

Síntesis de nanovarillas de ZnO y su aplicación en la desinfección fotocatalítica del agua

Julio Alarcón¹, Francisco Paraguay², Alcides López^{1,3}, Juan Rodríguez^{1,3,*}

¹ Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima, Perú

² Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C. Miguel de Cervantes 120, Chihuahua, Chih. CP 31109 México

³ Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, P.O. Box 31-139, Av. Túpac Amaru 210, Lima, Perú

Resumen

Se han sintetizado varillas de ZnO con dimensiones transversales y longitudinales en la escala manométrica y micrométrica respectivamente. Estas nanovarillas se hicieron crecer sobre sustratos de vidrio usando el siguiente procedimiento: Primero se prepararon películas delgadas de ZnO de diferentes espesores por el método de rocío pirolítico usando una solución de acetato de zinc con pH entre 3.5 y 5.5, como solvente se empleó etanol y agua en una relación de 3:1, estas películas fueron usadas como precursoras y fueron posteriormente sumergidas en un baño de 2.1 M Zn(NO₃)₂ y 15 M NaOH a 90 °C durante diferentes tiempos. El material resultante fue caracterizado morfológicamente por microscopía electrónica de barrido y de transmisión, la estructura cristalina fue determinada usando difracción de rayos X y se usó espectroscopia UV-Visible a fin de estudiar su absorbancia óptica. Las varillas nanoestructuradas fueron usadas para degradar fotocatalíticamente bacterias *E-coli* en agua bajo la acción de una lámpara con radiación UV, lográndose eliminar una cepa completa de 6.86x10⁶ UFC en 60 minutos. Se muestra la correlación entre la cristalinidad, morfología y efectos de la degradación de las bacterias.

Abstract

It has been synthesized ZnO rods with transversal dimensions in the nanometer range and micrometer size. Nanorods were growth onto a flat glass substrate following the next procedure: First ZnO films with different thicknesses were prepared by spray pyrolysis and were used as a seeds, these films were prepared using zinc acetate solutions at defined pHs (3.5 to 5.5) and a ratio 3:1 of ethanol to water acting as a solvent. Then in order to obtain the rods, the obtained films were then placed in a bath treatment with 2.1 M Zn(NO₃)₂ and 15 M NaOH at 90 °C at different times. The resulting material was characterized morphologically by scanning electron microscopy and transmission electron microscopy; X-ray diffraction was used to study its microstructure and spectroscopic studies in the ultraviolet-visible range were performed in order to characterize its optical absorbance. Prepared rods were studied for the photocatalytic degradation of *E-coli* bacterias in water under UV-A radiation, a completely sample of 6860000 UFC was eliminated in 60 minutes. It is shown the correlation among crystallinity, morphology and bacteria degradation effects.

1. Introducción

El ZnO ha atraído considerable atención científica y tecnológica debido principalmente a la posibilidad de controlar la orientación cristalina de su crecimiento y su habilidad de autoensamblaje, haciendo posible su aplicación en nuevas formas de dispositivos fotónicos [1-4]. Este óxido es un semiconductor tipo n de banda de energía prohibida ancha y se usa extensivamente en superficies de dispositivos de onda acústica y electrodos conductores transparentes [5]. El material en forma de varillas de dimensiones

manométricas tiene propiedades que son distintas al material a escala macrométrica. Bajo excitación óptica de la superficie del ZnO auto ensamblado [6], se aprecia un corte a 385 nm, esta propiedad ha favorecido la construcción de celdas solares [7], materiales fotocatalíticos [8], también se han ensayado métodos fotocatalíticos bajo acción de la radiación solar [9] para destruir bacterias, prevenir la aparición de hongos en

*Correspondencia autor: jrodriguez@ipen.gob.pe

ciertos productos industriales y crear medios con condiciones higiénicas aceptables.

Se ha logrado la inactivación fotocatalítica del Gram negativo *Escherichia coli* y Gram positivo *Lactobacillus helveticus* mediante TiO_2 y ZnO con radiación ultra violeta a 365 nm en un reactor tipo baño [10]. Otras de las posibles aplicaciones se aprecian en los dispositivos electrocrómicos [11] y sensores de humedad [12]. Algunas técnicas físico-químicas han sido empleadas para crecer nanovarillas y nanoalambres de ZnO como evaporación por láser pulsado [13]. Recientemente se ha reportado la síntesis de nanovarillas de ZnO sobre sustrato de silicio [14] por medio de una ruta simple a partir de una solución de ZnO a bajas temperaturas.

En este trabajo se presenta un proceso novedoso del crecimiento de nanovarillas de ZnO a partir de una película delgada de ZnO sobre un sustrato de vidrio obtenido por rocíado pirolítico químico, esta película sirve como un precursor para el crecimiento subsiguiente de nanovarillas usando soluciones acuosas. Las películas resultantes han sido probadas exitosamente en la degradación fotocatalítica de bacterias en medio acuoso.

2. Experimental

Se ha usado nitrato de zinc [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] de grado analítico y acetato de zinc [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] PA 100%, de Fermont, NaOH 98% PA de Sustancias Químicas EKA. Todos los reactivos fueron utilizados sin purificación adicional, los sustratos de vidrio fueron limpiados en un baño ultrasónico con etanol y agua respectivamente.

2.1 Fabricación de las muestras

Las películas de óxido del zinc fueron preparadas utilizando un sistema de rocío pirolítico donde se utiliza un nebulizador de uso médico como atomizador. La solución precursora es 0,1 M de acetato de zinc disuelta en agua desionizada, al cual se le agregaron, algunas gotas de ácido acético para obtener una disociación total del acetato de zinc. El pH de la solución precursora fue ajustado agregando unas gotas de ácido acético. Con la finalidad de homogenizar la solución inicial se agregó etanol en una proporción etanol/agua de 0,92. El aerosol de

la solución precursora producida en el nebulizador fue rocíado sobre un sustrato caliente a 350 °C donde la película se forma y sirve posteriormente como precursor para el crecimiento de las nanovarillas. Como gas portador fue utilizado aire comprimido y se mantuvo a un flujo de 15 L/min y una presión de 1.7×10^5 Pa, respectivamente.

Para obtener las nanovarillas, las películas obtenidas fueron sumergidas en 2,1 M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y 15 M de NaOH mantenidos a 90 °C por 1 h. La morfología y estructura del material resultante fue caracterizado usando un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca JEOL LV J5800, un microscopio electrónico de barrido transmisión (STEM) PHILIPS EM 400 y un difractómetro de rayos X marca Panalytical. Los estudios de degradación fotocatalítica de bacterias en agua se realizó utilizando 500 mL de agua contaminada con *E-colis* al cual se le irradió con luz ultravioleta cercana (310-400 nm) por medio de una lámpara OSRAM Ultravitalux de 230 W, dicha radiación fue filtrada con 2 cm de agua para evitar la radiación infrarroja. La potencia de la irradiación en el depósito fue de 15 W/m^2 en el rango cercano de la radiación UV.

La cuantificación de la población de bacterias en el agua durante el experimento fue realizada utilizando el equipo portátil Oxfam-DelAgua, este equipo proporciona información sobre la calidad bacteriológica de agua.

El análisis de coliformes totales en muestras de agua se realizó pasando una cantidad fija de agua por un filtro estéril. En este sistema, cualquier bacteria presente en el agua es atrapada en el filtro, luego el filtro se coloca en una almohadilla de papel en el cual previamente se embebió con un medio líquido de crecimiento (Caldo Luria) que alimentará las bacterias coliformes, pero inhibirá el crecimiento de cualquier otro tipo de bacteria atrapada por el filtro. Solo después del proceso de incubación a 37 °C por 18 h será posible contar las unidades formadoras de colonias (UFC) de *E-colis* y *pseudomonas*.

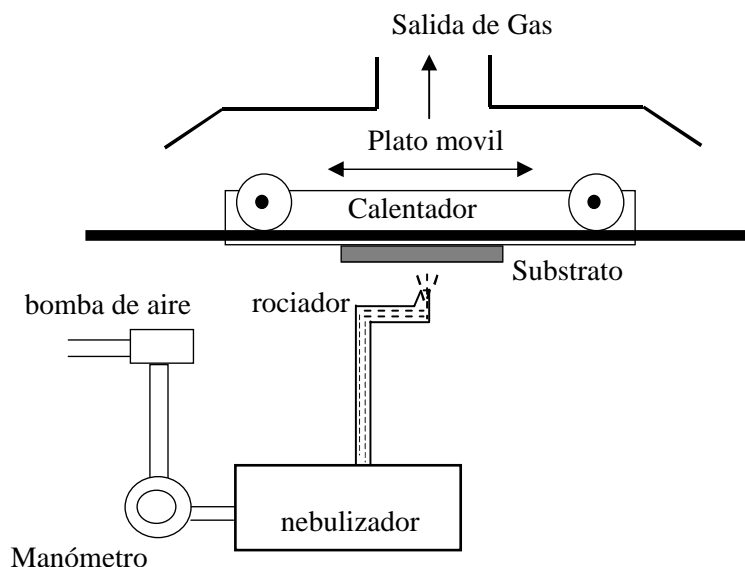


Figura 1: Detalle del sistema de rocío pirolítico usado en la deposición de las películas semilleros

3. Resultados y Discusión

Se han estudiado los factores que influyen en la producción de nanovarillas de ZnO. Fueron analizadas la influencia del baño y el tratamiento térmico después de la preparación de las películas precursoras. Se estudió la influencia del espesor de la película precursora y el efecto del pH de la solución precursora en la obtención de la película precursora.

3.1 Influencia del tratamiento en baño térmico

En todos los casos se fabricaron películas de ZnO, haciendo que el rociador pirolítico pase 10 veces por el sustrato, tal como se muestra en la Figura 1, el tratamiento fue hecho mediante un baño térmico con $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] = 2.1 \text{ M}$ y $[\text{NaOH}] = 15 \text{ M}$ a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ en diferentes tiempos. Los resultados son mostrados en las micrografías obtenidas por MET en la Figura 2, en donde se observa que solo mediante el tratamiento de baño térmico se produce el crecimiento de las nanovarillas, adicionalmente se distingue una estructura $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ el cual ha sido indexada de acuerdo con los patrones de difracción electrónica. Sin embargo, cuando la película precursora es colocada en un baño térmico a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h se observa una población de nanovarillas de aproximadamente 30 nm de sección transversal y varias micras de longitud, de acuerdo con el cálculo mediante

la ecuación de Scherrer para las distancias interplanares con índices de Miller (002), alcanzan un tamaño de grano medio de 29,7 nm, se observa también en el patrón de difracción, que el pico máximo corresponde al $\text{Zn}(\text{OH})_2$ con índices de Miller (002). Después de 9 h de tratamiento en baño térmico, las nanovarillas de ZnO se muestran más anchas que las anteriores, en este caso de 10 nm de sección transversal y la estructura cristalina del ZnO.

3.2 Influencia del espesor de las películas precursoras

Este efecto fue estudiado mediante la obtención de películas precursoras con diferentes espesores. Después de la preparación, las películas de ZnO fueron sumergidas en un baño para su tratamiento térmico a $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Las muestras obtenidas son presentadas en la Figura 3 mediante MEB y se ha observado que al incrementarse el número de capas de ZnO obtenidas sobre el vidrio para hacer la función de semilla, disminuye la homogeneidad superficial, por ejemplo cuando se usan 4 capas de ZnO, la sección transversal de los nanovarillas es del orden manométrico y crecen manteniendo un alineamiento importante cuando se usan 12 o 16 capas.

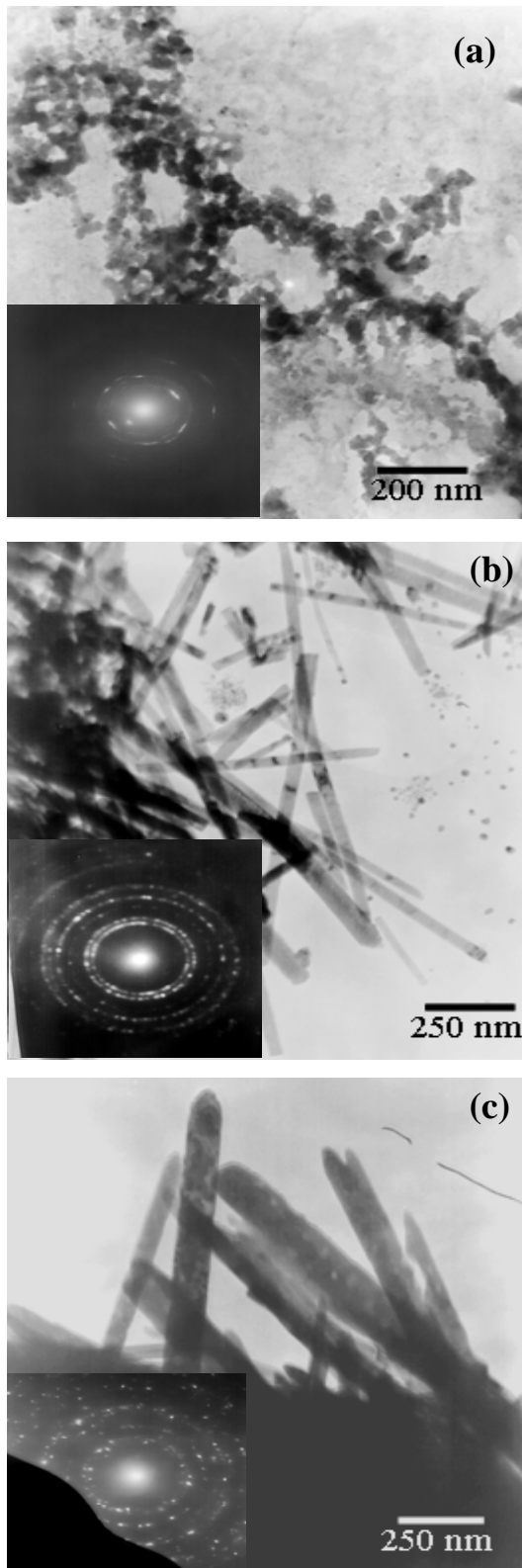


Figura 2: Micrografía TEM de las nanovarillas de ZnO obtenidas sin tratamiento térmico (a) y con tratamiento de baño térmico en 1 M de $Zn(NO_3)_2$ y 15 M de NaOH a $90^\circ C$ por b) 1 h y c) 9 h.

Adicionalmente, la homogeneidad de las nanovarillas decrece en estos casos, el cual debido al hecho que las semillas están en una película muy delgada con la mayor homogeneidad en la rugosidad al inicio del crecimiento de las nanovarillas. La estructura cristalina fue analizada por difracción de rayos X. Los resultados obtenidos son mostrados en la Figura 4 y se observa que tiene la estructura zincita. Los picos correspondientes a los planos cristalinos con índices de Miller (100), (002), (101), (102) y (103), teniendo el (002) como la dirección preferencial.

3.3 Influencia del pH en la preparación de las semillas

La influencia del pH en las películas precursoras obtenidas mediante rocío pirolítico fue estudiado en el rango de pH entre 2.0 y 5.0. Como es sabido, el pH alto produce una película mas rugosa y con salientes en las superficies, la variación del pH sobre las condiciones de fabricación de las películas de ZnO produce un cambio en la forma de las partículas, las formas mas planas se obtuvieron a pH=2.0, y redondeadas cuando fueron depositadas a pH=5.0. Este hecho parece influir en el crecimiento de las nanovarillas de ZnO. Se observa en la Figura 5, a pH=3.5 que las varillas de ZnO son irregulares y anchas que los fabricados con una película precursora obtenida a pH 4.0. Esta tendencia parece afectar el crecimiento del ZnO como semillas preparadas a pH 4.8, en el que se observa una estructura compacta, este hecho se correlaciona con la transmitancia espectral presentada en la Figura 7, en el cual las películas con mayor transmitancia espectral pueden ser observadas para las semillas preparadas a pH 5,5 que las preparadas a pH 3,5, esto es debido al hecho que las películas de ZnO son más compactas y no difunden la luz como lo hacen las películas con nanovarillas de ZnO.

La estructura cristalina fue analizada por difracción de rayos X. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6. Los difractogramas muestran que la estructura cristalina esta compuesta por la estructura zincita.

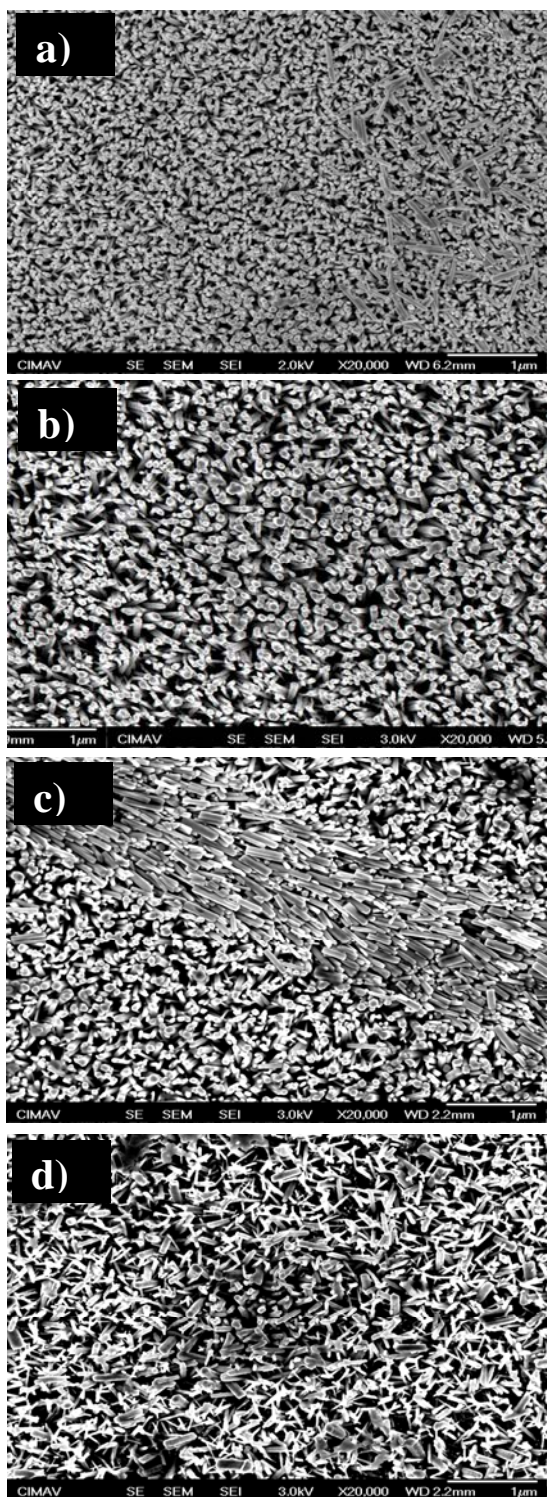


Figura 3: Micrografía MEB de nanovarillas de ZnO fabricadas sobre películas semillero de ZnO incrementando sus espesores, representado por el numero de pasadas (capas) del rociador sobre el sustrato: a) 4 capas de semillas, b) 8 capas de semillas, c) 12 capas de semillas y d) 16 capas de semillas.

La discrepancia observada en las muestras caracterizadas por MET y por difracción de rayos X se ven reconciliadas ya que el MET

toma una parte microscópica de la muestra para su análisis mientras que la difracción de rayos X toma una cantidad de muestra mucho mas representativa y porque analiza zonas del orden milimétrico.

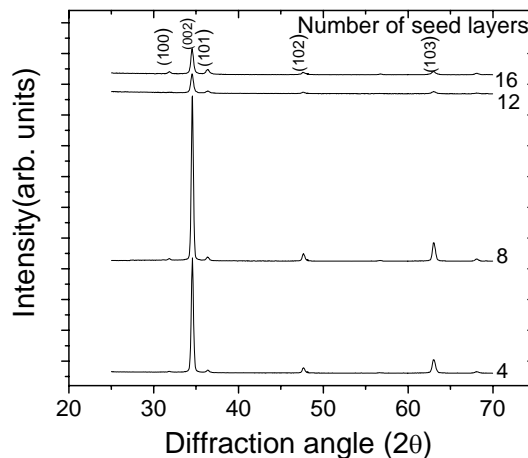


Figura 4: Difracción de rayos X de nanovarillas de ZnO sobre vidrio. Las varillas fueron fabricadas sobre diferentes espesores de semilleros.

3.4 Degradación fotocatalítica de las bacterias

La reactividad fotocatalítica de las nanovarillas preparadas fueron estudiadas mediante la aniquilación de bacterias *E-coli* en el agua bajo acción de la radiación UV-cercana de una lámpara. Se observó una dependencia de la muerte bacterial con respecto al pH de las semillas utilizadas para el crecimiento de nanovarillas de ZnO. Teniendo en cuenta que la dependencia observada de la morfología de las nanovarillas de ZnO (Figura 4) con el pH, es posible discutir una correlación entre la morfología y la degradación de las bacterias, en todos los casos las estructuras cristalinas fueron semejantes. Es posible asumir que el principal factor que influye en la degradación de bacterias es el incremento del área de semillas fabricadas entre pH 4,1 y 4,7, sin embargo para el caso de las semillas a pH=5.8, parece no ser favorable para el crecimiento de nanovarillas de ZnO, lo cual es observado por MEB (Figura 5c) y corroborado espectralmente (Figura 7), la estructura obtenida es mas compacta, reduciendo su capacidad fotocatalítica capaz de desactivar los *E-coli* en el agua, los resultados pueden apreciarse en la Tabla 1.

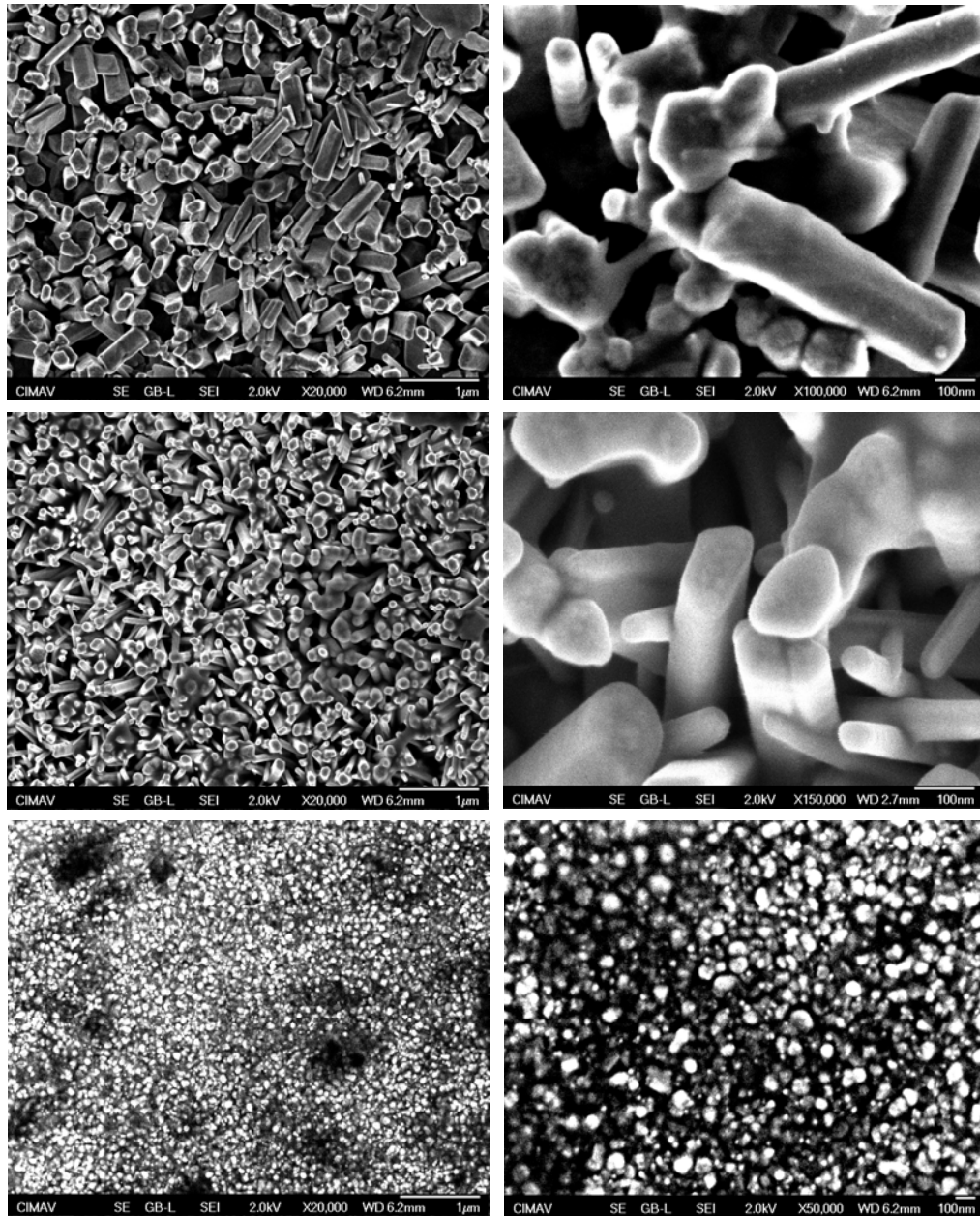


Figura 5: Micrografías MEB de nanovarillas de ZnO fabricados sobre semilleros de ZnO preparadas piróliticamente a pH: a) 3.5, b) 4.0 y c).

4. Conclusiones

Se han fabricado nanovarillas de ZnO uniformemente alineadas mediante la técnica de rocío pirólitico sobre vidrio a partir de semillas del mismo material seguidos de un tratamiento mediante baño térmico en 1M $Zn(NO_3)_2$ y 15 M de NaOH a 90 °C. Mediante la difracción de rayos X se ha observado la estructura de la Zincita con un crecimiento preferencial de los planos con índices de Miller (002) que lo hace característicos de éstos, con una escasa

variación en la intensidad de los planos cristalinos cuando el espesor de las películas semilleros cambia de pH. Las nanovarillas obtenidas a partir de las películas semilleros fueron utilizadas exitosamente para exterminar fotocatalíticamente bacterias *E. coli* en el agua, las nanovarillas preparadas a pH 4.7 lograron aniquilar completamente 6860000 unidades formadoras de colonias en 60 min, abriendo así la posibilidad de descontaminar aguas en grandes cantidades usando la componente UV de la radiación solar y las nanovarillas de ZnO.

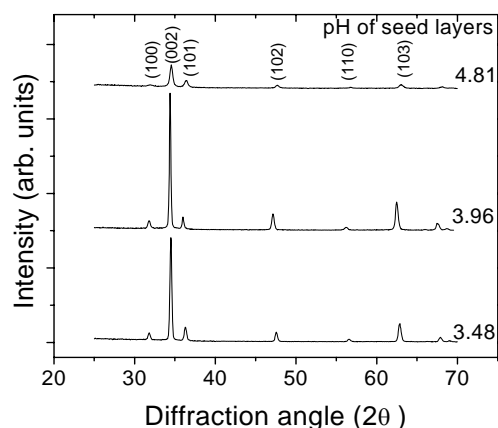


Figura 6: Difracción de rayos X de nanovarillas de ZnO sobre vidrio, fabricadas pirolíticamente a diferentes pHs.

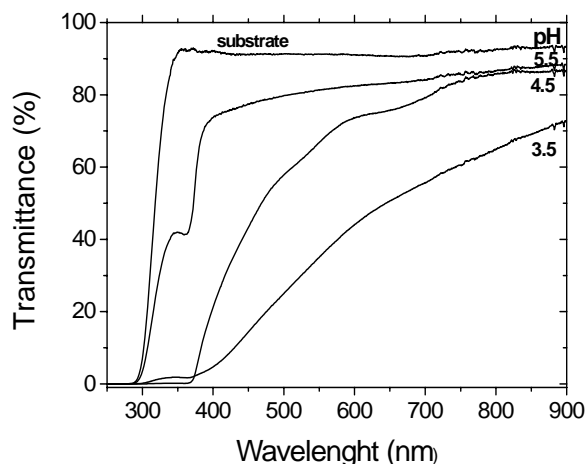


Figura 7: Medición espectral de la transmitancia para nanovarillas de ZnO fabricados pirolíticamente a diferentes pHs.

Tabla 1: Aniquilación de colonias de E-coli por acción de la radiación UV cercana y nanovarillas de ZnO. Se muestran los pH empleados para la preparación de las semillas.

Tiempo	Fotólisis	pH = 5.8	pH = 4.7	pH = 4.1
	UFC/ 10 ml E-coli	UFC/10ml E-coli	UFC /10ml E-coli	UFC /10ml E-coli
control Inicial	6860000	6860000	6860000	7030000
20 min.	incontable	incontable	13800	incontable
60 min.	incontable	1200	0	1500
Adsorción a oscuras después de 30 minutos		incontable	incontable	incontable
Adsorción a oscuras después de 60 minutos		incontable	incontable	incontable
Control Final	7080000	7080000	7080000	7000000

5. Agradecimientos

Nuestro agradecimiento a Jackeline Venero por los estudios bacteriológicos y a María Quintana por las fructíferas discusiones.

6. Referencias

[1] Vinay Gupta V, Bhattacharya P, Yuzuk YI, Sreenivas K, Katiyar RS. Optical phonon modes in ZnO nanorods on Si prepared by pulsed laser deposition. *Journal of Crystal Growth*. 2006; 287(1):39-43.
 [2] Yongsheng Zhang, Ke Yu, Shixi Ouyang, Ziqiang Zhu, *Physica B*. in press.
 [3] Meng XQ, Shen DZ, *et al.* *Solid State Communications*. 2005; 135:179-182.
 [4] Ying Dai, Yue Zhang, Yuan Qiang Bai, Zhong Lin Wang. *Chemical Physics Letters*. 2003; 375:96-101.
 [5] Maniv S, Zangvil A. *J Appl Phys*. 1978; 52:2787.
 [6] Gengmin Zhang, Qifeng Zhang, Yi Pei, Liang Chen. *Vacuum*. 2004; 77:53-6.

[7] Zhitao Chen, Lian Gao. A facile route to ZnO nanorod arrays using wet chemical method *Journal of Crystal Growth*. 2006; 293(2):522-7.
 [8] Byrappa K, Subramani AK, *et al.* *Bull. Mater. Sci. (India)*. 2006 ; 29(5) :433-8.
 [9] Seven O, Dindar B, Aydemir S. *et al.* *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2004; 165(1-3):103-7.
 [10] Hsuan-Liang Liu, Thomas C, Yang K. *Process Biochemistry*. 2003; 39(4):475-481.
 [11] Zuo C, Nie G, Gu X, *et al.* *Materials Letters* 61. 2006; (13):2632-37.
 [12] Yongsheng Zhang, Ke Yu, *et al.* *Applied Surface Science*. 2006; 242:212-17.
 [13] Ye Sun, Gareth M. Fuge, *et al.* *Superlattices and superstructures*. 2006; 39: 33-40.
 [14] Z Chen, L Gao, *J. Crystal Growth*, **293** (2006) 522.