

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS

SECCIÓN DE POSGRADO Y SEGUNDA
ESPECIALIZACIÓN PROFESIONAL



“INFLUENCIA DE LA IRRADIACIÓN GAMMA EN LA
MORFOLOGÍA, ESTRUCTURA Y EFICIENCIA FOTOCATALÍTICA
DE LOS NANORODS DE ÓXIDO DE ZINC UTILIZADOS EN LA
DESINFECCIÓN DEL AGUA”

TESIS

PARA OPTAR EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS

MENCIÓN EN FÍSICA

JULIO ENRIQUE ALARCÓN ALVARADO

ASESOR LOCAL: Dr. JUAN RODRIGUEZ RODRIGUEZ

ASESOR EXTERNO: Dr. ROBERTO JORGE CANDAL

2014

LIMA - PERÚ

Digitalizado por:

Consortio Digital del
Conocimiento MebLatam,
Hemisferio y Dalse

Dedicado con mucho cariño a mis hijos
Julio Erick Alarcón Arias
Julio Sebastian Alarcón Arias

A mi amiga, compañera y esposa, por su paciencia y soporte en mi vida
académica y profesional
Belinda Morayma Arias Guzmán

AGRADECIMIENTOS

Quiero empezar agradeciendo en primer lugar a mi asesor de tesis y amigo el Dr, Juan Rodríguez. Han sido ya 10 años trabajando juntos, en los cuales me ha asesorado todas mis tesis para mis grados académicos, desde mi título profesional de Ingeniero Físico, seguido del Maestro en Ciencias con Mención en Energía Nuclear, terminando ahora con mi tesis para obtener el Doctorado en Ciencias con Mención en Física. Es digno de admiración su vocación por las ciencias, su paciencia y sus ganas de ayudar a los demás. Sin su ayuda y soporte todo esto no me hubiera sido posible.

También quiero agradecer de manera muy especial a la Dra, María Quintana, quién siempre me apoyó de forma desinteresada en mis trabajos de investigación, contribuyendo con ideas y posibles soluciones a las trabas encontradas en los trabajos experimentales. Sus contribuciones fueron fundamentales para terminar todas mis tesis y lograr así los grados académicos.

Agradezco a todas las personas que me brindaron su apoyo para que este proyecto sea una realidad. A mi familia, por su cariño, paciencia y comprensión. A mis compañeros del doctorado por su amistad y apoyo. A la Facultad de Ciencias de la UNI y al IPEN por el apoyo en equipos e insumos para la ejecución del presente trabajo.

Finalmente quiero agradecer el apoyo de la Presidencia del Consejo de Ministros a través del Programa de Ciencia y Tecnología - FINCyT por la beca otorgada para el programa de doctorado.

ÍNDICE

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	3
3. MARCO TEÓRICO	8
3.1. Estructura cristalina de los nanorods de ZnO	8
3.1.1. Nucleación de los nanorods de ZnO	9
3.1.2. Crecimiento cristalino de los nanorods de ZnO	9
3.2. Técnica del rociado pirolítico usada para la fabricación de películas delgadas	10
3.3. Características del ZnO depositado por rociado pirolítico	12
3.4. Radiación electromagnética	13
3.4.1. Interacción de los rayos gamma con la materia	14
3.5. Fotocatálisis heterogénea	17
3.6. Bacteria Escherichia Coli (E-Coli)	20
3.7. Técnicas de caracterización	22
3.7.1. Caracterización estructural por difracción de rayos X	22
3.7.2. Caracterización morfológica mediante microscopía de fuerza atómica	23
3.7.3. Caracterización óptica mediante espectroscopía ultravioleta y visible (UV/VIS)	24
3.7.4. Actividad fotoelectroquímica de películas delgadas IPCE	26
4. TRABAJO EXPERIMENTAL	29
4.1. Preparación de la solución precursora de acetato de zinc	29
4.2. Irradiación de la solución precursora con el Gammacell 220 EXCEL	31
4.3. Recubrimiento de películas delgadas de ZnO por la técnica del rociado pirolítico	32
4.4. Preparación de la solución para el baño térmico con $Zn(NO_3)_2$ y NaOH	33
4.5. Cultivo y mantenimiento de la cepa E-Coli ATCC10536	34
4.6. Preparación del agua contaminada	35
4.7. Cultivo de las muestras por el método de filtración de membrana	36
4.8. Sistema experimental para la evaluación de la degradación fotocatalítica de las bacterias E-Coli	37
4.9. Radiólisis de la solución precursora	38

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
5.1. Influencia de la solución precursora irradiada con rayos gamma en la capa de semillas	41
5.2. Análisis de las películas de nanorods de ZnO obtenidos	46
5.3. Inactivación fotocatalítica de la bacteria	50
6. CONCLUSIONES	55
7. BIBLIOGRAFÍA	56

1. RESUMEN

En el presente trabajo se estudió el crecimiento de los nanorods de ZnO en un sustrato plano que contienen semillas irradiadas con rayos gamma y su habilidad para eliminar fotocatalíticamente bacterias en agua. La capa de semillas se obtuvo por la técnica del rociado pirolítico a partir de soluciones de acetato de zinc irradiadas con rayos gamma en el rango de 0 a 100 kGy. Subsecuentemente, para hacer crecer los rods, se sumergieron las semillas en una solución básica de nitrato de zinc mantenidas a 90°C. Se mantuvo constante la tasa de crecimiento cristalino en la capa de semillas durante el tratamiento del baño térmico.

Los nanorods obtenidos fueron caracterizados morfológicamente por microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM). Se utilizó la difracción de rayos X para estudiar su morfología y estructura, y la espectroscopia UV/VIS para determinar su absorbancia.

La capa de semillas obtenida fue morfológicamente dependiente de la dosis de radiación y esto fue correlacionado con los nanorods de ZnO los cuales presentaron una textura en la dirección (002) perpendicular al sustrato. Los rods tuvieron una sección transversal hexagonal entre 20 y 140 nm. Se estudió la degradación fotocatalítica de la bacteria *Escherichia coli* en agua usando estos rods. Se observó una influencia positiva de la textura cristalina en la degradación fotocatalítica de las bacterias.

Parte de los resultados de esta investigación han sido publicados en dos revistas indexadas internacionales:

- 1) Synthesis and characterization of ZnO nanorod films for photocatalytic disinfection of contaminated water

Thin Solid Films 519 (2010) 729 – 735

2) Effect of γ -irradiation on the growth of ZnO nanorod films for photocatalytic disinfection of contaminated water

Journal of Colloid and Interface Science 364 (2011) 49 – 55

2. INTRODUCCIÓN

La creciente demanda de la sociedad para la descontaminación de aguas contaminadas de diversos orígenes, materializada en regulaciones cada vez más estrictas, ha impulsado, en la última década, al desarrollo de nuevas tecnologías de purificación. En la práctica, la aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar [1]. Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.). Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o por el uso ulterior del efluente tratado. En estos casos y cada vez más crecientemente, se está recurriendo en los países industrializados al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs), muy poco aplicados y, peor aún, menos difundidos en los países de economías emergentes como los de América Latina. La mayoría de las TAOs puede aplicarse a la remediación y destoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos.

Permiten incluso la desinfección por inactivación de bacterias y virus. Las TAOs [2-6] se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores [3, 7-8], quienes definieron los PAOs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($\text{HO}\bullet$). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica.

Algunas TAOs, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados.

La fotocatalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes [9]. Por otro lado, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor ambiental [10-11]; el proceso, constituye un claro ejemplo de tecnología sostenible.

Durante los primeros 75 años del siglo XX, prácticamente los únicos tratamientos de purificación de aguas que se utilizaron fueron la floculación química, la filtración en medio granular y la cloración. El cloro es el producto químico más comúnmente utilizado para la desinfección de agua debido a su habilidad para inactivar bacterias y virus [12]. Sin embargo, en los últimos 20 años hemos asistido a un cambio radical en la industria del agua, que ha comenzado a considerar otros tratamientos alternativos (“avanzados”) a los tradicionalmente utilizados [13]. Una de las razones para ello es el hecho de que, últimamente, se ha puesto de manifiesto que el cloro, en presencia de impurezas orgánicas en el agua, puede generar subproductos no deseados de desinfección, tales como trihalometanos y otros compuestos cancerígenos [14].

Las tecnologías de filtración con membrana (micro, ultra y nanofiltración y ósmosis inversa) se emplean cada vez más, aún a expensas de un coste significativo. La irradiación con luz ultravioleta (UV, 254 nm), aunque es una técnica compacta y de coste competitivo, se está introduciendo lentamente, ya que carece de capacidad oxidativa (control simultáneo de color, sabor y olores que ejerce el cloro o el ozono). Además, existe aún información insuficiente

sobre la dosis necesaria para la destrucción de muchos microorganismos y no se puede realizar con luz natural.

El ozono (con o sin peróxido de hidrógeno o luz UV adicionales) y otros tratamientos avanzados de oxidación que se basan en la generación de radicales .OH, pueden presentar problemas de toxicidad en la operación, coste elevado, optimización de diseño y formación de subproductos peligrosos para la salud. Un ejemplo de ello es la formación del ion bromato en el caso de aguas ricas en bromuro.

En este contexto, la fotocatalisis como método de desinfección es un proceso todavía básicamente inexplorado. Sin embargo, el efecto bactericida del TiO₂ ha sido demostrado en varios microorganismos, incluyendo *Escherichia Coli*, *Lactobacillus Streptococos*, y otros [15]. Este efecto está asociado con la división de la pared de la célula por oxidación superficial inducida fotocatalíticamente, dando como resultado la desintegración de la célula. La desinfección de virus tales como Phage MS2 y Poliovirus 1 [16] o bacterias coliformes [17], se pueden encontrar en la literatura.

Uno de los graves problemas de todos estos métodos es la falta de capacidad residual de desinfección cuando el tratamiento concluye, pudiéndose reproducir los microorganismos a partir de ese momento. En cambio, la presencia simultánea de microorganismos y de compuestos orgánicos en el medio puede hacer que la fotocatalisis sea más efectiva debido a la formación de radicales de estos compuestos que también tienen poder bactericida. Una aplicación realista debería incluir un tratamiento fotocatalítico preliminar para desinfectar parcialmente el agua y reducir el nivel de contaminantes orgánicos, seguido de cloración limitada para mantener la desinfección en las tuberías de distribución y evitar la formación de subproductos no deseados.

A medida que las fuentes de agua sean más escasas y mayor la demanda tanto industrial como salud pública, la necesidad de tratamientos de desinfección de aguas innovadores y competitivos en coste serán mayores, existiendo un claro potencial para los procesos fotocatalíticos basados en la luz solar.



Figura 1. Contaminación de aguas por harina de pescado

Finalmente, tenemos que la irradiación gamma es una fuente de ionización bien conocida que puede, por ejemplo, producir reacciones químicas. En este estudio, la radiólisis del agua juega un papel fundamental. Recientemente, los métodos de irradiación gamma han sido desarrollados para la preparación de nanopartículas metálicas tales como Ag [18], Ni [19] y Zn [20]. También han sido reportados la formación de CdS [21], PbS y Fe₃-xO₄ [22]

En el presente trabajo se estudian los efectos de la irradiación gamma en la solución usada para preparar la capa de semillas por la técnica del rociado pirolítico y, de esto, el efecto específico del crecimiento de los nanorods de ZnO, evaluando la influencia de los parámetros de deposición en la morfología y estructura cristalina de los rods. Estas películas, que tienen morfología de rod, fueron probadas en la degradación fotocatalítica de la bacteria *Escherichia coli* en agua.

3. MARCO TEÓRICO

3.1. ESTRUCTURA CRISTALINA DE LOS NANORODS DE ZnO

Un típico nanorod de ZnO consiste de un plano no polar (1000) con simetría C_{6v} (Figura 2), un plano polar basal de oxígeno ($000\bar{1}$), y una cara polar superior (0001) que consiste en zinc tetraédrico con un ligando OH terminal [23].

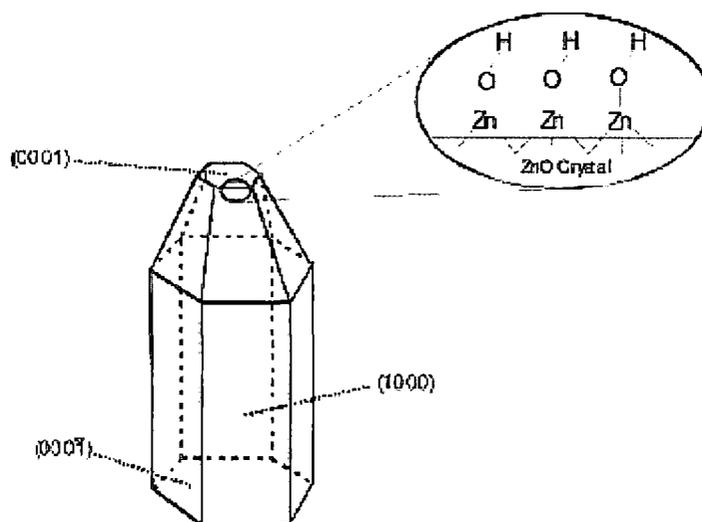


Figura 2. Crecimiento de los nanorods de ZnO. Vista expandida de la superficie del plano (0001)

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 $V_{(0001)} > V_{(000\bar{1})} > V_{(1000)}$ [24]. Bajo estas condiciones, la morfología más estable del nanorod es hexagonal con la elongación del cristal en el eje c (Figura 2).

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

3.1.1. NUCLEACIÓN DE LOS NANORODS DE ZnO

La nucleación es un factor crítico en este método puesto que los nanorods crecen solamente en los sustratos previamente recubiertos con ZnO [25]. Desde este punto de vista, los sustratos recubiertos con ZnO proveen de semillas de las cuales los nanorods aparecen como una continuación del grano del sustrato.

3.1.2. CRECIMIENTO CRISTALINO DE LOS NANORODS DE ZnO

Para el crecimiento cristalino de los nanorods de ZnO se requiere la sobresaturación de la solución de crecimiento. La Figura 3 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 [26].

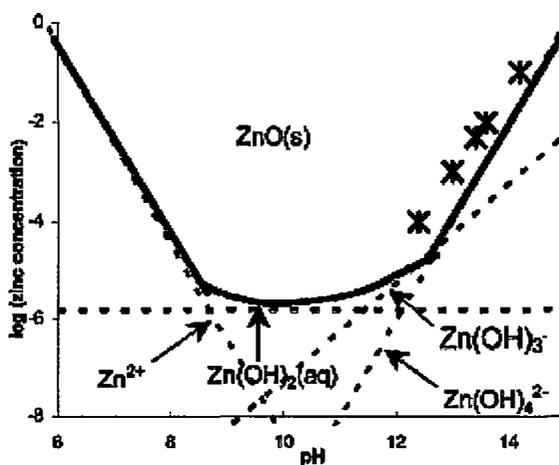


Figura 3. Diagrama de estabilidad de fase para ZnO(s) a 25°C. Las líneas punteadas representan el equilibrio entre las especies de zinc y el ZnO (s)

Se estudió la deposición de las columnas en los puntos marcados con una “X” (Figura 3) dentro de la región ZnO(s), y una línea entre estos puntos podrían

formar una porción de una curva de solubilidad. Si se baja el pH al área fuera de este rango, la solución se vuelve inestable y precipita el ZnO. Entre la curva de solubilidad 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 [25].

Con esta técnica, el método de limpieza del sustrato no tiene un efecto notable en la uniformidad de los nanorods. 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 [25].

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 [27].

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 4 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.

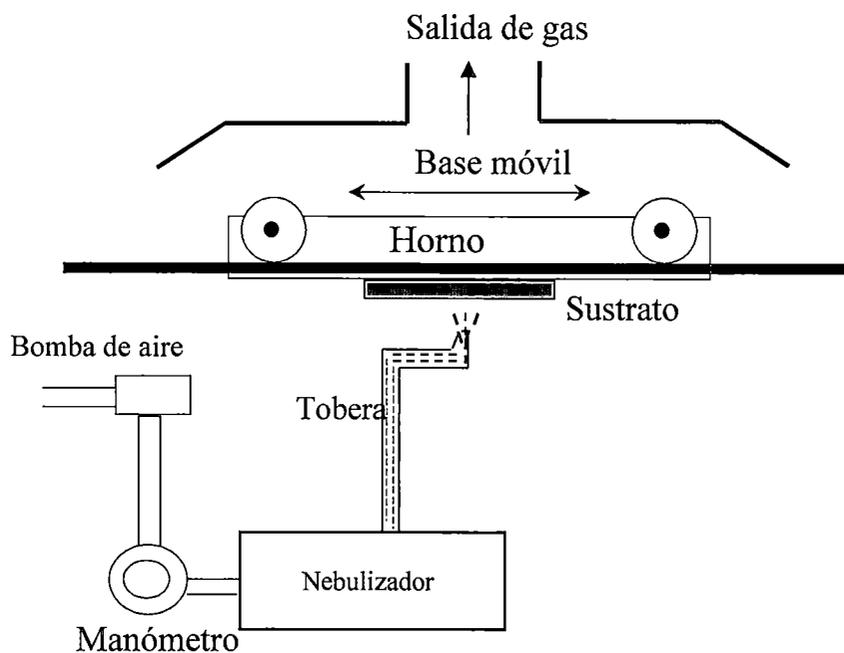


Figura 4. Sistema de rociado pirolítico usado en el LPD

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 [27].

El espesor de la película depende de la distancia de separación tobera – sustrato (ver Figura 4), 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 [27].

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 400^o C, con un tamaño de grano de 23 nm en el pico (002) [28]. 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 [29].

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 5 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:

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

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

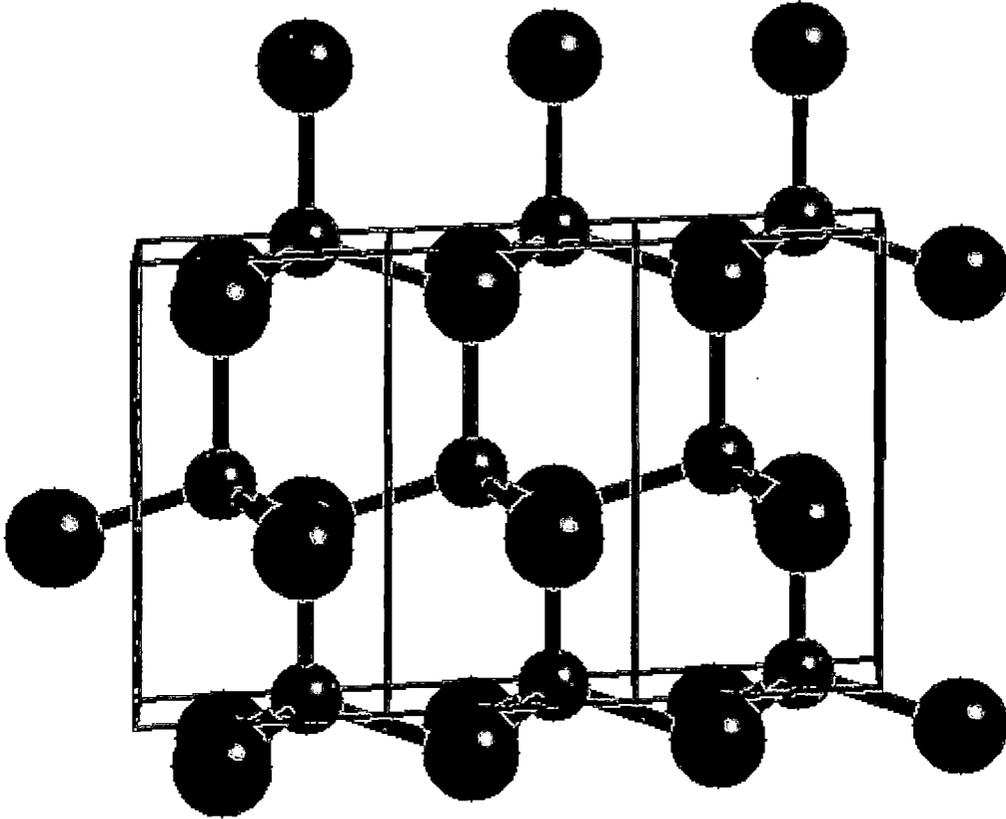


Figura 5. Posición de los átomos en la celda unitaria hexagonal de ZnO. Los átomos de Zn se representan por los círculos pequeños y los de oxígeno por los grandes

3.4. RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA

La radiación electromagnética es un tipo de campo electromagnético variable, es decir una combinación de campos eléctricos y magnéticos oscilantes, que se propagan a través del espacio transportando energía de un lugar a otro. La radiación electromagnética es independiente de la materia para su propagación, sin embargo, la velocidad, intensidad y dirección de su flujo de energía se ven influenciados por la presencia de materia.

La Radiación Electromagnética se divide en dos grandes tipos de acuerdo al tipo de cambios que provocan sobre los átomos en los que actúa: radiaciones ionizantes y radiaciones no ionizantes. Los rayos gamma son del tipo ionizante.

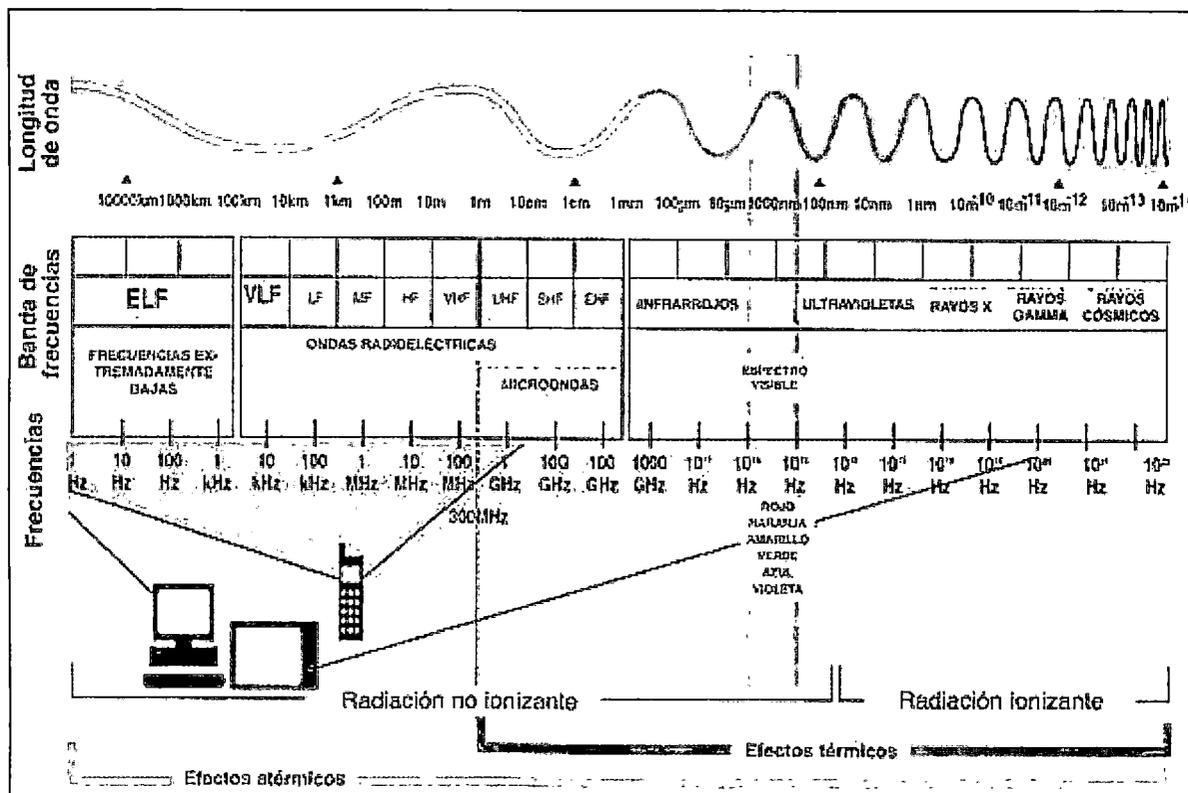


Figura 6. Espectro electromagnético

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 [30].

- **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.

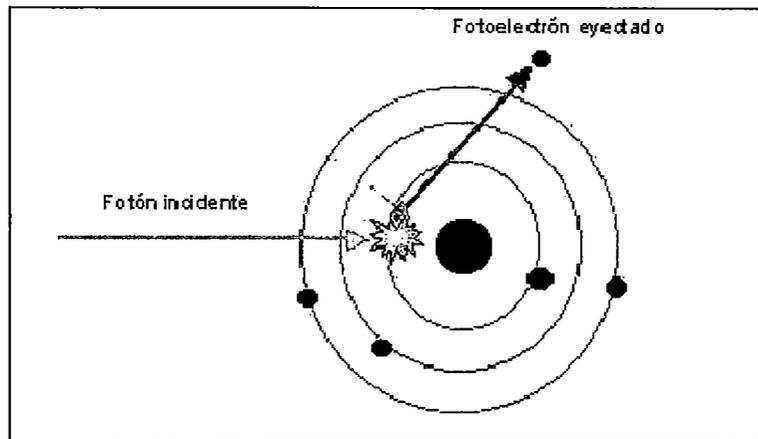


Figura 7. Efecto Fotoeléctrico

- **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.

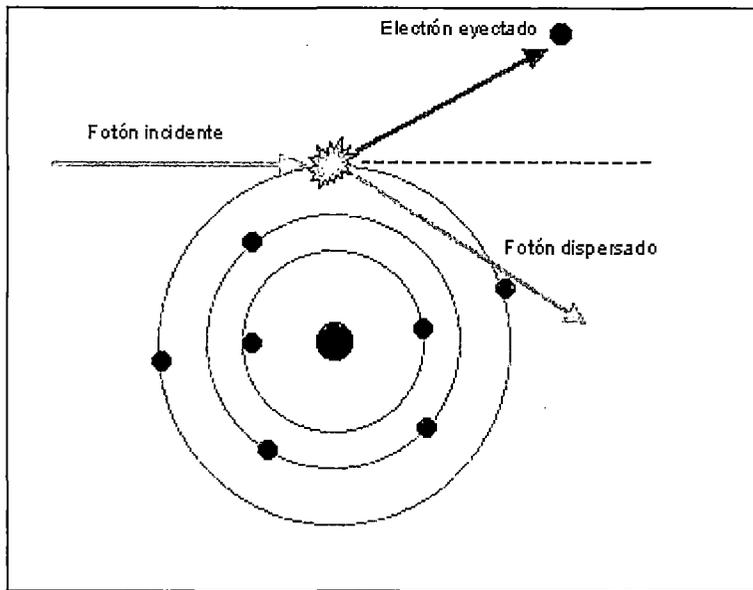


Figura 8. Efecto Compton

- **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.

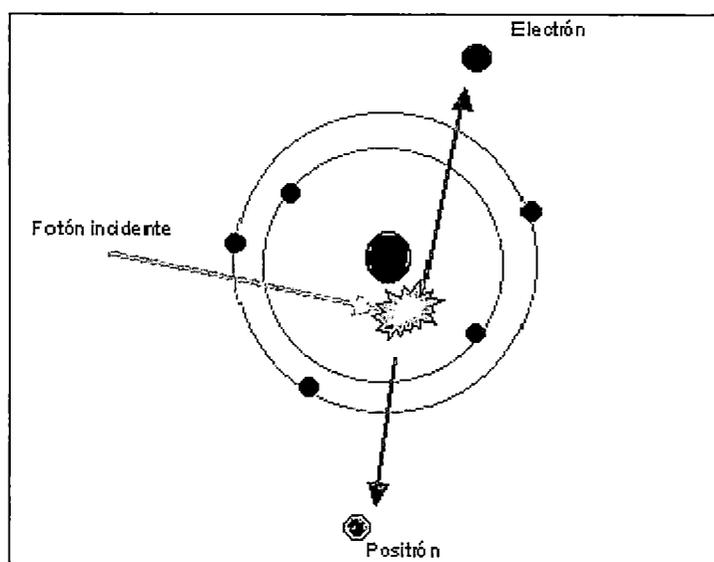


Figura 9. Creación de pares

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. 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 [31] y, además, es posible utilizar luz solar como fuente eficiente de irradiación [32].

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 [33]

- **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 10).

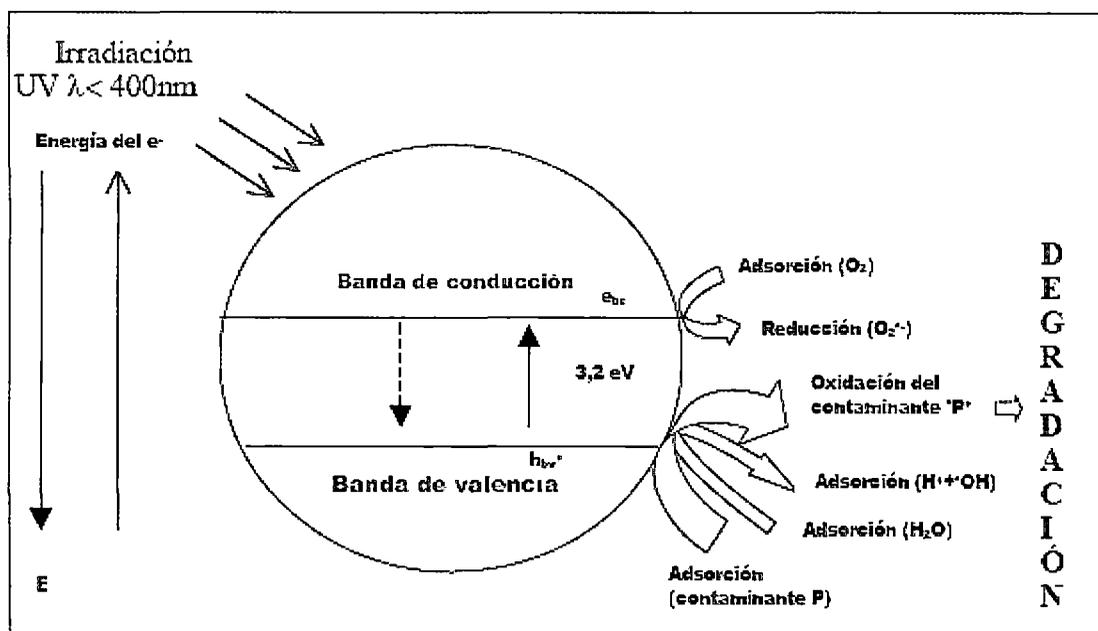
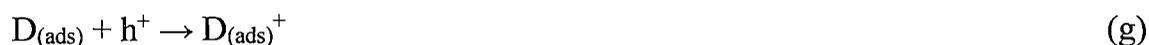


Figura 10. Diagrama de la banda de energía de una partícula esférica de TiO_2

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 moléculas aceptoras, 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 [33].

3.6. BACTERIA ESCHERICHIA COLI (E-COLI)

La E-Coli es quizás el organismo procarionte más estudiado por el hombre [34]; 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 +++-.

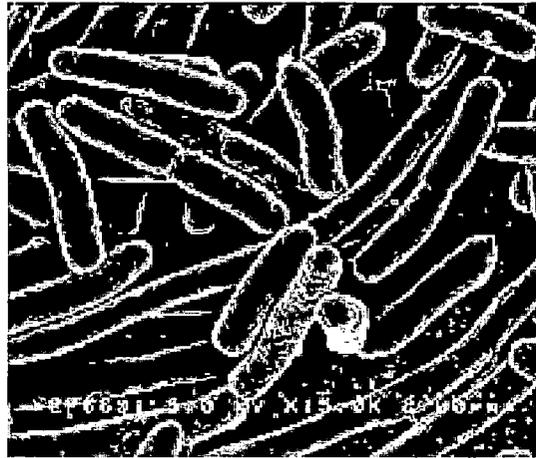


Figura 11. Micrografía de Escherichia Coli, aumento de 200 veces

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.

3.7. 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.

3.7.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X es una técnica muy útil para analizar materiales cristalinos [35]. 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 12.

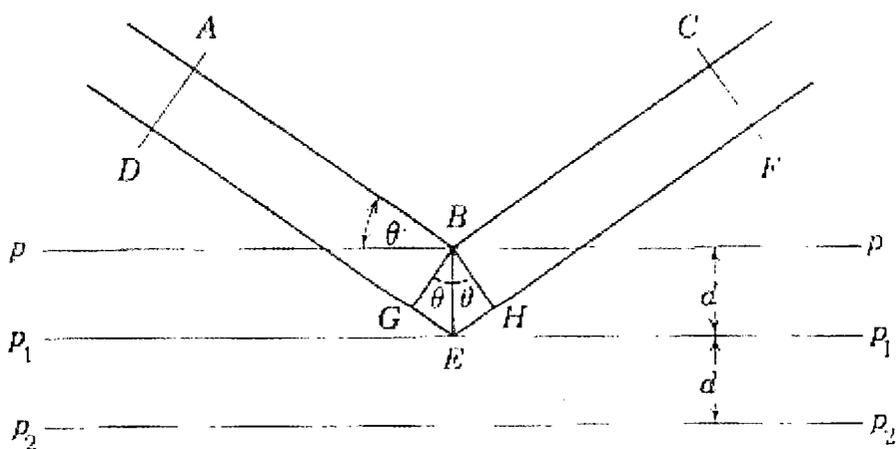


Figura 12. Difracción de rayos X por un cristal

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:

$$n\lambda = 2d.\text{sen}\theta \quad (\text{h})$$

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

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

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).

3.7.2. 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 [36]. 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.

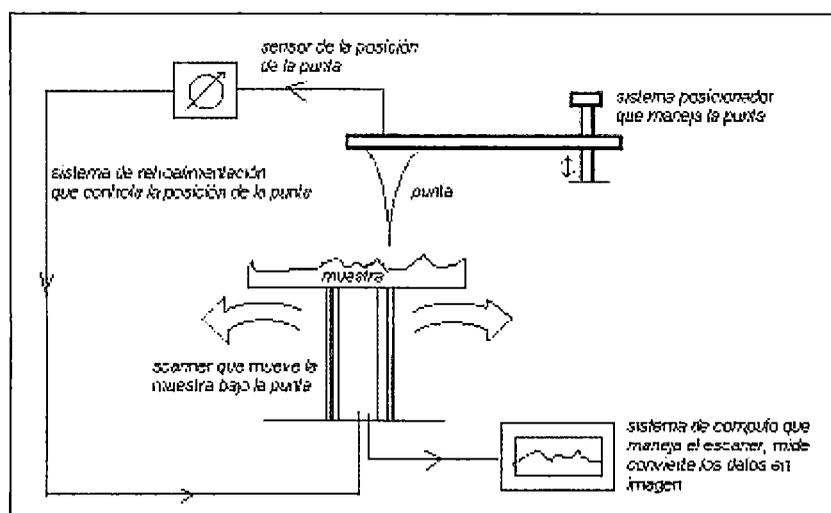


Figura 13. Diagrama general de un AFM

3.7.3. 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 [37]. 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 absorptividad molar ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) 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 14 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.

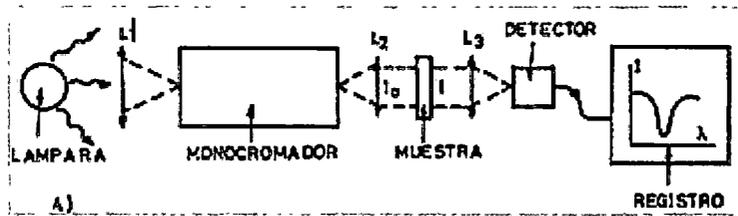


Figura 14. Diagrama esquemático de un espectrofotómetro UV/VIS

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.

3.7.4. 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 15 y utilizando la ecuación [38]:

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

- 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.

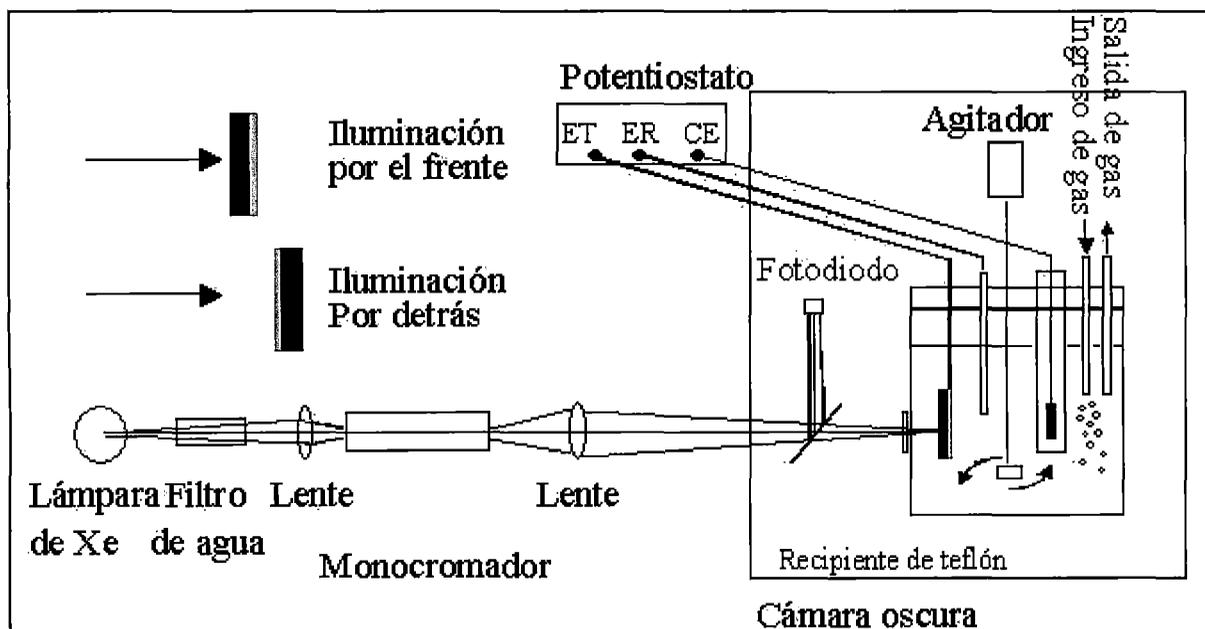


Figura 15. Esquema de funcionamiento del reactor de teflón

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 [39,40] 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 [41].

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 nanorods 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 [28].

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 [28].

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:

$$W = V * M * \overline{M} \quad (1)$$

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

M : molaridad del soluto

\overline{M} : peso molecular del soluto

Al acetato de zinc ($\overline{M}=219.5\text{g/mol}$) 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.

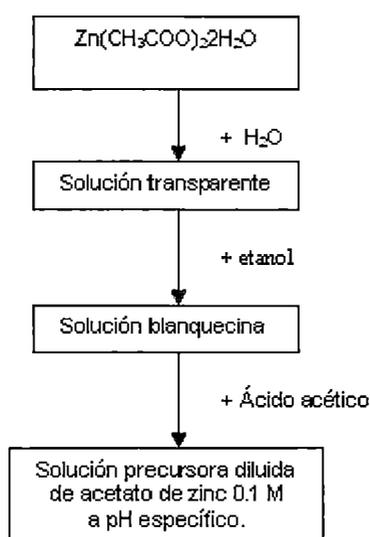


Figura 16. Esquema de la preparación de la solución precursora

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 . 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.

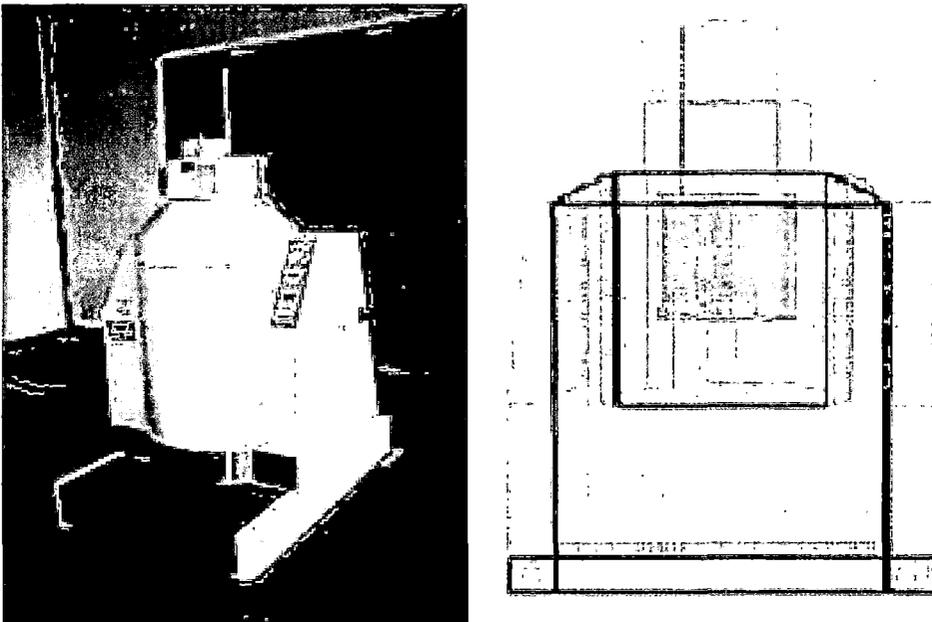


Figura 17. Gammacell 220 Excel

Consta de un cilindro de irradiación de 20 centímetro de altura por 15 de diámetro donde los productos son irradiados.

Para hallar la tasa de dosis D tenemos:

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

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)

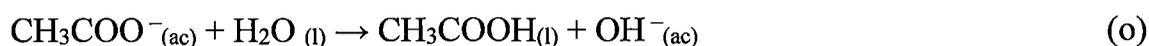
d: distancia de la fuente al blanco. Se fijará en $d = 0.1 \text{ m}$

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. RECUBRIMIENTO 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 400⁰ C, con un tamaño de grano de 23 nm en el pico (002) [42]. 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 350⁰ C [42].

La película que se forma en el sustrato a partir de la solución precursora de acetato de zinc sigue las siguientes reacciones [42]:



En un estudio anterior se concluyó que 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 observó también un incremento del área superficial de las películas obtenidas a pH 5 respecto a las de pH 2 [42].

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 un área superficial más pequeña. 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 [28].

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) [43]. 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(NO₃)₂ Y NaOH

Las películas obtenidas por rociado pirolítico se colocaron en un baño térmico con una solución 0.15 M de Zn(NO₃)₂ (\bar{M} = 261.44 g/mol) y 2.1 M de NaOH (\bar{M} = 40 g/mol) a 90⁰ C por una hora, para obtener los nanorods [25]. Las masas a emplearse se calcularon de la fórmula (1), mencionada en el acápite 4.1. Primero se disolvió el Zn(NO₃)₂ en el agua y luego se fue echando lentamente el NaOH (el NaOH en agua es una reacción exotérmica que caliente el recipiente). Se utilizó nitrato de zinc [Zn(NO₃)₂] 100 % PA de Fermont e hidróxido de sodio NaOH 98% PA de EKA Chemicals.

Como esta solución es sobresaturada, durante la preparación se formaban sólidos que precipitaron. Estos sólidos se retiraron fácilmente usando un papel filtro. La solución filtrada debía ser completamente transparente.

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

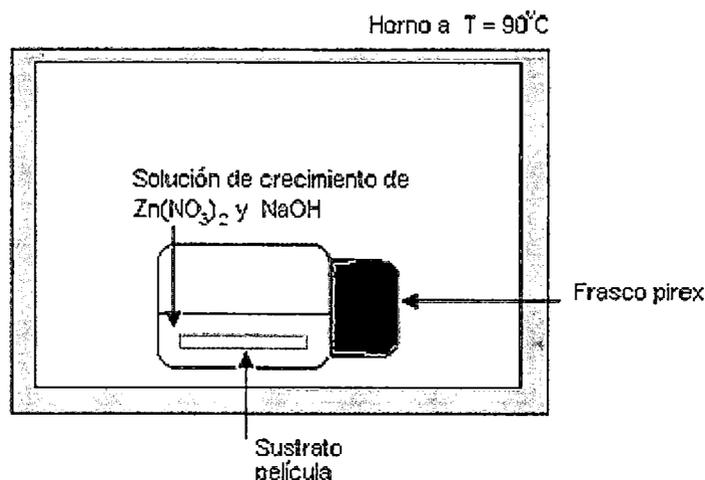


Figura 18. Crecimiento de los nanorods en la solución de crecimiento

Una vez terminado el baño térmico, las muestras se enjuagaron con abundante agua destilada y etanol, para poder retirar las sales residuales de la solución. Luego se llevó 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 realizó cada dos semanas. Se prepararon con anticipación los medios de cultivo según especificaciones descritas. La cepa se renovó aproximadamente cada 20 días.

Para el sembrado de la cepa de E-Coli ATCC10536 se preparó 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 mezclaron ambos medios con los 200 ml de agua destilada. Se agitó lo suficiente para disolver los

medios. Luego se llevó a una autoclave por 15 minutos a 121 °C y 15 psi de presión, y se dejó enfriar; luego se colocó el agar en placas petri estériles, se selló adecuadamente y se guardó en la refrigeradora para usarlos cada vez que se necesite.

Para el cultivo en Membrana se preparó un medio de cultivo caldo Lauril Sulfato con agua destilada, según especificaciones, se llevó a autoclave por 15 minutos a 121 °C y 15 psi, se dejó enfriar, se etiquetó y se guardó en la refrigeradora [44].

4.6. PREPARACIÓN DEL AGUA CONTAMINADA

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

Se colectaron 5 L de 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 kölle para preparar un concentrado de bacterias. Con la ayuda de una micropipeta se coge unos 100 µl 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 [44]

Se trabajó 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 tomó la muestra inicial para lo cual se rotulan 2 frascos que contienen 9.9 ml de agua destilada estéril para realizar las diluciones; se cogió 100 μ l del agua contaminada con la ayuda de una micropipeta y se añadió 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 llevó a sembrar en la membrana, donde previamente se prepararon las placas colocando el pad (almohadilla) al que se añadió 1.75 ml. de Lauril sulfato con la ayuda de una micropipeta. El sembrado de la muestra se realizó por filtración al vacío siguiendo el procedimiento del equipo Oxfam-DelAgua.

Después de colocar la membrana con la muestra en la placa se dejó unos minutos al ambiente y luego se llevó a la incubadora a 37 °C por espacio de 19 a 20 h, al cabo del cual se realizó 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 realizó una esterilización por incineración del equipo de filtración para lo cual se usa alcohol metílico. Para desinfectar superficies y otros se utilizó alcohol etílico de 70°.

Se prepararon las placas colocando los pads con la ayuda de un dispensador, se agregó 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 son contadas, anotadas y expresadas el número contado por la dilución a la que se realizó el trabajo. Los datos fueron reportados inmediatamente [44].

En todo el trabajo se tuvo 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 separaron 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 sumergió el material a ser probado, con el lado de la película hacia arriba. Uno de los vasos correspondía a un control, blanco o testigo que no contiene ningún material salvo el agua contaminada; luego fueron evaluadas e irradiadas directamente por la luz solar.

El tiempo total de irradiación fue de 20 minutos, tomándose una muestra después de 5, 10, 15 y 20 minutos. Para realizar la toma de esta muestra se dispuso de una micropipeta y frascos debidamente rotulados. La muestra se tomó en diluciones de 10^{-4} para cada muestra, las cuales fueron 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 fueron incubadas a 37° C por espacio de 20 horas al cabo de los cuales se hicieron las lecturas o conteos [44].

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 [45].

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 [42]. 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 [45]:



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:

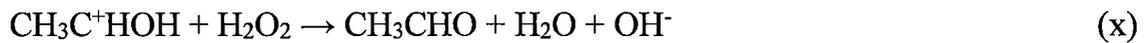


Esta descomposición del H_2O_2 aumenta la concentración del OH^\cdot . El efecto de aumentar la dosis de irradiación si sólo hubiera agua es el de aumentar la concentración de OH^\cdot .

Pero nuestra solución contiene también etanol; el etanol reacciona con el OH^- 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^- . Entonces, para el H_2O_2 se tiene la siguiente gráfica (G: moléculas formadas por cada 100 eV) [45]:

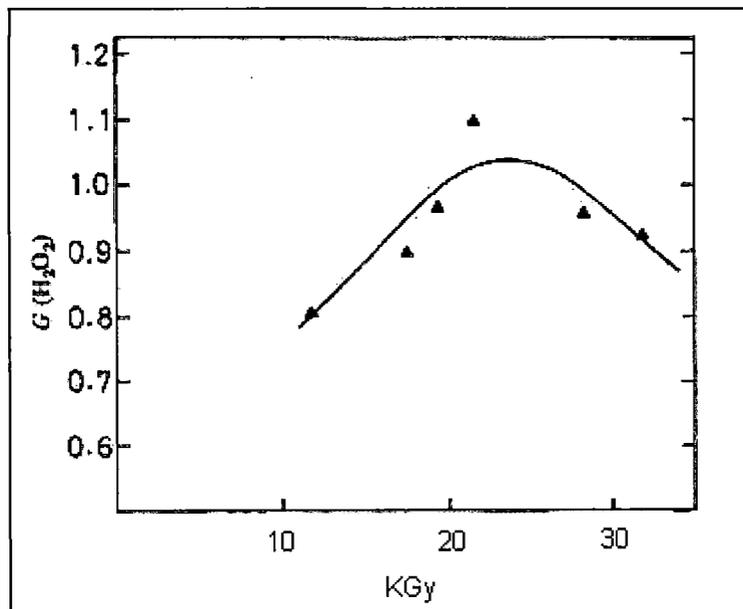


Figura 19. Concentración de H_2O_2 vs Dosis de irradiación

Se espera entonces que el OH^- varíe de forma inversa a la Figura 19, 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 H_2O_2 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 INFLUENCIA DE LA SOLUCIÓN PRECURSORA IRRADIADA CON RAYOS GAMMA EN LA CAPA DE SEMILLAS

Las capas de semillas de ZnO preparadas a partir de diferentes soluciones precursoras irradiadas fueron depositadas en un sustrato de vidrio usando la técnica de rociado pirolítico. El acetato de zinc en una solución etanol / agua fue primero irradiado con rayos gamma a 0, 20, 60 y 100 kGy. Se evaluó la transmitancia de esta solución precursora usando cubetas de cuarzo. Los resultados de la Figura 20 muestran el espectro óptico de transmitancia entre 200 y 700 nm.

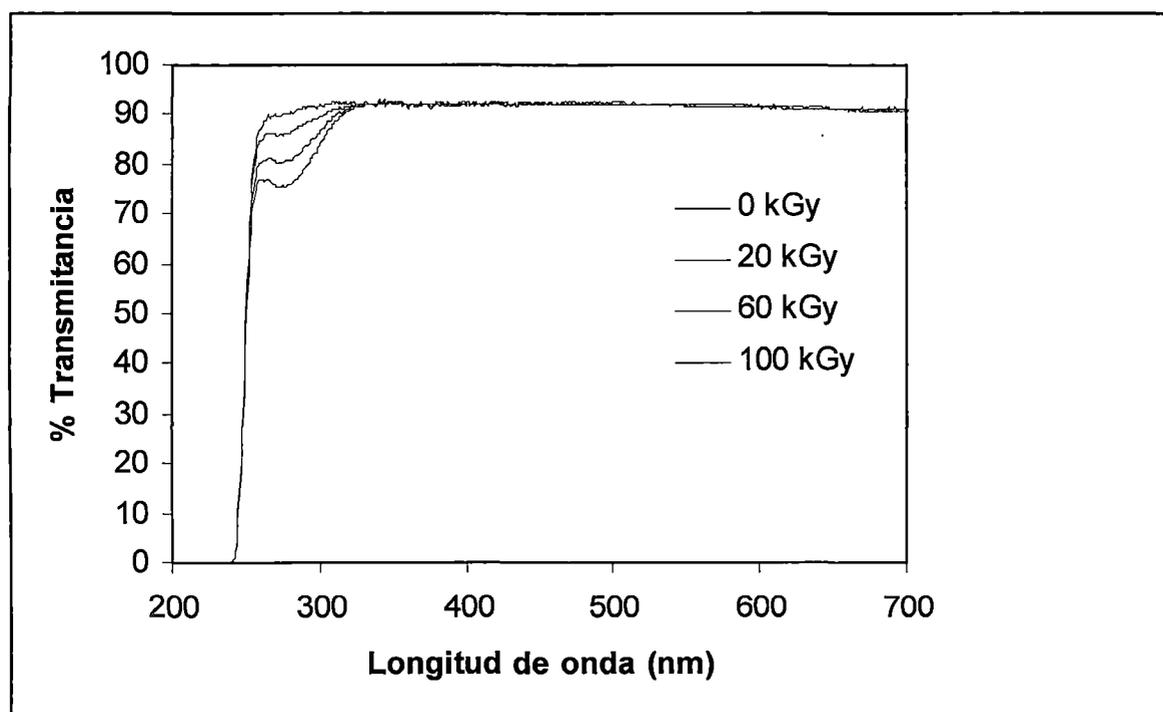


Figura 20. Transmitancia óptica de la solución precursora irradiada con rayos gamma con las que se formaron las capas de semillas por rociado pirolítico

Se observa un pico de absorción a 275 nm, el cual es debido a la formación de algunos cromóforos. Esto puede ocurrir producto de la escisión del hidrógeno y los grupos de hidroxilos, y la formación de enlaces carbonilos dobles (C=O) [46], los cuales aumentan a medida que la dosis de rayos gamma en la

solución precursora aumenta. El mecanismo más probable de formación del óxido de las nanopartículas es la reducción parcial o total de los iones zinc (II) a partículas metálicas vía reacciones con electrones hidratados (potencial estándar REDOX – 2.9 V).



Sin embargo, el paso siguiente, reportado por otros autores [47,48],



Está fuertemente limitado por la presencia de etanol (potencial estándar REDOX – 1.1 V) [49,50], se espera que ocurra durante la deposición de las semillas por rociado pirolítico.

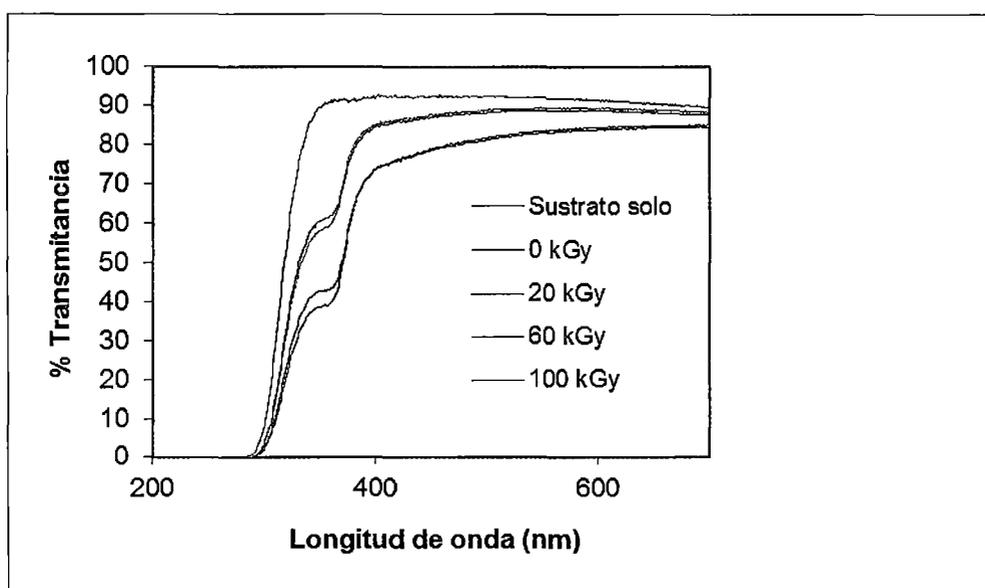


Figura 21. Transmittancia óptica de la capa de semillas preparadas con el precursor irradiado a diferentes dosis

En este estudio, se observó una importante absorción a 275 nm lo cual aumenta con la dosis de rayos gamma, es decir, la transmittancia óptica disminuye monótonamente de 90% a 75% a medida que la dosis de rayos gamma

aumenta en la solución precursora (Figura 20) mientras que en el caso de las películas de semillas preparadas con el precursor irradiado, la transmitancia a 360 nm aumenta monótonamente de 35% a casi 60% a medida que la dosis de irradiación aumenta de 0 a 100 kGy, respectivamente (Figura 21). Esto se resume en la Figura 22. Considerando que la absorción a 360 nm es proporcional a la presencia de ZnO, y considerando que se observa una absorción más baja cuando se aumenta la dosis de rayos gamma en la solución precursora, esto podría indicar que la película de semillas obtenida disminuye de espesor monótonamente con la irradiación de rayos gamma en el precursor o quizás es alterada la rugosidad de la película.

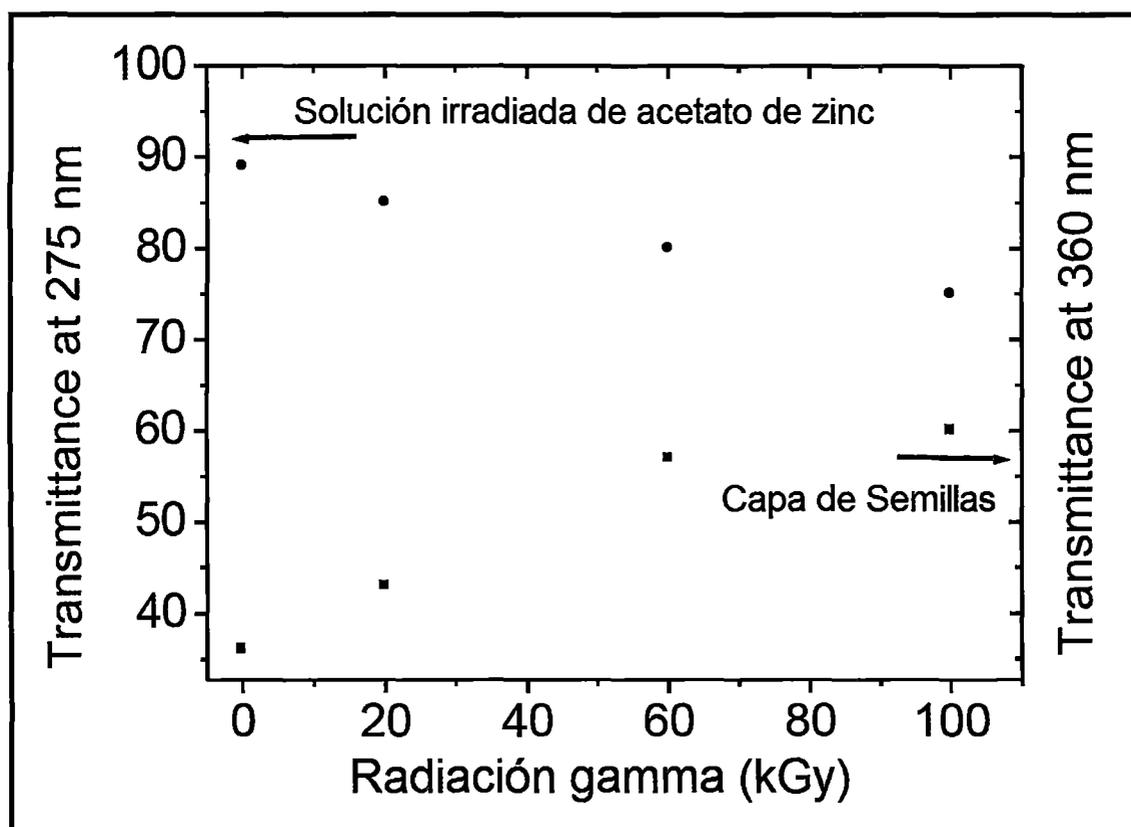


Figura 22. Medición de la transmitancia de la solución precursora a 275 nm y de la capa de semillas a 360 nm con el aumento de la dosis de rayos gamma

Con el fin de comprender esto, se hicieron estudios de AFM en la capa de semillas.

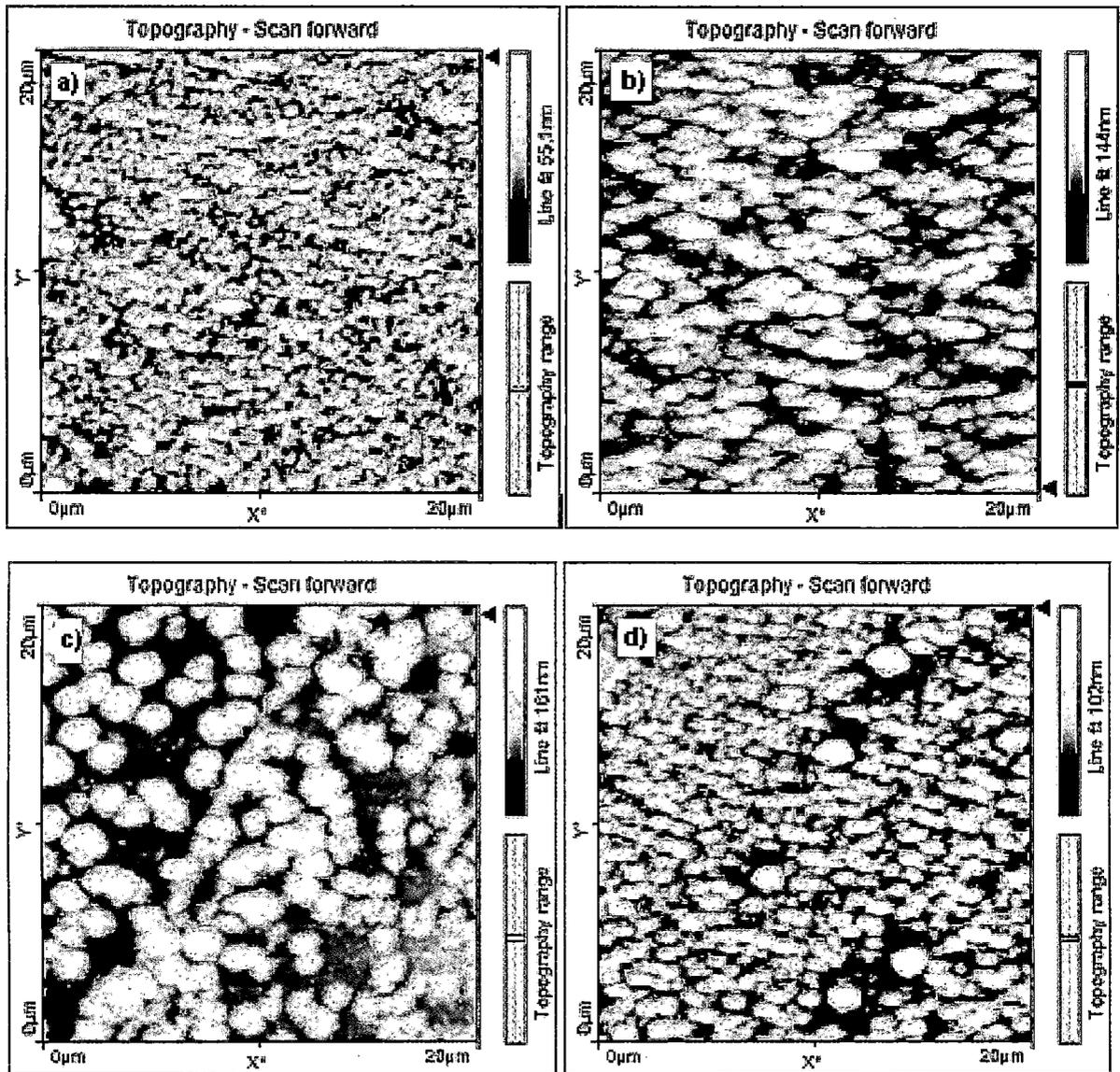


Figura 23. Micrografías AFM de la capa de semillas a) 0 kGy b) 20 kGy c) 60 kGy d) 100 kGy

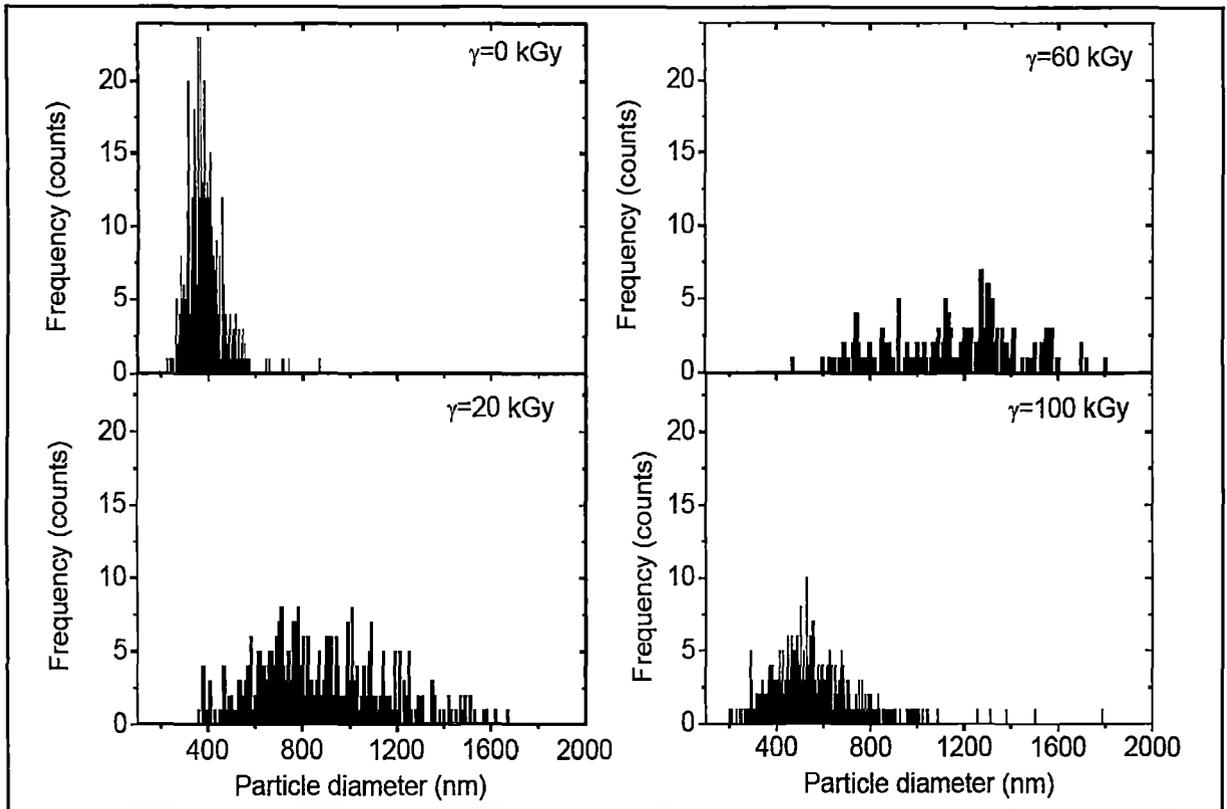


Figura 24. Frecuencia del diámetro de partículas obtenidas de las imágenes AFM de la capa de semillas a) 0 kGy b) 20 kGy c) 60 kGy d) 100 kGy

De la Figura 23 se observa que el tamaño de partículas en la capa de semillas es mayor a 20 y 60 kGy que a 0 y 100 kGy. De manera similar, el valor cuadrático medio (RMS) de la rugosidad de la superficie de las semillas obtenidas a 0, 20, 60 y 100 kGy fueron 10, 26, 32 y 19 nm, respectivamente. Esto nos indica la posibilidad de coalescencia de las partículas inducidas a ciertas dosis de irradiación gamma, causando de esta manera que se formen partículas más grandes, aumentando también los sitios vacíos en la película, porque la concentración inicial de la solución precursora fue similar en cada caso, variando solamente la dosis de irradiación de rayos gamma a la que fue sometida la solución precursora. Esto podría explicar el aumento de la transmitancia con el aumento de la dosis de irradiación de rayos gamma.

5.2 ANÁLISIS DE LAS PELÍCULAS DE NANORODS DE ZnO OBTENIDOS

Para hacer crecer los nanorods, la película de semillas fue sumergida en un baño térmico de una solución básica de nitrato de zinc a 90° C.

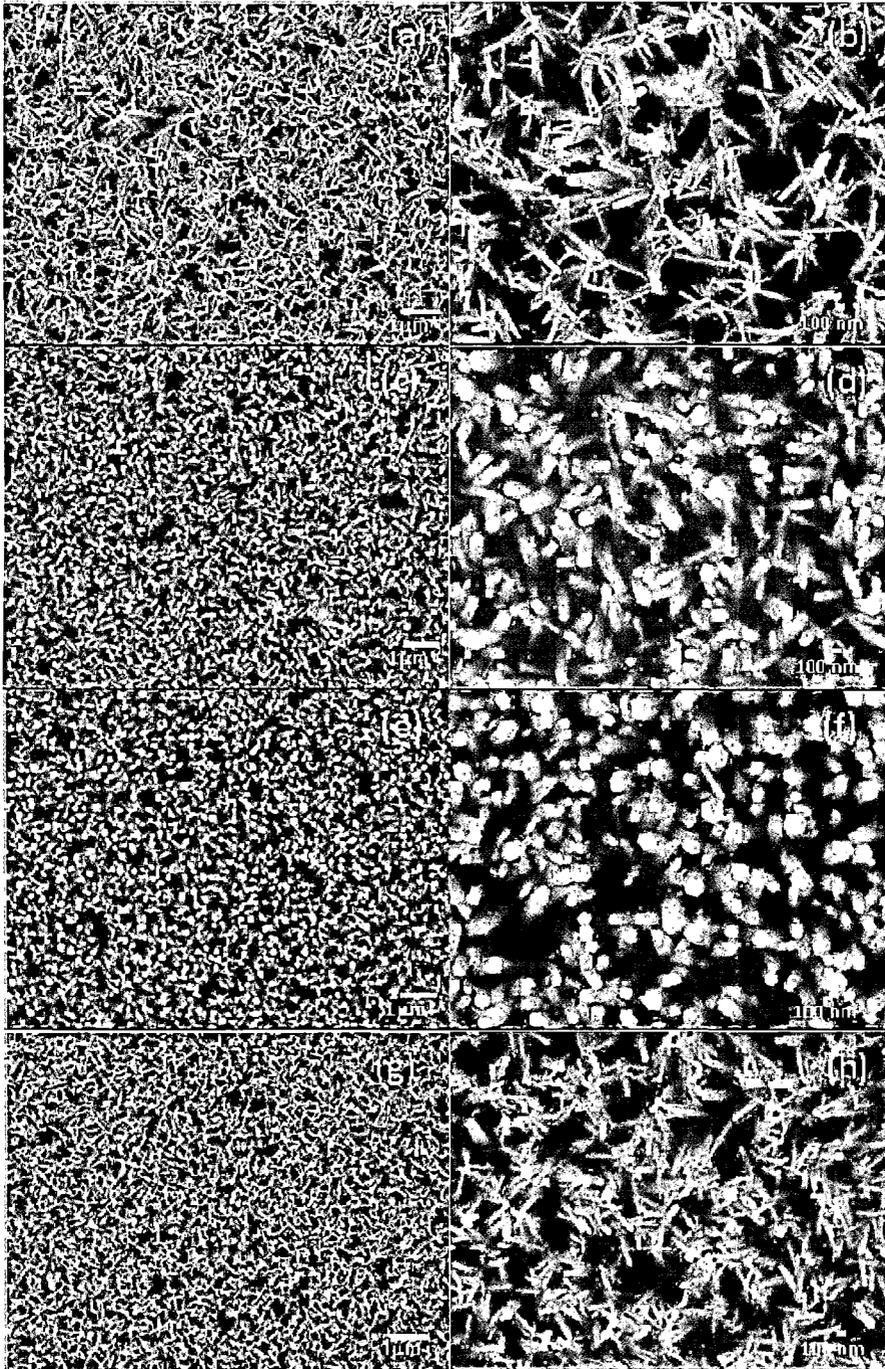


Figura 25. Micrografías SEM de nanorods de ZnO fabricados por rociado pirolítico a partir de de soluciones precursoras irradiadas a 0 kGy (a y b), 20 kGy (c y d), 60 kGy (e y f), 100 kGy (g y h)

Los diámetros de los nanorods son más pequeños para la muestras preparadas con la solución precursora irradiadas con rayos gamma a 0 y 100 kGy que para aquellas preparadas a 20 y 60 kGy. Esta observación se confirma por el conteo estadístico mostrado en la Figura 26.

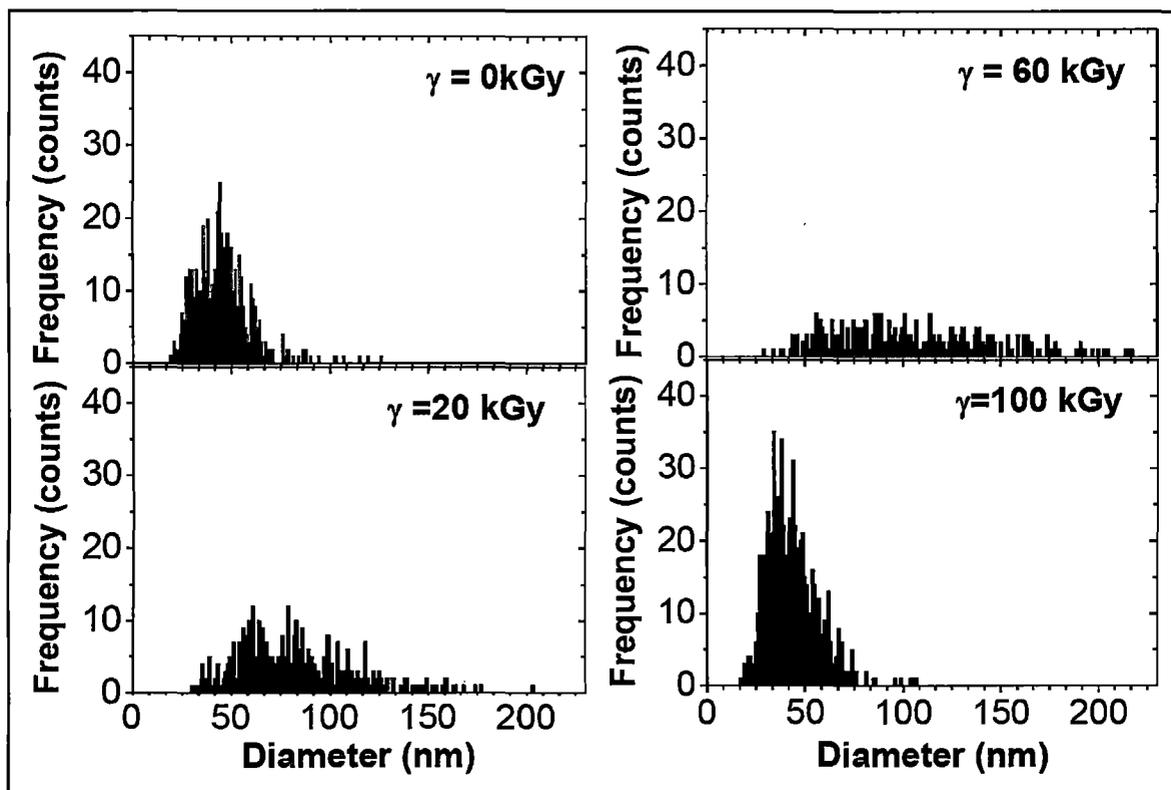


Figura 26. Frecuencia del diámetro de los nanorods obtenidos de las imágenes AFM 25.b, 25.d, 25.f, 25.g.

De la Figura 26 se puede ver también un estrechamiento de la distribución del diámetro alrededor de 43 y 40 nm para los nanorods crecidos en semillas obtenidas por irradiación de rayos gamma en la solución precursora a 0 y 100 kGy respectivamente, mientras que para aquellos a 20 y 60 kGy, el diámetro de los nanorods aumenta a 71 y 85 nm respectivamente, así como su distribución.

Se observó una tendencia similar por microscopía AFM, para los cuales el valor cuadrático medio de la rugosidad de la superficie de la película de nanorods a 0, 20, 60 y 100 kGy fue 100, 39, 49 y 75 nm, respectivamente.

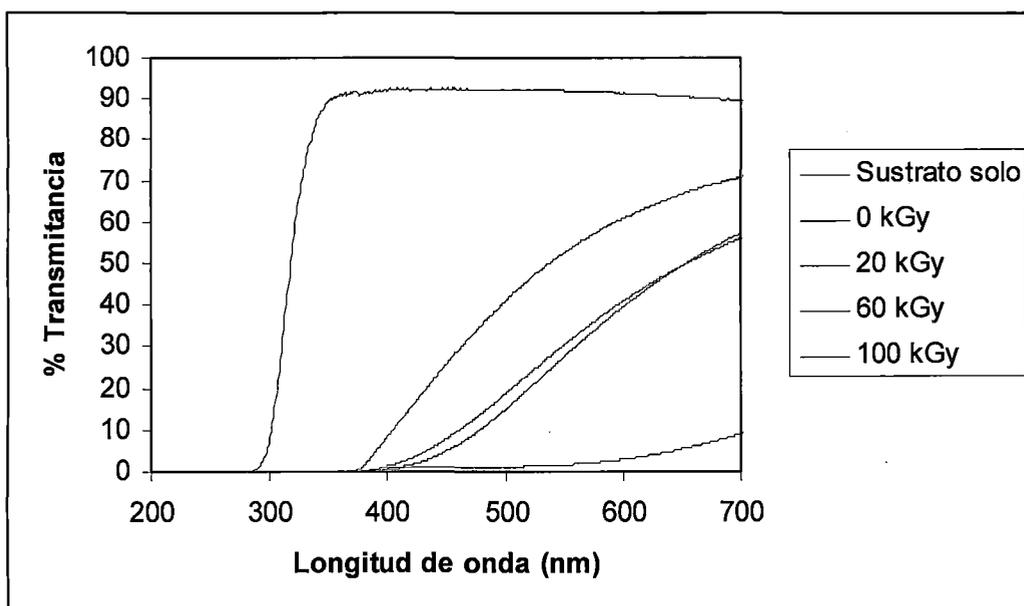


Figura 27. Transmitancia de los nanorods de ZnO fabricados a partir de la solución precursora irradiada a diferentes dosis

Se estudió las estructuras cristalinas de estas muestras por difracción de rayos X.

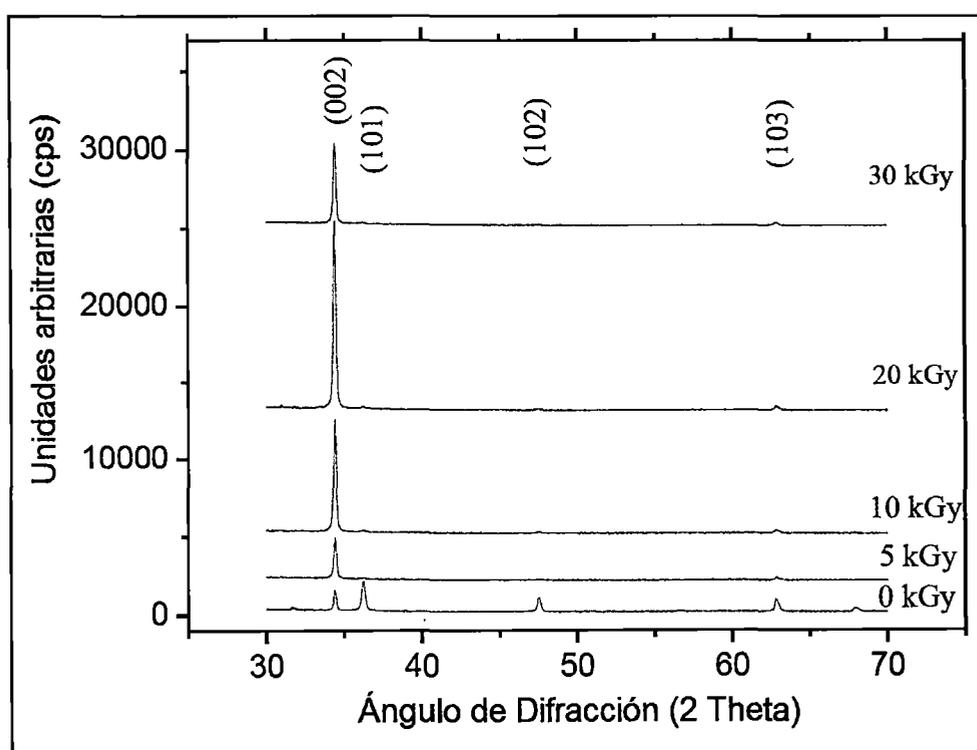


Figura 28. Difracción de rayos X de los nanorods fabricados a distintas dosis de irradiación gamma

Los picos de difracción en el difractograma están bien indexados a la estructura hexagonal wurtzita del ZnO. Los perfiles de los picos muestran los anchos típicos esperados asociados a los materiales nanoestructurados. Se usaron los datos cristalográficos del ZnO para identificar los picos de difracción, y se observaron los planos (100), (002), (101), (102) y (103). El plano (002) es la dirección preferencial de crecimiento (mayor intensidad). En la Figura 29 se resumen la transmitancia a 500 nm de los nanorods de ZnO fabricados a partir de la solución precursora irradiada a diferentes dosis (Figura 27) y la intensidad de difracción de rayos X en el plano (002) (Figura 28).

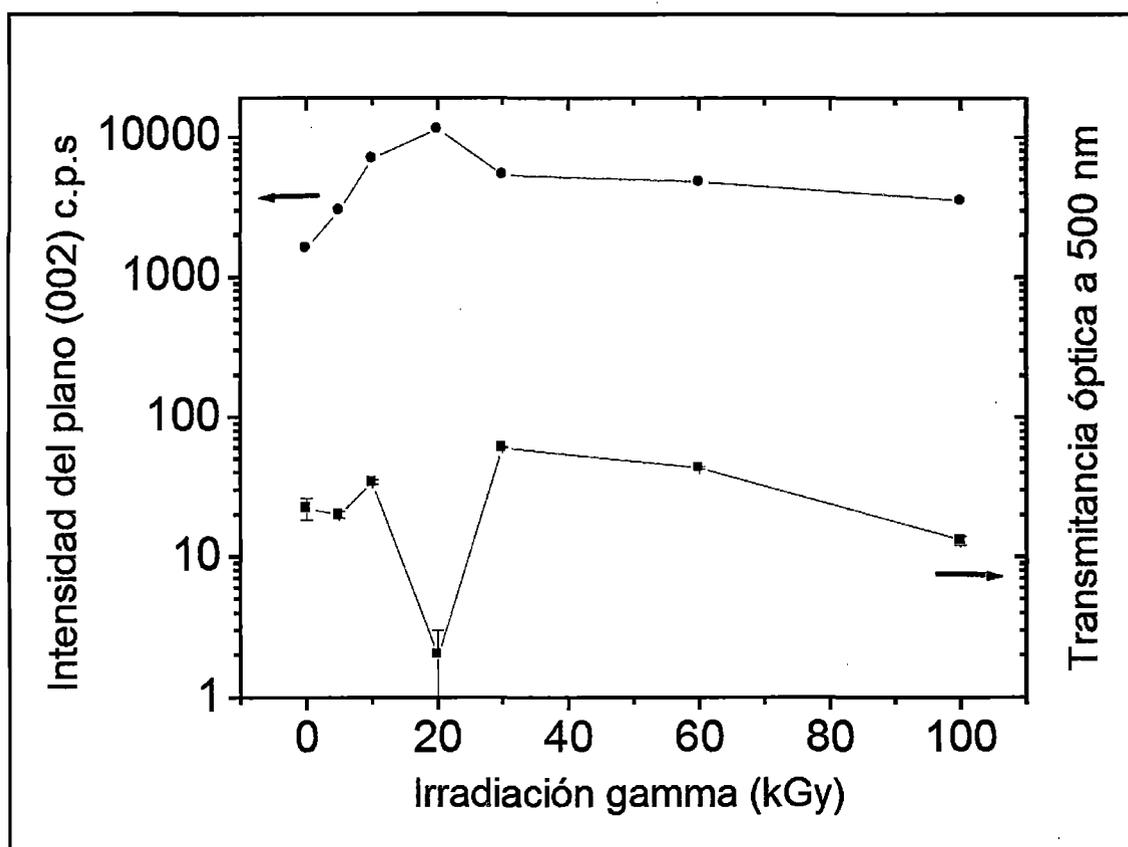


Figura 29. Espectro de transmitancia óptica a 500 nm e intensidad de los picos de difracción en el plano (002) de los nanorods

La película de nanorods obtenida de la solución precursora irradiada a 20 kGy es la mejor texturada. Esto está también correlacionado con la transmitancia óptica más baja a 500 nm, y en las otras muestras en la cual la textura es más baja, la transmitancia óptica aumenta.

El espesor de la película de nanorods se obtuvo de los análisis SEM de la sección transversal, y el tamaño de grano medio D de la ecuación (i) de Debye y Scherrer. Para rayos X, $K = 0.9$, $\lambda_x = 1.540598 \text{ \AA}$, que es la longitud de onda de la radiación $\text{CuK}\alpha$. El tamaño de grano obtenido para estas muestras está en el rango de 35 a 45 nm sin ninguna tendencia discernible.

Dosis de irradiación gamma (kGy)	Espesor de la sección transversal de la capa ($\text{SnO}_2\text{:F}$) del sustrato (nm)	Espesor de la sección transversal de la película de nanorods (nm)	Intensidad de rayos X en el plano (002)	Tamaño de grano de los nanorods (Debye-Scherrer, nm)	Transmitancia de los nanorods a 500 nm (%)
0	300	1100	1600	34.6	22
5	-	-	3000	46.2	20
10	-	-	7000	41.6	34
20	300	1600	11500	41.6	2
30	-	-	5400	41.6	60
60	300	2000	4800	34.6	43
100	300	1300	3500	41.6	13

Tabla 1. Resumen de las características de los nanorods de ZnO obtenidos

5.3. INACTIVACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LA BACTERIA

Se usaron los nanorods de ZnO sintetizados en un sustrato de vidrio para la inactivación fotocatalítica de la bacteria E-coli en agua. Se estudió la eficiencia fotocatalítica de las diferentes películas de nanorods de ZnO en sustratos de vidrio en la degradación bacteriana bajo irradiación solar. La radiación solar presentada en la Figura 30 se obtuvo durante un día típico de verano en Lima de 12:30 a 12:50 h.

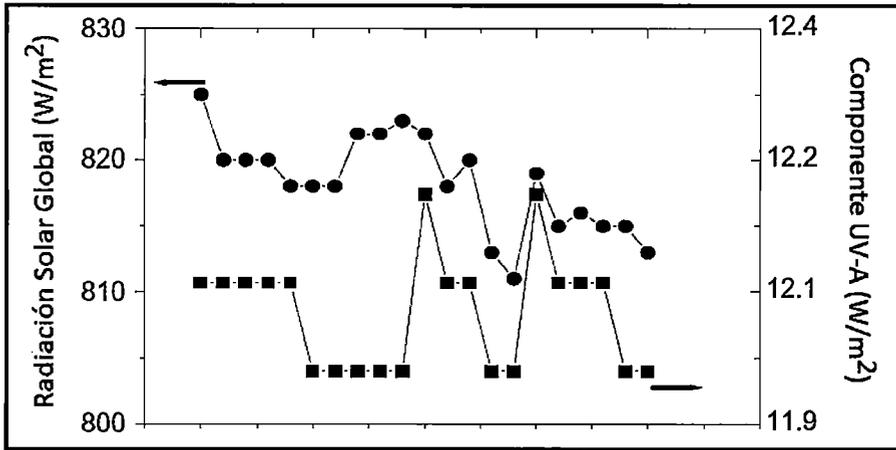


Figura 30. Radiación solar total y su componente UV-A en un día de verano (12:30 – 12:50 horas)

Los resultados de la degradación bacteriana se muestran en la Figura 31. También se puede ver la influencia de la irradiación solar (es decir, sólo fotólisis, sin los nanorods de ZnO). La población de las bacterias disminuye lentamente debido principalmente a la acumulación de la irradiación solar recibida. Sin embargo, cuando se irradiaron las películas con nanorods de ZnO sumergidos en el agua con la misma iluminación, se observó un efecto positivo en la inactivación fotocatalítica de la bacteria.

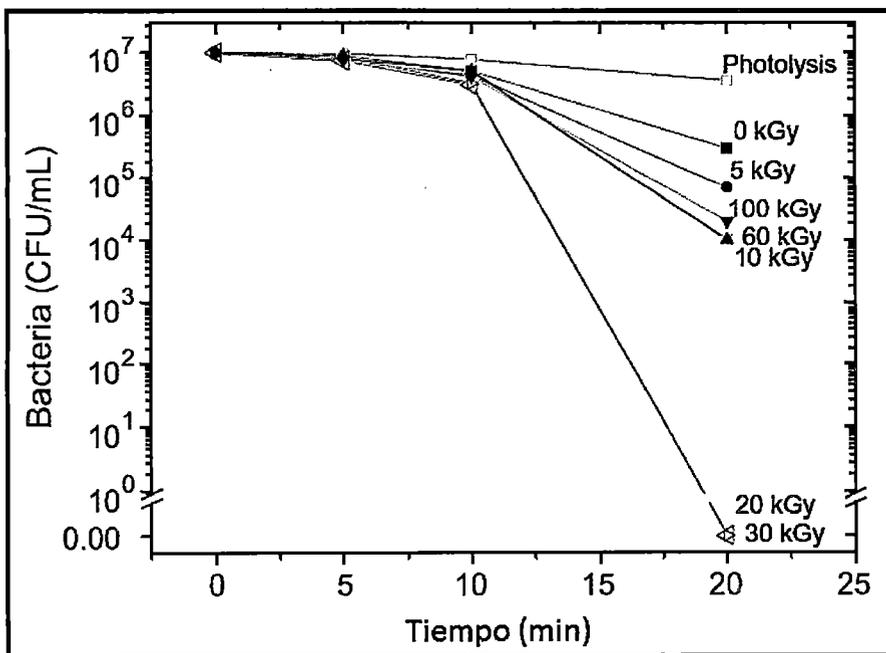


Figura 31. Degradación de la E. coli bajo irradiación solar directa

En las muestras se ve una dependencia de la inactivación de la bacteria con la dosis de irradiación de rayos gamma que tuvieron los nanorods de ZnO en las soluciones precursoras con las que fueron fabricados a 0, 5, 10, 20, 30, 60 y 100 kGy. En este grupo de muestras, se obtuvo una desinfección a 20 y 30 kGy, mientras que en todos los demás casos, aunque no se haya alcanzado una desinfección, la reducción de población de bacterias es siempre mejor que usando sólo fotólisis.

Las películas de nanorods de ZnO crecidas a partir de soluciones precursoras de acetato de zinc irradiados con rayos gamma muestran un plano preferencial (002) observado por difracción de rayos X, y este crecimiento preferencial se observa que tiene un máximo a 20 kGy, como se puede observar en la Figura 28. La estadística de los diámetros de los nanorods (Figura 26) muestran que los nanorods crecidos a 0 y 100 kGy de irradiación gamma en la solución precursora presentan una frecuencia de nanorods más alta por unidad de área, dispersión más corta, y, como se esperaba, un diámetro medio por unidad de área más pequeño que aquellos obtenidos a 20 y 60 kGy. Esto demuestra que el acetato de zinc en la solución agua / etanol, bajo irradiación gamma, puede influenciar en el crecimiento de la capa de semillas de una manera que controle las partículas de ZnO que forman la película.

Se investigaron los efectos de adicionar etanol a la solución precursora [45], y este hecho ha demostrado aumentar la intensidad del pico de H_2O_2 observado a ciertas dosis, debido a la reacción (u). Considerando las reacciones (n), (o), (p), (q) en el rociado pirolítico durante la deposición de la capa de semillas [21], es de esperar que, en el máximo de H_2O_2 creado por irradiación gamma, el OH^- también alcance un máximo de acuerdo a la reacción (u). Esto contribuirá al aumento de la cantidad de $Zn(OH)_{2(ac)}$ de acuerdo a la reacción (p), aumentando la probabilidad de formar clusters más grandes, lo cual, después de llegar al sustrato caliente durante la deposición por rociado pirolítico, puede crear partículas de ZnO más grandes. Adicionalmente, las partículas de Zn^0 creadas de

acuerdo a la reacción (y) podrían crecer por una serie de procesos de fusión y podrían ser oxidados después de aumentar su energía de difusión en el sustrato caliente. Esto explica la variación en el diámetro de las partículas de ZnO que forman la capa de semillas, los cuales alcanzan un máximo entre 20 y 60 kGy (Figura 24). El crecimiento de partículas metálicas con irradiación gamma y electrones acelerados, entre 6 y 20 kGy, fue estudiado por Tsuda *et al.* [51], quien reportó nanopartículas más grandes de oro a 20 kGy. Adicionalmente, la relación inicial etanol / agua 3:1 de la solución precursora utilizada (la relación etanol / agua controla la tensión superficial de la solución y por ende el tamaño de las gotas durante la deposición de semillas por rociado pirolítico [42]) puede variar como resultado de la radiólisis de la solución.

Se observó que el resultado de modificar la morfología de las semillas de ZnO por irradiación gamma es influenciar el crecimiento de los nanorods de ZnO. Se observó que, a 20 y 60 kGy, las semillas de ZnO se forman a partir de partículas de ZnO grandes, redondeadas y dispersas de 800 y 1200 nm de diámetro, con un valor cuadrático medio de la rugosidad superficial de 20 y 32 nm, respectivamente, mientras que aquellos nanorods obtenidos a 0 y 100 kGy muestran un valor cuadrático medio de la rugosidad superficial de 10 y 19 nm, respectivamente, y están formadas por partículas con menor dispersión de 350 y 450 nm de diámetro, respectivamente (Figura 24). Este comportamiento se muestra también en la estadística del diámetro de los nanorods (Figura 26). Esto también influye en el crecimiento de los nanorods en el plano (002), en los cuales las partículas más grandes que forman la capa de semillas contienen un mayor número de celdas unitarias ordenadas de ZnO, y de esto, mejores probabilidades de hacer crecer nanorods con un orden similar. Adicionalmente se observa que la capa de semillas presenta una dispersión más grande; los nanorods también presentan una tendencia similar.

Es evidente del crecimiento preferencial en el plano (002) en el rango irradiado de 20 a 30 kGy (Figura 29), el rol positivo de los nanorods de ZnO en la degradación bacteriana. Parece plausible que el principal parámetro de influencia en la inactivación bacteriana, aparte de la cristalinidad, es la textura cristalina mostrada en las películas.

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.

La forma de las semillas influye en el crecimiento uniforme de los rods y su perpendicularidad al sustrato; por ejemplo, partículas más pequeñas y de poca dispersión de ZnO usadas como semillas, presentarán una rugosidad superficial más pequeña y promoverán nanorods con un diámetro más pequeño y poca dispersión, mientras que partículas más grandes usadas como semillas promoverán nanorods más anchos con una mayor dispersión.

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. La eficiencia de la desinfección parece estar correlacionado con la textura de la película.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Water Treatment Handbook, Degrémont, 6a Edición. Editorial Lavoisier Publishing, Paris (1991).
- [2] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, Chem. Rev., 93, 671-698 (1993).
- [3] C. P. Huang, Ch. Dong, Z. Tang, Waste Management, 13, 361-377 (1993).
- [4] US/EPA Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes, EPA/625/R-98/004 (1998).
- [5] The AOT Handbook, Calgon Carbon Oxidation Technologies, Ontario (1996).
- [6] J. R. Bolton, S. R. Cater, Aquatic and Surface Photochemistry, 467-490. G. R. Helz, R. G. Zepp, D. G. Crosby Editores. Lewis, Boca Raton, FL, EEUU (1994).
- [7] W. H. Glaze, Environ. Sci. Technol., 21, 224-230 (1987).
- [8] W. H. Glaze, J. W. Kang y D. H. Chapin, Ozone Sci. & Technol., 9, 335-352 (1987).
- [9] J. Blanco, S. Malato, D. Bahnemann, D. Bockelman, D. Weichgrebe, F. Carmona y F. Martínez, Proceedings of 7th Inter. Symp. on Solar Thermal Conc. Tech., IVTAN Ed. ISBN 5-201-09540-2, 540-550, Moscow, Russia, (1994).
- [10] D. F. Ollis, Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, 593-622. Kluwer Academic Publishers (1991).
- [11] J. Blanco, S. Malato, ISBN 84-8108-106-X. Editorial Instituto de Estudios Almerienses, Almería 1996.
- [12] J. J. Troyan, Treatment of Microbial Contaminants in Potable Water Suppliers, Park Ridge, Noyes Data Corp. (1989).
- [13] I. Najm, R. R. Trusell, New and Emerging Drinking Water Treatment Technologies, Identifying Future Drinking Water Contaminants, National Academy Press (2000).
- [14] A. G. Rincón, Interaction between E. Coli Inactivation and DBP – Precursors, Dihydroxibenzene Isomers in the Photocatalytic Process of

- Drinking Water Disinfection with TiO₂, *J. Photochem.*, 139, pp. 233 – 241 (2001).
- [15] D. M. Blake, Application of the Photocatalytic Chemistry of Titanium Dioxide to Disinfection and the Killing of Cancer Cells, *Sep. Purif. Meth.*, 28 (1), pp. 1 – 50 (1999).
- [16] J. C. Sjogren, R. A. Sierka, Inactivation of Phage MS2 by Iron – Aided Titanium Dioxide Photocatalysis, *Applied and Environ. Microbiol.*, 344 – 347, Jan (1994).
- [17] R. A. Watts, S. Kong, M. P. Orr, G. C. Miller, B. E. Henry, Photocatalytic Inactivation of Coliform Bacteria and Viruses in Secondary Wastewater Effluent, *Wat. Res. Vol. 29, No. 1*, pp. 95 – 100 (1995).
- [18] E.M. Egorova, A.A. Revina, *Colloid J* 64 (2002) 301
- [19] S.V. Gornostaeva, A.A. Fenin, A.A. Revina, V.I. Ermakov, *Theor. Found. Chem. Eng.* 42 (2008) 599.
- [20] A.A. Revina, E.V. Oksentyuk, A.A. Fenin, *Prot. Met.* 43 (2007) 554.
- [21] N. Yonghong, G. Xuewu, Z. Zhicheng, *Mater. Sci. Eng. B-Solid* 130 (2006) 61.
- [22] Q. Chen, X. Shen, H. Gao, *Adv. Colloid Interface Sci.* 159 (2010) 32.
- [23] L. Vayssieres, K. Keis, S. E. Lindquist, *A. Chem. Mater* 2001, 13, 4395-4398
- [24] R. A. Laudise, A. A. Ballman, *J. Phys. Chem. B* 1960, 64, 688
- [25] R. B. Peterson, C. L. Fields, B. A. Gregg, Epitaxial chemical deposition of ZnO nanocolumns from NaOH solutions, *Langmuir* 2004, 20, 5114-5118
- [26] S. Yamabi, H. Imai, *J. Mater. Chem* 2002, 12, 3773-3778
- [27] P. S. Patil, Versatility of chemical spray pyrolysis technique, *Materials Chemistry and Physics* 59 (1999) 185-198
- [28] M. Quintana, J. Rodríguez, J. Solis, 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

- [29] 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
- [30] S. C. Bushong, Manual de Radiología para Técnicos 8va ed., 2005
- [31] D. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.* 1991, Vol 25, 1523-1529
- [32] A. Feitz, B. Boyden, T. Waite, 2000, Evaluation of two solar pilot scale fixed-bed photocatalytic reactors, *Wat. Res.*, Vol. 34, 3927-3932
- [33] 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
- [34] E. A. González, J. Blanco, Propiedades de los Escherichia Coli, *Universidad de Santiago de Compostela*, 1987
- [35] D. E. Sands, *Introducción a la cristalografía*, 1993
- [36] C. P. Poole, F. Owens, *Introducción a la nanotecnología*, 2007
- [37] E. Pretsch, P. Buhlmann, C. Affolter, A. Herrera, R. Martínez, Determinación estructural de compuestos orgánicos, 2002
- [38] M. Nazeeruddin, P. Liska, J. Moser, N. Vlachopoulos y M. Gratzel, *Helv. Chim. Acta*, 73, 1788 (1990)
- [39] S. Keith, 'Electrochemical Processes for Clean Technology', University of Newcastle, UK, 1990
- [40] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, 'Transport Phenomena', cap 2, NY, London, Willey, 1960
- [41] R.J. Candal, W.A. Zeltner, M.A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3443 – 3451 (2000)
- [42] 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
- [43] Z. Chen, L. Gao, A facile route to ZnO nanorod arrays using wet chemical method, *Journal of Crystal Growth* 293 (2006) 522-527

- [44] Water Environment Federation (WEF), *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 20th Ed. 1998
- [45] W.G. Burns, Effect of radiation type in water radiolysis, *J. Chem. SOC., Faraday Trans. I*, 1981, 77, 2803-2813
- [46] N.V. Bhat, M.M. Nate, M.B. Kurup, V.A. Bambole, S. Sabharwal, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 237 (2005) 585.
- [47] F. Ren, L.P. Guo, Y. Shi, D.L. Chen, Z.Y. Wu, C.Z. Jiang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (2006) 488.
- [48] M.C. Rath, Y. Sunitha, H.N. Ghosh, S.K. Sarkar, T. Mukherjee, *Radiat. Phys. Chem.* 78 (2009) 77.
- [49] G.V. Buxton, C.L Greenstock, W:P Helman, A.B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 513.
- [50] P. Wardman, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 18 (1989) 1637.
- [51] T. Tsuda, S. Seino, S. Kuwabata, *Chem. Commun.* 44 (2009) 6792.