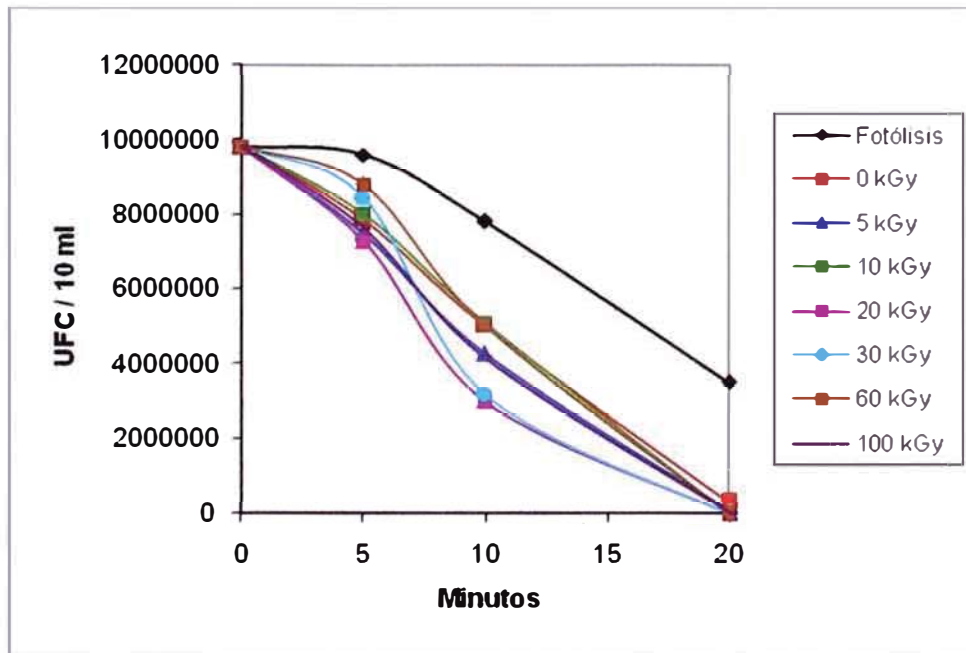


Figura 37. Fotocatálisis bajo irradiación solar directa

Se aprecian las mejores propiedades desinfectantes bajo la dosis óptima de irradiación de 20 kGy. El control final fue de 9270000 UFC / 10 ml.

6. CONCLUSIONES

Las soluciones precursoras de acetato de zinc irradiadas con rayos gamma favorecen el crecimiento preferencial de los nanohilos en la dirección (002), mostrándose el mayor ordenamiento bajo una dosis óptima de irradiación de 20 kGy. Las películas obtenidas se usaron exitosamente en la degradación fotocatalítica de las bacterias E-Coli en agua bajo irradiación solar directa, obteniéndose los mejores resultados para los nanohilos fabricados bajo la dosis óptima de irradiación de 20 kGy.

7. RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

Se sugiere estudiar otro tipo de irradiación en las soluciones precursoras, pudiendo ser rayos X o neutrones. Este último, al tener masa, tendrá una interacción diferente con la solución precursora, afectando la morfología de las semillas de ZnO donde crecerán los nanohilos.

Se sugiere también hacer más pruebas IPCE para comprender mejor el corrimiento del pico de absorción de los nanohilos fabricados a partir de la solución precursora irradiada a diferentes dosis.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. W. T. Spinks, R. J. Woods, An Introduction to Radiation Chemistry *Wiley-Interscience*, London, 2nd ed, 1976
- [2] W. G. Brown, E. J. Hart, *Radiat. Res.*, 1972, 51, 249
- [3] C. B. Senvar, E. J. Hart, *Proc. 2nd U.N. International Conf. Peaceful Uses Atomic Energy* (Geneva, 1958), vol. 29, p. 19
- [4] E. J. Hart, *Radiat. Re.*, 1955, 2, 33
- [5] N. E. Bibler, *J. Phys. Chem.*, 1975, 75, 1991
- [6] K. Kannan, K. Castelino, A. Majumdar, *Nano Lett.* 3 (2003) 1729
- [7] J. Y. Lee, Y. S. Choi, J. H. Kim, M. O. Park, *S. Im, Thin Solid Films* 404 (2002) 553
- [8] R. B. Peterson, C. L. Fields, B. A. Gregg, Epitaxial chemical deposition of ZnO nanocolumns from NaOH solutions, *Langmuir* 2004, 20, 5114-5118
- [9] J. Alarcón, Síntesis y caracterización de nanohilos de óxido de zinc fabricados por rociado pirolítico y crecidos en soluciones supersaturadas de nitrato de zinc e hidróxido de sodio para la desinfección fotocatalítica del agua, Tesis de Titulación de Ingeniero Físico, *FC-UNI*, 2008
- [10] L. Vayssieres, K. Keis, S. E. Lindquist, *A. Chem. Mater* 2001, 13, 4395-4398
- [11] R. A. Laudise, A. A. Ballman, *J. Phys. Chem. B* 1960, 64, 688
- [12] S. Yamabi, H. Imai, *J. Mater. Chem* 2002, 12, 3773-3778
- [13] P. S. Patil, Versatility of chemical spray pyrolysis technique, *Materials Chemistry and Physics* 59 (1999) 185-198
- [14] M. Quintana, J. Rodríguez, J. Solís, W. Estrada, The influence of the ethanol-water molar ratio in the precursor solution on morphology and photocatalytic activity of pyrolytic ZnO films, *Photochemistry and Photobiology*, 2005, 81: 783-788
- [15] F. Paraguay, Obtención de películas delgadas de óxido de zinc: caracterización estructural y óptica, *Tesis de licenciatura, Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias*, 1993

- [16] P. G. Hewitt, *Física Conceptual* 9na ed., 2004, pag 637
- [17] S. C. Bushong, *Manual de Radiología para Técnicos* 8va ed., 2005
- [18] D. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.* 1991, Vol 25, 1523-1529
- [19] A. Feitz, B. Boyden, T. Waite, 2000, Evaluation of two solar pilot scale fixed-bed photocatalytic reactors, *Wat. Res.*, Vol. 34, 3927-3932
- [20] J. Rodríguez, R. Candal, J. Solís, W. Estrada, M. Blesa, El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones, *Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua*, (2005) Cap. 9
- [21] E. A. González, J. Blanco, Propiedades de los Escherichia Coli, *Universidad de Santiago de Compostela*, 1987
- [22] D. E. Sands, *Introducción a la cristalografía*, 1993
- [23] C. P. Poole, F. Owens, *Introducción a la nanotecnología*, 2007
- [24] E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, A. Herrera, R. Martínez, *Determinación estructural de compuestos orgánicos*, 2002
- [25] M. Nazeeruddin, P. Liska, J. Moser, N. Vlachopoulos y M. Gratzel, *Helv. Chim. Acta*, 73, 1788 (1990)
- [26] S. Keith, 'Electrochemical Processes for Clean Technology', University of Newcastle, UK, 1990
- [27] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, 'Transport Phenomena', cap 2, NY, London, Willey, 1960
- [28] R.J. Candal, W.A. Zeltner, M.A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3443 – 3451 (2000)
- [29] M. Quintana, E. Ricra, J. Rodríguez, W. Estrada, Spray pyrolysis deposited zinc oxide films for photo-electrocatalytic degradation of methyl orange: influence of the pH, *Catalysis Today* 76 (2002) 141-148
- [30] Z. Chen, L. Gao, A facile route to ZnO nanorod arrays using wet chemical method, *Journal of Crystal Growth* 293 (2006) 522-527
- [31] Water Environment Federation (WEF), *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 20th Ed. 1998

- [32] W.G. Burns, Effect of radiation type in water radiolysis, *J. Chem. SOC., Faraday Trans. I*, 1981, 77, 2803-2813
- [33] J. Joy, CRADA seeks high – accuracy radiation dosimeters. *NIST* 1994 Update Jan. 3
- [34] D. Bahnemann , A. Henglein, L. Spanhel, Detection of the intermediates of colloidal TiO_2 catalysed photoreactions, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1984, 78, 151-163