

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE PERÚ
ESCUELA DE POSGRADO



**SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE CINCO PARA LA
DETECCIÓN DE HUELLAS DACTILARES LATENTES**

Tesis para optar por el grado de Magister en Ingeniería y Ciencia de los Materiales
que presenta la alumna

BETTY MERCEDES FLORES MARIÑOS

ASESORA

DRA. MARIBEL GIOVANA GUZMÁN CÓRDOVA

San Miguel, 2017

RESUMEN

El objetivo principal de este trabajo fue el desarrollo y optimización de un proceso de síntesis de nanopartículas de óxido de cinc para aplicaciones en la detección de huellas dactilares latentes.

En efecto, se sintetizó nanopartículas de óxido de cinc por reacción química de precipitación en medio acuoso entre una solución de nitrato de cinc y otra de hidróxido de sodio de concentraciones 0,02 M y 0,4 M respectivamente. Las nanopartículas obtenidas fueron caracterizadas por FT-IR, SEM, EDS, DRX, TEM y PL, este último en un equipo Raman, para verificar su identidad, pureza, tamaño y forma.

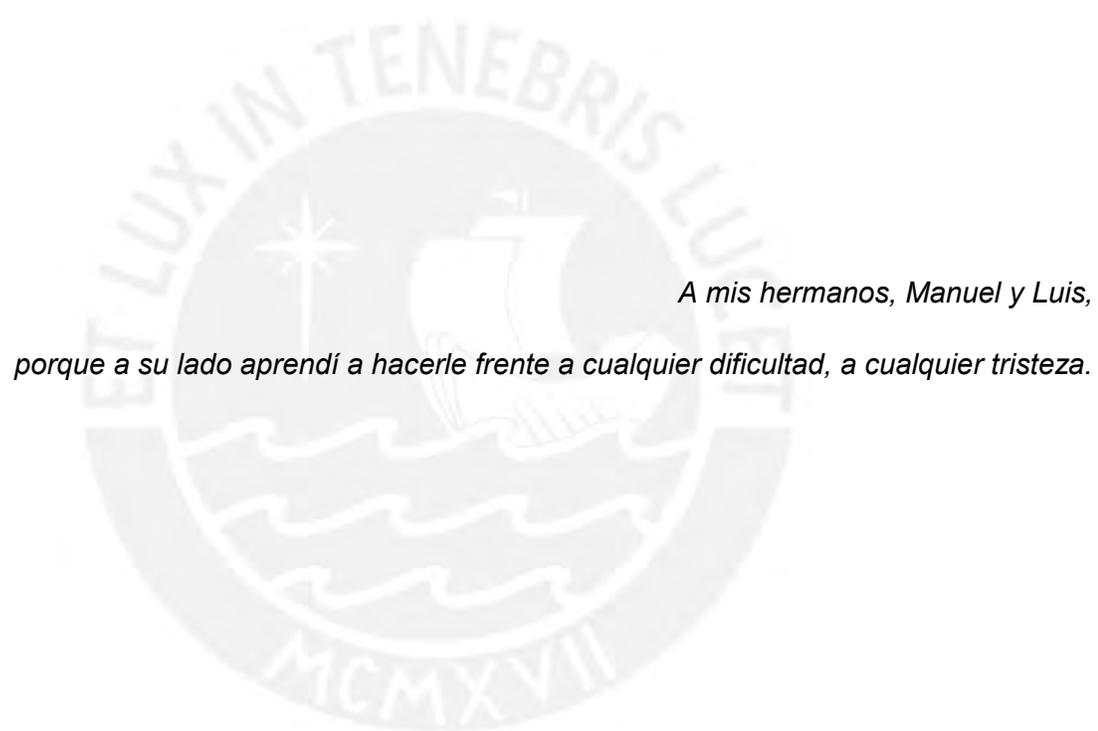
Los resultados confirmaron la formación de nanopartículas de óxido de cinc de alta pureza, de tamaños promedio entre 17 a 27 nm, cristalinas con un arreglo hexagonal tipo *Wurzita* y con morfología semiesférica. Para comparar sus propiedades luminiscentes se utilizó dos materiales de comparación, SF y COM, previamente caracterizadas por DRX, SEM, EDS e IR. Los tamaños promedio de cristalito obtenidos por DRX para estas dos muestras fueron de 57 y 105 nm respectivamente.

Las nanopartículas sintetizadas y las muestras de comparación mostraron propiedades luminiscentes al ser irradiadas con luz UV de 325 nm. La luz emitida por las muestras fue de 600, 550 y 634 nm para las nanopartículas sintetizadas, las muestras SF y COM respectivamente. De otro lado, al irradiar las muestras con luz de 488 nm, se obtuvieron emisiones de luz de 590, 625 y 590 nm respectivamente.

Una vez comprobada las propiedades luminiscentes, se utilizó las nanopartículas para detectar huellas dactilares latentes sobre diversas superficies como acero, aluminio, vidrio, cartulina, plástico y madera. Fue posible realizar satisfactoriamente el revelado de las huellas por medio de la luminiscencia sobre superficies de acero, aluminio, vidrio y cartulina. Sin embargo, el revelado sobre plástico y madera no fue posible debido a la porosidad de la madera y al reflejo de la luz de la lámpara sobre el plástico.



*A mis padres, Manuel y Betty,
porque todo lo que tengo y soy es gracias a ellos.*



*A mis hermanos, Manuel y Luis,
porque a su lado aprendí a hacerle frente a cualquier dificultad, a cualquier tristeza.*



*A Padmé,
Por hacerme mejor persona.*

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente a mi asesora de tesis, la Dra. Maribel Guzmán, por su apoyo, su amabilidad, su seguimiento a lo largo de este proyecto, sus consejos académicos y personales, su interés y preocupación en mi trabajo, y sobre todo por su confianza.

Al Dr. Andrés Guerra, por haberme brindado cortésmente su tiempo para responder mis dudas, por ayudarme en la comprensión de los procesos físicos detrás de la luminiscencia y por su apoyo al realizar dichos análisis.

Al Dr. Julio Acosta, director de la maestría, porque a lo largo de mis estudios acudí a su persona por consejos, orientación, apoyo logístico y moral. Y recibí de él enseñanzas, comprensión y tranquilidad, tanto en lo académico como personal.

Al Mg. Rubén Sanchez y a la Mg. Aransselly Quiroz del Laboratorio de Óptica 2 de la Sección de Física de la PUCP, por su apoyo en el arreglo experimental para el revelado de las huellas dactilares latentes mediante luminiscencia de las nanopartículas de ZnO.

Al Dr. José Fernandes de Oliveira del Centro de Caracterización de Materiales de la PUCP por su apoyo y atención al realizar las pruebas en el SEM de las nanopartículas sintetizadas.

Al Dr. Santiago Flores y al Quím. Oscar Chumpitaz del Instituto de Corrosión y Protección de la PUCP por permitirme utilizar como muestra de referencia las nanopartículas sintetizadas por su grupo de investigación.

Al Dr. Loic Malet, el Dr. Stephane Godet y la Dra. Tiriana Segato del 4MAT Department de Université Libre de Bruxelles, en Bélgica, por realizar los análisis TEM y DRX de las nanopartículas sintetizadas.

Al laboratorio de Medio Ambiente y Análisis Químico de Minerales de la sección Minas de la PUCP, en particular al Mg. Jonathan Nué, por la acogida brindada y por su apoyo para mi trabajo dentro del laboratorio.

A la sección Química de la PUCP por las facilidades brindadas al analizar por FT-IR las nanopartículas de ZnO sintetizadas y las de referencia.

A mis amigos, quienes directa o indirectamente han contribuido a cumplir esta etapa en mi vida, en particular a Angela Ballón y Vanesa Estrada, por su cariño, amistad, consejos y apoyo en mi desarrollo personal y profesional.

A mi familia, mamá, papá, mis hermanos, mi cholin, mi madrina, mis engreídos en casa, a todos ellos gracias por compartir mis logros, por motivarme a cumplir mis sueños, por confiar en mí y por ser el combustible de mi vida. Los amo.

A Carlos, un especial agradecimiento por sus consejos, por hacerme reír y relajar en los momentos de tensión, por cocinar comidas ricas cuando yo no podía dejar de trabajar y por acompañarme durante las noches en que yo debía seguir trabajando y recordarme que no duerma. Por su apoyo logístico y desinteresado para que yo vaya a gusto a mi trabajo y estudios, aun a expensas de su propia comodidad. Gracias por ser parte de mi vida.



ÍNDICE

Capítulo 1.- Introducción	1
1.1 Justificación	2
1.2 Antecedentes en la detección de huellas dactilares	3
1.3 Hipótesis.....	5
1.4 Objetivos	5
1.4.1 Principal.....	5
1.4.2 Secundarios	5
Capítulo 2.- Marco teórico.....	7
2.1 Dactiloscopia	7
2.1.1 Técnicas de revelado de huellas dactilares latentes	9
2.1.2 Empleo de metales en la detección de huellas dactilares latentes.....	10
2.2 Nanopartículas	13
2.3 Óxido de cinc.....	17
2.3.1 Características del óxido de cinc	17
2.3.2 Síntesis de óxido de cinc	20
2.4 Caracterización de nanopartículas.....	23
2.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	23
2.4.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	26
2.4.3 Difracción de rayos X.....	27
2.4.4 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier	30
2.4.5 Espectroscopía UV-Vis	32
2.4.6 Espectroscopía de fotoluminiscencia.....	34
2.4.7 Espectroscopía Raman	37
Capítulo 3.- Parte experimental	40
3.1 Ensayos preliminares para la optimización de la síntesis.....	40
3.2 Síntesis de nanopartículas de óxido de cinc	41
3.3 Materiales de comparación.....	42
3.4 Caracterización de nanopartículas de óxido de cinc	42
3.5 Evaluación de propiedades de fotoluminiscencia.....	43
Capítulo 4.- Resultados y discusiones	45
4.1 Composición química de las nanopartículas obtenidas.....	45
4.2 Tamaño de nanopartículas	52
4.3 Morfología de nanopartículas	57
4.4 Caracterización de materiales de comparación	58

4.4.1	Composición química	58
4.4.2	Tamaño de cristalito y morfología	61
4.5	Evaluación de propiedades luminiscentes	64
Capítulo 5.	Conclusiones	74
Capítulo 6.	Recomendaciones	75



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.3.1.1. Representación de las estructuras cristalinas del ZnO. Esferas negras y grises representan al cinc y oxígeno respectivamente.	18
Figura 2.3.1.2. Espectro de emisión de partículas de ZnO nanocristalino en 2-propanol tomadas a diferentes tiempos de crecimiento de partícula, a temperatura ambiente. A la izquierda, las bandas de emisión en el visible y a la derecha los picos de emisión en el UV.	19
Figura 2.4.1.1. Diferentes respuestas que pueden presentarse cuando un haz de electrones interactúa con el material.	25
Figura 2.4.3.1. Esquema de la dispersión de rayos X debido a dos planos cristalinos paralelos pertenecientes a la misma familia de planos. Siendo d la distancia interplanar, S_o y S_d los vectores unitarios en la dirección del haz incidente y refractado respectivamente. S es el vector dispersión.	28
Figura 2.4.4.1. Interferómetro de Michelson.	31
Figura 2.4.5.1. Esquema de un espectrofotómetro UV-Vis	33
Figura 2.4.6.1. Algunos procesos radiativos y no radiativos que pueden ocurrir durante la luminiscencia (e^- electrón, $h\nu$ hueco).	36
Figura 4.1.1. Resultados de síntesis 2.1	46
Figura 4.1.2. Resultados de síntesis 4.1	46
Figura 4.1.3. Resultados de síntesis BF-8B-4	47
Figura 4.1.4. Espectro IR de las partículas obtenidas en la síntesis 2.1	48
Figura 4.1.5. Espectro IR de las partículas obtenidas en la síntesis 4.1	49
Figura 4.1.6. DRX de la síntesis 2.1	50
Figura 4.1.7. DRX de la síntesis 4.1	51
Figura 4.1.8. DRX de la síntesis BF-8B.	51
Figura 4.2.1. Nanopartículas de ZnO con aglomerados de la síntesis BF-8B.	52
Figura 4.2.2. Nanopartículas de ZnO de la síntesis 2.1.	53
Figura 4.2.3. Distribución del tamaño de nanopartículas de la síntesis 2.1	53
Figura 4.2.4. Nanopartícula de la síntesis 2.1. En la imagen, el software del TEM estima un diámetro de la nanopartícula de 22,77 nm.	54
Figura 4.2.5. Nanopartículas de ZnO de la muestra BF-8B.	54
Figura 4.2.6. Distribución del tamaño de nanopartículas de la síntesis 4.1	55
Figura 4.2.7. Distribución del tamaño de nanopartículas de la síntesis BF-8B	55

Figura 4.3.1. Nanopartículas de la síntesis 2.1. En la imagen (a) se estima un diámetro de la nanopartícula de 22,77 nm.....	57
Figura 4.3.2. Nanopartículas de la síntesis 4.1	57
Figura 4.3.3. Nanopartículas de la síntesis BF-8B	58
Figura 4.4.1.1. Resultados EDS de la muestra de referencia SF	59
Figura 4.4.1.2. Resultados EDS de la muestra de referencia COM.....	59
Figura 4.4.1.3. Espectro IR de la muestra SF	60
Figura 4.4.1.4. Espectro IR de la muestra COM.....	60
Figura 4.4.1.5. DRX de la muestra sintetizada BF-8B (rojo) y las muestras de referencia SF (verde) y COM (azul).	61
Figura 4.4.2.1. Imagen SEM de la muestra de referencia SF.....	62
Figura 4.4.2.2. Imagen SEM de la muestra de referencia COM	63
Figura 4.4.2.3. Imagen TEM de Nanopartículas de ZnO de la muestra de referencia SF. 63	
Figura 4.4.2.4. Distribución del tamaño de nanopartículas de muestra de referencia SF . 64	
Figura 4.5.1. Espectro de fotoluminiscencia de tres muestras de ZnO irradiadas con láser de 325 nm.....	65
Figura 4.5.2. Espectro de fotoluminiscencia de tres muestras de ZnO irradiadas con láser de 488 nm.....	66
Figura 4.5.3. Comparación de resultados obtenidos para los ensayos de fotoluminiscencia	66
Figura 4.5.4. Huellas dactilares latentes reveladas con nanopartículas de ZnO (muestra BF-8B) sobre las siguientes superficies: (a) acero, (b) vidrio negro, (c) folios de aluminio, (d) cartulina negra, (e) vidrio transparente, (f) plástico.	69
Figura 4.5.5. Detección de huella latente sobre superficie de vidrio negro con nanopartículas de ZnO (a) de la síntesis BF-8B, (b) COM y (c) SF.....	70
Figura 4.5.6. Detección de huella latente sobre superficie de acero con nanopartículas de ZnO (a) de la síntesis BF-8B, (b) COM y (c) SF.....	70
Figura 4.5.7. Detección de huella latente sobre superficie de aluminio con nanopartículas de ZnO (a) de la síntesis BF-8B, (b) COM y (c) SF.....	70
Figura 4.5.8. Detección de huella latente sobre superficie de cartulina negra con nanopartículas de ZnO (a) de la síntesis BF-8B, (b) COM y (c) SF.....	71
Figura 4.5.9. Detección de huella latente sobre superficie de vidrio transparente con nanopartículas de ZnO (a) de la síntesis BF-8B, (b) COM y (c) SF.....	71

Figura 4.5.10. Detección de huella latente sobre superficie de plástico con nanopartículas de ZnO (a) de la síntesis BF-8B, (b) COM y (c) SF..... 72

Figura 4.5.11. Detección de huella latente sobre superficie de madera espolvoreadas con nanopartículas de ZnO de la síntesis BF-8B (a) sin lámpara UV y (b) con lámpara UV ... 72



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.5.1. Características de los materiales utilizados	43
Tabla 4.1.1. Porcentaje en masa del oxígeno y el cinc en las muestras analizadas.....	47
Tabla 4.2.1. Tamaño promedio de nanopartículas obtenidas por TEM	56
Tabla 4.2.2. Tamaño del cristalito de las nanopartículas de ZnO determinado por DRX..	56
Tabla 4.4.1.1. Porcentaje en masa del oxígeno y el cinc de las muestras de referencia..	59
Tabla 4.4.2.1. Tamaño del cristalito de las nanopartículas de ZnO	62
Tabla 4.5.1. Resultados de los análisis de difracción, luminiscencia y evaluación por microscopía electrónica de transmisión	67
Tabla 4.5.2. Resumen de resultados de la luminiscencia de las huellas dactilares	72



Capítulo 1.- Introducción

Según la Real Academia Española, RAE, la identidad es el conjunto de rasgos propios de un individuo o de una colectividad que los caracterizan frente a los demás (Real Academia Española, 2017). Las herramientas más eficaces en la identificación de un ser humano son el ADN y las huellas dactilares.

Se ha demostrado que la importancia del uso de las huellas en la identificación personal se basa en tres aspectos: perennidad, inmutabilidad y diversidad infinita (Galton, 1892).

- Perennidad: las huellas dactilares se desarrollan a partir del sexto mes de gestación y están presentes a lo largo de toda la vida en el ser humano.
- Inmutabilidad: las huellas dactilares no se ven afectadas por el crecimiento o enfermedades, permanecen inalterables a lo largo de la vida del ser humano.
- Diversidad infinita: cada ser humano posee huellas dactilares con características únicas e irrepetibles.

En la disciplina criminalística es común utilizar ambas herramientas en la identificación de sospechosos en una escena del crimen. Con respecto a las huellas dactilares, al tocar una superficie las crestas papilares de nuestra palma de la mano dejan una huella única que sirve como método de identificación de un individuo.

Las huellas impresas sobre una superficie se dividen en tres categorías: visibles, latentes y plásticas. De estas, las huellas latentes son aquellas que no pueden detectarse a simple vista y requieren de técnicas analíticas para su revelado.

A pesar del gran número de técnicas para revelar las huellas dactilares latentes, aún persiste la necesidad de encontrar técnicas que posean mayor eficiencia, buen contraste, mejor definición, y que sean sencillos de aplicar. En este sentido, la nanotecnología puede proporcionar los instrumentos necesarios para conseguir tal fin.

La nanotecnología involucra el desarrollo y estudio de materiales con dimensiones en el rango nanométrico (1 – 100 nm). A esta escala, las propiedades físicas,

químicas, magnéticas, eléctricas, ópticas, entre otras, son diferentes que a escala macro debido a la mayor área superficial y al mayor número de átomos en la superficie de las nanopartículas. En general, las propiedades variarán dependiendo del tamaño y morfología de las partículas nanométricas. (Hodes, 2007), (Choi, McDonagh, Maynard, & Roux, 2008)

1.1 Justificación

Las huellas dactilares son patrones únicos e invariables constituidos por crestas papilares (líneas formadas por la sucesión de papilas) y surcos interpapilares (espacios entre crestas) de los dedos de la mano (Xu, Zhang, He, & Su, 2015).

Siempre que la punta de los dedos toca un objeto, queda impregnado un residuo encima de su superficie, producto de las secreciones glandulares en la piel. La marca dejada es característica del individuo que la depositó, razón por la cual una huella dactilar dejada sobre una superficie demostrará fehacientemente la presencia de un individuo en dicha escena.

Las huellas dactilares dejadas sobre una superficie en la escena de un crimen se pueden dividir en tres tipos: visibles, plásticas y latentes (Hazarika & Russell, 2012). Las huellas visibles son aquellas que no requieren de un método para mejorar su detección, sino que se detectan a simple vista y se registran por medio de una fotografía. Las huellas plásticas o indentadas son aquellas que se depositan en superficies deformables como la cera, pintura fresca, entre otros. Mientras que, las huellas latentes son aquellas que no pueden ser detectadas a simple vista y son las que requieren de técnicas analíticas que permitan su visualización.

En este sentido, las técnicas para revelar huellas dactilares latentes son diversas y se basan en principios físicos, químicos, ópticos, magnéticos, entre otros. En el pasado, al utilizar el óxido de cinc en el revelado de huellas latentes, solo se aprovechaba el contraste de este sólido blanco contra superficies oscuras. En el 2008, Choi y colaboradores utilizaron al óxido de cinc como polvo fluorescente en

la detección de huellas latentes, pero las partículas sintetizadas por ellos fueron de diámetro 1 – 2 μm (Choi, y otros, 2008).

Los métodos más comunes en la detección y revelado de huellas latentes son aquellos donde se aplican los reactivos en polvo. Estos son sencillos de aplicar y son económicos. La efectividad se basa en la adherencia preferencial del polvo a los residuos de la huella dactilar, donde se genera un contraste entre la superficie y el rastro de la huella. La adherencia del polvo depende del tamaño y forma de las partículas; generalmente, las partículas más finas se adhieren más fácilmente que las grandes (Choi, McDonagh, Maynard, & Roux, 2008).

Las propiedades luminiscentes de las nanopartículas de óxido de cinc se han estudiado en numerosas investigaciones (Choi, y otros, 2008), (Raza Khan, Shoeb Khan, Zulfequar, & Shahid Khan, 2011), (Djurišić, y otros, 2006), (Rodnyi & Khodyuk, 2011). Por tal motivo, la presente investigación ha seleccionado al óxido de cinc como agente fluorescente a utilizar en el revelado de huellas dactilares latentes. Este puede reemplazar a reactivos fluorescentes orgánicos, algunos tóxicos como la rodamina y el antraceno. Así, permitirá la detección de la huella dactilar sobre cualquier superficie sin importar el color de esta.

En resumen, la criminalística utiliza el revelado de huellas dactilares latentes es un paso necesario e infalible para la identificación de individuos. Mejorar las técnicas actuales en el revelado de huellas dactilares latentes es una necesidad; mientras que, hacerlo con ayuda de la nanotecnología es una de las más prometedoras áreas de investigación.

La primera etapa de esta investigación es seleccionar la ruta de síntesis adecuada para la preparación de las nanopartículas de óxido de cinc. Una vez concluida esta etapa, se caracterizarán las nanopartículas y finalmente se buscará comprobar su uso en la detección de huellas latentes por medio de ensayos de luminiscencia.

1.2 Antecedentes en la detección de huellas dactilares

Los métodos de identificación personal han surgido como respuesta a la necesidad de diferenciar a una persona de otra. Las huellas dactilares se utilizaron desde la antigüedad para diversos fines, pero fue en el siglo XIX que su uso se extendió en base a criterios científicos. Mientras que, a principios del siglo XX, se aceptó formalmente el uso de huellas dactilares como medio de identificación válido a nivel mundial.

Hacia 1880 aún se utilizaba el método antropométrico para identificar personas inculpas (método inventado por el policía francés Alfonso Bertillon), que consistía en la medición de varias partes del cuerpo y la cabeza, recopilación de cicatrices, tatuajes y otras marcas personales del sospechoso. Sin embargo, las notorias limitaciones de tal método fueron remediadas en 1891 cuando, en Argentina, Juan Vucetich llevó a cabo el primer registro dactiloscópico del mundo con las huellas de 23 personas. Posteriormente, en 1894, la provincia de Buenos Aires adoptó el método de Vucetich como sistema de identificación. (Vila-Matas, 2017)

En 1880, Sir Francis Galton comenzó el estudio de las huellas dactilares para utilizarlo como forma de identificación personal. En 1892, publicó el libro "*Finger Prints*" donde presentaba el estudio de las huellas dactilares y un método de clasificación de los diez dedos de la mano. Su hijo, continuó sus estudios en dactiloscopia y calculó la probabilidad de que dos huellas dactilares fuesen iguales, en 1:64 000 000 000. El trabajo de Galton sirvió de inspiración en el desarrollo del sistema de identificación de Vucetich. (Galton, 1892)

Agentes químicos utilizados en el revelado de huellas dactilares

El revelado de las huellas dactilares latentes se ha realizado comúnmente con polvos. Esta técnica se caracteriza por ser de fácil aplicación, mientras las partículas del polvo se adhieren a los rastros de la huella dactilar latente, las colorean o "pintan". Esto asegura una mejor visualización y definición de los detalles de la huella latente.

La ninhidrina fue descubierta en 1910 por Siegfried Ruhemann, cuando descubrió que esta reaccionaba con los aminoácidos de la piel dando un color violeta. Su aplicación es útil en el caso de huellas en superficies no porosas y sobre papel (Wilkinson, Rumsby, Babin, Merritt, & Marsh, 2005), (Casillas Arias, 2016).

Otro reactivo que reacciona con los aminoácidos presentes en el rastro de la huella es el 1,8-Diazafluoren-9-ona (DFO), preparado por primera vez en 1950, pero utilizado en el revelado de huellas latentes recién en 1990 (Wilkinson, Rumsby, Babin, Merritt, & Marsh, 2005), (Casillas Arias, 2016).

El examen fluorescente se realizó por primera vez en 1933 y es utilizado preferentemente cuando la superficie es multicolor (Menzel, 2001). El uso de vapores de cianoacrilato en el ámbito forense, para el revelado de huellas dactilares latentes, fue en 1970. Este reactivo fue utilizado para superficies no porosas como vidrio, metal, papel y superficies plásticas (Casillas Arias, 2016).

Con el pasar del tiempo, estas y otras técnicas desarrolladas se han clasificado según la superficie a aplicar, que pueden ser porosas y no porosas; con la finalidad de mostrar las herramientas y las técnicas para el revelado de huellas dactilares latentes en función de las características de la superficie donde fueron dejadas y mejorar el trabajo del profesional en dactiloscopia.

1.3 Hipótesis

Es posible sintetizar nanopartículas de óxido de cinc, ZnO, por el método acuoso de óxido-reducción con la finalidad de utilizar sus propiedades luminiscentes en la detección de huellas dactilares latentes.

1.4 Objetivos

1.4.1 Principal

Desarrollar y optimizar un proceso de síntesis de nanopartículas de óxido de cinc para aplicaciones en la detección de huellas dactilares latentes.

1.4.2 Secundarios

- Identificar una ruta de síntesis sencilla y amigable con el medio ambiente.
- Determinar los principales parámetros que afectan la reacción de síntesis.
- Evaluar la modificación de los parámetros de reacción para optimizar el tamaño y la morfología de las nanopartículas.
- Caracterizar las nanopartículas de óxido de cinc.
- Emplear las nanopartículas de óxido de cinc para revelar huellas dactilares latentes.



Capítulo 2.- Marco teórico

2.1 Dactiloscopía

La papiloscopía es la ciencia que estudia la morfología papilar con fines de identificación humana de manera indiscutible y categórica. Esta se divide en tres categorías principales: dactiloscopía, quiroscopía y pelmatoscopía. (Barnes, 2012)

La dactiloscopía estudia los dibujos o dactilogramas formados por las crestas papilares en la yema de los dedos con fines de identificación personal; la quiroscopía estudia los dibujos o quirogramas de las crestas papilares en las palmas de las manos y la pelmatoscopía estudia las crestas papilares de las plantas de los pies. (Barnes, 2012)

Los dibujos papilares se originan en la dermis y se visualizan en la epidermis, estos dibujos forman patrones de surcos y crestas a partir de la terminación de los conductores excretores de las glándulas sudoríparas. (Barnes, 2012)

- Crestas papilares: están constituidas por las líneas papilares y son de carácter discontinuo, pues son la sucesión de pequeños orificios llamados poros.
- Surcos interpapilares: son los espacios que separan longitudinalmente las líneas papilares.
- Poros: son orificios en la piel que nacen en la dermis y llegan hasta la epidermis cuya función es segregar el sudor, el cual es esparcido sobre la superficie de la piel.
- Glándulas sudoríparas: son aquellas glándulas que segregan sudor, el cual es un líquido compuesto por agua, sales minerales y toxinas. Las glándulas sudoríparas se encuentran en el tejido subcutáneo, en la dermis.

La sudoración es un proceso fisiológico destinado a regular la temperatura corporal. Cuando el agua contenida en el sudor se evapora se consume el calor excedente en el cuerpo y al estar compuesto de toxinas, permite la eliminación de

sustancias nocivas para la salud. En el ser humano existen dos tipos de glándulas sudoríparas, las ecrinas y las apocrinas. (Barnes, 2012)

Las glándulas ecrinas se encuentran en todo el cuerpo y en gran concentración en las manos y los pies. Los constituyentes son principalmente agua (99,0%) y otros componentes inorgánicos y orgánicos como aminoácidos y azúcares. (Choi, McDonagh, Maynard, & Roux, 2008)

Las glándulas apocrinas se encuentran ubicadas en los genitales, senos y axilas. Sus secreciones están constituidas por proteínas y carbohidratos. Estas secreciones son menos probables de ser encontradas en las huellas dactilares latentes. (Choi, McDonagh, Maynard, & Roux, 2008)

Las glándulas sebáceas se encuentran en toda la piel excepto en las palmas de las manos y las plantas de los pies. Un tipo importante de glándulas sebáceas se encuentra conectado a los folículos capilares del cuerpo. Sus secreciones contienen ácidos grasos, ésteres cerosos y triglicéridos. Con frecuencia, también se encuentran secreciones sebáceas en las huellas dactilares latentes, producto de haber tocado otras partes del cuerpo con los dedos de las manos. (Choi, McDonagh, Maynard, & Roux, 2008)

Por lo antes descrito, el residuo dejado por los dedos de las manos sobre una superficie está compuesto principalmente por las secreciones de las glándulas sudoríparas y una pequeña cantidad proveniente de las glándulas sebáceas, como resultado del continuo contacto de las manos con la cara o el cabello. Adicionalmente, es posible encontrar contaminantes como cosméticos o residuos exógenos en los dedos de las manos. (Xu, Zhang, He, & Su, 2015)

Para el revelado de las huellas dactilares latentes, se debe seleccionar una técnica adecuada. La correcta selección de esta se basa en aspectos como la identificación del tipo de superficie donde se ha impregnado la huella (material poroso o no poroso), tiempo que lleva la huella dejada, composición química de la huella y condiciones ambientales donde se ha dejado (húmedo o seco, por ejemplo). (Choi, McDonagh, Maynard, & Roux, 2008)

Una buena selección de la técnica dactiloscópica para el revelado consiste en aquella que proporcione la mejor sensibilidad, nitidez y contraste entre la impresión dejada y la superficie donde se encuentra. (Becue, Champod, & Margot, 2007), (Huynh & Halámek, 2016), (Hazarika & Russell, 2012)

2.1.1 Técnicas de revelado de huellas dactilares latentes

La necesidad de revelar huellas latentes originó que las primeras técnicas en polvo fuesen utilizadas indistintamente en cualquier tipo de huella. Los polvos fueron preparados a partir de cenizas de tabaco, carbón molido muy fino, grafito, polvo negro de humo, entre otros. Conforme las técnicas fueron progresando, se perfeccionó la producción y el empleo de los reactivos reveladores:

- Revelado con ninhidrina: Los aminoácidos y proteínas, presentes en el sudor, componente de la huella, reaccionan con la ninhidrina, la reacción produce un color azul-violeta. La ninhidrina es un polvo que debe utilizarse disuelto en acetona u otro solvente bajo la forma de aerosol. Si se necesita un revelado rápido debe utilizarse calor, pues la reacción es lenta. Su empleo es adecuado en superficies porosas e incluso con rastros de sangre. (Armas Guzmán, 2015)
- Revelado con Rodamina 6G: La rodamina es un colorante fluorescente, se le utiliza sobre superficies como el vidrio, metal, madera, plástico, cuero, cerámica, entre otros. (Trozzi, Schwartz, & Hollars, 2000)
- Revelado con DFO (1,8 -Diazfluoren-9-ona): El reactivo posee propiedades fluorescentes, por lo que se recomienda para superficies multicolores. Reacciona con los aminoácidos contenidos en el residuo de la huella y al ser irradiado con luz de 470 nm, emite fluorescencia a 570 nm. (Trozzi, Schwartz, & Hollars, 2000)
- Revelado con vapores de yodo: Se utiliza en superficies porosas como papel o cartón. No daña la superficie, es de fácil empleo, el revelado es instantáneo, aunque desaparece rápidamente. Los vapores de yodo son

eficaces cuando la huella es reciente. No se recomienda cuando la huella es antigua. Además, se debe realizar en un ambiente ventilado y con la protección debida pues el yodo es una sustancia tóxica. (Trozzi, Schwartz, & Hollars, 2000)

2.1.2 Empleo de metales en la detección de huellas dactilares latentes

Existen algunos métodos donde se utilizan metales, estos pueden encontrarse en su estado elemental, en óxidos, sales, en disolución o como polvos convencionales para el revelado de huellas dactilares latentes.

MMD (multi-metal deposition):

Este es un método químico de dos etapas utilizado para muestras húmedas (Choi, McDonagh, Maynard, & Roux, 2008). El primer paso implica la inmersión de la muestra en una solución acuosa de pH 2,5 a 2,8 donde contiene nanopartículas de oro. En esta etapa, las huellas dactilares impresas en la superficie aún presentan baja resolución; pero en la siguiente etapa, la muestra se sumerge en una solución que contiene iones plata y un agente reductor que al actuar permite la nucleación de nanopartículas de plata sobre las de oro inicialmente impregnadas. La huella cobra entonces una coloración oscura de gris a negro. (Becue, Champod, & Margot, 2007)

El pH ácido es un requisito en este método; puesto que, en medio ácido los aminoácidos se encuentran protonados y presentan carga positiva (Bertrand Schnetz, 2001). Mientras que, las nanopartículas de oro que presentan carga negativa (debido a la adsorción de aniones citrato en su superficie como resultado del proceso de síntesis), se depositan preferentemente sobre las huellas dejadas debido a interacciones electrostáticas. Además, la superficie de las nanopartículas de oro es hidrofóbica, similar a la de muchos aminoácidos, por lo que la unión entre las partículas de oro y los aminoácidos presentes en las huellas sería de naturaleza hidrofóbica, además de electrostática. (Becue, Champod, & Margot, 2007)

Una variante de este método es el SMD (single method deposition), en el cual reemplaza la segunda etapa de reducción de los cationes de plata con una solución de hidroxilamina y cloruro de oro. Este procedimiento se realiza en un solo paso donde la muestra se sumerge en una solución de hidroxilamina, nanopartículas de oro y cloruro de oro acuoso. Los coloides de oro sirven como catalizadores en la precipitación de oro metálico sobre la huella debido al poder reductor de la hidroxilamina. (Becue, Champod, & Margot, 2007)

Diversos estudios han propuesto y realizado procesos de funcionalización de las nanopartículas de oro (con ciclodextrina) para que puedan atrapar moléculas de colorantes o fluorescentes y así contribuir a mejorar el contraste de la huella recogida (Becue, Champod, & Margot, 2007). También se ha reportado la funcionalización de las nanopartículas de oro con anticuerpos de la nicotina, como la anti-cotina para la detección de individuos fumadores (Leggett, Lee-Smith, Jickells., & Russell, 2007).

SPR: small particle reagent:

El SPR permite revelar huellas dactilares sobre superficies húmedas no porosas. Es una técnica sencilla, bastante eficiente y de bajo costo.

La técnica SPR obedece al principio de adhesión preferente que presentan las partículas suspendidas hacia los componentes de las huellas, proceso que se cree está controlado por el porcentaje de surfactante presente en la suspensión (Jasuja, Singh, & Sodhi, 2008). La técnica convencional de SPR consiste en una suspensión de partículas de sulfuro de molibdeno o dióxido de titanio en un medio acuoso, donde se encuentra disuelto un surfactante (Polimeni, Foti, Saravo, & Fulvio, 2004). El componente sebáceo (ácidos grasos) de la huella latente interacciona con las cadenas hidrofóbicas de los reactantes (surfactante), y la zona polar del surfactante reacciona con la sal metálica generando un precipitado negro o blanco sobre la huella, según el tipo de partícula usado (Cuce, Polimeni, Lazzaro, & Fulvio, 2004).

El desarrollo de esta técnica apunta a utilizar otras partículas que generen contraste con la muestra como óxido de cinc, carbonato de cinc, grafito o incluso

moléculas orgánicas fluorescentes. La eficiencia del método radica en la correcta dispersión del reactivo y surfactante. (Polimeni, Foti, Saravo, & Fulvio, 2004)

Partículas de óxidos metálicos:

En los polvos convencionales, las partículas (del orden de las micras) de óxidos metálicos en el revelado de huellas dactilares latentes han sido empleados como pigmentos o como agentes fluorescentes. Muy poca ha sido la investigación en la escala nanométrica. En la detección de huellas dactilares se ha utilizado óxidos metálicos en polvo para su aplicación con brocha o como partículas en suspensión para muestras húmedas. (Choi, McDonagh, Maynard, & Roux, 2008)

El dióxido de titanio en fase rutilo fue utilizado por David Wade como revelador de huellas latentes sobre superficies oscuras como bolsas de plástico, cintas adhesivas y celofán. Probó con éxito su uso como sustituto de los polvos indicados para retirar huellas de cintas adhesivas, en ambos lados de estas cintas (Wade, 2002).

También se ha utilizado partículas de óxidos de hierro en suspensión (técnica SPR) sobre superficies no porosas, los resultados muestran buena sensibilidad, claridad y buen contraste en comparación con SPR convencional (Haque, Westland, Milligan, & Kerr, 1989).

Los óxidos de europio se han utilizado debido a su propiedad fluorescente, esto permite un mejor contraste de la huella latente y la superficie (Wilkinson & Watkin, 1993), (Allred & Menzel, 1997). Menzel ha reportado la funcionalización de las nanopartículas del óxido con aminas, de manera que estas reaccionen preferentemente con los grupos carboxílicos en los residuos de las huellas latentes (Menzel, Schwierking, & Menzel, 2005).

El trabajo de Mi Jung Choi *et al.* reporta la síntesis de partículas de óxido de cinc (puras y dopadas con litio) como polvo fluorescente para la detección de huellas dactilares. Las partículas de óxido de cinc obtenidas por este método tienen un diámetro de 1 a 3 μm .

Las pruebas con polvos, para levantar muestras de huellas dactilares en superficies no porosas, se realizaron por dos métodos: en polvo aplicado con brochas y como parte de la técnica SPR. En este último, se dispersó el sólido en una solución acuosa del surfactante Tween 20. Los resultados del estudio mostraron que la luminiscencia del óxido de cinc exhibe luz a 570 nm (luego de irradiarlo con una fuente a 350 nm), la cual provee de gran contraste entre los surcos de la huella dactilar recogida y la superficie de contacto. (Choi, y otros, 2008)

2.2 Nanopartículas

2.2.1 Características

Una nanopartícula es aquella partícula que cuenta por lo menos con una dimensión en la escala nanométrica, es decir, entre 1 a 100 nm. La investigación acerca del desarrollo y aplicación de las nanopartículas en diversos campos es de gran interés actualmente, debido a que las nanopartículas tienen una gran variedad de aplicaciones potenciales en campos como la biomedicina, electrónica, óptica y criminalística. (Salata, 2004)

Las propiedades de las nanopartículas varían en función de su composición, tamaño, área superficial y morfología principalmente. Para las partículas a esta escala, las leyes de la física clásica dejan de aplicarse y se rigen por las leyes de la física cuántica. Esto se debe generalmente a la mayor relación área-volumen conforme el tamaño de la partícula se reduce, por lo tanto, son más reactivos que otro tipo de material. (Rani & Kumar, 2013)

2.2.2 Métodos de obtención

La literatura ha reportado diversos métodos de obtención de nanopartículas metálicas, óxidos y otras.

A) Físicos:

Método de plasma de radiofrecuencia: Esta técnica sirve para sintetizar nanopartículas metálicas con un plasma generado por bobinas de radiofrecuencia

de calentamiento. El metal se coloca dentro de un recipiente en una cámara de vacío, se calienta por encima de su punto de ebullición, se hace ingresar un gas inerte como el helio y se forma un plasma de alta temperatura en la región de las bobinas. Los vapores del metal son colectados en una varilla donde se forman las nanopartículas. (Juanico Lorán, 2004)

Ablación laser: La técnica consiste en un láser como fuente de excitación y una cámara de vacío. Dentro de la cámara de vacío se trabaja con presiones de 10^{-3} torr a 10^{-9} torr. Se coloca el blanco y el sustrato separados unos centímetros, de manera paralela. El blanco es expuesto a un haz de laser argón, es vaporizado y luego ocurre la nucleación de las nanopartículas sobre el sustrato. (Juanico Lorán, 2004)

B) Químicos:

Chemical vapor deposition (CVD): Consiste en la volatilización o descomposición térmica de compuestos al interior de una cámara de vacío para formar una capa delgada o de nanopartículas sobre un sustrato. (Che, Lakshmi, Martin, & Fisher, 1998), (Szabó, y otros, 2010)

Sol-gel: Es una técnica en fase húmeda utilizada en la ingeniería de materiales cerámicos. Generalmente, se inicia con la formación de una dispersión coloidal de partículas sólidas, por ejemplo: alcóxidos metálicos o cloruros metálicos, en un solvente líquido (sol). A continuación, reacciones de condensación o hidrólisis producen un material sólido lleno de solvente (gel). (Zanella, 2012)

El gel se forma cuando el solvente es atrapado por una red formada por las partículas de la especie dispersada. De esta manera, la red polimérica evita que el líquido se separe y el solvente evita que el sólido colapse. Después de un proceso de secado se remueve el solvente del gel, posteriormente se realiza un tratamiento térmico para obtener el material nanoestructurado final. (Zanella, 2012)

Reacciones químicas en medio acuoso:

Las reacciones químicas en medio acuoso son tan efectivas como otros métodos para sintetizar nanopartículas. Puesto que, es un método bastante económico,

sencillo de realizar, se utilizan reactivos asequibles, de baja toxicidad y las condiciones de la reacción suelen depender del pH y la temperatura. Por ejemplo, se ha reportado trabajos donde las nanopartículas sintetizadas tenían tamaños promedio menores a 30 nm (Taunk, Das, Bisen, & Tamrakar, 2015), (Gusatti, y otros, 2011), (Becheri, Dürr, Nostro, & Baglioni, 2008), (Reza Ghorbani, Parsa Mehr, Pazoki, & Mosavar Rahmani, 2015), (Bagheri, G., & Hamid, 2013). Se ha reportado también que las síntesis se realizan a temperaturas bajas a moderadas, con valores máximos entre 60 y 90 °C (Bu, Cui, Wang, & Bai, 2008), (Yamabi & Imai, 2002), incluso se realizan a temperatura ambiente (Reza Ghorbani, Parsa Mehr, Pazoki, & Mosavar Rahmani, 2015).

Como se ha descrito en los acápites anteriores, muchas de las técnicas de síntesis utilizan condiciones de ultra vacío, plasmas o láseres, entre otros, involucrando un consumo económico y energético alto. Por lo que, muchas veces es preferible la síntesis de nanopartículas a través de reacciones químicas en medio acuoso gracias a la sencillez del procedimiento, a razones económicas y a la asequibilidad de los precursores de la reacción.

2.2.3 Propiedades

Las nanopartículas han mostrado una diversidad de nuevas propiedades entre las que podemos citar las siguientes:

A. Químicas:

La superficie de contacto de las nanopartículas es bastante elevada con respecto al área superficial del mismo material a escala macroscópica y de igual masa. Esto influye en su actividad química, la cual se ve incrementada significativamente, ocasionando que la mayoría de reacciones químicas ocurran en su superficie. (Suresh, 2013)

B. Físicas:

La estructura electrónica de las nanopartículas es distinta a la del material macro. En este último, los estados electrónicos son continuos (excepto en semiconductores). Sin embargo, los estados electrónicos en las nanopartículas son discretos (depende del material y del tamaño de partícula), esto trae como

consecuencia un mayor número de aplicaciones en la optoelectrónica. (Pizarro, 2015), (Suresh, 2013), (Bangal, y otros, 2005)

2.2.4 Aplicaciones

La nanotecnología permite la manipulación de las propiedades de los materiales a escala nanométrica, esto permite una gran cantidad de aplicaciones, como las que se enlistan a continuación:

Liberación controlada de fármacos: actualmente, los efectos secundarios de las quimioterapias son el resultado de métodos que no permiten que el principio activo llegue al destino de manera adecuada. En este sentido, la nanotecnología busca desarrollar nanopartículas que lleven el principio activo encapsulado de manera que estas se adhieran preferentemente al objetivo y puedan liberar el fármaco exitosamente, reduciendo los efectos secundarios de la quimioterapia convencional. (de Jong & Borm, 2008), (Blanco, Shen, & Ferrari, 2015), (Wilczewska, Niemirowicz, Markiewicz, & Car, 2012)

Textiles: la nanotecnología busca agregar nanocomponentes a los materiales para mejorar su desempeño en condiciones normales o extremas. Así, por ejemplo, se puede desarrollar prendas de vestir repelentes al agua o con protección UV. (Rivero, Urrutia, Goicoechea, & Arregui, 2015), (Ramaratnam, y otros, 2008), (Becheri, Dürr, Nostro, & Baglioni, 2008)

Sistemas electrónicos: Dentro de la nanotecnología, se busca la miniaturización de los componentes eléctricos y electrónicos, el desarrollo de dispositivos de almacenamiento con un consumo energético menor y cuya velocidad de procesamiento sea considerablemente mayor que en material macro, crear nanocables cuánticos y la construcción de circuitos basados en grafeno o en nanotubos de carbono. (Bangal, y otros, 2005), (Millstone, y otros, 2010)

Estética y dermatológica: actualmente en la cosmética se realiza el desarrollo de cremas antiarrugas o cremas solares con nanopartículas. En efecto se utilizan nanopartículas como agentes bloqueadores de radiación UV, bactericidas y también antimicrobianos. (Ramani, y otros, 2013), (Sween John, 2009)

Construcción: con el desarrollo de recubrimientos o pinturas repelentes al agua o al aceite para proteger edificaciones del agua de lluvia y de grafitis respectivamente, siendo este último de especial interés en las grandes ciudades debido a los grandes costos de limpieza que conlleva. La funcionalización de nanopartículas y polímeros para formar recubrimientos repelentes, al mismo tiempo, al agua y al aceite (Mathiazhagan & Joseph, 2011). Materiales para la construcción autorreparables, vidrios repelentes al polvo y humedad, entre otros. (Zhu, Bartos, & Porro, 2004)

2.3 Óxido de cinc

2.3.1 Características del óxido de cinc

El óxido de cinc es un semiconductor directo con una banda de energía amplia de 3,37 eV, a temperatura ambiente (Chen, y otros, 2011), es utilizado en una gran variedad de aplicaciones optoelectrónicas en el rango UV y azul del espectro electromagnético tales como diodos emisores de luz, diodos láser, fotodetectores (Park, Ikegami, Ebihara, & Shin, 2006), ventanas ópticas en paneles solares, electrodos transparentes (Sreedharan, y otros, 2015), sensores de gas y dispositivos emisores de campo (Look, 2001), (Water, Fang, Ji, & Lee, 2009), entre otros. El ZnO es transparente a la luz visible (tiene una transmitancia alrededor del 80 % en el rango visible) y su conductividad eléctrica aumenta con el dopaje. En otras industrias, como la cosmética, se le utiliza como parte de protectores solares pues actúa como filtro de las radiaciones ultravioleta. Se utiliza también en pinturas como pigmento y protector contra la radiación UV (Osmond, 2012), así como también en materiales médicos y dentales (Demir, Kaya, & Kaya, 2014).

Estructura cristalina

El óxido de cinc puede presentar tres diferentes estructuras cristalinas. Estructuras cúbicas zinc-blenda y “rock salt”, y la hexagonal Wurtzita. A temperatura ambiente, la fase estable es la estructura hexagonal, donde la relación ideal de sus parámetros de red c/a es 1,633 (ver figura 2.3.1). (Montenegro, 2013).

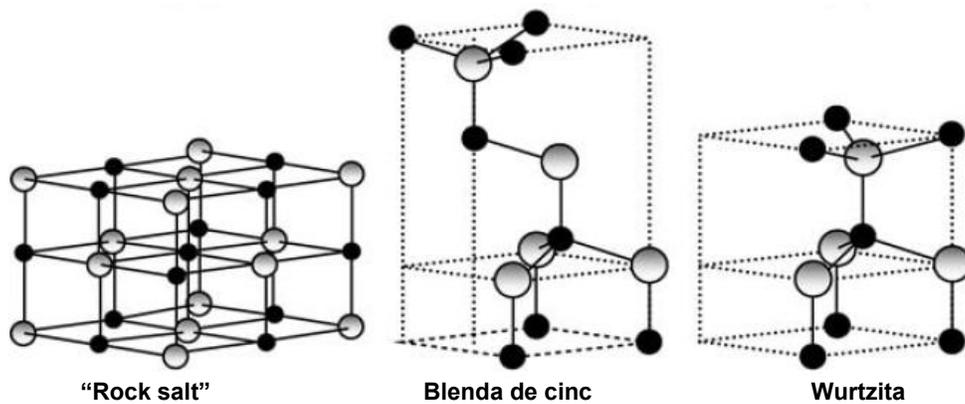


Figura 2.3.1.1. Representación de las estructuras cristalinas del ZnO. Esferas negras y grises representan al cinc y oxígeno respectivamente. (Morkoc & Ozgur, 2009)

La estructura wurtzita es descrita como una serie de planos alternados constituidos por tetraedros de ZnO, donde los átomos de cinc están rodeados de cuatro átomos de oxígeno ubicados en los vértices del tetraedro y de igual manera, los átomos de oxígeno se encuentran rodeados de cuatro átomos de cinc. Esta coordinación tetraédrica corresponde a una hibridación sp^3 de átomos enlazados covalentemente. Sin embargo, el enlace entre el oxígeno y el cinc es de carácter iónico debido a la gran diferencia entre sus electronegatividades (Filippetti, Fiorentini, Cappellini, & Bosin, 1999).

La distribución de cationes Zn^{2+} y aniones O^{2-} de la estructura wurtzita permite la formación de planos estrictamente de cinc y oxígeno, dicho ordenamiento da lugar a planos cargados positiva y negativamente denominados superficies polares. En la estructura wurtzita, el crecimiento del cristal se produce a lo largo del eje c (Montenegro, 2013).

Características luminiscentes del ZnO

El espectro de luminiscencia del ZnO suele presentar hasta tres zonas espectrales de emisión (en la figura 2.3.2 se muestran dos de ellas). (i) la zona de las transiciones excitónicas (para energías mayores a 3,33 eV) o también llamada NBE (“*near band edge*” o frente de banda), (ii) la zona de las transiciones de tipo par aceptor- dador asociadas a los excitones ligados (energías entre 3,00 eV a 3,33 eV) denominada DAP (“*donnor-acceptor pairs*” o pares aceptor-dador) y (iii) la zona gobernada por las transiciones de niveles profundos o llamada DEL (“*deep level emission*” o emisión de niveles profundos). El predominio de bandas de

emisión en alguna de estas zonas del espectro dependerá de la presencia de impurezas y defectos cristalinos en el sólido. (Montenegro, 2013)

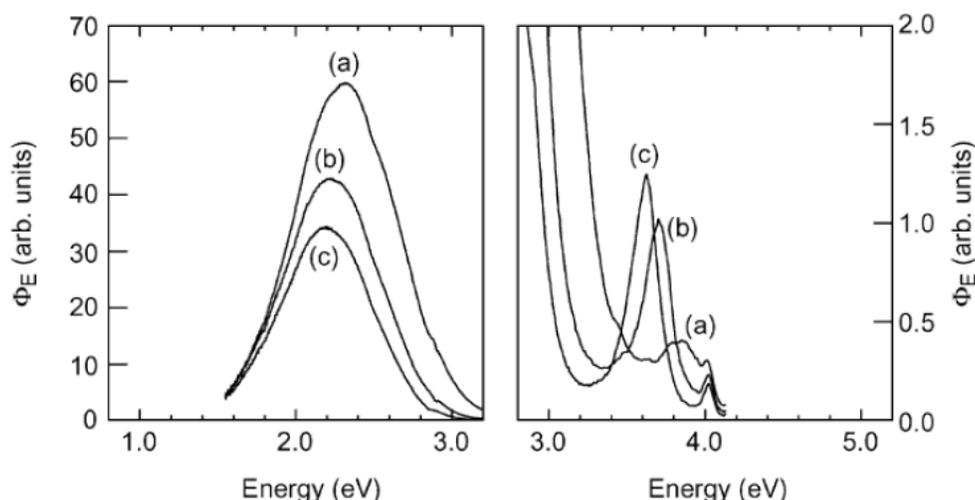


Figura 2.3.1.2. Espectro de emisión de partículas de ZnO nanocristalino en 2-propanol tomadas a diferentes tiempos de crecimiento de partícula, a temperatura ambiente. A la izquierda, las bandas de emisión en el visible y a la derecha los picos de emisión en el UV. (Dijken, Meulenkaamp, Vanmaekelbergh, & Meijerink, 2000)

Los centros profundos reportados en el ZnO son impurezas como Cu, Fe, Mn, (OH); entre otros, estos son responsables de los procesos luminiscentes de carácter extrínseco; mientras que, las vacancias de oxígeno o cinc intersticial son responsables de los procesos luminiscentes intrínsecos en el cristal. (Klingshirn, 2007)

Los procesos de luminiscencia intrínseca resultan en una emisión azul o cercana al UV. Los de carácter extrínseco provocan otras bandas de emisión en el visible y se presentan con energías menores que la de ancho de banda. Por ejemplo, las emisiones rojas se deben a impurezas de Fe (ZnO:Fe), emisión roja se debe a centros de cobre o vacancias de oxígeno. Sin embargo, recientemente se ha propuesto más bien que se debe a impurezas de vanadio, ZnO:V (Vlasenko, Watkins, & Helbig, 2005). Sin embargo, algunos centros profundos pueden eliminar la luminiscencia si se encuentran en altas concentraciones, por ejemplo, el hierro y el cobre. (Klingshirn, 2007)

La energía de la banda prohibida en los nanocristales de óxido de cinc puede ser modificada con el cambio en el tamaño de partícula de acuerdo con el efecto de

confinamiento cuántico. Como resultado, las bandas de emisión del óxido de cinc variarán según el tamaño de la nanopartícula. (Klingshirn, 2007)

Van Dijken *et al.* preparó nanocristales de ZnO y obtuvo sus espectros de emisión a diferentes intervalos de crecimiento de partícula. Sus resultados le permitieron concluir que la emisión en el rango visible del ZnO es originada por la recombinación de electrones de la banda de conducción (trampas superficiales) con huecos de trampas profundas. (Van Dijken, Meulenkamp, Vanmaekelbergh, & Meijerink, 2000)

2.3.2 Síntesis de óxido de cinc

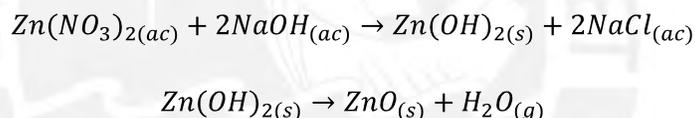
Debido a las múltiples aplicaciones del óxido de cinc, existen diversas técnicas de preparación. La síntesis de partículas en la escala nanométrica mediante reacciones químicas requiere de algunos cambios en los parámetros de la reacción, como pueden ser utilizar menores concentraciones, elección adecuada de los solventes y de los reactantes, velocidad de agitación y tiempos de reacción prolongados, control del pH y de la temperatura, etcétera.

En 1998, Sakohara e Ishida sintetizaron nanopartículas de ZnO en una reacción de dos etapas. En la primera, se formó e hidrolizó el precursor para formar la nanopartícula coloidal. El precursor se preparó por destilación de una solución de acetato de cinc dihidratado disuelto en etanol (concentraciones de 0,0125 a 0,1 M) a 80 °C durante 3 horas. El destilado recuperado se diluyó con etanol y enfrió hasta temperatura ambiente. Sobre esta solución se agregó una solución de hidróxido de litio (con diferentes concentraciones entre 0,0125 y 0,1 M), luego la mezcla fue colocada en un baño de ultrasonido (65 W, 40 kHz), para acelerar la hidrólisis a temperatura ambiente, durante 20 minutos. Las nanopartículas sintetizadas por ellos sirvieron para estudiar la dependencia entre las propiedades de la superficie de nanopartículas de óxido de cinc y la luminiscencia en el visible que estas exhibían (Sakohara & Ishida, 1998). Se concluyó que las propiedades de luminiscencia no solo dependen del cambio en el tamaño de las partículas, sino que también de la presencia de impurezas en la superficie de las nanopartículas. Se identificó una mayor intensidad de luminiscencia al presentar grupos acetato

unidentados en la superficie de las partículas, se consideró que estos grupos funcionaban como estabilizadores de los coloides formados. (Sakohara & Ishida, 1998)

Andelman *et al.* propusieron un método de descomposición térmica para preparar nanopartículas de óxido de cinc. Se encontró que el control de la morfología de estas es un factor dependiente del solvente utilizado en el estudio. Asimismo, la mayor intensidad de la emisión luminiscente de las nanopartículas sintetizadas era dependiente de la relación entre el área superficial y el volumen de los cristales, un mayor ratio se conseguía cuando se obtenían nanopartículas de forma tubular, las cuales eran obtenidas únicamente cuando se utilizaba trioctilamina como solvente. (Andelman, y otros, 2005).

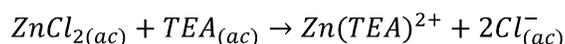
Karimian *et al.* sintetizaron nanopartículas de óxido de cinc y cromo por un proceso de microemulsión inversa w/o (Karimian, Piri, Davarpanah, & Javad, 2014). Las nanopartículas obtenidas presentaron diámetros de 40 a 80 nm. El estudio propone un mecanismo de reacción como el siguiente:

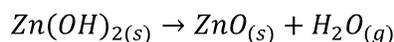
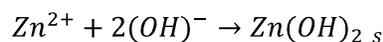
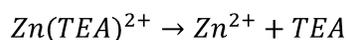


Donde se plantea que la nucleación de las nanopartículas (inicialmente de hidróxido de cinc) ocurre dentro de las gotas de agua encapsuladas en la microemulsión; por lo que, para prevenir un crecimiento excesivo de las partículas, se debe mantener la agitación constante y durante 2h. Por último, la deshidratación del hidróxido de cinc para convertirse en el óxido metálico se lleva a cabo durante la calcinación del sólido en un horno a 200 °C durante una hora.

Taunk *et al.* sintetizaron nanopartículas de óxido de cinc a partir del cloruro de cinc, hidróxido de sodio y trietanolamina en medio acuoso (Taunk, Das, Bisen, & Tamrakar, 2015). La mezcla de reacción se mantiene durante 24 horas y luego de ser filtrado y lavado rigurosamente, el producto es calcinado a 190 °C en un horno. Finalmente se obtienen nanopartículas entre 7 y 21 nm de diámetro.

El mecanismo de reacción propuesto es el siguiente:





El estudio de la fotoluminescencia de las nanopartículas obtenidas se registró con una fuente de excitación ultravioleta a 235 nm. El espectro obtenido muestra que el óxido de cinc emite radiación azul alrededor de 484 nm y presenta también una banda de baja intensidad a 407 nm.

Michael Fricke *et al.* desarrollaron un proceso de mini-emulsión para sintetizar nanopartículas cristalinas de óxido de cinc (Fricke, Voigt, Veit, & Sundmacher, 2015). La síntesis se desarrolla en las gotas de agua en aceite de la emulsión (w/o) y es inducida por un proceso de transferencia de masa debido a la trietanolamina a través de la interface líquido/líquido. En la síntesis se utiliza el surfactante no iónico Span20 mezclado con n-decano y se agrega el acetato de cinc acuoso a la mezcla con agitación a 17 500 rpm por un minuto. Se utiliza un mini reactor termostato para calentar la mezcla a 75 °C y posteriormente agregar la trietanolamina. La reacción fue optimizada a una hora con agitación de 500 rpm a la misma temperatura. Además, la relación molar de TEA: Zn⁺² fue fijada en 2:1 con la finalidad de asegurar el pH adecuado en la fase acuosa y permitir la síntesis de las nanopartículas de ZnO. Se determinó que a pH 12 se favorecía la nucleación sobre el crecimiento y esto permitía la formación de partículas pequeñas y compactas de tamaño promedio de 20 nm.

Wilkenmann *et al.* han estudiado la influencia de la agitación en los procesos de emulsificación para la síntesis de nanopartículas de óxido de cinc (Winkelmann, y otros, 2012). Ellos proponen que el tamaño de partícula puede ser controlado variando la intensidad de la mezcla de la mini emulsión entre sulfato de cinc y la base orgánica oleilamina. Se comprobó que una vez alcanzada una intensidad de agitación crítica no habría una mayor disminución del tamaño de partícula.

Por otro lado, se ha reportado la síntesis de nanopartículas de ZnO por el método de precipitación en medio acuoso (Reza Ghorbani, Parsa Mehr, Pazoki, & Mosavar Rahmani, 2015). La síntesis se realiza por la mezcla de dos soluciones acuosas de

nitrate de zinc con KOH de 0,2 M y 0,4 M respectivamente. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente y con agitación constante hasta formar una suspensión blanca. El producto es centrifugado a 5000 rpm durante 20 minutos y lavado tres veces con agua destilada y alcohol absoluto. Para obtener las nanopartículas de óxido de zinc se calcina el producto a 500 °C por tres horas. Los resultados obtenidos con DLS muestran un tamaño promedio de partículas de 30 nm.

Finalmente, el trabajo de Mi Jung Choi *et al.* reporta la síntesis de partículas de óxido de zinc (puras y dopadas con cationes litio) como polvo fluorescente para la detección de huellas dactilares (Choi, y otros, 2008). La síntesis se realiza a través de la reacción acuosa de nitrato de zinc 0,05 M e hidróxido de sodio 0,2 M a 70 °C durante dos horas y con agitación constante. Para obtener las nanopartículas dopadas con litio se reemplaza la solución de nitrato de zinc por una mezcla de nitrato de zinc y cloruro de litio a diferentes concentraciones. Las imágenes SEM muestran que los tamaños obtenidos por este método son de 1 a 3 µm, las partículas se describen como microestructuras en forma de flores, donde cada 'pétalo' está constituido por muchos y pequeños nanocristales aglomerados. Las pruebas como parte de polvos para levantar muestras de huellas dactilares en superficies no porosas se realizaron por dos métodos: como polvo convencional aplicado con brochas y como parte de la técnica SPR, para lo cual se dispersó el sólido en una solución acuosa del surfactante Tween 20. Los resultados del estudio señalan que la luminiscencia del óxido de zinc exhibe luz a 570 nm (luego de irradiarlo con una fuente a 350 nm), la cual provee de gran contraste entre los surcos de la huella dactilar recogida y la superficie de contacto.

2.4 Caracterización de nanopartículas

2.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y análisis de todo tipo de superficies. El microscopio proporciona información morfológica y topográfica de la superficie de los sólidos en vista que tiene una elevada resolución (entre 20 a 50 Å).

La técnica consiste en hacer incidir un haz de electrones de alta energía (mayor a 50 eV) sobre la superficie de una muestra. Como resultado, los átomos de la superficie de la muestra interactúan con los electrones dentro de un volumen que se asemeja a una gota. Las dimensiones de esta gota influyen en la resolución de la imagen del SEM.

Las imágenes se obtienen gracias a un sistema óptico electrónico constituido por las siguientes partes:

- Una columna óptico-electrónica que contiene los siguientes elementos: fuente emisor de electrones, lentes magnéticas, bobinas deflectoras, detectores para las señales, y porta muestra.
- Un sistema de doble barrido del haz electrónico
- Un sistema de detección de las señales originadas en la superficie de la muestra
- Un sistema electrónico de amplificación de estas señales
- Un sistema para la visualización de las imágenes (tubo de rayos catódicos)

Existen tres tipos de fuentes de electrones:

- Filamento de tungsteno: es el más económico, pero también el que produce un haz de mayor tamaño (diámetro ≈ 5 nm) y de corta duración.
- Filamento de hexaboruro de lantano: es de mayor duración y produce un haz más fino (diámetro $\approx 2,5$ nm). Sin embargo, es más caro y precisa de un mayor vacío.
- Emisor de efecto de campo: es más caro y precisa aún de mayor vacío, pero ofrece un haz más fino (diámetro ≤ 1 nm).

El principio de funcionamiento de los dos primeros filamentos es por calentamiento al rojo blanco por una corriente eléctrica. El filamento actúa como cátodo y el ánodo es una pieza con una abertura por donde se emiten los electrones acelerados. Y en el último caso, los electrones son extraídos por un intenso campo eléctrico. Los electrones una vez libres, son acelerados debido a una gran diferencia de potencial eléctrico.

Las lentes magnéticas se ubican en serie para desplazar el haz longitudinalmente y lo focalizan para que se vuelva más fino. Estas pueden ser de dos tipos, lente condensadora y lente objetivo (se ubica cerca de la muestra). El barrido del haz de electrones se hace por medio de bobinas deflectoras situadas en la proximidad del lente objetivo.

Como producto de la interacción entre el haz de electrones y los átomos de la muestra se generan diversas respuestas provocando emisión de electrones secundarios, retrodifundidos, rayos X característicos, electrones Auger, entre otros (ver figura 2.4.1.1).

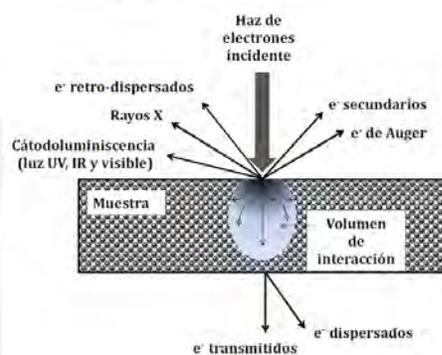


Figura 2.4.1.1. Diferentes respuestas que pueden presentarse cuando un haz de electrones interactúa con el material. (Montenegro, 2013)

El microscopio SEM está equipado con varios detectores, por ejemplo, el detector de electrones secundarios, el cual sirve para obtener imágenes de alta resolución SEI (*secondary electron image*), el detector de electrones retrodifundidos para la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (*Backscattered Electron Image*) y el detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer), que colecta rayos X característicos generados por la muestra y que permiten obtener información semicuantitativa de los elementos en la superficie de la muestra. (Zavaleta Gutierrez, 2013)

La preparación de la muestra es bastante sencilla, siendo uno de los requisitos para analizar los sólidos es que estos sean conductores, de lo contrario, se recubre con una capa delgada de metal (oro, por ejemplo) o carbón para darle estas propiedades a la muestra.

2.4.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión utiliza una fuente de electrones de alta energía para irradiar una muestra. Su poder de resolución es menor a 1 nm. En este caso, se utiliza una muestra ultrafina y las señales obtenidas son la respuesta de los electrones que atraviesan la muestra. (Zavaleta Gutierrez, 2013)

El equipo está constituido por un sistema de iluminación (fuente de electrones y dos lentes condensadoras), el portamuestras, sistema de aumentos (lentes) y de visualización de la imagen. Las condiciones de trabajo de la columna del TEM son de ultra vacío (10^{-5} - 10^{-7} mbar).

La fuente de electrones está constituida por un filamento de hexaboruro de lantano (LaB_6) que actúa como el cátodo, un electrodo focalizador y un ánodo conectado a tierra. Por efecto termiónico, el filamento caliente emite electrones que se aceleran debido a un potencial negativo de alto voltaje. (Ruano Díaz, 2013)

Las lentes focalizan el haz de electrones al tamaño deseado y se ubican sobre la muestra. El haz de electrones atraviesa la muestra y experimenta una dispersión por los átomos de la misma. La interacción más intensa que se produce es la dispersión elástica debido a la interacción de Coulomb entre el haz y los núcleos atómicos de la muestra. Esto genera que los electrones del haz cambien de dirección con ángulos grandes, sin perder energía ni momento. Por otro lado, en la dispersión inelástica, los electrones del haz interactúan con los electrones de los átomos de la muestra, por lo que pierden energía y momento y se desvían con ángulos más pequeños. Finalmente, se recogen todos los haces y se focalizan con un lente objetivo. Tras un sistema de aumento, se hace incidir dicho haz de electrones sobre un dispositivo de carga acoplada o cámara CCD (*Charge-Couple Device*), (Ruano Díaz, 2013)

Los electrones transmitidos, con o sin dispersión sirven para crear imágenes de campo oscuro y alta resolución. También, se obtiene información importante de la estructura interna de la muestra, el tamaño y distribución de las partículas, la red cristalina y los defectos puntuales en esta, entre otros. Finalmente, es posible realizar un estudio cristalográfico del material mediante difracción de los electrones

del haz debido a su interacción (elástica) con los planos atómicos del material. (Ruano Díaz, 2013)

2.4.3 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una de las técnicas más utilizadas para obtener información sobre la estructura cristalina de un material. La técnica se basa en la interferencia constructiva de los rayos X al ser dispersados por el arreglo de los átomos del cristal. (Zavaleta Gutierrez, 2013)

Cuando un haz de rayos X incide sobre un material cristalino, el cristal actúa como una red tridimensional frente a la radiación con longitudes de onda similares a las distancias interplanares de los átomos del cristal, por tal razón los rayos incidentes pueden experimentar fenómenos de difracción al interactuar con el cristal. (Zavaleta Gutierrez, 2013)

La difracción tendrá lugar si se cumplen las condiciones dadas por la ley de Bragg. Cuando la ley de Bragg no se cumple, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad.

La ley de Bragg predice la dirección en la que sucederá la interferencia constructiva entre los haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Siendo n un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, 2θ el ángulo entre el haz incidente y el haz dispersado, d es la distancia entre los planos cristalinos de una misma familia (Figura 2.3.4).

De esta manera, la ley de Bragg correlaciona la longitud de onda de los rayos X incidentes y la distancia entre los planos cristalinos del material.

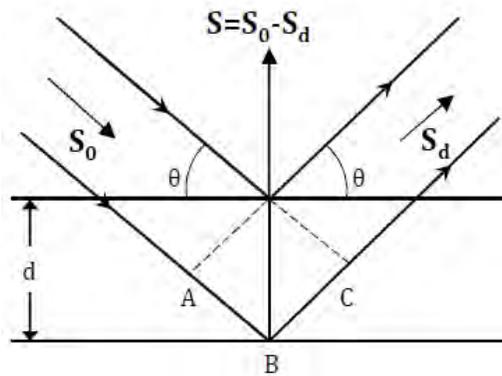


Figura 2.4.3.1. Esquema de la dispersión de rayos X debido a dos planos cristalinos paralelos pertenecientes a la misma familia de planos. Siendo d la distancia interplanar, S_0 y S_d los vectores unitarios en la dirección del haz incidente y refractado respectivamente. S es el vector dispersión. (Montenegro, 2013)

Instrumentalmente, la emisión de rayos X se realiza mediante la denominada radiación de Bremsstrahlung o radiación electromagnética de frenado. Esta radiación es consecuencia de la desaceleración que experimenta un haz de electrones al colisionar con un metal. El haz de electrones proviene de un cátodo, es acelerado en dirección al ánodo por una diferencia de potencial, al colisionar con el metal experimenta una colisión inelástica de manera tal que pierde toda su energía cinética. (Montenegro, 2013)

El 99 % de la energía cinética transferida al metal se transforma en energía térmica dentro del metal en forma de fonones; mientras que, el 1 % logra promover a los electrones del metal hacia niveles electrónicos profundos, así, al relajarse los electrones emiten radiación electromagnética del rango de los rayos X. (Montenegro, 2013)

La producción de los rayos X se realiza dentro de un tubo llamado tubo de rayos X de cátodo incandescente. Donde el ánodo y el cátodo se encuentran dentro de una ampolla de vidrio en la que se ha realizado alto vacío. Debido a las altas temperaturas, para proteger el material del ánodo es necesario refrigerarlo a través de la circulación de agua. Así mismo, se requiere utilizar metales con alto punto de fusión y buenos conductores de la corriente eléctrica en el ánodo. (Montenegro, 2013)

Como método de seguridad, la ampolla de vidrio se recubre con plomo para atrapar la radiación X que sale en cualquier dirección y los rayos que

interaccionaran con la muestra salen a través de unas ventanas de berilio. (Zavaleta Gutierrez, 2013)

Un difractómetro convencional consta de una fuente de radiación K_{α} monocromática, un portamuestras móvil, un contador de radiación X.

El portamuestras, hecho de un cristal de silicio con una cavidad de 50 micras para cantidades pequeñas de muestra, es colocado de manera horizontal. El contador de radiación X contabiliza la intensidad del haz difractado (cuentas por segundo) cuando forman un ángulo 2θ con la muestra y cumple con la ley de Bragg.

En el portamuestras, el material se coloca en polvo. Este contiene minúsculos cristallitos orientados de manera aleatoria. El ángulo entre el eje del detector y el del haz incidente sobre la muestra es igual a 2θ (dos veces el ángulo de incidencia del haz sobre la superficie de la muestra, θ), por ello, la muestra y detector se mueven de manera sincronizados con el fin de mantener la condición de barrido todo el tiempo. (Montenegro, 2013)

Para obtener una buena resolución y buena intensidad se utilizan ventanas en la trayectoria de los haces. Por ejemplo:

Ventana de divergencia: se ubica entre el haz incidente y la muestra. Su tarea es limitar la divergencia del haz y el área iluminada en la muestra. De esta manera, disminuye el ruido de fondo, aunque a costa de disminuir la intensidad de los haces difractados.

Ventana de dispersión: se ubica inmediatamente después de la muestra.

Ventana del detector: se ubica antes del detector. Mientras menor sea su abertura, mayor será la resolución obtenida, pero menor la intensidad de la señal.

Ventanas Soller: son un conjunto de placas metálicas finas ubicadas paralelamente al círculo del difractómetro. Estas placas iluminan una proporción grande de rayos inclinados respecto al plano del círculo del difractómetro. Aumenta considerablemente la resolución.

Monocromador secundario: hecho a base de grafito y sirve para disminuir el ruido, disminuye la anchura de los picos y elimina la señal debido a K_{α} . Consiste en un

crystal orientado de forma que la difracción se produzca solo para una determinada longitud de onda.

Existen diferentes tipos de detectores de la radiación X, entre ellos están los detectores de gas y de estado sólido.

Los detectores de gas utilizan un gas inerte como el argón y al incidir en ellos los rayos X producen la ionización de dichos átomos gaseosos. El gas se encuentra encerrado en una cámara con una presión determinada y sometido a una diferencia de potencial que evita que se recombinen los iones y los electrones. Los electrones libres son atraídos por el ánodo y producen una pequeña corriente eléctrica. Esta corriente se relaciona con la intensidad de los rayos incidentes. (Pérez Gracia, 2001)

Los detectores de estado sólido se basan en las transferencias electrónicas que los fotones de los rayos X producen en determinados sólidos. Cuando la energía de los fotones incidentes desplaza los electrones de la banda de valencia a niveles electrónicos de mayor energía se trata de un detector de centelleo. Los electrones, al retornar a su posición inicial, emiten energía en forma de radiación, la cual se transforma en energía eléctrica y se registra a partir de un fotocátodo y un tubo multiplicador. (Pérez Gracia, 2001)

Otro tipo de detectores es el de los semiconductores. El material puede ser silicio o germanio dopado con impurezas de litio. Cuando los rayos X inciden sobre esta, se ionizan los átomos del semiconductor y genera pares electrón-hueco, lo que altera las propiedades conductoras del material. El grado de alteración es un indicativo de la energía e intensidad de los fotones incidentes. Los diferentes impulsos eléctricos que se producen en el material se miden y registran con ayuda de los dispositivos electrónicos hasta obtener el difractograma. (Pérez Gracia, 2001)

2.4.4 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

La espectroscopía IR está asociada a las excitaciones vibracionales y rotacionales en la molécula, sin producir transiciones electrónicas. Desde el punto de vista cuántico, una vibración es activa en el IR si el momento dipolar de la molécula cambia durante la vibración.

En esta técnica se irradia a la muestra con luz radiación IR de todas las longitudes de onda. Posteriormente, se determina que porción de esta radiación ha sido absorbida por las moléculas de la muestra. Las señales en el espectro guardan relación con la frecuencia de vibración de una parte de la molécula.

Las vibraciones moleculares pueden dividirse en dos: vibraciones de tensión o de flexión. En el caso de la primera, se da por cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. En la segunda, se da cuando ocurren cambios en el ángulo que forman dos enlaces.

Las partes básicas de un espectrofotómetro con transformada de Fourier son: fuente de radiación, interferómetro de Michelson (Figura 2.4.4.1) y un detector. La fuente de radiación emite luz en todo el rango infrarrojo, este incide sobre un divisor de haz que lo divide en dos haces perpendiculares de igual energía, uno de ellos incide sobre un espejo móvil y el otro sobre uno fijo. Ambos espejos reflejan los haces y estos se recombinan al llegar al divisor de haz. Esto da lugar a una interferencia, la cual está dada por la posición del espejo móvil. Al recombinarse los haces se crea un patrón de interferencia, donde algunas longitudes de onda se recombinan constructivamente y otras no. A este patrón de interferencia se le denomina interferómetro. El haz resultante llega a la muestra, donde esta absorbe ciertas longitudes de onda y otras las trasmite. Finalmente, la porción transmitida llega al detector, el cual lee la información de todas las longitudes de onda del rango IR en simultáneo.

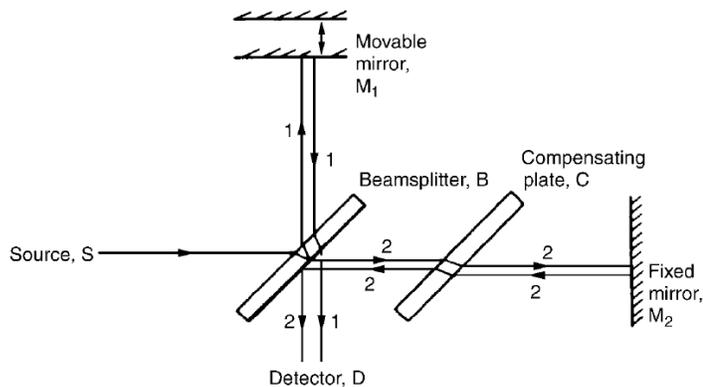


Figura 2.4.4.1. Interferómetro de Michelson (Hollas, 2004)

El interferograma mide intensidad de luz versus la posición del espejo. La transformada de Fourier sirve para convertir el interferómetro en un espectro de transmitancia versus número de onda.

En el espectrómetro FT-IR, se colecta una medida de referencia o de fondo o “background” al realizar una medición sin muestra. Inmediatamente después se realiza la misma medición con la muestra. La información de ambos sirve para elaborar el espectro de transmitancia versus número de onda. Donde la transmitancia es una relación entre la intensidad de la luz transmitida (I_T) con respecto a la intensidad de la luz incidente (I_0), estos datos son obtenidos en la lectura de la muestra y referencia respectivamente.

Las ventajas del espectrómetro FT-IR con respecto a un espectrómetro de IR dispersivo es que el primero realiza el análisis de manera bastante rápida y realiza una medición de todas las longitudes de onda del rango IR a la vez. Es decir, cada punto en el interferograma tiene información de cada longitud de onda en el rango IR medida. (Birkner & Wang, 2016)

En el FT-IR, al usar menos espejos que en el espectrómetro dispersivo, se tiene menos pérdida por reflexión, por lo que la relación señal-ruido es mayor. De esta manera se consigue una mejor sensibilidad en los picos pequeños, siendo estos más claros y definidos. (Birkner & Wang, 2016)

En el FT-IR, un láser (de una longitud de onda constante) se utiliza para medir la posición del espejo movable. Este laser sirve como fuente de calibración interna de la longitud de onda. Esto significa que los datos recolectados con un espectrómetro FT-IR son más precisos y exactos que en un instrumento dispersivo. (Birkner & Wang, 2016)

2.4.5 Espectroscopía UV-Vis

Mientras la espectroscopía IR puede inducir en la molécula transiciones vibracionales, la espectroscopía UV-Vis sirve para inducir transiciones electrónicas en el material.

En este caso, la energía mínima para excitar un electrón de la banda de valencia a su banda de conducción se encuentra en el rango UV-Vis del espectro electromagnético. En este sentido, la espectroscopía UV-Vis se utiliza como herramienta para caracterizar semiconductores como el óxido de cinc, puesto que permite calcular sus constantes ópticas tales como el ancho de banda y el coeficiente de absorción. (Rusu, Rusu, & Luca, 2011)

La fracción de luz absorbida es específica para cada material y es dependiente de la estructura química de este.

Espectrofotómetro de doble haz:

La fuente es una lámpara de tungsteno o deuterio, estas suministran luz de rango visible y UV respectivamente (ver figura 2.4.5.1). La fuente de luz debe ser estable y proporcionar suficiente intensidad en el rango espectral de medición. (Oudhia, 2012)

El haz atraviesa un monocromador, donde se selecciona una longitud de onda característica que posteriormente atravesará la muestra. Después del monocromador se tiene un divisor de haz, este lo divide en dos, de forma que un haz atraviesa a la muestra y el otro atraviesa la referencia. Luego de que la radiación haya atravesado ambas cubetas, una serie de espejos dirigen el haz al detector. El sistema de detección está sincronizado con un “chopper”, este es un modulador rotativo de haz que se encarga de dirigir de manera alterna la señal procedente de la muestra y de la referencia hacia el detector. (Oudhia, 2012)

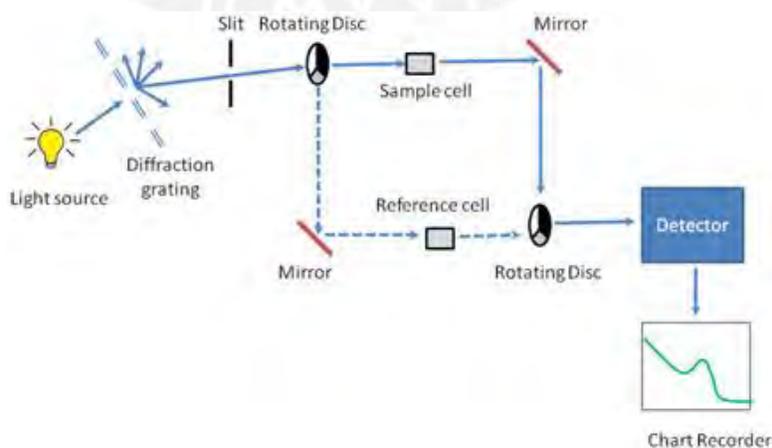


Figura 2.4.5.1. Esquema de un espectrofotómetro UV-Vis (Oudhia, 2012)

La absorción de luz en un semiconductor se puede dar por diferentes mecanismos. Puede ocurrir la absorción fundamental, absorción excitónica, absorción de portadores de carga libres, absorción de la red cristalina, entre otros. En particular, la absorción fundamental conlleva a la formación de pares hueco-electrón como resultado de la excitación óptica de los electrones de la banda de valencia hacia la de conducción. (Hollas, 2004)

Todo proceso de absorción de luz debe obedecer las leyes de conservación de la energía y el momento. Esto significa que la mínima energía para excitar a un electrón de la banda de valencia a la de conducción es igual o mayor a la energía del ancho de banda del semiconductor.

2.4.6 Espectroscopía de fotoluminiscencia

La luminiscencia es un método no destructivo que permite estudiar la estructura electrónica de los semiconductores. La luminiscencia puede ser de dos tipos, según el tiempo en que decae la luz emitida: fluorescencia y fosforescencia. Si la emisión de energía ocurre dentro de 10^{-8} s después de la excitación se trata de un proceso de fluorescencia, si la emisión sucede después de 10^{-8} s se denomina fosforescencia. (Ronda, 2007)

Los procesos de luminiscencia se clasifican, según la fuente de energía de excitación electrónica en: fotoluminiscencia, electroluminiscencia, cátodoluminiscencia, termoluminiscencia, quimiluminiscencia, entre otros. En estos, las fuentes de excitación son: radiación electromagnética o fotones, electrones o rayos catódicos, campos eléctricos y energía química respectivamente. (Ronda, 2007)

En particular, en los semiconductores, la fotoluminiscencia se produce por las transiciones energéticas entre pares electrón-hueco entre las bandas de valencia y conducción o dentro de estados discretos en la banda prohibida. (Ronda, 2007)

Los centros de luminiscencia en el cristal están asociados con defectos en la red cristalina del material, aquellas impurezas que permiten las transiciones radiativas se les denomina activadores y aquellas impurezas que absorben energía y luego la transfieren a las activadoras se les denominan sensibilizantes. (Ronda, 2007)

Generalmente, los niveles activadores se encuentran cerca de la banda de valencia y, cuando están ocupados por electrones, pueden servir como trampas de huecos en la banda de valencia. Otro tipo de impurezas puede generar niveles cerca de la banda de conducción, si se encuentran vacíos pueden servir como trampas para electrones. (Ronda, 2007)

El mecanismo típico de luminiscencia involucra el salto electrónico de una banda llena o nivel activador lleno a la banda de conducción. O de un nivel activador fundamental a un nivel activador de mayor energía (ver figura 2.4.6.1). Estos electrones pueden alcanzar la banda de conducción, regresar al nivel activador de menor energía o permanecer atrapados. Al ser atrapado el electrón, puede llegar a la banda de conducción al recibir energía térmica u otro tipo de energía. Por otra parte, si el electrón regresa de la banda de conducción a un nivel activador menor vacío se produce a luminiscencia. Las transiciones no radiativas pueden ocurrir en los saltos desde trampas hacia huecos libres, donde se transfiere energía a la red cristalina bajo la forma de fonones. (Ronda, 2007)



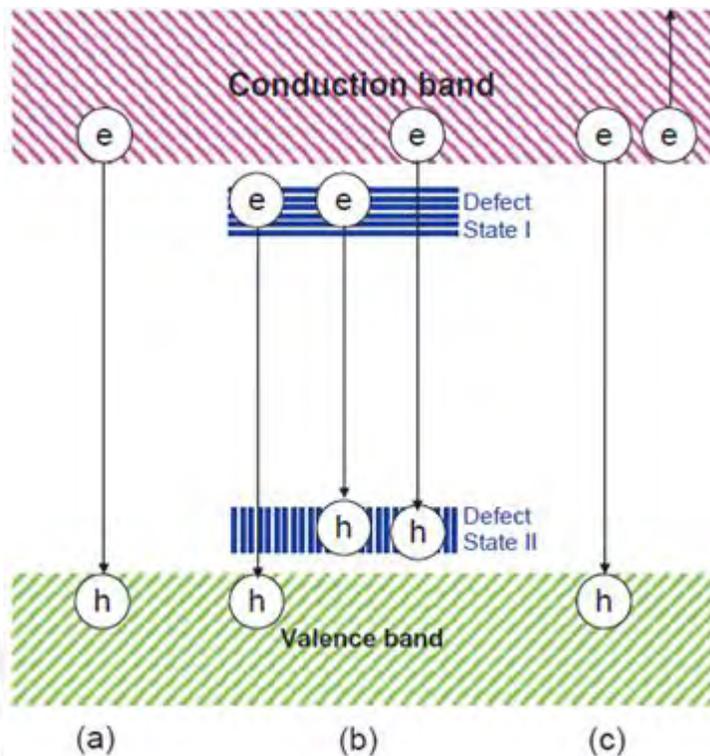


Figura 2.4.6.1. Algunos procesos radiativos y no radiativos que pueden ocurrir durante la luminiscencia. (a) recombinación de banda a banda, (b) recombinación a través de los niveles de defectos y (c) recombinación Auger (e= electrón, h=hueco) (Kitai, 2008)

En los semiconductores, las pequeñas imperfecciones del cristal introducen cambios en la distribución electrónica y los niveles electrónicos. Los electrones y huecos interactúan con otros portadores de carga, así como con los fonones. Si hubiera presencia de isótopos, también generarán diferencias en los niveles energéticos. El resultado de estos procesos significa que las transiciones electrónicas no tendrán una única frecuencia característica. (Pereyra, 2013)

En consecuencia, en el espectro de emisión no se obtienen líneas espectrales a determinada longitud de onda, sino que se observan bandas de emisión centradas en ciertas longitudes de onda debido a las diferentes transiciones electrónicas. (Pereyra, 2013)

Formación de niveles de energía en la banda prohibida

La distribución de estados electrónicos de un cristal ideal y real en un semiconductor es distinta. En el segundo, aparecen niveles energéticos discretos

al interior de la banda prohibida debido a los diferentes defectos que este presenta. (Pereyra, 2013)

Los defectos puntuales se dividen en cinco tipos:

- Vacancias: se presenta cuando falta un átomo en una posición de la red cristalina y se denota de manera general como V_A . Para el caso del ZnO se pueden dar vacancias de cinc (V_{Zn}) o de oxígeno (V_O).
- Defecto intersticial: se presenta cuando un átomo se encuentra en un sitio intersticial de la red (es decir, una posición donde no debería haber ningún átomo). Se denota, para un átomo A, como A_i . en el caso del ZnO, tanto el Zn (Zn_i) como el O (O_i) pueden ubicarse en sitios intersticiales.
- Defecto antisitio: se presenta cuando un átomo sustituye a otro presente también en la red cristalina. Se denota colocando al símbolo del átomo sustituto y como sub índice el símbolo del átomo sustituido, A_B . para el ZnO se pueden presentar dos casos: cuando el cinc sustituye al oxígeno (Zn_O) y viceversa (O_{Zn}).
- Defecto sustitucional: ocurre si el átomo que ocupa la posición de un átomo de la red no pertenece al compuesto. Este defecto se presenta cuando se realiza el dopaje del material.
- Defectos de Frenkel: se presenta cuando un átomo (A) se desplaza de su lugar en la red hasta una posición intersticial para formar un complejo $V_A - A_i$.

De los cinco tipos de defectos mencionados, los defectos por vacancias, intersticial y antisitios son defectos intrínsecos del cristal y no involucran procesos de dopaje. Durante el proceso de dopaje del semiconductor, los átomos adicionados al cristal generan niveles energéticos denominados aceptores o donadores cerca de la banda de valencia y de conducción respectivamente. Los defectos capaces de contribuir con electrones libres al cristal se denominan defectos dadores. Mientras que, los defectos capaces de contribuir con huecos libres se denominan aceptores. Si el átomo sustituto tiene la misma valencia que el átomo sustituido en el cristal, entonces se habla de un defecto isoeléctrico o isovalente. (Pereyra, 2013)

2.4.7 Espectroscopía Raman

Se basa en el análisis de la dispersión inelástica que experimenta la luz monocromática (generalmente, en el rango de luz visible, el infrarrojo cercano o el ultravioleta) cuando incide sobre un material. La dispersión Raman se presenta como resultado de la excitación de los modos vibracionales ópticos de un material, donde los fonones ópticos son los principales centros de dispersión. (Montenegro, 2013)

Cuando un material es irradiado con luz monocromática, la interacción de los fotones con las moléculas del material puede dispersar la luz de manera elástica e inelásticamente. Aunque un porcentaje muy pequeño de luz es dispersado inelásticamente (a frecuencias diferentes al haz incidente), el análisis de los desfases en la frecuencia de la luz revela las frecuencias de vibración características de los átomos del material, por lo que se obtiene información importante acerca de la composición molecular del mismo. (Hernández Trigo, 2011)

Cuando sobre el material se hace incidir una luz monocromática, un gran porcentaje de luz se dispersa de manera elástica, es decir, la luz dispersada presenta la misma frecuencia que el haz incidente. A esta dispersión se le conoce con el nombre de dispersión de Rayleigh y no aporta información sobre la composición molecular del material. (Hernández Trigo, 2011)

Un porcentaje minoritario de luz es dispersada de manera inelástica a frecuencias diferentes, pero características de las moléculas que componen el material. A esta dispersión se le conoce como efecto Raman y se presentan dos casos (Hernández Trigo, 2011):

Cuando la energía del haz dispersado es menor a la energía incidente (mayor frecuencia), se produce la dispersión Stokes. Si, por el contrario, la energía del fotón es mayor a la del haz incidente (menor frecuencia), entonces se produce la dispersión anti-Stokes. (Hernández Trigo, 2011)

Es importante resaltar que los cambios en la frecuencia de la luz dispersada inelásticamente son característicos de la estructura interna del material e independientes de la longitud de onda del haz incidente. (Ferraro, Nakamoto, & Brown, 2003).

Generalmente, la dispersión Raman Stokes es más intensa que la dispersión anti-Stokes debido a que la población de estados excitados es mucho menor que los estados basales. Por ello, se dice que la intensidad de la dispersión Stokes es 100 veces mayor a la dispersión anti-Stokes. Por lo que, habitualmente se trabaja midiendo solo efecto Stokes. (Hernández Trigo, 2011)

El equipo cuenta con dos fuentes de luz monocromática intercambiables (láser de He-Ne y láser de Ar) conectadas a fibra óptica por donde viaja la luz hasta el cabezal óptico, este focaliza el haz sobre la muestra. La luz dispersada por la muestra es recogida por el mismo cabezal óptico y mediante fibra óptica de colección es guiada hasta el monocromador donde las separa espacial y espectralmente. El dispositivo de carga acoplada o CCD (*Charge-Couple Device*) transforma los fotones de luz en señal eléctrica digital y se envía al ordenador. Las longitudes de onda cercanas a la luz incidente, debidas a la dispersión elástica de Rayleigh, son filtradas y el resto de longitudes de onda sí son recogidas por el detector. (Ferraro, Nakamoto, & Brown, 2003).

Los equipos de Raman también pueden ser adaptados a un objetivo de microscopio óptico. Y este puede ser acoplado también a una cámara de video, de esta manera se puede usar como un microscopio óptico y visualizar el material a analizar. (Hernández Trigo, 2011)

Capítulo 3.- Parte experimental

La mayor parte de la presente investigación de tesis se llevó a cabo en el Laboratorio de Medio Ambiente y Análisis Químico de Minerales de la Sección Minas, PUCP.

3.1 Ensayos preliminares para la optimización de la síntesis

El método de síntesis en medio acuoso se basa en el reportado por Nejati y colaboradores (Nejati, Rezvani, & Pakizevand, 2011). El trabajo descrito por ellos sintetiza cristales de óxido de cinc a partir de la reacción llevada a cabo a 60 °C entre soluciones acuosas de nitrato de cinc 0,2 M y de NaOH 4,0 M disueltos en agua desionizada. Con este método se obtienen partículas cuyos tamaños fluctúan entre 99 a 125 nm.

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico y se utilizaron sin purificación previa. Las soluciones acuosas se prepararon en agua desionizada MiliQ.

Se ajustó las concentraciones de las soluciones utilizadas para la preparación de las nanopartículas. A continuación, se describe el procedimiento utilizado en la síntesis.

Preparación de soluciones:

Se preparó una disolución acuosa de nitrato de cinc 0,02 M y de hidróxido de sodio 0,4 M.

Síntesis preliminar de las nanopartículas de óxido de cinc:

En un vaso de 250 mL se colocó 25 mL de la solución de nitrato de cinc. Se agregó 50 mL de agua desionizada. La mezcla se calentó hasta 60 °C y, con ayuda de una bureta, se vertió gota a gota la solución de hidróxido de sodio con agitación constante de la mezcla reaccionante. Se registró un pH igual a 11 durante la reacción. La reacción se mantuvo con agitación constante durante dos horas a 60 °C, tiempo en el cual ocurrió la precipitación del óxido de cinc.

El sólido obtenido fue filtrado con filtros de *Anodisc inorganic filter* marca *Whatman*[®] de tamaño de poro 0,02 µm y 47 mm de diámetro. Fue lavado con agua desionizada y finalmente secado en estufa a 60 °C.

Las nanopartículas obtenidas se rotularon como: “síntesis 2.1” y “síntesis 4.1”, se colocaron en un desecador y posteriormente fueron llevadas a analizar por SEM e IR para verificar la formación del óxido de cinc.

3.2 Síntesis de nanopartículas de óxido de cinc

Preparación de soluciones:

Una vez verificada la formación del óxido de cinc, se añadió sulfato de potasio al medio de reacción, inicialmente descrito, con el fin de reducir el tamaño de las partículas de ZnO en un 20 %. (Nejati, Rezvani, & Pakizevand, 2011)

Se preparó soluciones acuosas de nitrato de cinc 0,02 M, hidróxido de sodio 0,4 M y sulfato de potasio 0,1 M.

Procedimiento final para sintetizar las nanopartículas de óxido de cinc:

En un vaso de 250 mL se colocó 25 mL de la solución de nitrato de cinc. Se agregó 25 mL de agua desionizada y 25 mL de la solución sulfato de potasio. La mezcla se calentó hasta 60 °C y, con ayuda de una bureta, se vertió gota a gota la solución de hidróxido de sodio con agitación constante de la mezcla reaccionante. Se registró un pH igual a 11 durante la reacción. La reacción se mantuvo con agitación constante durante dos horas a 60 °C, tiempo en el cual ocurrió la precipitación del óxido de cinc.

El sólido obtenido fue filtrado con filtros de *Anodisc inorganic filter* marca *Whatman*[®] de tamaño de poro 0,02 µm y 47 mm de diámetro. Fue lavado con agua desionizada y finalmente secado en estufa a 60 °C.

Las nanopartículas obtenidas fueron analizadas por EDS para verificar la formación de ZnO.

Se seleccionó a las muestras “síntesis 2.1”, “síntesis 4.1” y “BF-8B-4” (esta última se sintetizó por duplicado), para enviarlas a la Universidad Libre de Bruselas y se

analizaron mediante TEM y DRX para verificar la morfología y tamaño de las nanopartículas de óxido de cinc.

3.3 Materiales de comparación

Se obtuvo dos muestras para la comparación: nanopartículas de óxido de cinc obtenidas por el método “Síntesis por combustión en solución” del grupo de investigación de Santiago Flores, se rotuló como “SF” y micropartículas de óxido de cinc comercial al 99,4 % pureza (certificado por Química Laboratorios S.A.C.), rotulado como “COM”.

3.4 Caracterización de nanopartículas de óxido de cinc

El análisis mediante microscopía electrónica de barrido se realizó empleando un equipo FEI Quanta 650 FEG con detector de espectroscopía de energía dispersiva (EDS) EDAX, del Centro de Caracterización de Microanálisis de la PUCP.

El análisis FTIR se realizó en un equipo Perkin Elmer Frontier Dual-Range de FTIR del Departamento de Ciencias de la Sección Química de la PUCP. El rango de adquisición fue de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . Se preparó una pastilla de bromuro de potasio y la muestra al 1 % en peso.

El análisis de fotoluminiscencia se realizó en el equipo Raman Marca Renishaw – modelo Invia Raman Microscope del Centro de Caracterización de Microanálisis de la PUCP.

Se seleccionó la muestra BF-8B-4 y las dos muestras de referencia (rotuladas como “SF” y “COM”) para comparar su respuesta frente a la radiación UV con las nanopartículas sintetizadas por el método utilizado en esta investigación.

El análisis mediante microscopía electrónica de transmisión se realizó en un equipo Philips CM20-Ultra Twin microscopio programado a 200 kV de la Universidad Libre de Bruselas. La muestra se colocó como gotas de una suspensión de óxido de cinc en las rejillas de cobre revestidas con carbón.

El análisis mediante difracción de rayos X se realizó en un equipo BRUKER D8 ADVANCE (Karlsruhe, Germany) X-ray diffractometer de la Universidad Libre de Bruselas. Equipado con un anticátodo de cobre (λ Cu $K\alpha$ = 1,54056 Å).

Para las muestras de referencia se utilizó el equipo de difracción de rayos X marca BRUKER D8 DISCOVERY del Centro de Caracterización de Microanálisis de la PUCP. Equipado con anticátodo de cobre (λ Cu $K\alpha$ = 1.5406 Å).

3.5 Evaluación de propiedades de fotoluminiscencia

La detección de huellas dactilares latentes por medio de la luminiscencia de las nanopartículas de ZnO se realizó en el Laboratorio 2 de Óptica de la Sección Física de la PUCP. En esta etapa se seleccionó siete materiales con características distintas, las cuales se resumen en la tabla 3.5.1.

3.5. Características de los materiales utilizados

Superficie	Características	
	Color - textura	Preparación
Acero	Presenta brillo, superficie lisa. Dimensiones: 25 x 75 mm	Estas superficies fueron lavadas con detergente, enjuagadas repetidas veces con agua destilada. Finalmente se agregó unas gotas de acetona para limpiarlas (con excepción del plástico).
Vidrio negro	Superficie lisa, transparente y de color oscuro. Dimensiones: 35 x 50 mm	
Vidrio transparente	Superficie lisa, transparente y sin color. Dimensiones: 25 x 75 mm	
Plástico	Superficie PE-HD de color blanco, porosa. Dimensiones: 25 x 50 mm	
Madera	Superficie porosa, color no uniforme. Dimensiones: 25 x 75 mm	
Cartulina negra	Superficie rugosa de color negro mate. Dimensiones: 35 x 50 mm	
Folios de aluminio	Superficie metálica lisa. Dimensiones: 25 x 75 mm	

Se evaluó la respuesta de la luminiscencia de las huellas dactilares latentes sobre los diferentes tipos de superficies. La aplicación de las huellas dactilares en cada superficie se realizó de acuerdo con la metodología empleada por Mi Jung Choi y

colaboradores (Choi, y otros, 2008). A continuación, se describe el procedimiento empleado en esta investigación.

Impregnación

Las huellas dactilares se obtuvieron de un donador. Sobre cada superficie se impregnó por duplicado la huella dactilar tras frotar los dedos sobre la frente, sin repetir ni recargar entre cada impregnación.

Revelado

Minutos después de haber impregnado todas las superficies con las huellas dactilares latentes, se aplicó las nanopartículas de óxido de cinc sintetizadas y las de comparación con ayuda de tres brochas anchas comerciales idénticas. Las brochas utilizadas fueron de cerdas sintéticas y tupidas. El exceso de sólido se sacudió antes de aplicarlo sobre las huellas. La aplicación se realizó con movimientos circulares sobre las huellas.

Se inspeccionó con luz blanca las huellas dactilares latentes reveladas. Posteriormente, fueron iluminadas con una lámpara de 360 nm. Se registró inmediatamente la respuesta de las nanopartículas frente a las fuentes de excitación con las fotografías de cada una de las huellas estudiadas.

Capítulo 4.- Resultados y discusiones

La Tabla 4.1 resume las condiciones de obtención de las muestras de nanopartículas de óxido de zinc según el procedimiento descrito en el acápite 3.1.

Tabla 4.1. Condiciones experimentales de síntesis.

Muestra	[Zn ²⁺]/ [NaOH]	[Zn ²⁺]/ [K ₂ SO ₄]	Parámetros
Síntesis 2.1	1:20	-	Agitación constante a 400 rpm. Inicio de la reacción: temperatura ambiente y durante el goteo de NaOH se calentó la reacción hasta 60 °C. Duración: 2 horas.
Síntesis 4.1	1:20	-	Agitación constante a 600 rpm.
Síntesis BF-8B	1:20	1:5	Calentamiento de solución de Zn ⁺² a 60 °C antes de inicio de reacción. Duración: 2 horas.

Las nanopartículas de ZnO obtenidas fueron analizadas mediante las técnicas analíticas descritas en el acápite 2.4 para obtener información sobre la composición química, naturaleza cristalina, morfología, tamaño y propiedades de luminiscencia. Los resultados obtenidos se detallan a continuación.

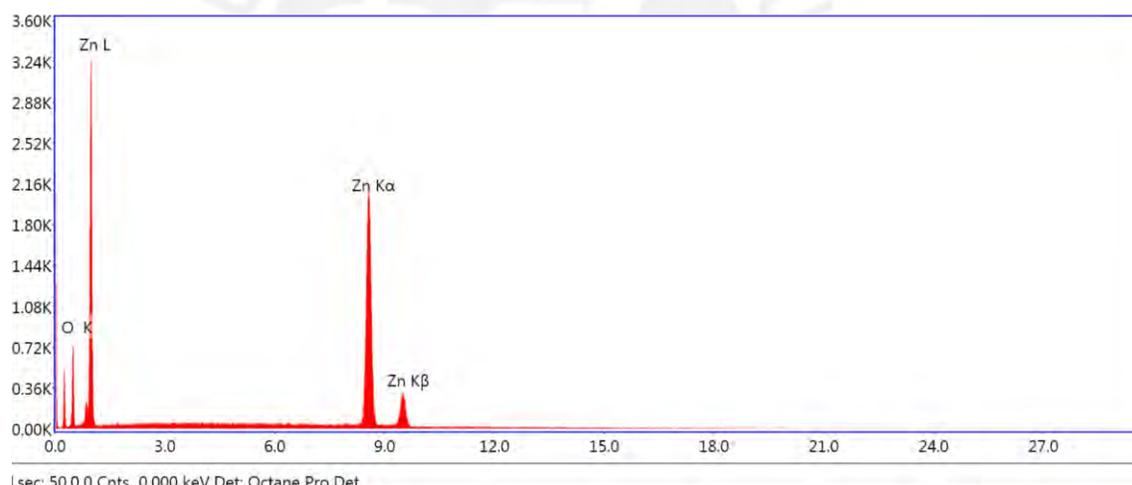
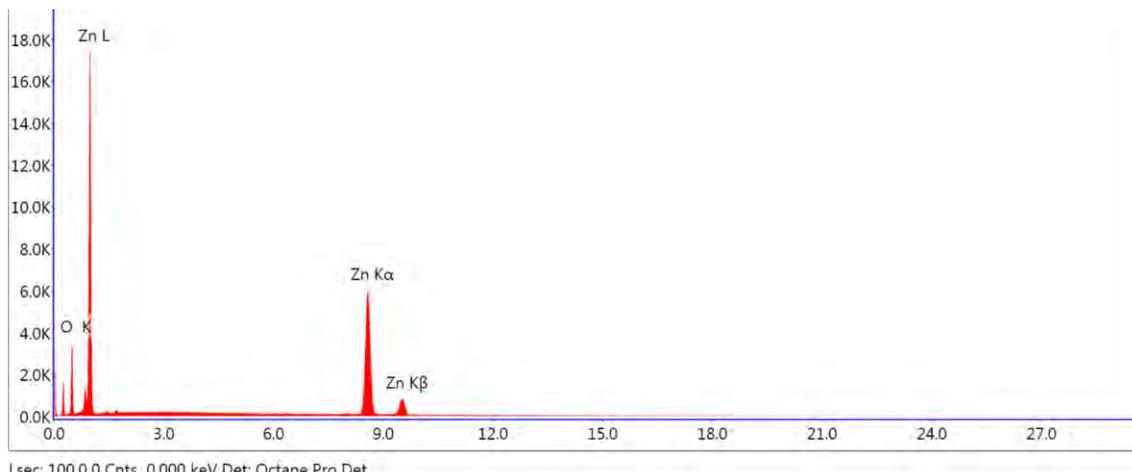
4.1 Composición química de las nanopartículas obtenidas

A continuación, se presentan los resultados de los análisis realizados en el SEM, FTIR, DRX y UV-Vis.

EDS (Espectroscopía de dispersión de energías de rayos X)

La energía de los fotones de rayos X característicos permite identificar los elementos presentes en la muestra analizada por EDS. Esta energía es igual a la diferencia de energías del salto electrónico entre las capas electrónicas de los átomos de la muestra. En el espectro, la altura de la línea vertical está asociada a la intensidad de la respuesta y por tanto a la concentración del elemento detectado.

En las figuras 4.1.1 y 4.1.2 se muestran los resultados del análisis EDS de las nanopartículas de ZnO de la síntesis 2.1 y 4.1 respectivamente.



En las figuras mostradas se aprecian las señales de los picos característicos $K\alpha$, $K\beta$ y $L\alpha$ del cinc, además de los picos $K\alpha$ del oxígeno. No se observa la presencia de ningún otro pico que pueda evidenciar la posible contaminación de la muestra durante su proceso de síntesis. Similares resultados han sido reportados por Shaojing al sintetizar nanotubos de ZnO y analizarlos por EDS (Bu, Cui, Wang, & Bai, 2008).

La síntesis optimizada, descrito en el acápite 3.2, de las nanopartículas de ZnO se realizó adicionando sulfato de potasio al medio de reacción (Síntesis BF-8B). La

adición de K_2SO_4 fue propuesta por Nejati *et al.* para evaluar la influencia en el tamaño y morfología de las nanopartículas al ser sintetizadas en presencia de ciertos electrolitos. En este estudio se concluyó que este electrolito reduce el tamaño, mas no influye en la morfología.

En la figura 4.1.3 se aprecian las señales de los picos característicos $K\alpha$, $K\beta$ y $L\alpha$ del cinc, además de los rayos $K\alpha$ del oxígeno. Los porcentajes en masa del oxígeno y cinc fueron 20,5 % y 79,5 % respectivamente. Comprobando nuevamente que la composición de la muestra sintetizada contiene oxígeno y cinc en una proporción adecuada.

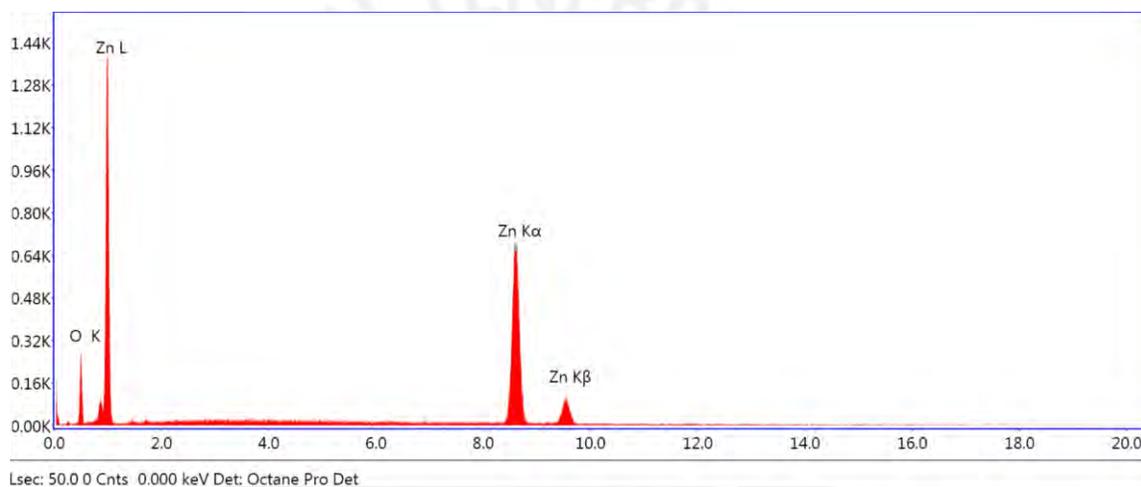


Figura 4.1.3. Resultados de síntesis BF-8B-4

En efecto, la relación en masas de los átomos de cinc y oxígeno del ZnO es de 4 a 1. Con ayuda del software del equipo se registró la relación de masas entre Zn y oxígeno en cada muestra y los resultados se resumen en la tabla 4.1.1.

Tabla 4.1.1. Porcentaje en masa del oxígeno y el cinc en las muestras analizadas.

Resultados EDS - porcentaje en masa (%)			
	Síntesis 2.1	Síntesis 4.1	Síntesis BF-8B
Oxígeno	26,02	20,03	20,5
Zinc	73,98	79,97	79,5
Zn/O	2,84	3,99	3,88

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los análisis de espectroscopía infrarroja sirven para establecer la pureza de las nanopartículas. Estudios previos de espectroscopia IR de óxidos metálicos señalan que los enlaces entre metales y el oxígeno presentan bandas de absorción en la región debajo de 1000 cm^{-1} (Kumar & Rani, 2013).

Según lo reportado por Nejati, las vibraciones de estiramiento en los enlaces Zn-O se presentan como picos de absorción a 670 y 550 cm^{-1} (Nejati, Rezvani, & Pakizevand, 2011), Becheri *et al.* encontró que las vibraciones del Zn-O se encuentran a 430 cm^{-1} (Becheri, Dürr, Nostro, & Baglioni, 2008). Mientras que, Janita C. reporta que las vibraciones de estiramiento del enlace entre Zn y O se presentan entre 550 y 650 cm^{-1} (Christobel, 2016).

En la figura 4.1.5, se muestra el espectro IR de la muestra obtenida de la síntesis 2.1. Se tiene picos a 483 y $507,31\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a las vibraciones de estiramiento del enlace Zn-O. Las bandas a 3245 cm^{-1} indican la presencia de enlaces O-H debido a absorción de humedad atmosférica y los picos a 2347 cm^{-1} y entre 1500 - 1650 cm^{-1} corresponden al enlace C=O debido a trazas de dióxido de carbono ambiental solubilizado durante la reacción (Becheri, Dürr, Nostro, & Baglioni, 2008), (Hlaing Oo & McCluskey, 2005) o adherido en la superficie de las nanopartículas (Christobel, 2016).

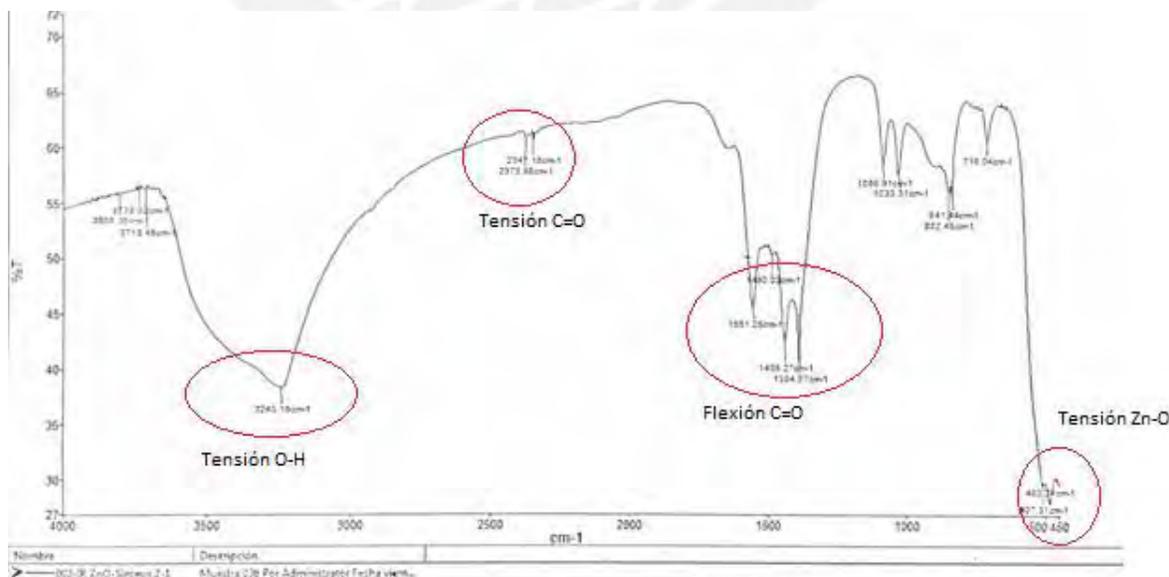


Figura 4.1.4 Espectro IR de las partículas obtenidas en la síntesis 2.1

El espectro de la figura 4.1.5 pertenece a la síntesis 4.1, los picos de absorción entre 431 y 495 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento del enlace Zn y O. Hay presencia de humedad atmosférica, pero menor presencia de CO_2 atmosférico, con respecto a la síntesis 2.1.

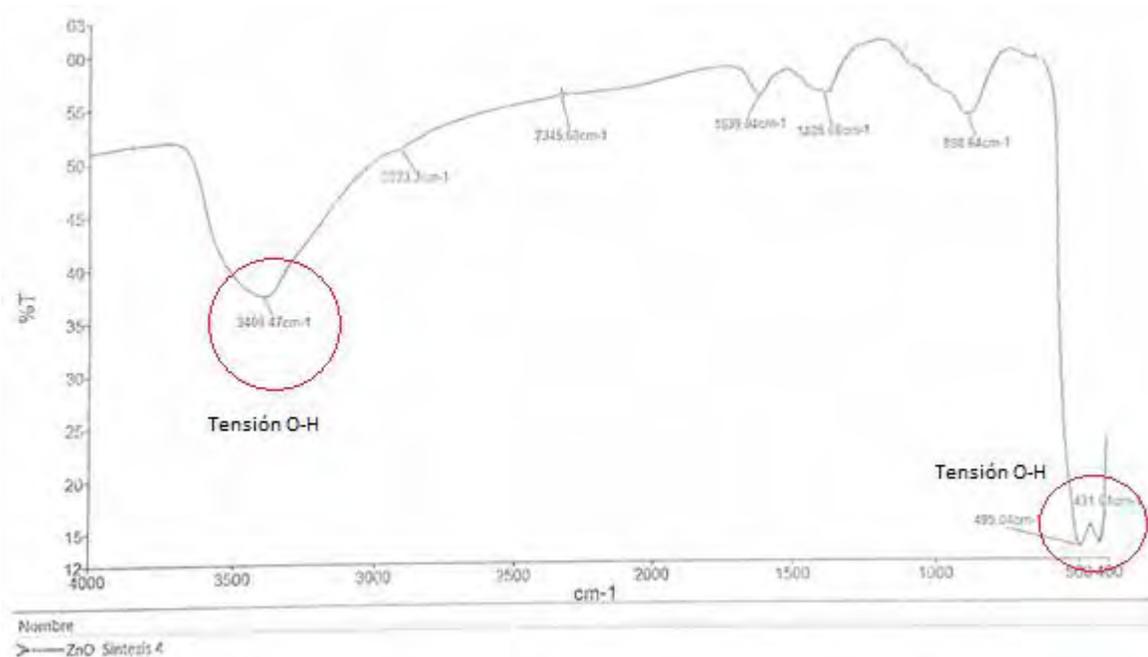


Figura 4.1.5. Espectro IR de las partículas obtenidas en la síntesis 4.1

Los espectros IR de todas las muestras sintetizadas exhiben vibraciones de estiramiento del enlace Zn-O lo cual evidencia la formación del enlace Zn-O de las nanopartículas de óxido de zinc. Esto está en concordancia con lo reportado por otras investigaciones como Janita Christobel (Christobel, 2016), Xiong *et al.* (Xiong, Pal, J. G. Serrano, & Williams, 2006), Sowri *et al.* (Babu, Reddy, Sujatha, Reddy, & Mallika, 2013).

Difracción de rayos X (DRX)

Las figuras 4.1.6, 4.1.7 y 4.1.8 muestran los patrones típicos de difracción de rayos X de las nanopartículas de ZnO de la síntesis 2.1, 4.1 y BF-8B-4 respectivamente.

Las distancias interplanares calculadas para la familia de planos (100), (002), (111), (102), (110), (103), (200), (112) y (201) de los patrones XRD (JCPDS 00-

036-1451) confirman la formación de ZnO con estructura de arreglo hexagonal Wurzita. Similares resultados fueron reportados por Sowri *et al.* (Babu, Reddy, Sujatha, Reddy, & Mallika, 2013), Magali Ramirez (Ramirez, 2015) y R. López y colaboradores (López, y otros, 2011). Asimismo, no se observan picos de difracción que sugieran la formación de $Zn(OH)_2$. Sin embargo, a diferencia de las muestras de las síntesis 2.1 y 4.1, las nanopartículas de ZnO que evidencian estar libres de impurezas, la muestra BF-8B parece presentar restos de sulfato de cinc debido a una débil señal en un ángulo 2θ de 11° (Figura 4.1.8).

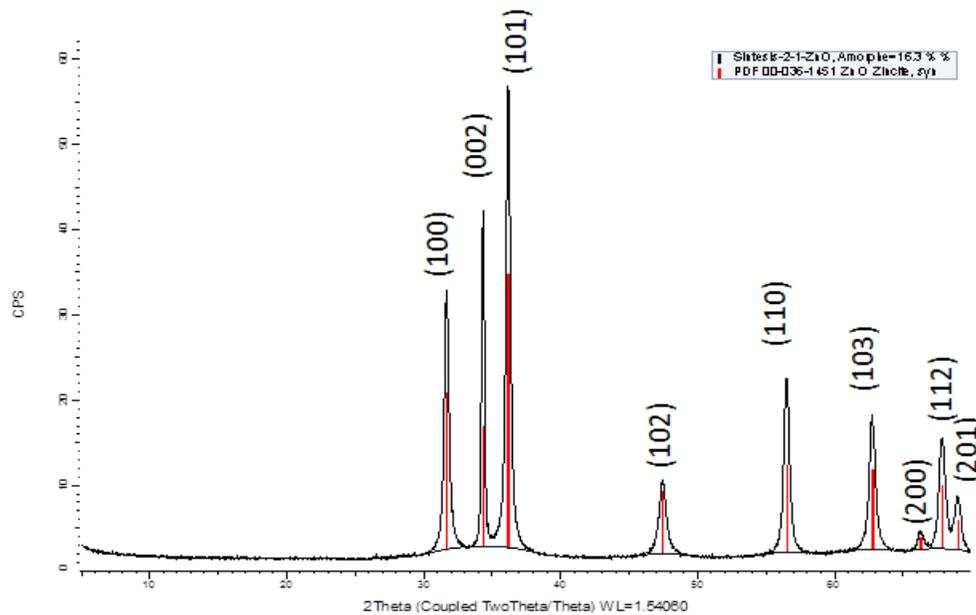


Figura 4.1.6. DRX de la síntesis 2.1

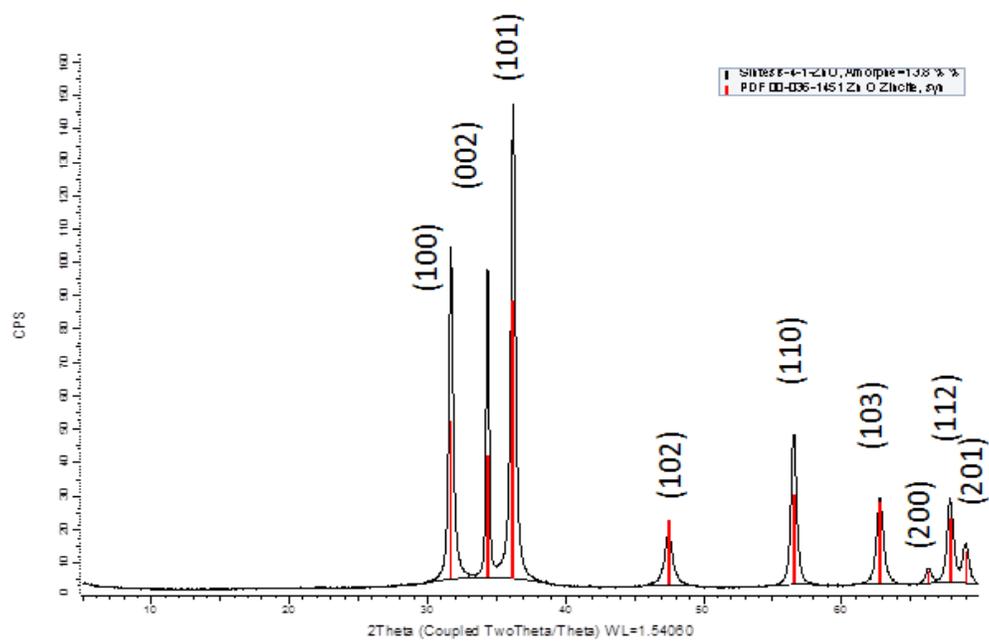


Figura 4.1.7. DRX de la síntesis 4.1

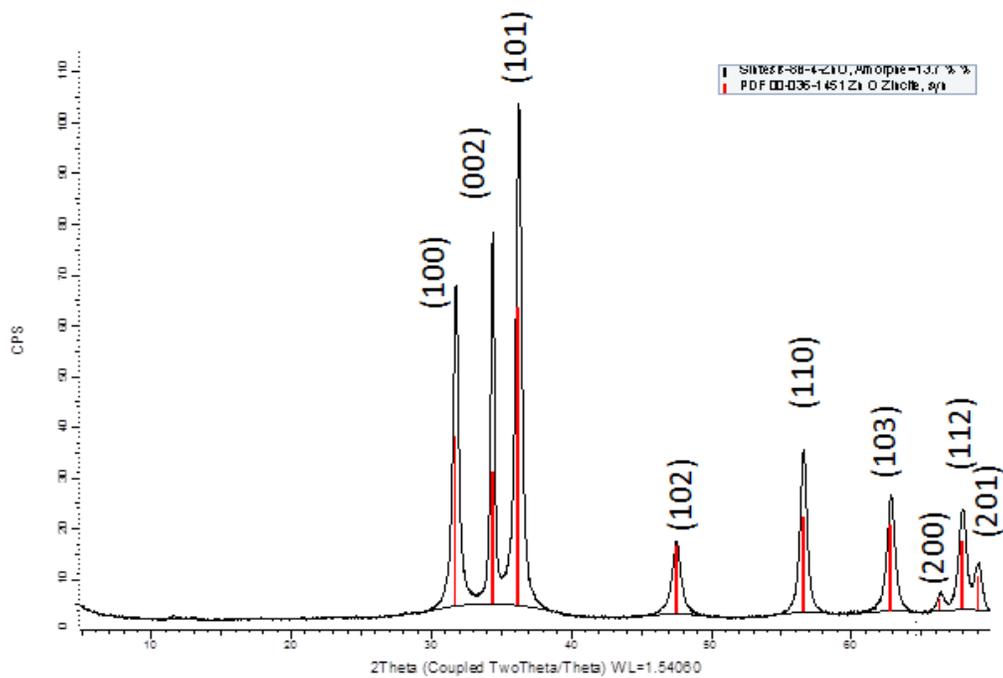


Figura 4.1.8. DRX de la síntesis BF-8B

4.2 Tamaño de nanopartículas

Resultados del tamaño de partícula por análisis de micrografías TEM

Las micrografías TEM de las muestras sintetizadas fueron analizadas con el programa *ImagenJ* para estimar el tamaño de estas. En las figuras 4.2.1 - 4.2.5 se presentan algunas imágenes TEM.

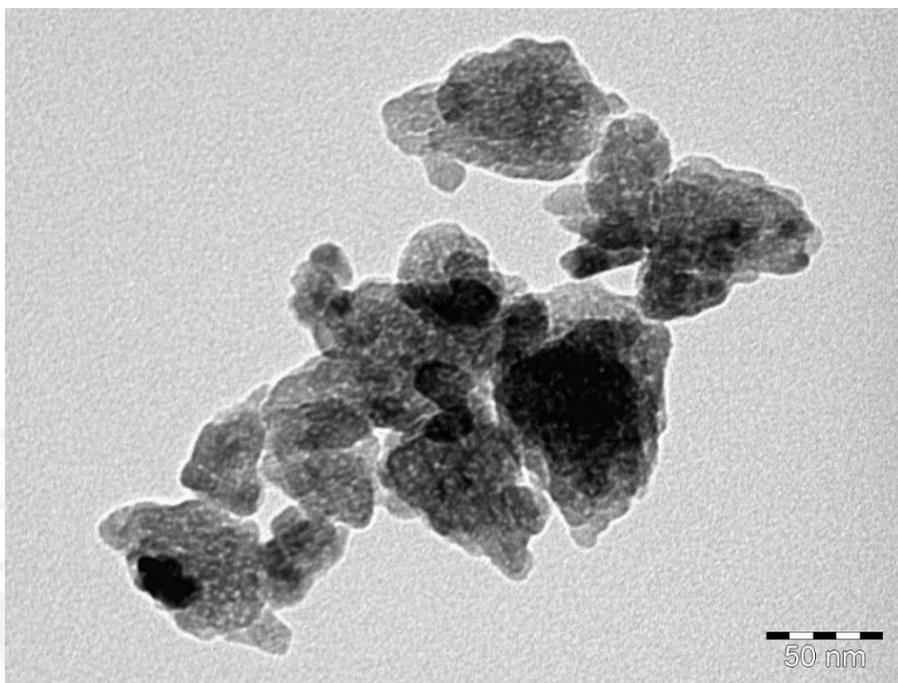


Figura 4.2.1. Nanopartículas de ZnO con aglomerados de la síntesis BF-8B.

Sin embargo, también fue posible obtener micrografías con nanopartículas más dispersas, las cuales se muestran a continuación (figuras 4.2.2, 4.2.4 y 4.2.5).

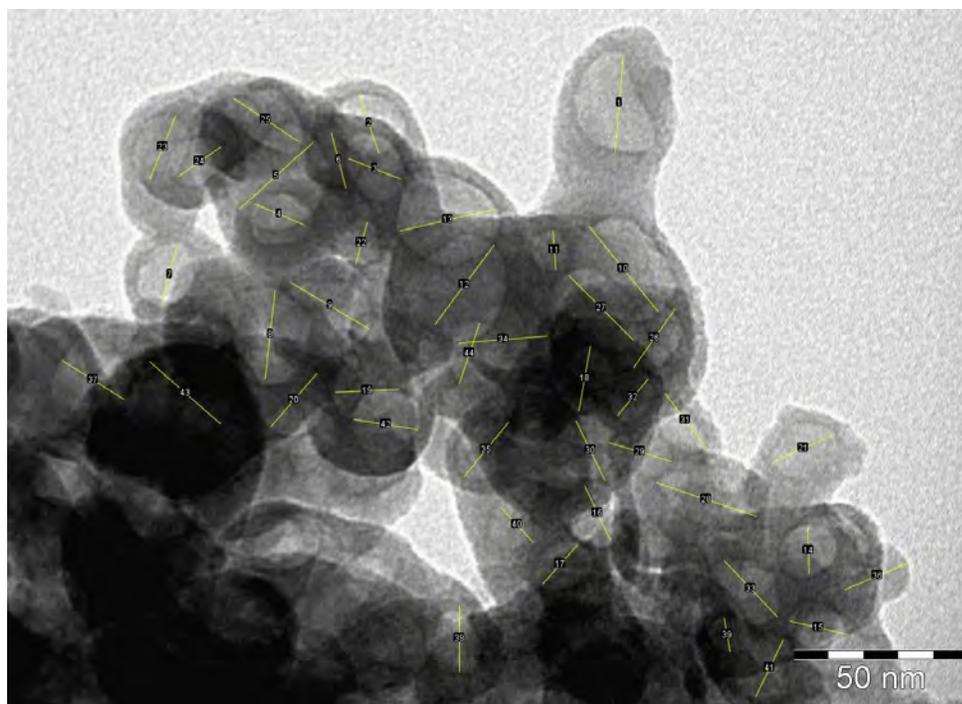


Figura 4.2.2. Nanopartículas de ZnO de la síntesis 2.1

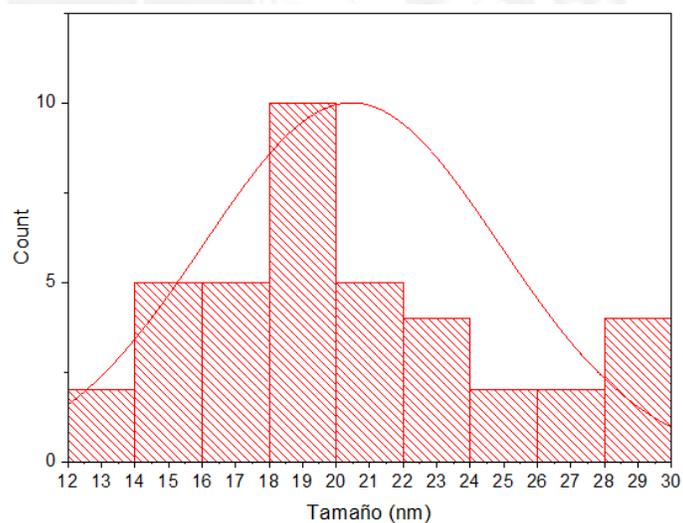


Figura 4.2.3. Distribución del tamaño de nanopartículas de la síntesis 2.1

La figura 4.2.2 muestra una mejor definición de las nanopartículas. En la figura 4.2.3 se tiene un histograma de la distribución del tamaño de partícula de la muestra 2.1. Se aprecia que las nanopartículas tienen un tamaño entre 12 y 30 nm principalmente. En la figura 4.2.4 se aprecia una nanopartícula de la síntesis 2.1

separada de las demás, con ayuda del software del TEM se calculó un diámetro de 22,77 nm.

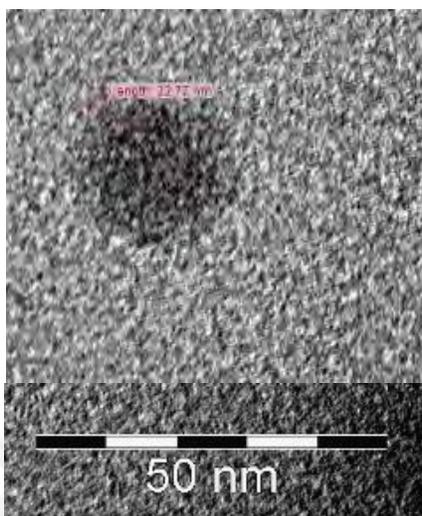


Figura 4.2.4. Nanopartícula de la síntesis 2.1. En la imagen, el software del TEM estima un diámetro de la nanopartícula de 22,77 nm.

Los resultados, resumidos en la Tabla 4.2.1, indican que las nanopartículas de óxido de cinc consisten en aglomerados de pequeñas partículas con diámetros medios entre $17,45 \pm 4,33$ y $20,46 \pm 4,41$. Sin embargo, algunas partículas con diámetros alrededor de 60 nm se formaron debido a la agregación durante la preparación en el portamuestra del TEM (figura 4.2.5).

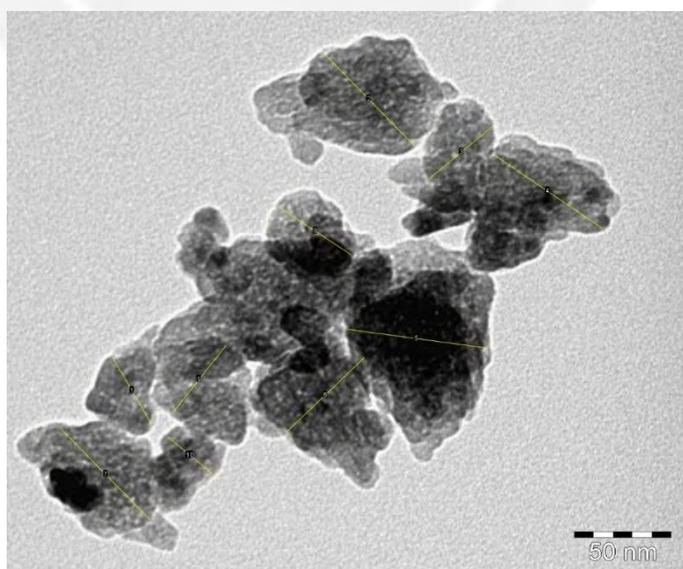


Figura 4.2.5. Nanopartículas de ZnO de la muestra BF-8B

Los histogramas de distribución de tamaño de nanopartículas de las síntesis 2.1 y BF-8B se presentan en las figuras 4.2.6 y 4.2.7.

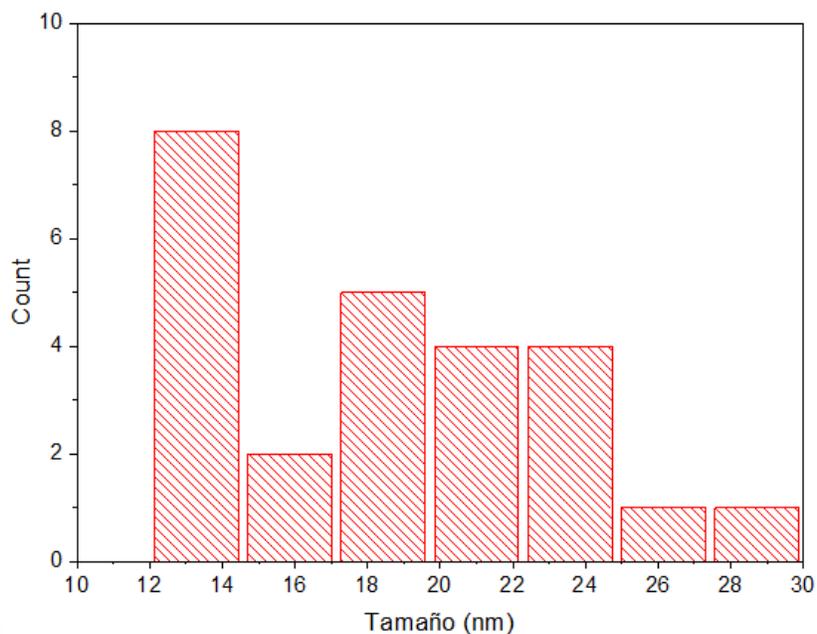


Figura 4.2.6. Distribución del tamaño de nanopartículas de la síntesis 4.1

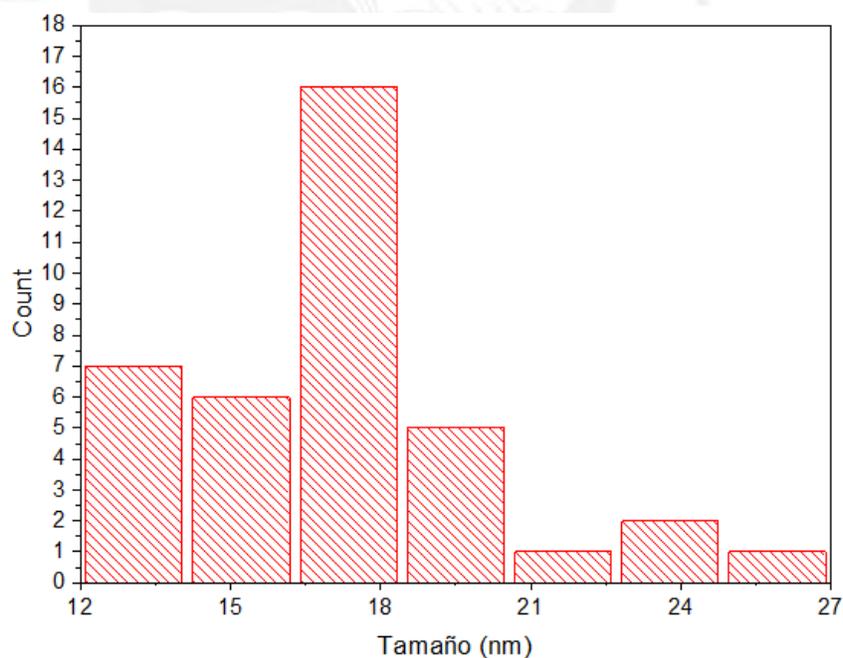


Figura 4.2.7. Distribución del tamaño de nanopartículas de la síntesis BF-8B

Tabla 4.2.1. Tamaño promedio de nanopartículas obtenidas por TEM

Tamaño de nanopartículas (nm)		
Síntesis 2.1	Síntesis 4.1	BF-8B-4
20,46 ± 4,41	17,86 ± 4,95	17,45 ± 4,33

De los resultados TEM, se observa que el tamaño promedio de las nanopartículas sintetizadas se encuentra dentro del rango de 17 - 21 nm.

Resultados del tamaño de partícula determinado por difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica se utilizó para obtener un valor del tamaño medio del cristal (o dominio cristalino) para las diferentes muestras, puesto que la anchura del pico de difracción correspondiente a los planos cristalográficos (hkl), está relacionada con las dimensiones del cristal en la dirección perpendicular a esos planos a través de la ecuación de Debye-Scherrer. Por lo tanto, mientras más estrecho el pico, más grande el tamaño del cristalito.

Para las muestras de las nanopartículas de ZnO obtenidas, se determinó el tamaño del cristalito utilizando la fórmula de Debye-Scherrer (Aquino Granados, 2016)

$$D = \frac{K \times \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Siendo D el diámetro del cristal, λ es la longitud de onda de rayos X (1.54060 Å) incidente, β es el ancho del pico a la mitad de la altura (FWHM), θ es el ángulo de difracción y K el factor de forma del cristal con valor de 0,9, pues se asumió que las nanopartículas obtenidas eran principalmente esféricas. Para nuestro análisis solo se trabajó con el pico principal (mayor intensidad). Los resultados de estos cálculos se encuentran en la tabla 4.2.2.

Tabla 4.2.2. Tamaño del cristalito de las nanopartículas de ZnO determinado por DRX

	Síntesis 2.1	Síntesis 4.1	BF-8B-4
Plano	Tamaño del cristalito (nm)		
(101)	26,35	27,46	20,22

La literatura señala que la ecuación de Debye-Scherrer presenta algunas limitaciones, pues considera que los ensanchamientos de las líneas corresponden únicamente al tamaño del cristal. Sin embargo, puede haber contribuciones al

ensanchamiento de las señales debido a factores geométricos provenientes del instrumento de medición o la presencia de microtensiones en la red cristalina. (Gómez Cerezo, 2013)

Los resultados de la tabla 4.2.2 confirman los resultados obtenidos por TEM (tabla 4.2.1), en vista que los tamaños de los cristalitas calculados utilizando la fórmula de Debye-Scherrer se encuentran en un rango de 20 – 26 nm.

4.3 Morfología de nanopartículas

Resultados TEM

Las figuras 4.3.1 a 4.3.3 muestran las micrografías de las síntesis 2.1; 4.1 y BF-8B, en estas se aprecia una morfología semiesférica de las nanopartículas sintetizadas.

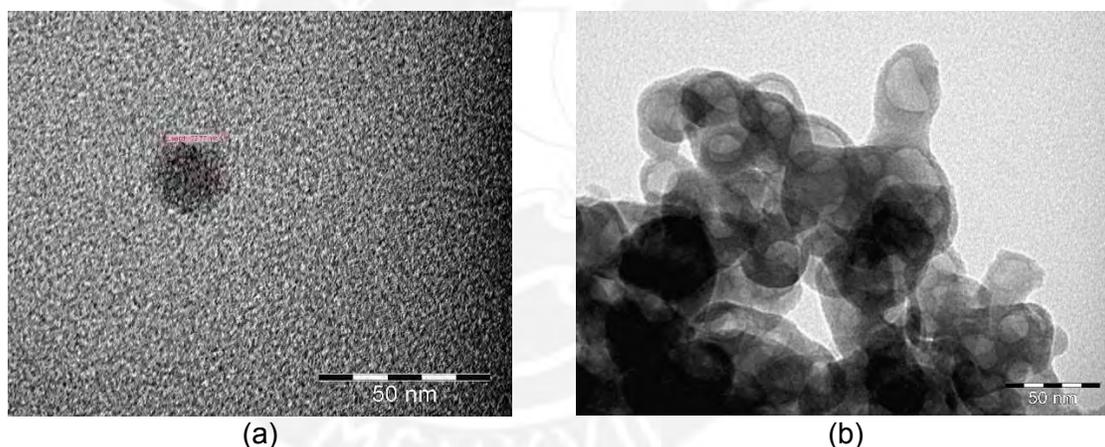


Figura 4.3.1. Nanopartículas de la síntesis 2.1. En la imagen (a) se estima un diámetro de la nanopartícula de 22,77 nm.

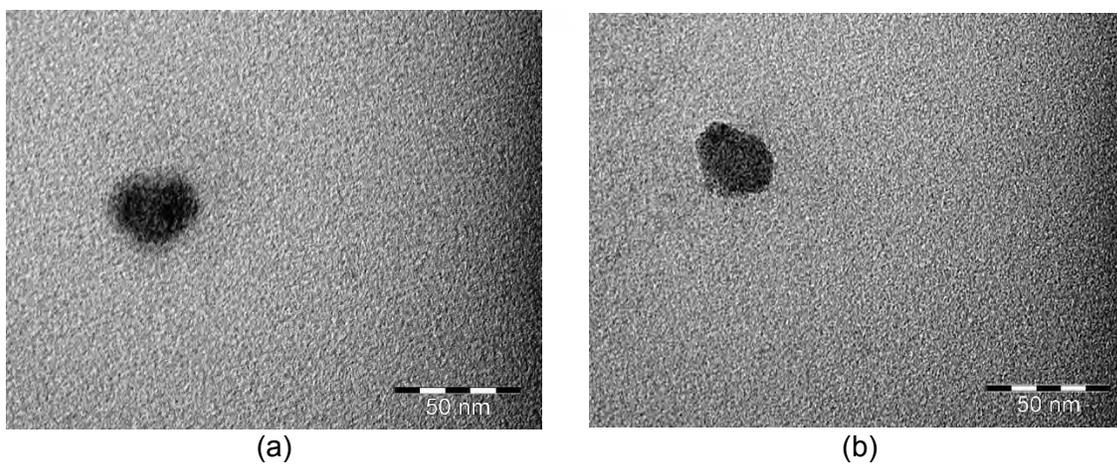


Figura 4.3.2. Nanopartículas de la síntesis 4.1

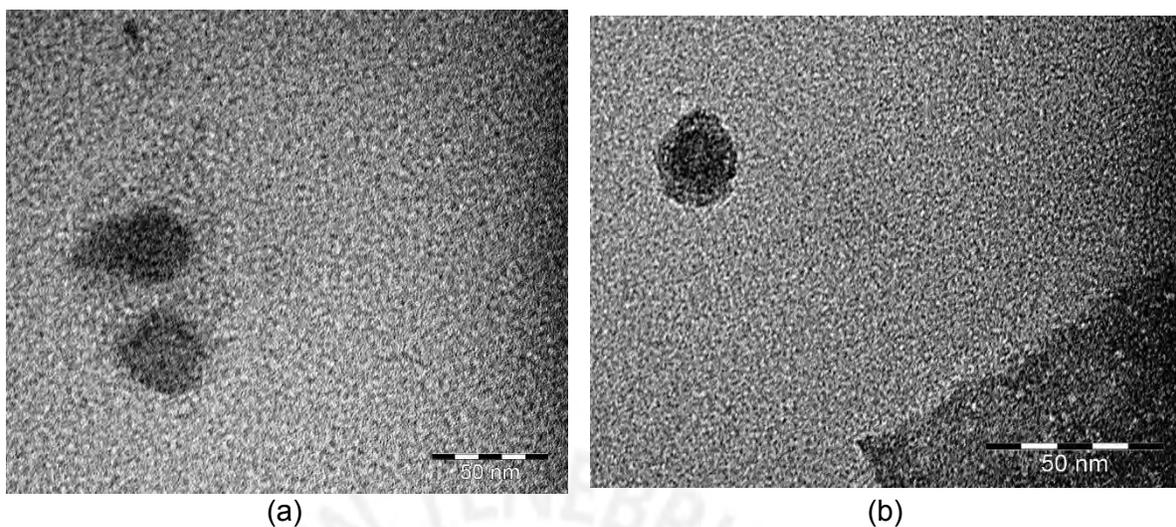


Figura 4.3.3. Nanopartículas de la síntesis BF-8B

4.4 Caracterización de materiales de comparación

Con la finalidad de comparar los resultados obtenidos de las nanopartículas sintetizadas, se caracterizaron dos muestras similares. Una muestra de nanopartículas de óxido de zinc obtenidas por síntesis de combustión en solución (SF) y polvos de óxido de zinc comercial (COM).

Las dos muestras de comparación fueron caracterizadas por EDS, FTIR, DRX y SEM. Para obtener información sobre la morfología y tamaño promedio de las nanopartículas la muestra SF fue analizada por TEM.

Los resultados se muestran en los siguientes acápite.

4.4.1 Composición química

Resultados EDS

En las figuras siguientes se aprecian las señales de los rayos característicos $K\alpha$, $K\beta$ y $L\alpha$ del cinc, además de los rayos $K\alpha$ del oxígeno. La intensidad de los picos es proporcional a la concentración de los elementos detectados. La relación en masas de los átomos de cinc y oxígeno del ZnO es de 4 a 1, con ayuda del software del equipo

se determinó que las muestras de referencia presentaban un valor aproximado de 5 (ver tabla 4.4.1.1).

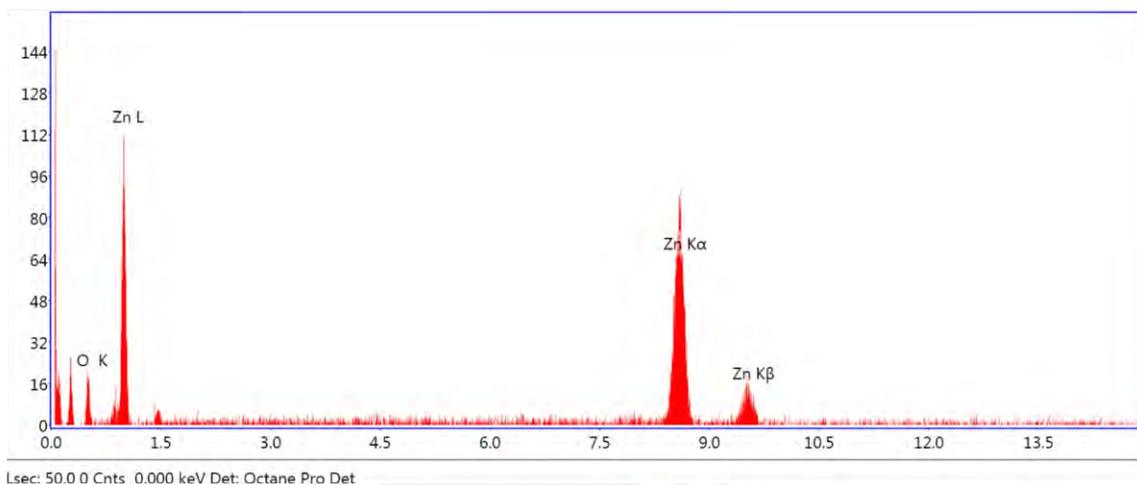


Figura 4.4.1.1. Resultados EDS de la muestra de referencia SF

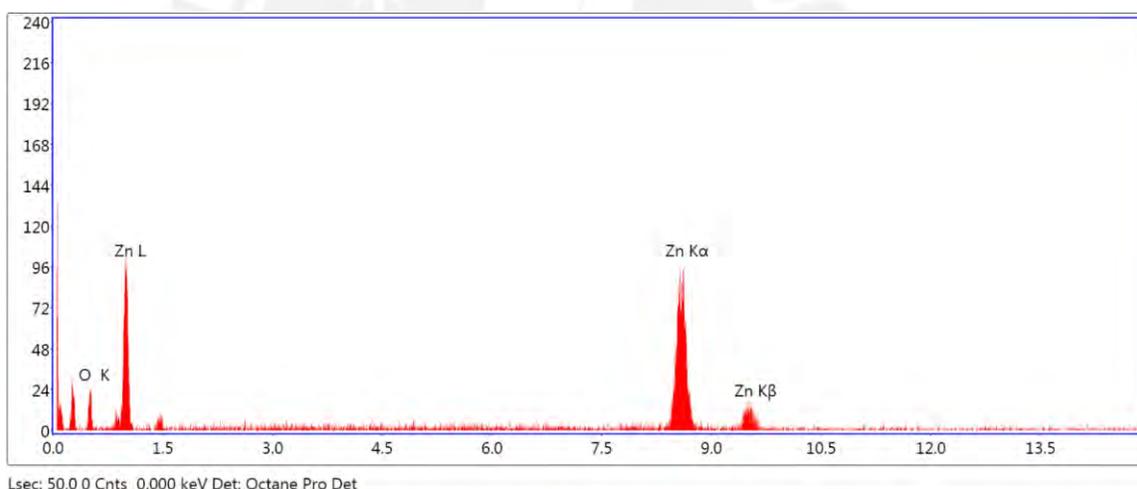


Figura 4.4.1.2. Resultados EDS de la muestra de referencia COM

Tabla 4.4.1.1. Porcentaje en masa del oxígeno y el cinc de las muestras de referencia.

Resultados EDS - porcentaje en masa (%)		
	SF	COM
Oxígeno	15,28	16,96
Zinc	84,72	83,04
Zn/O	5,54	4,90

Resultados FTIR

Los resultados del análisis de espectroscopia infrarroja en las muestras de referencia muestran las vibraciones de estiramiento en los enlaces Zn-O debido a los picos de absorción entre 435 cm^{-1} y 496 cm^{-1} en la muestra de referencia SF (figura 4.4.1.3) y a 447 cm^{-1} en la muestra de referencia COM (figura 4.4.1.4).

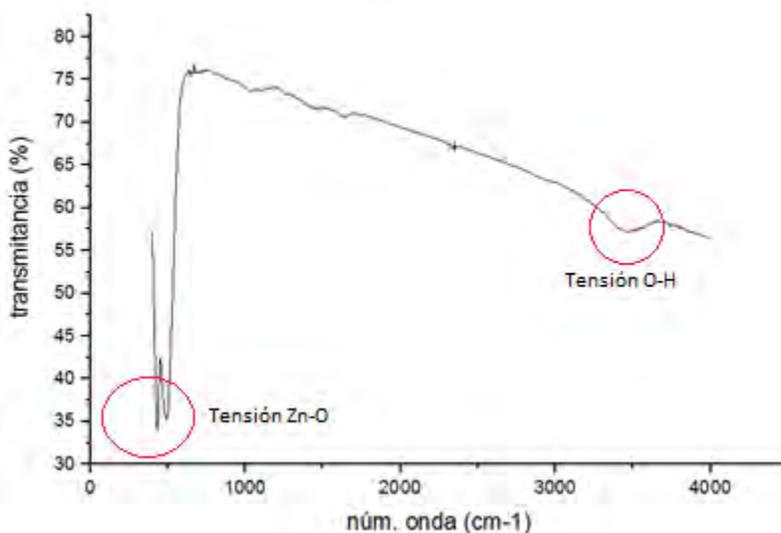


Figura 4.4.1.3. Espectro IR de la muestra SF

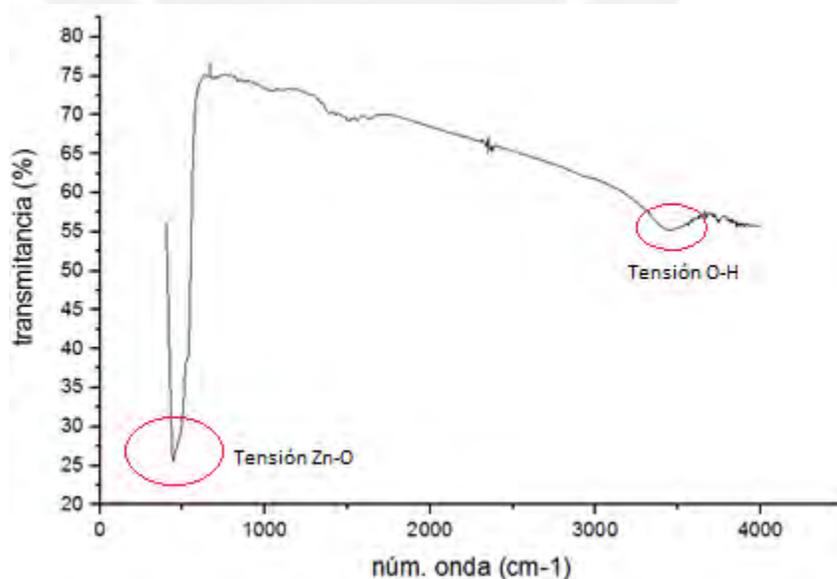


Figura 4.4.1.4. Espectro IR de la muestra COM

Resultados DRX

En la figura 4.4.1.5 se tiene los patrones de difracción de la muestra SF (verde), comercial (azul) y la BF-8B (rojo). Los picos de difracción corresponden a la familia de planos (100), (002), (111), (102), (110), (103), (200), (112) y (201) de los patrones XRD (JCPDS 00-036-1451) confirman la formación de ZnO con estructura de arreglo hexagonal Wurzita. Los resultados evidencian que las muestras de referencia no presentan impurezas.

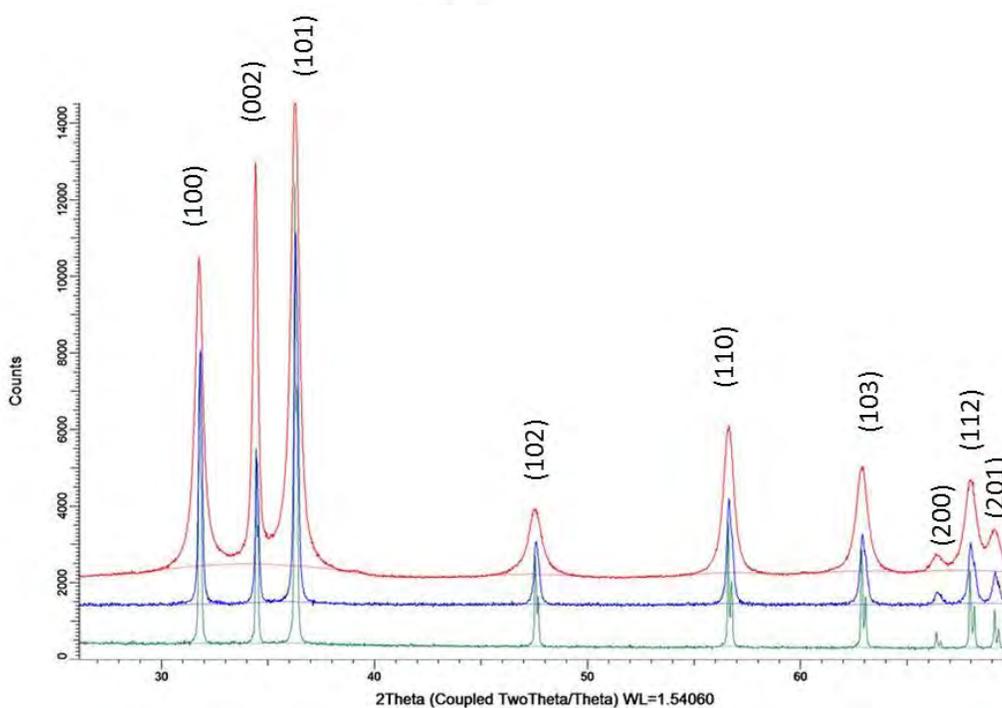


Figura 4.4.1.5. DRX de la muestra sintetizada BF-8B (rojo) y las muestras de referencia SF (verde) y COM (azul).

4.4.2 Tamaño de cristalito y morfología

Utilizando la fórmula de Debye-Scherrer (ver acápite 4.2) se pudo determinar el tamaño del cristalito para ambas muestras de referencia. La Tabla 4.4.2.1 resume los valores calculados.

Tabla 4.4.2.1. Tamaño del cristalito de las nanopartículas de ZnO

Plano	Tamaño del cristalito (nm)	
	SF	COM
(101)	57	105

Por otro lado, comparativamente, las nanopartículas de la síntesis BF-8B son de menor tamaño que las muestras de comparación, pues los picos de difracción de esta muestra son más anchos que los de las muestras de referencia (ver figura 4.4.1.5). De acuerdo con la ecuación *Debye-Scherrer*, a mayor ancho del pico a la mitad de altura (FWHM), el diámetro de la partícula es menor.

Las figuras 4.4.2.1 y 4.4.2.2 muestran las imágenes SEM de ambas muestras de referencia, se pueden apreciar conglomerados de las partículas de ZnO con morfología cúbica.

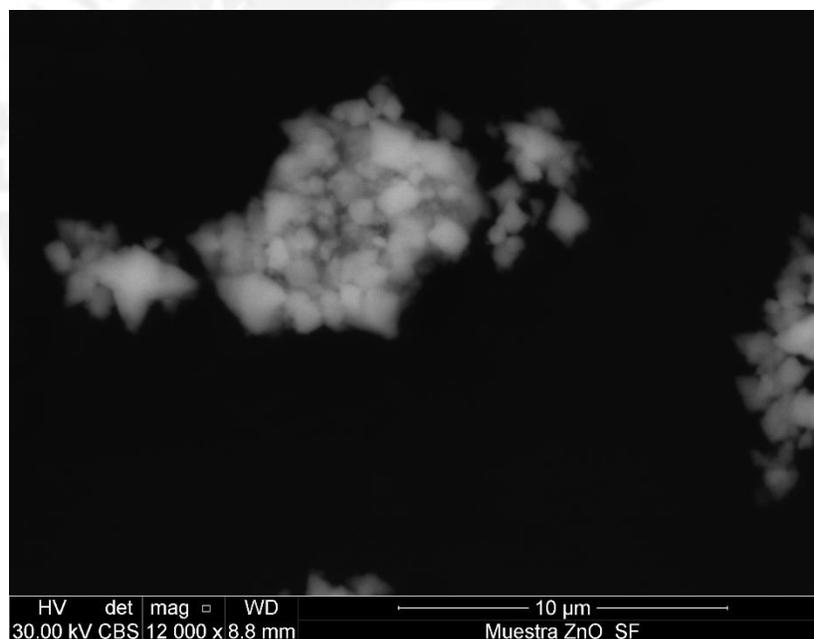


Figura 4.4.2.1. Imagen SEM de la muestra de referencia SF

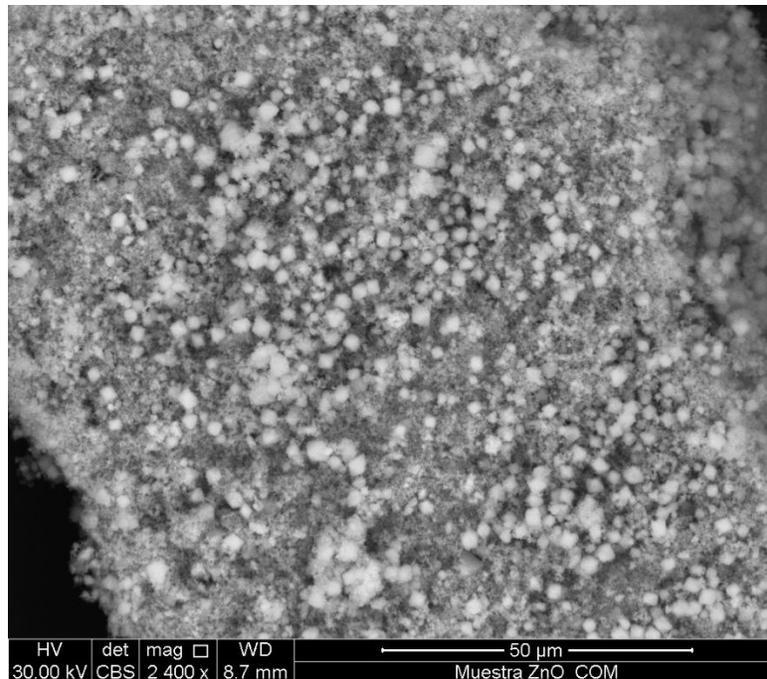


Figura 4.4.2.2. Imagen SEM de la muestra de referencia COM

La morfología de las nanopartículas de la muestra SF fue comprobada por TEM. La figura 4.4.2.2 muestra nanopartículas de forma semi cúbica y de tamaño promedio de 72 nm. De los resultados TEM, se observa que el tamaño promedio de las nanopartículas SF se encuentra dentro del rango de 30-80 nm, con una desviación estándar casi constante cercana a los 10,9 nm (figura 4.4.2.3).

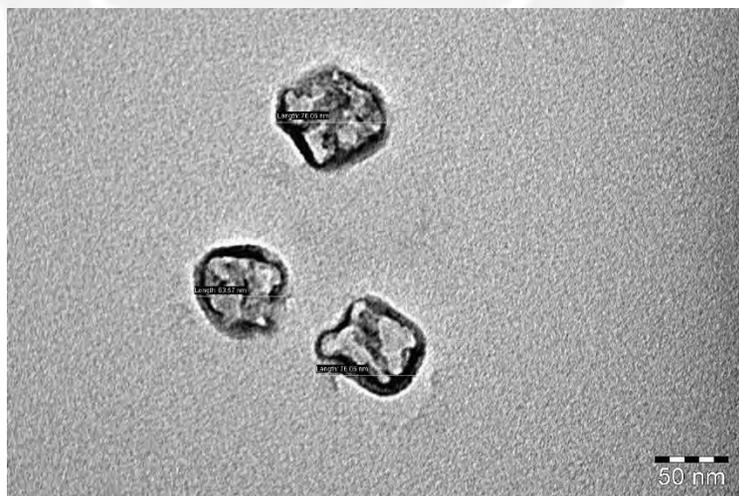


Figura 4.4.2.3. Imagen TEM de Nanopartículas de ZnO de la muestra de referencia SF.

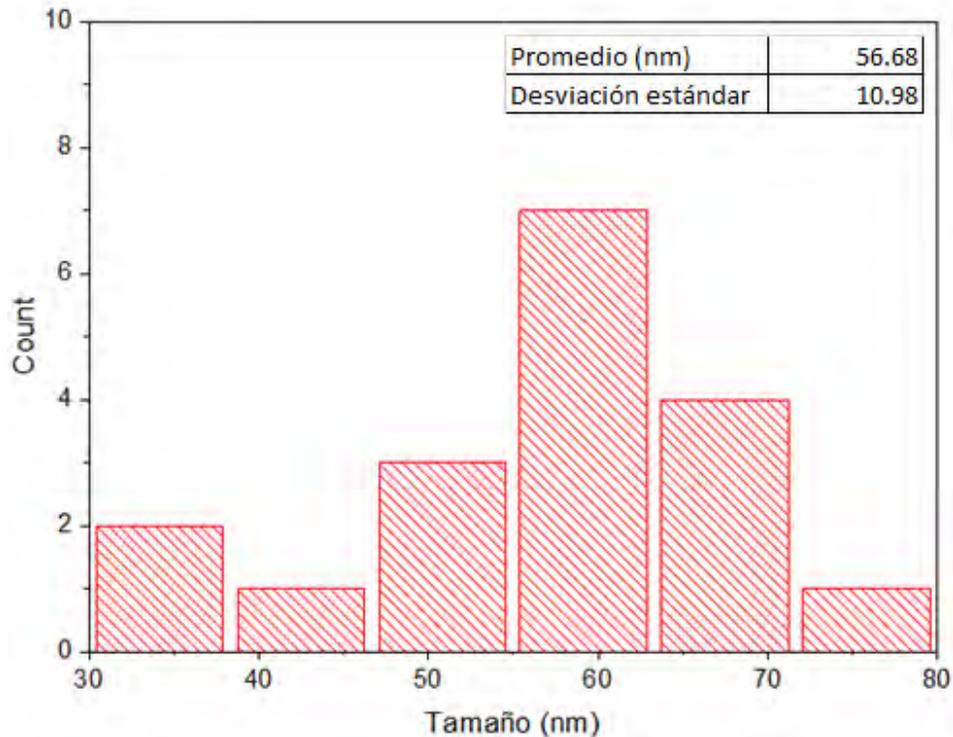


Figura 4.4.2.4. Distribución del tamaño de nanopartículas de muestra de referencia SF

4.5 Evaluación de propiedades luminiscentes

Las propiedades luminiscentes de las nanopartículas sintetizadas se midieron en un ensayo de fotoluminiscencia con ayuda de un equipo Raman. Las muestras fueron irradiadas con dos rayos láser de diferente longitud de onda.

En la figura 4.5.1 se presenta el espectro de emisión de las nanopartículas de ZnO sintetizadas (BF-8B) y las muestras utilizadas como comparación, una comercial (COM) y la otra sintetizada por otro grupo de investigación (SF). En este primer ensayo, las tres muestras fueron irradiadas con un láser de 325 nm y se obtuvo el espectro de la figura 4.5.1, las longitudes de onda de emisión en el visible de la muestra BF-8B, COM y SF fueron 600 nm, 550 nm y 634 nm respectivamente, para los tres casos se muestran anchos de banda similares. Asimismo, se observa una mayor intensidad en el espectro de emisión de la muestra sintetizada y la muestra de referencia SF en comparación con la muestra de referencia comercial. En el caso de la muestra comercial (COM), se observa dos emisiones adicionales

a 390 nm y 790 nm, mostrando esta última una mayor intensidad, pero un ancho de banda de emisión menor.

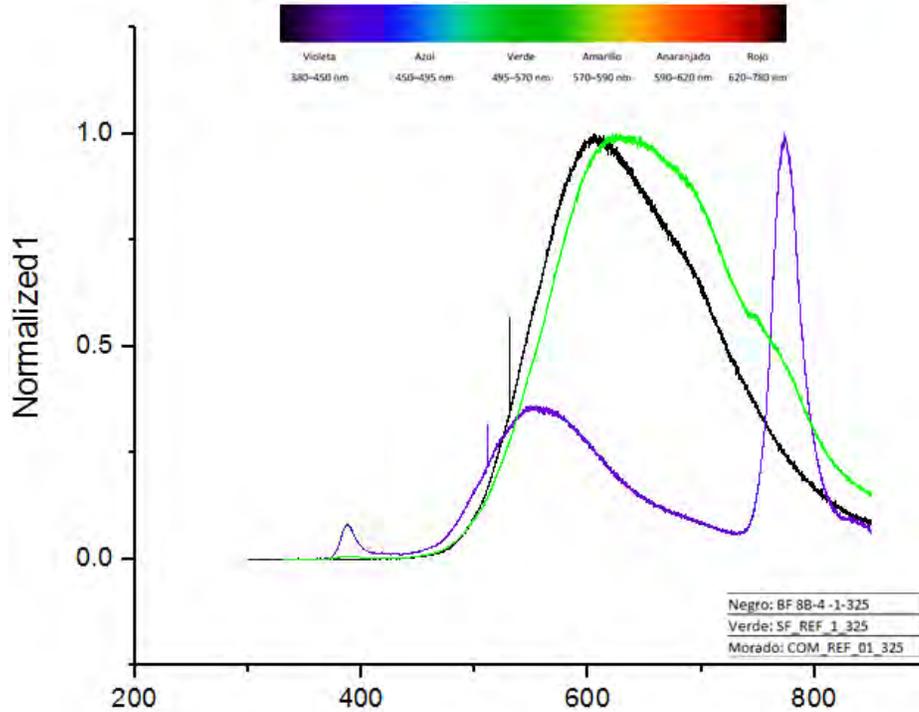


Figura 4.5.1. Espectro de fotoluminiscencia de tres muestras de ZnO irradiadas con láser de 325 nm

La figura 4.5.2 muestra las bandas de emisión de las tres muestras luego de ser irradiadas con un láser de 488 nm. Las longitudes de onda de emisión son de 590 nm para la muestra BF-8B y COM; y de 625 nm para la muestra SF. En este caso las tres muestras presentan anchos de bandas de emisión similares, siendo la muestra SF la de mayor intensidad.

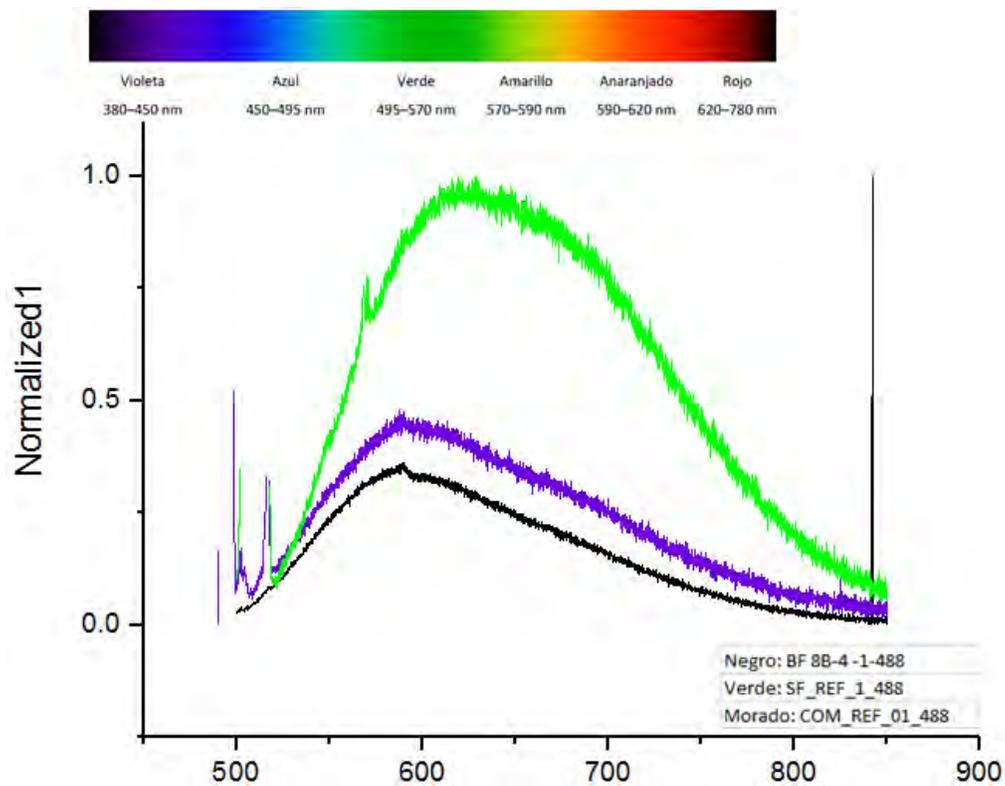


Figura 4.5.2. Espectro de fotoluminiscencia de tres muestras de ZnO irradiadas con láser de 488 nm

La figura 4.5.3 presenta de manera comparativa las longitudes de emisión de las tres muestras en función del láser irradiado. Con el láser de 325 nm, las partículas de la muestra COM son las que emiten fotones con mayor energía que las otras muestras. Con el láser de 488 nm, las nanopartículas sintetizadas y los de la muestra COM emiten fotones con una energía mayor.

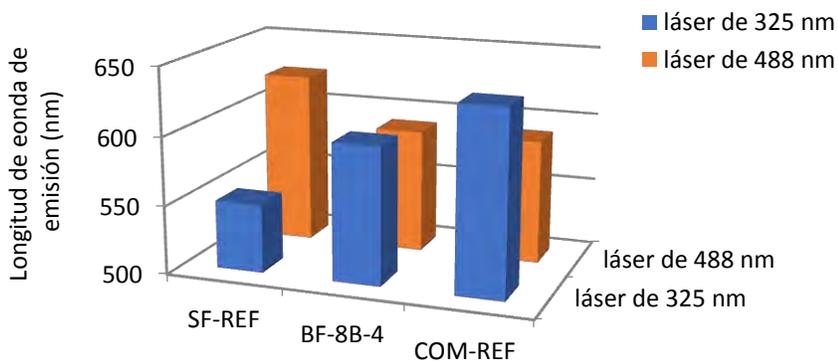


Figura 4.5.3. Comparación de resultados obtenidos para los ensayos de fotoluminiscencia

Un resumen de los valores obtenidos en correlación al tamaño de nanopartícula y cristalito se presenta en la Tabla 4.5.1

Tabla 4.5.1. Resultados de los análisis de difracción, luminiscencia y evaluación por microscopía electrónica de transmisión

Muestra	Tamaño promedio de nanopartícula por TEM (nm)	Tamaño de cristalito determinado por DRX (nm)	Longitud de onda de emisión (nm)	
			Láser de 325 nm	Láser de 488 nm
BF-8B	17,45 ± 4,33	20,22	600	590
SF	56,68 ± 10,97	57	550	625
COM	n.d.	105	634	590

La emisión en el IR de la muestra comercial (Figura 4.5.1) ha sido explicada como una transición donador – aceptor entre vacancias de oxígeno y cinc y la recombinación radiativa de electrones atrapados superficialmente con huecos de trampas profundas en las vacancias de oxígeno (Wang, y otros, 2012).

A temperatura ambiente, la luminiscencia verde se atribuye generalmente a vacancias de oxígeno, aunque existe controversia sobre el origen de esta emisión (Xiong, Pal, J. G. Serrano, & Williams, 2006). Zeng *et al.* propone que la emisión verde se debe a transiciones desde vacancias de oxígeno ionizado hacia huecos fotoexcitados, transiciones de electrones de niveles cercanos a la banda de conducción hacia huecos de trampas profundas debido a vacancias de oxígeno o debido a defectos superficiales (Zeng, y otros, 2010). Mientras que Djurišić *et al.* considera que la emisión verde se debe a la excitación con energía menor al ancho de banda (Djurišić, y otros, 2006)

Djurišić *et al.* propone que la luminiscencia de las nanopartículas de ZnO no depende de la morfología sino del tipo de defecto predominante en la estructura cristalina. (Djurišić, y otros, 2006)

Finalmente, en cuanto a la emisión UV, se atribuye a las transiciones cerca al ancho de banda o a la recombinación de excitones (Zeng, y otros, 2010).

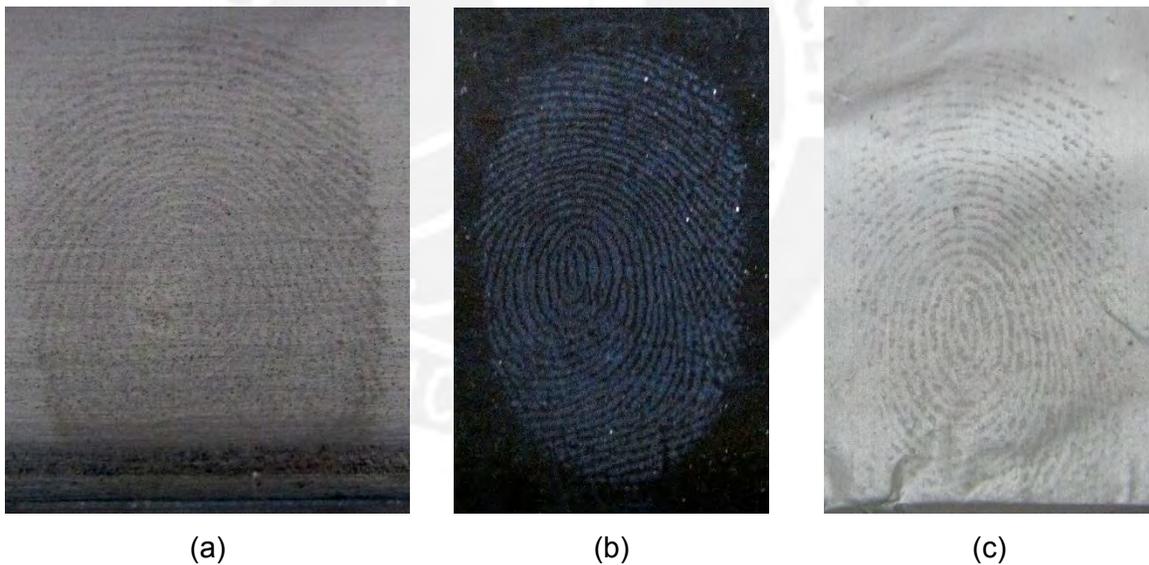
Luminiscencia de las huellas dactilares

La aplicación de las huellas dactilares en cada superficie se realizó de acuerdo con lo mencionado en el acápite 3.5.

En la figura 4.5.4 se aprecian las huellas dactilares registradas sobre seis superficies diferentes, con las nanopartículas de ZnO impregnadas, pero sin haber

sido iluminadas por la lámpara UV. En esta etapa, la detección de las huellas mostradas corresponde a aquellas que fueron reveladas con las nanopartículas sintetizadas (muestra BF-8B). La inspección de las huellas se realizó con ayuda de luz blanca. Las huellas latentes difícilmente podían visualizarse en superficies de acero, aluminio, vidrio transparente y plástico (Figura 4.5.4 (a), (c), (e) y (f) respectivamente). Con mayor facilidad se pudo detectar las huellas en el vidrio negro y la cartulina negra (figura 4.5.4 (b) y (d) respectivamente). En ambos casos, el contraste oscuro de la superficie permitía diferenciar la huella del sustrato con rapidez. En el caso de la superficie de madera no fue posible detectar ningún rastro de la huella dactilar latente aún después de la aplicación de las nanopartículas.

Para estos ensayos también se utilizaron muestras de referencia, una comercial (COM) y la otra sintetizada por otro grupo de investigación (SF).



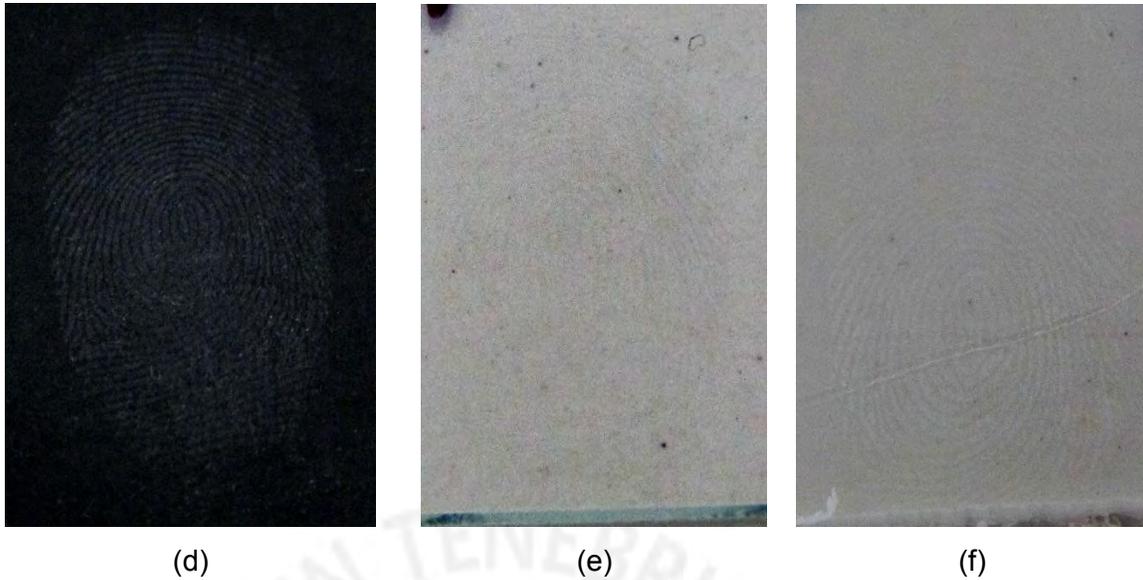


Figura 4.5.4. Huellas dactilares latentes reveladas con nanopartículas de ZnO (muestra BF-8B) sobre las siguientes superficies: (a) acero, (b) vidrio negro, (c) folios de aluminio, (d) cartulina negra, (e) vidrio transparente, (f) plástico.

Para una mejor detección de las huellas dactilares latentes, las muestras espolvoreadas con las nanopartículas BF-8B, COM y SF fueron irradiadas con una lámpara UV e inspeccionadas en la oscuridad. Las radiaciones emitidas por las muestras fueron de color naranja, amarillo y rojo respectivamente.

Las huellas sobre superficies metálicas: acero y aluminio, cartulina negra y vidrio fueron detectadas con mayor facilidad al irradiar las nanopartículas con lámpara UV (figuras 4.5.5 a 4.5.9). La excitación de las nanopartículas con luz UV daba lugar al proceso luminiscente. Los colores emitidos por las tres muestras de ZnO permitieron visualizar los surcos y bifurcaciones de la huella dactilar latente sobre las superficies mencionadas.

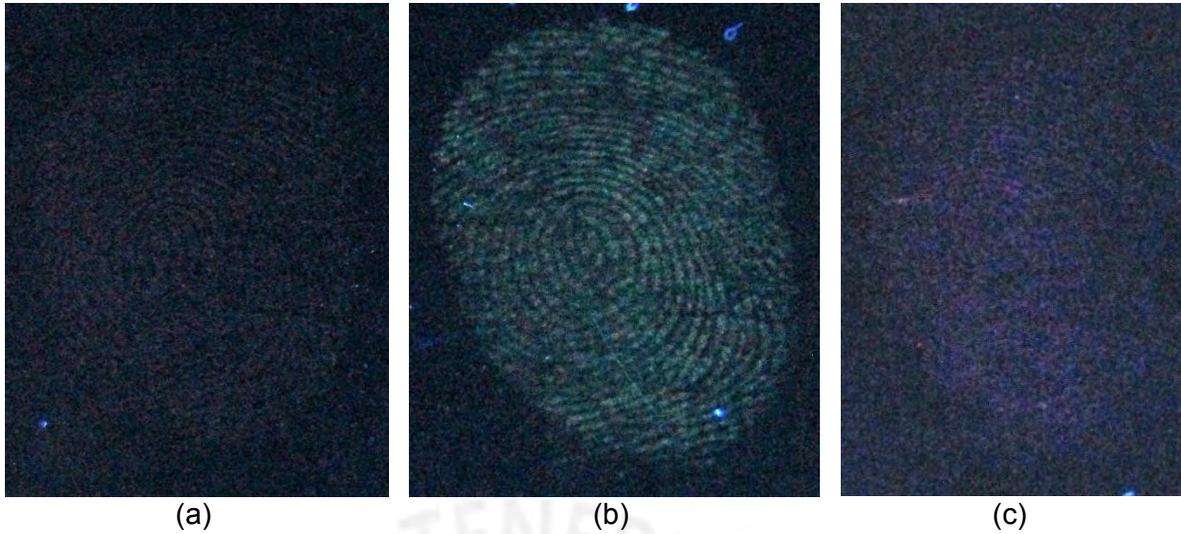


Figura 4.5.5. Detección de huella latente sobre superficie de vidrio negro con nanopartículas de ZnO (a) de la síntesis BF-8B, (b) COM y (c) SF.

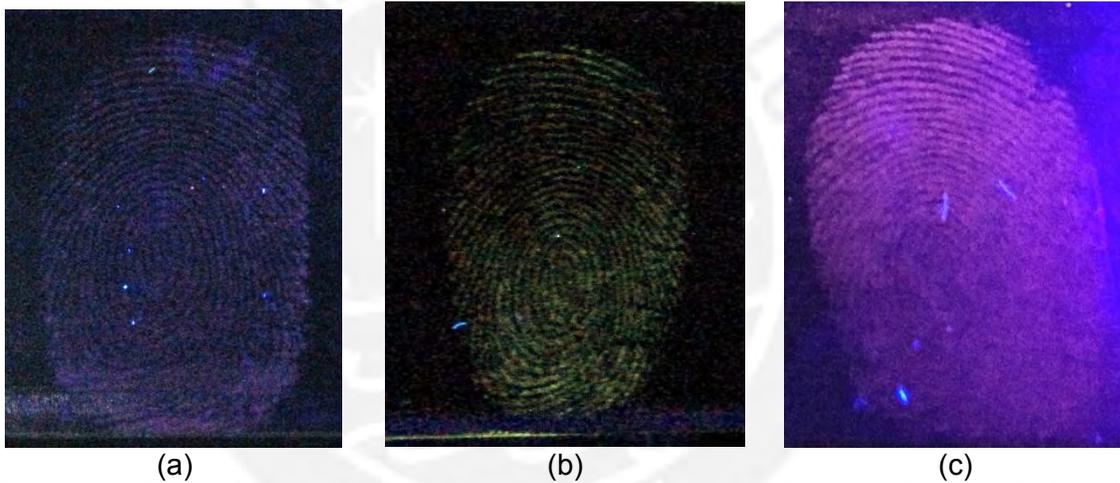


Figura 4.5.6. Detección de huella latente sobre superficie de acero con nanopartículas de ZnO (a) de la síntesis BF-8B, (b) COM y (c) SF.

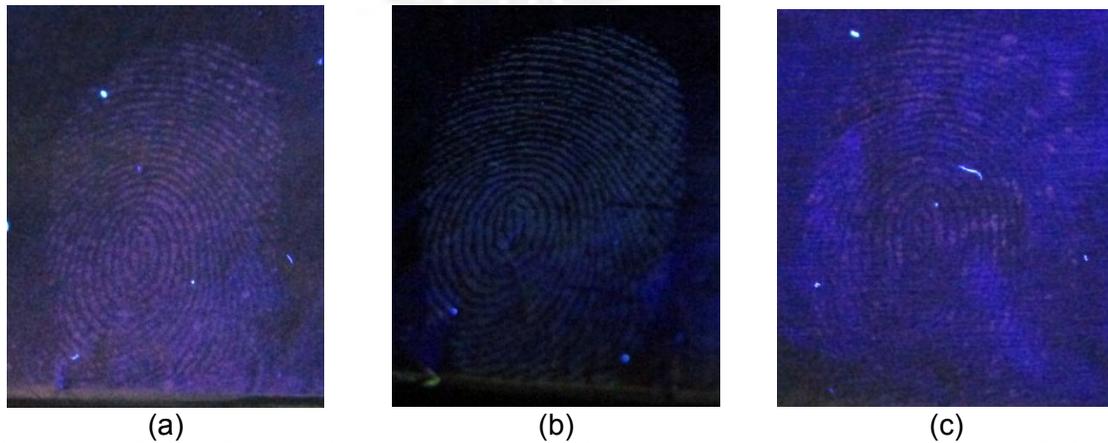


Figura 4.5.7. Detección de huella latente sobre superficie de aluminio con nanopartículas de ZnO (a) de la síntesis BF-8B, (b) COM y (c) SF.

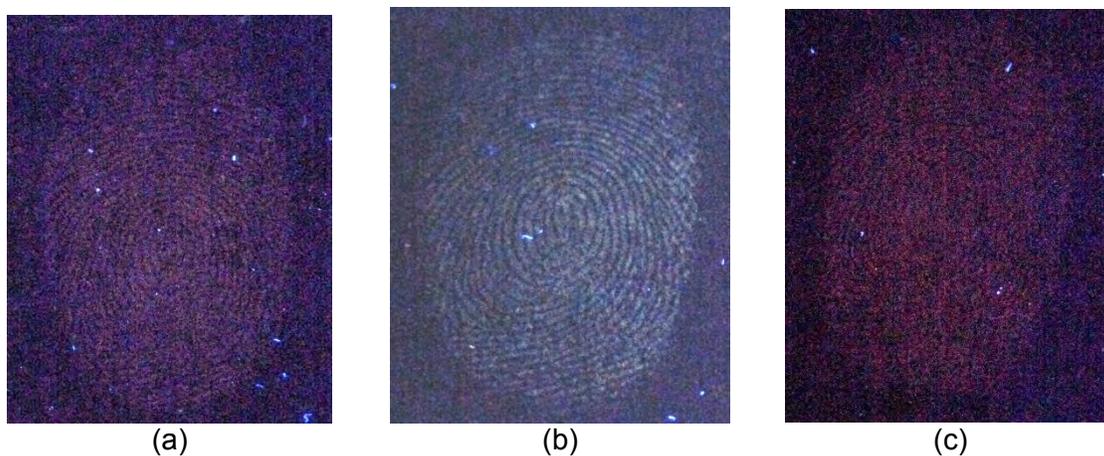


Figura 4.5.8. Detección de huella latente sobre superficie de cartulina negra con nanopartículas de ZnO (a) de la síntesis BF-8B, (b) COM y (c) SF.

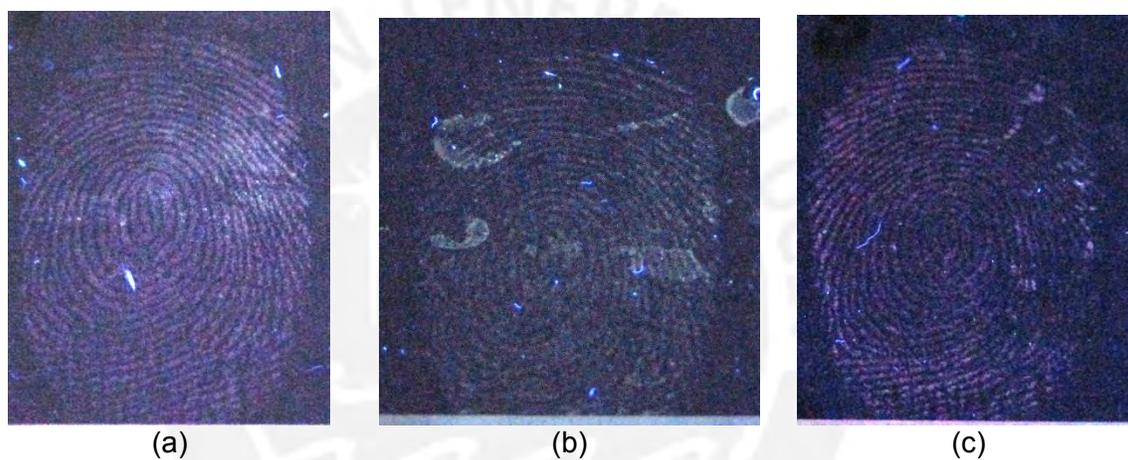


Figura 4.5.9. Detección de huella latente sobre superficie de vidrio transparente con nanopartículas de ZnO (a) de la síntesis BF-8B, (b) COM y (c) SF.

Por otro lado, las huellas depositadas en el plástico blanco fueron difíciles de revelar pues la luz UV se reflejaba en el sustrato y dificultaba ver los rastros de la huella (figura 4.5.10).

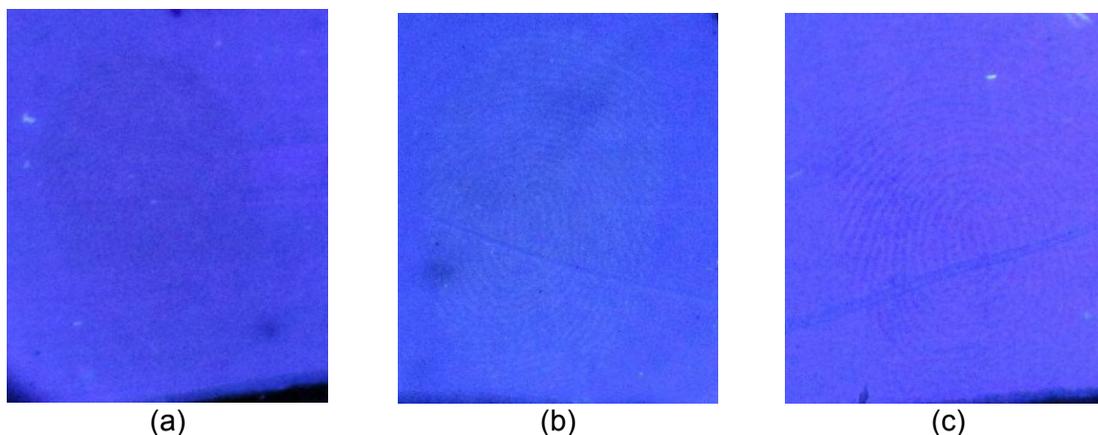


Figura 4.5.10. Detección de huella latente sobre superficie de plástico con nanopartículas de ZnO (a) de la síntesis BF-8B, (b) COM y (c) SF.

La detección de huellas dactilares latentes sobre madera no fue posible, posiblemente a que es una superficie muy porosa y la huella latente se pierde rápidamente. Sin embargo, se pudo observar un rastro tenue al ser irradiada por la lámpara UV. El rastro evidenciaba la presencia de la huella, pero la imagen no estaba definida, con lo cual no fue posible el revelado (figura 4.5.11)

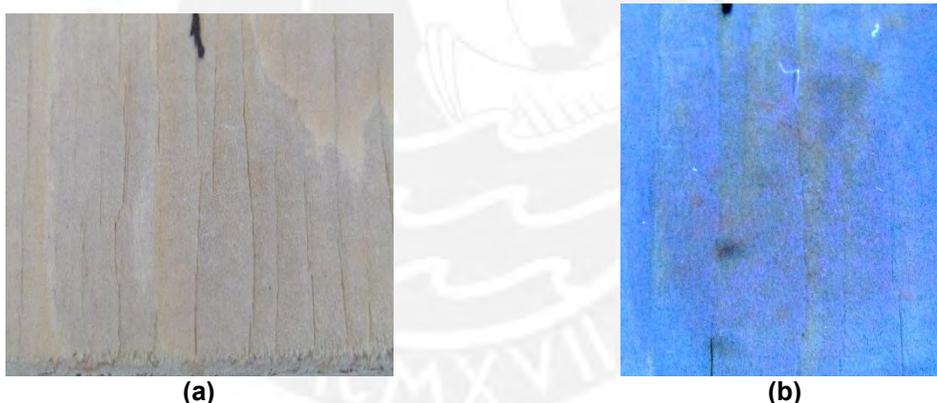


Figura 4.5.11. Detección de huella latente sobre superficie de madera espolvoreadas con nanopartículas de ZnO de la síntesis BF-8B (a) sin lámpara UV y (b) con lámpara UV

En la Tabla 4.5.2 se presenta un resumen con los resultados de la luminiscencia de las huellas dactilares. Finalmente, debemos mencionar que no se realizó una mejora metodológica de impregnación y revelado de las huellas dactilares, en vista que esto no está enmarcado dentro de los alcances del presente trabajo.

Tabla 4.5.2. Resumen de resultados de la luminiscencia de las huellas dactilares

Superficie	Visible a la luz blanca			Color del revelado con luz UV		
	BF-8B	SF	COM	BF-8B	SF	COM
Acero	Si	Si	Si	Anaranjado	Rojo	Amarillo

Vidrio negro	Si	Si	Si	Anaranjado	Rojo	Amarillo
Folios de aluminio	Si	Si	Si	Anaranjado	Rojo	Amarillo
Cartulina negra	Si	Si	Si	Anaranjado	Rojo	Amarillo
Vidrio transparente	Si	Si	Si	Anaranjado	Rojo	Amarillo
Plástico	No	No	No	Azul*	Azul*	Azul*
Madera	No	No	No	rojizo*	rojizo*	rojizo*

* huella poco definida



Capítulo 5. Conclusiones

Se ha sintetizado nanopartículas de óxido de cinc a través de un procedimiento sencillo en medio acuoso, el cual es amigable con el medioambiente al no utilizar reactivos nocivos.

Los resultados de DRX demuestran que las nanopartículas de ZnO son cristalinas con un arreglo hexagonal tipo *Wurzita*. No se ha presentado evidencia de contaminación de las nanopartículas sintetizadas.

Se ha obtenido nanopartículas de ZnO con morfología semiesférica de distribución de tamaño de 10 nm a 40 nm y tamaño promedio que oscila entre 17 – 27 nm, lo cual concuerda con los tamaños de cristalito de 20 nm a 27 nm obtenidos utilizando la fórmula de *Scherrer*.

Las nanopartículas de ZnO muestran propiedades interesantes de luminiscencia. Al ser irradiadas con una lámpara de 360 nm irradian luz anaranjada. Mientras que, los materiales de comparación irradian luz roja y amarilla en el caso de la muestra SF y COM respectivamente.

Fue posible la detección de huellas dactilares latentes con ayuda de las nanopartículas de ZnO sintetizadas sobre superficies de acero, vidrio, cartulina negra y folios de aluminio. Sin embargo, la detección de huellas dactilares latentes sobre superficies de madera y plástico no fue posible debido a la porosidad de la madera y el reflejo de la luz UV sobre el plástico.

Capítulo 6. Recomendaciones

Se recomienda evaluar concentraciones diversas de los precursores de la reacción para verificar su influencia en el tamaño de partícula. Asimismo, se sugiere estudiar diferentes sales precursoras de Zn^{+2} para evaluar su influencia en la morfología, tamaño y propiedades luminiscentes en las partículas sintetizadas.

Las nanopartículas sintetizadas en esta investigación presentan propiedades luminiscentes al ser irradiadas por luz UV, se recomienda dopar las nanopartículas con otros elementos como Al, Ag, Mn, Fe y Co entre otros; para mejorar la intensidad de la luminiscencia o modificar el ancho de banda para poder excitar las nanopartículas con luz visible o cercana al visible.

Se recomienda trabajar con filtros al momento de registrar las fotografías de las huellas dactilares, esto permitiría un mejor registro y visualización de la huella revelada.

Se recomienda utilizar las nanopartículas para detectar huellas dactilares latentes en superficies húmedas como con el método SPR.

Finalmente se sugiere explorar otras posibles aplicaciones de las nanopartículas sintetizadas como en formulación de pinturas, materiales antibacterianos, tratamiento de aguas contaminadas, etc.

Capítulo 7. Bibliografía

- (RENIEC), R. N. (2015). *Identidad digital. La identificación desde los registros parroquiales al DNI electrónico*. Lima, Lima, Perú: Reniec.
- Allred, C. E., & Menzel, E. R. (1997). A novel europium-bioconjugate method for latent fingerprint detection. *Forensic Science International* 85 (2), 83-94.
- Andelman, T., Gong, Y., Polking, M., Yin, M., Kuskovsky, I., Neumark, G., & O'Brien, S. (2005). Morphological Control and Photoluminescence of Zinc Oxide Nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B* 109, 14314-14318.
- Aquino Granados, P. (2016). *Tesis: Síntesis y caracterización de nanopartículas de óxido de zinc obtenidas por el método de precipitación para su aplicación en pintura esmalte comercial*. Lima: Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú.
- Armas Guzmán, J. M. (2015). *Tesis: Análisis comparativo entre técnicas modernas y tradicionales, que se utilizan para el revelado de huellas dactilares latentes, en la escena de crimen*. Guatemala: Universidad Rafael Landívar, Guatemala.
- Babu, K. S., Reddy, A. R., Sujatha, C., Reddy, K. V., & Mallika, A. N. (2013). Synthesis and optical characterization of porous ZnO. *Journal of Advanced Ceramics* 2 (3), 260–265.
- Bagheri, S., G., C. K., & Hamid, S. B. (2013). Facile Synthesis of Nano-sized ZnO by direct precipitation method. *Der Pharma Chemica* 5 (3), 265-270.
- Bangal, M., Ashtaputre, S., Marathe, S., Ethiraj, A., Hebalkar, N., Gosavi, S. W., . . . Kulkarni, S. K. (2005). Semiconductor Nanoparticles. *Hyperfine Interact* 160, 81-94.
- Barnes, J. G. (2012). *The fingerprint Sourcebook*. Washington: U. S. National Institute of Justice.
- Becheri, A., Dürr, M., Nostro, P. L., & Baglioni, P. (2008). Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers. *Journal of Nanoparticle Research* 10, 679–689.

- Becue, A., Champod, C., & Margot, P. (2007). Use of gold nanoparticles as molecular intermediates for the detection of fingerprints. *Forensic Science International* 168 (2–3), 169–176.
- Bertrand Schnetz, P. M. (2001). Technical note: latent fingerprints, colloidal gold and multimetal deposition (MMD): Optimisation of the method. *Forensic Science International* 118 (1), 21–28.
- Birkner, N., & Wang, Q. (17 de 05 de 2016). *The Chemistry LibreTexts library*. Obtenido de How an FTIR Spectrometer Operates: https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates
- Blanco, E., Shen, H., & Ferrari, M. (2015). Principles of nanoparticle design for overcoming biological barriers to drug delivery. *Nature Biotechnology* 33, 941–951.
- Bu, S., Cui, C., Wang, Q., & Bai, L. (2008). Growth of ZnO Nanowires in Aqueous Solution by a Dissolution-Growth Mechanism. *Journal of Nanomaterials* 2008 (1), 1-5.
- Casillas Arias, E. N. (2016). Estandarización de las técnicas de revelado de huellas latentes en superficies porosas y no porosas. *Visión Criminológica-Criminalística*, 23-31.
- Che, G., Lakshmi, B. B., Martin, C. R., & Fisher, E. R. (1998). Chemical Vapor Deposition Based Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers Using a Template Method. *Chemistry of Materials* 10, 260-267.
- Chen, X. L., Xu, C. S., Liu, Y. X., Liang, S. L., Qiao, H. Q., Xu, H. T., . . . Liu, Y. C. (2011). Visible Luminescence Mechanism of ZnO Nanoparticles Synthesized by Sol–Gel Method. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 11, 9415-9420.
- Choi, M. J., McBean, K. E., Ng, P. H., McDonagh, A. M., Maynard, P. J., Lennard, C., & Roux, C. (2008). An evaluation of nanostructured zinc oxide as a fluorescent powder for fingerprint detection. *Journal of Materials Science* 43 (2), 732-737.
- Choi, M. J., McDonagh, A. M., Maynard, P., & Roux, C. (2008). Metal-containing nanoparticles and nano-structured particles in fingerprint detection. *Forensic Science International* 179, 87–97.

- Christobel, G. J. (2016). Vibrational Spectroscopy of ZnO-ZnS Nanoparticles. *International Journal of Science and Research* 5 (6), 2228-2230.
- Cuce, P., Polimeni, G., Lazzaro, A., & Fulvio, G. D. (2004). Small particle reagents technique can help to point out wet latent fingerprints. *Forensic Science International* 146S, S7–S8.
- de Jong, W. H., & Borm, P. J. (2008). Drug delivery and nanoparticles: Applications and hazards. *International Journal of Nanomedicine* 3 (2), 133–149.
- Demir, E., Kaya, N., & Kaya, B. (2014). Genotoxic effects of zinc oxide and titanium dioxide nanoparticles on root meristem cells of *Allium cepa* by comet assay. *Turkish Journal of Biology* 38, 31-39.
- Dijken, A. v., Meulenkamp, E. A., Vanmaekelbergh, D., & Meijerink, A. (2000). The Kinetics of the Radiative and Nonradiative Processes in Nanocrystalline ZnO Particles upon Photoexcitation. *Journal of Physical Chemistry B* 104, 1715-1723.
- Djurišić, A. B., Leung, Y. H., Tam, K. H., Ding, L., Ge, W. K., Chen, H. Y., & Gwo, S. (2006). Green, yellow, and orange defect emission from ZnO nanostructures: Influence of excitation wavelength. *Applied Physics Letters* 88, (103107) 1-3.
- Ferraro, J. R., Nakamoto, K., & Brown, C. W. (2003). *Introductory Raman Spectroscopy* (Second ed.). New York: Academic Press.
- Filippetti, A., Fiorentini, V., Cappellini, G., & Bosin, A. (1999). Anomalous relaxations and chemical trends at III-V nitride non-polar surfaces. *Physical Review B* 59 (12), 8026-8031.
- Fricke, M., Voigt, A., Veit, P., & Sundmacher, K. (2015). Miniemulsion-Based Process for Controlling the Size and Shape of Zinc Oxide Nanoparticles. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 54 (42), 10293–10300.
- Galton, F. (1892). *Finger Prints*. London: MacMillan and Co.
- Gómez Cerezo, N. (2013). *Tesis: Síntesis, caracterización y análisis de propiedades fotocatalíticas de compuestos basados en CeO₂/TiO₂*. Madrid: Universidad Autónoma de Madrid, España.

- Gusatti, M., Barroso, G. S., Maduro de Campos, C. E., Aragão Ribeiro de Souza, D., de Almeida do Rosário, J., Bohn Lima, R., . . . Cabral Kuhnen, N. (2011). Effect of different precursors in the chemical synthesis of ZnO nanocrystals. *Materials Research*, 14 (2), 264-267.
- Haque, F., Westland, A. D., Milligan, J., & Kerr, F. M. (1989). A small particle (iron oxide) suspension for detection of latent fingerprints on smooth surfaces. *Forensic Science International* 41 (1-2), 73-82.
- Hazarika, P., & Russell, D. A. (2012). Advances in Fingerprint Analysis. *Angewandte Chemie International Edition* 51, 3524 – 3531.
- Hernández Trigo, J. A. (2011). *Tesis: Teoria i experimentació en espectroscòpia Raman modular amb fibra òptica aplicada a l'anàlisi de pigments*. Catalunya: Universitat Politècnica de Catalunya, Espanya.
- Hlaing Oo, W. M., & McCluskey, M. D. (2005). Infrared spectroscopy of ZnO nanoparticles containing CO₂ impurities. *Applied Physics Letters* 86, 073111 (1-3).
- Hodes, G. (2007). When Small Is Different: Some Recent Advances in Concepts and Applications of Nanoscale Phenomena. *Advanced Materials* 19, 639-655.
- Hollas, M. (2004). *Modern Spectroscopy* (Fourth ed.). West Sussex: John Wiley & Sons Ltd.
- Huynh, C., & Halánek, J. (2016). Trends in fingerprint analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 82, 328-336.
- Jasuja, O., Singh, G. D., & Sodhi, G. (2008). Small particle reagents: Development of fluorescent variants. *Science and Justice* 48, 141-145.
- Juanico Lorán, J. (2004). *Tesis: Síntesis y Caracterización de Nanofibras de Carbono para su Aplicación en la Adsorción de Gases Tóxicos*. Ciudad de Mexico: Universidad Autónoma Metropolitana, Mexico.
- Karimian, R., Piri, F., Davarpanah, & Javad, S. (2014). Synthesis of Zinc Oxide and Chromium (III) Oxide Nanoparticles with Diverse Physiological Properties. *Journal of Applied Biotechnology Reports* 1 (2), 73-76.

- Kitai, A. (2008). *Luminescent Materials and Applications*. Chichester, UK: John Wiley & Sons. doi:10.1002/9780470985687.ch1
- Klingshirn, C. (2007). ZnO: From basics towards applications. *physica status solidi (b)* 244, 3027-3073 .
- Kumar, H., & Rani, R. (2013). Structural and Optical Characterization of ZnO Nanoparticles Synthesized by Microemulsion Route. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy* 14, 26-36.
- Leggett, R., Lee-Smith, E., Jickells., S., & Russell, D. (2007). Intelligent Fingerprinting: Simultaneous Identification of Drug Metabolites and Individuals by Using Antibody-Functionalized Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition* 46 (22), 4100–4103.
- Look, D. (2001). Recent advances in ZnO materials and devices. *Materials Science and Engineering B80* , 383–387.
- López, R., Díaz, T., García, G., Rosendo, E., Galeazzi, R., & Juárez, H. (2011). Caracterización estructural y óptica de compósitos ZnO-SiOx obtenidos por la técnica Cat-CVD. *Superficies y Vacío* 24 (3), 76-80.
- Mathiazhagan, A., & Joseph, R. (2011). Nanotechnology-A New Prospective in Organic Coating - Review. *International Journal of Chemical Engineering and Applications* 2 (4), 225-237.
- Menzel, E. R. (2001). Recent Advances in Photoluminescence Detection of Fingerprints. *The Scientific World* 1, 498–509.
- Menzel, E. R., Schwierking, J. R., & Menzel, L. W. (2005). Functionalized Europium Oxide Nanoparticles for Fingerprint Detection: A Preliminary Study. *Journal of Forensic Identification* 55 (2), 189 - 195.
- Millstone, J. E., Kavulak, D. F., Woo, C. H., Holcombe, T. W., Erik J. Westling, A. L., & Fréchet, J. M. (2010). Synthesis, Properties, and Electronic Applications of Size-Controlled Poly(3-hexylthiophene) Nanoparticles. *Langmuir*, 26 (16), 13056–13061.
- Montenegro, N. (2013). *Tesis: Crecimiento Cristalino de nano y microestructuras de ZnO mediante PVD y MOCVD*. Valencia: Universidad de Valencia.

- Morkoc, H., & Ozgur, U. (2009). *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. Weinheim: Wiley.
- Nejati, K., Rezvani, Z., & Pakizevand, R. (2011). Synthesis of ZnO Nanoparticles and Investigation of the Ionic Template Effect on Their Size and Shape. *International Nano Letters* 1 (2), 75-81.
- Osmond, G. (2012). Zinc white: a review of zinc oxide pigment properties and implications for stability in oil-based paintings. *AICCM Bulletin* 33 (1), 20-29.
- Oudhia, A. (2012). UV-VIS spectroscopy as a nondestructive and effective characterization tool for II-VI compounds. *Recent Research in Science and Technology*, 4(8), 109-111.
- Park, S.-M., Ikegami, T., Ebihara, K., & Shin, P.-K. (2006). Structure and properties of transparent conductive doped ZnO films by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science* 253 (3), 1522–1527.
- Pereyra, J. (2013). *Tesis. Propiedades Ópticas de Materiales Nanoestructurados: Transmitancia y Fotoluminiscencia*. Montevideo: Universidad de la República, Uruguay.
- Pérez Gracia, M. d. (2001). *Tesis: Radar de subsuelo. Evaluación para aplicaciones en arqueología y en patrimonio histórico-artístico*. Barcelona: Universidad Politécnica de Cataluña, España.
- Pizarro, J. M. (2015). Capas electrónicas en nanopartículas . *Revista de Ciencias*, 5, 4-10.
- Polimeni, G., Foti, B. F., Saravo, L., & Fulvio, G. D. (2004). A novel approach to identify the presence of fingerprints on wet surfaces. *Forensic Science International* 146S, S45–S46.
- Ramani, M., Ponnusamy, S., Muthamizhchelvan, C., Cullen, J., Krishnamurthy, S., & Marsili, E. (2013). Morphology-directed synthesis of ZnO nanostructures and their antibacterial. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 105, 24– 30.
- Ramaratnam, K., Iyer, S. K., Kinnan, M. K., Chumanov, G., Brown, P. J., & Luzinov, I. (2008). Ultrahydrophobic Textiles Using Nanoparticles: Lotus Approach. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics* 3 (4), 1-14.

- Ramirez, M. (2015). *Tesis: Caracterización de películas delgadas de ZnO:Ga³⁺ obtenidas por la técnica sol-gel*. Oaxaca: Universidad Tecnológica de la Mixteca, Mexico.
- Rani, H., & Kumar, R. (2013). Structural and Optical Characterization of ZnO Nanoparticles Synthesized by Microemulsion Route. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, 26-36.
- Raza Khan, Z., Shoeb Khan, M., Zulfequar, M., & Shahid Khan, M. (2011). Optical and structural properties of ZnO thin films fabricated by sol-gel method. *Materials Sciences and Applications* 2, 340-345.
- Real Academia Española. (14 de 04 de 2017). *Diccionario de la Lengua Española*. Obtenido de Diccionario de la Lengua Española: <http://dle.rae.es/?id=KtmKMfe>
- Reza Ghorbani, H., Parsa Mehr, F., Pazoki, H., & Mosavar Rahmani, B. (2015). Synthesis of ZnO Nanoparticles by Precipitation Method. *Oriental Journal of Chemistry* 31 (2), 1219-1221.
- Rivero, P. J., Urrutia, A., Goicoechea, J., & Arregui, F. J. (2015). Nanomaterials for Functional Textiles and Fibers. *Nanoscale Research Letters* 10, 501.
- Rodnyi, P. A., & Khodyuk, I. V. (2011). Optical and Luminescence Properties of Zinc Oxide. *Optics and Spectroscopy* 111 (5), 776-785.
- Ronda, C. R. (2007). *Luminescence: From Theory to Applications*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Ruano Díaz, M. (2013). *Tesis: Fabricación de nanopartículas metálicas por métodos físicos con tamaño, composición química y estructura controlados. Nanopartículas de Co, Au, Ag, aleación Ag-Au y Ag-Au-Pd, y Ag-Au*. Madrid: Universidad Autónoma de Madrid, España.
- Rusu, D., Rusu, G., & Luca, D. (2011). Structural Characteristics and Optical Properties of Thermally Oxidized Zinc Films. *Acta Physica Polonica A* 119 (6), 850-856.
- Sakohara, S., & Ishida, M. (1998). Visible Luminescence and Surface Properties of Nanosized ZnO Colloids Prepared by Hydrolyzing Zinc Acetate. *The Journal of Physical Chemistry B* 102, 10169-10175.

- Salata, O. V. (2004). Applications of nanoparticles in biology and medicine. *Journal of Nanobiotechnology* 2 (3). doi:10.1186/1477-3155-2-3
- Sreedharan, R. S., Ganesan, V., Sudarsanakumar, C. P., Bhavsar, K., Prabhu, R., & Mahadevan Pillai, V. P. (2015). Highly textured and transparent RF sputtered Eu₂O₃ doped ZnO films. *Nano Reviews* 6, 26759.
- Suresh, S. (2013). Semiconductor Nanomaterials, Methods and Applications: A review. *Nanoscience and Nanotechnology* 3 (3), 62-74.
- Sween John, B. (2009). *Tesis: A study of the synthesis and surface modification of uv emitting Zinc oxide for bio-medical applications*. Texas: University of North Texas, USA.
- Szabó, A., Perri, C., Csató, A., Giordano, G., Vuono, D., & Nagy, J. B. (2010). Synthesis Methods of Carbon Nanotubes and Related Materials. *Materials* 3, 3092-3140.
- Taunk, P., Das, R., Bisen, D., & Tamrakar, R. k. (2015). Structural characterization and photoluminescence properties of zinc oxide nano particles synthesized by chemical route method. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* 8, 433-438.
- Trozzi, T. A., Schwartz, R. L., & Hollars, M. L. (2000). *Processing Guide for Developing Latent Prints*. Virginia: U. S. Department of Justice.
- Van Dijken, A., Meulenkamp, E., Vanmaekelbergh, D., & Meijerink, A. (2000). Identification of the transition responsible for the visible emission in ZnO using quantum size effects. *Journal of Luminescence* 90, 123-128.
- Vila-Matas, E. (19 de 04 de 2017). *Diario El País*. Obtenido de Diario El País: http://elpais.com/diario/2010/09/26/catalunya/1285463251_850215.html
- Vlasenko, L. S., Watkins, G. D., & Helbig, R. (2005). Origin of the 6885-cm⁻¹ luminescence lines in ZnO: Vanadium versus copper. *Physical Review B* 71, 115205 (1-4).
- Wade, D. C. (2002). Development of Latent Prints With Titanium Dioxide (TiO₂). *Journal of Forensic Identification* 52 (5), 551 - 559.

- Wang, M., Zhou, Y., Zhang, Y., Jung Kim, E., Hong Hahn, S., & Gie Seong, S. (2012). Near-infrared photoluminescence from ZnO. *Applied Physics Letters* 100, 101906 (1-4).
- Water, W., Fang, T.-H., Ji, L.-W., & Lee, C.-C. (2009). Effect of growth temperature on photoluminescence and piezoelectric characteristics of ZnO nanowires. *Materials Science and Engineering B* 158, 75–78.
- Wilczewska, A. Z., Niemirowicz, K., Markiewicz, K. H., & Car, H. (2012). Nanoparticles as drug delivery systems. *Pharmacological Reports* 64 (5), 1020–1037.
- Wilkinson, D., & Watkin, J. E. (1993). Europium aryl-beta-diketone complexes as fluorescent dyes for the detection of cyanoacrylate developed fingerprints on human skin. *Forensic Science International* 60 (1-2), 67-79.
- Wilkinson, D., Rumsby, D., Babin, B., Merritt, M., & Marsh, J. (2005). *Technical Report: The Results from a Canadian National Field Trial Comparing 1,8-Diazafluoren-9-one (DFO) with Ninhydrin and the Sequence DFO Followed by Ninhydrin*. Ontario: Canadian Police Research Centre.
- Winkelmann, M., Schuler, T., Uzunogullari, P., Winkler, C. A., Gerlinger, W., Sachweh, B., & Schuchmann, H. P. (2012). Influence of mixing on the precipitation of zinc oxide nanoparticles with the miniemulsion technique. *Chemical Engineering Science* 81, 209–219.
- Xiong, G., Pal, U., J. G. Serrano, K. B., & Williams, R. T. (2006). Photoluminescence and FTIR study of ZnO nanoparticles: the impurity and defect perspective. *Physica Status Solidi C* 3 (10), 3577–3581.
- Xu, L., Zhang, C., He, Y., & Su, B. (2015). Advances in the development and component recognition of latent fingerprints. *Science China Chemistry* 58 (7), 1090–1096.
- Yamabi, S., & Imai, H. (2002). Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions. *Journal of Materials Chemistry* 12 (12), 3773-3778.
- Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano* 5 (1), 69-81.
- Zavaleta Gutierrez, N. E. (2013). *Estructura y Propiedades de los Materiales* (Segunda ed.). Trujillo, Perú: Concytec.

Zeng, H., Duan, G., Li, Y., Yang, S., Xu, X., & Cai, W. (2010). Blue Luminescence of ZnO Nanoparticles Based on Non-Equilibrium Processes: Defect Origins and Emission Controls. *Advanced Functional Materials* 20 (4), 561–572.

Zhu, W., Bartos, P. ..., & Porro, A. (2004). Application of nanotechnology in construction. *Materials and Structures* 37, 649-658.

