

Análisis de pintura automotriz mediante espectroscopía Raman para uso forense

Raman spectroscopy analysis of automotive paint for forensic purposes

Laura Rojas-Rojas¹, Natalia Murillo-Quirós², Dionisio Gutiérrez-Fallas³, Ernesto Montero-Zeledón⁴

Fecha de recepción: 10 de agosto de 2016
Fecha de aprobación: 8 de noviembre de 2016

Rojas-Rojas, L; Murillo-Quirós, N; Gutiérrez-Fallas, D; Montero-Zeledón, E. Análisis de pintura automotriz mediante espectroscopía Raman para uso forense. *Tecnología en Marcha*. Vol. 30-2. Abril-Junio 2017. Pág 3-13.

DOI: 10.18845/tm.v30i2.3191



- 1 Escuela de Física, Instituto Tecnológico de Costa Rica. Costa Rica. Correo electrónico: laurarojas@itcr.ac.cr.
- 2 Escuela de Física, Instituto Tecnológico de Costa Rica. Costa Rica. Correo electrónico: nmurillo@itcr.ac.cr.
- 3 Escuela de Física, Instituto Tecnológico de Costa Rica. Costa Rica. Correo electrónico: dguierrez@itcr.ac.cr.
- 4 Escuela de Física, Instituto Tecnológico de Costa Rica. Costa Rica. Correo electrónico: emontero@itcr.ac.cr.

Palabras clave

Pintura automotriz; evidencia forense; espectroscopia Raman.

Resumen

La aplicación de las técnicas espectroscópicas en el análisis de la evidencia forense es cada vez más frecuente debido a la sensibilidad y confiabilidad de éstas. Se ha encontrado que cuando la evidencia consiste en fragmentos de pintura automotriz, las técnicas microscópicas de análisis visual en conjunto con las técnicas espectroscópicas, como la técnica Raman y el infrarrojo, pueden ayudar a identificar el vehículo del que proviene el fragmento. En este trabajo se demuestra que la técnica Raman resulta muy conveniente en el análisis de pequeños fragmentos de pintura, pues permite establecer su procedencia por comparación del perfil de los espectros, además, permite identificar algunos de los constituyentes de la pintura: matriz polimérica, pigmentos y otros componentes secundarios. En Costa Rica, el uso de la técnica de espectroscopía Raman, como parte de los análisis rutinarios en el Departamento de Ciencias Forenses del OIJ, está en proceso de desarrollo y por ello consideramos que los resultados de esta investigación pueden contribuir a su implementación.

Keywords

Automotive paint; forensic evidence; Raman spectroscopy.

Abstract

Nowadays, the application of spectroscopic techniques in the analysis of forensic evidence is increasingly common due to its sensitivity and reliability. When evidence consists of fragments of automotive paint, microscopic and visual analysis techniques, in conjunction with other techniques, such as Raman and infrared spectroscopy, can help to identify the vehicle from which the fragment comes from. This paper shows that using Raman spectroscopy is very favorable in the analysis of small fragments of paint, because it allows establishing its origin by comparing profiles of different spectra. In addition, by this technique the identification of some of the constituents of the automotive paint such as: the polymeric matrix, the pigments and, other minor components can be performed. In Costa Rica, the use of Raman spectroscopy technique as part of a routine analysis in the Department of Forensic Sciences of the Organismo de Investigación Judicial (OIJ) is under development; therefore, the results of this research could contribute to its implementation.

Introducción

Los estudios periciales que se realizan en los laboratorios de Ciencias Forenses requieren, cada vez más, el uso de técnicas analíticas modernas que apoyen los resultados obtenidos. Solo con una evidencia rigurosamente sustentada en pruebas estandarizadas y validadas, es posible que las conclusiones de los estudios sean de utilidad en los procesos judiciales. Algunas de las técnicas habituales en los análisis forenses son la microscopía óptica, la cromatografía, la microscopía electrónica, la espectroscopía infrarroja y la espectroscopía Raman [1] [2] [3]. En los laboratorios forenses de nuestro país se utiliza de forma habitual la espectroscopía infrarroja, mientras que la técnica Raman es relativamente reciente y todavía está en proceso de implementación en el análisis de evidencia forense.

La espectroscopia infrarroja (IR) por reflectancia total atenuada y la microespectroscopia Raman son dos técnicas de análisis con alta sensibilidad y especificidad, las cuales se pueden utilizar en el análisis e identificación de un gran número de sustancias líquidas y sólidas [4] [5] [6]. Aunque para ambas técnicas la preparación de las muestras es relativamente simple, para la técnica Raman es más sencilla porque se requiere menos tiempo y menor cantidad de muestra. Las características de estas dos técnicas analíticas han hecho que la mayoría de las pruebas estandarizadas que se aplican en el análisis de evidencias de casos forenses, las utilicen como pruebas de referencia primaria [7] [3].

La sensibilidad de la espectroscopia IR y Raman se debe a que con poca cantidad de muestra es posible obtener suficiente señal para generar espectros bien definidos. En cuanto a su resolución, esta se debe a que los espectros IR y Raman están relacionados con las energías de vibración de los enlaces moleculares, es decir, con los enlaces presentes en las sustancias analizadas, los cuales suelen ser característicos, por lo tanto, permitiría diferenciar o identificar los componentes presentes en la muestra utilizando bases de datos de referencia [8] [9].

En el caso de la espectroscopia IR el material tiene que presentar enlaces con momento dipolar. Cuando un enlace con momento dipolar interactúa con la radiación infrarroja, induce vibraciones que reducen la reflectancia o la transmitancia y es posible obtener el espectro IR. Por su parte, para que una sustancia genere señal Raman, debe inducirse una polarización momentánea del enlace con una radiación monocromática. Cuando un enlace no presenta momento dipolar, es más sencillo inducirlo con la radiación de excitación, esta propiedad se denomina polarizabilidad. En otras palabras, los enlaces que presentan mayor polarizabilidad son aquellos con menor carácter polar. Dicha interacción produce unos pocos fotones con diferente energía de la radiación incidente, la diferencia de energía de estos fotones está asociada con los estados vibracionales de la sustancia. Esta situación hace que ambas técnicas sean complementarias, pues una técnica funciona mejor con enlaces polares (IR) y la otra con enlaces no polares (Raman) [10] [11]. En la mayor parte de los casos, una misma sustancia puede ser identificada con las dos técnicas, aunque es posible que con una de las dos se generen mejores resultados.

En los casos forenses donde participan vehículos automotores, es frecuente que una parte de las evidencias recolectadas correspondan a fragmentos de pintura multicapa. Habitualmente, estos fragmentos contienen varias capas de pintura de aspecto diferente, lo que permite caracterizar los mismos mediante el estudio del número, el grosor, el orden y el color de las capas. Si en el transcurso de una investigación se encuentra el vehículo del que se sospecha que proviene el fragmento, es posible realizar comparaciones con muestras obtenidas del vehículo sospechoso con estas propiedades físicas.

Pero también ocurre que cada capa puede tener una composición química particular, lo cual brinda otra posibilidad para establecer correspondencias o diferencias. Cuando se desea establecer la coincidencia de estas muestras con la pintura del vehículo sospechoso mediante la técnica de espectroscopia Raman e IR, se puede realizar un análisis de diferencias y similitudes de los espectros. En otros casos, por la naturaleza del análisis o por el tamaño del fragmento, lo que interesa es la caracterización o la identificación de algunas de las sustancias presentes en los fragmentos.

Las técnicas IR y Raman tienen la ventaja de que garantizan la integridad de la muestra lo que, en el caso de los análisis forenses, es un factor importante. Además, la técnica Raman que se utiliza en los análisis forenses, suele acoplarse con un microscopio confocal, lo cual hace posible el análisis de muestras muy pequeñas en diferentes planos focales. El microscopio permite analizar muestras con dimensiones de micrómetros y la confocalidad permite el análisis de la muestra en diferentes planos focales. Esta facilidad también brinda la posibilidad,

en algunos casos, de obtener espectros a través de coberturas transparentes, tales como bolsas plásticas o botellas de vidrio, lo cual incrementa la utilidad de la técnica en el estudio de evidencia forense [12]. A diferencia de la espectroscopia IR, mediante la espectroscopia Raman se puede obtener el espectro de capas individuales de pintura automotriz, siendo que sus espesores típicos son de pocos micrómetros [13].

La técnica IR presenta algunos inconvenientes como lo es la presencia de humedad. El fenómeno más importante que afecta a la técnica Raman es la fluorescencia del material al ser iluminado con la luz del láser. No obstante, mediante el efecto SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) se puede incrementar en varios órdenes de magnitud la señal Raman que proviene de las moléculas, reduciendo la importancia relativa de la fluorescencia [14]. Este aumento de la intensidad se explica, principalmente, por la interacción electromagnética de la luz con los electrones de las nanopartículas metálicas y por el contacto cercano de las moléculas del material analizado con el metal. Estas condiciones resultan en un aumento del campo electromagnético que actúa sobre las moléculas a través de excitaciones conocidas como resonancias de plasmones [15]. Precisamente, las pinturas suelen presentar efecto de fluorescencia importante, por lo que con el uso de la metodología SERS es posible evitar algunas de estas dificultades y analizar muestras de pintura que en ciertas circunstancias y con otras técnicas, serían de difícil análisis.

En este artículo se presentan los resultados de los análisis de fragmentos de pintura automotriz multicapa realizados principalmente con espectroscopia Raman.

Materiales y métodos

Muestras de pintura. Las muestras se obtienen a partir de pequeños fragmentos desprendidos del vehículo o extraídas mediante una hoja metálica afilada con la que se obtiene un segmento de pintura que se extiende desde la capa base, la cual se encuentra adherida al metal. Posteriormente, las muestras son seleccionadas para asegurar la integridad de las capas, pues algunos de los fragmentos presentan deformaciones importantes en el espesor de las capas o inclusive, el desprendimiento de alguna de ellas.

Microscopía Raman. Los espectros fueron obtenidos utilizando un microscopio Raman confocal, modelo DXR de la marca Thermo Scientific, equipado con láseres de diodos de 532 nm (Potencia máxima de 10 mW), 633 nm (Potencia máxima de 8 mW) y 780 nm (Potencia máxima de 24 mW); cada uno con potencias que pueden variar en pasos desde 0.1 mW hasta su valor máximo. El instrumento está equipado con un detector del tipo CCD. La resolución espectral del instrumento varía de 2 cm^{-1} a 5 cm^{-1} .

Microscopía Infrarroja. Los espectros de la muestra fueron obtenidos utilizando un espectrómetro infrarrojo FT-IR Nicolet 380 de la marca Thermo Scientific, equipado con ATR y cristal de diamante, con una resolución < 0.9 cm^{-1} . El rango espectral utilizado fue de 3500 cm^{-1} a 400 cm^{-1} ; además, los espectros fueron utilizados sin ningún procesamiento posterior de los datos.

Preparación de muestras para la espectroscopia Raman. Los fragmentos de pintura fueron lavados con agua jabonosa y posteriormente enjuagados varias veces con agua destilada en baño ultrasónico. De estos fragmentos se extraen pequeñas virutas, obtenidas mediante cortes longitudinales realizados con una hoja quirúrgica afilada. Las pequeñas virutas se colocan sobre un vidrio portaobjetos, lo que permite realizar mediciones transversales de cada una de las capas.

Preparación de los coloides de plata. Una solución coloidal consiste en una dispersión de pequeñas partículas en un medio. En este caso, las partículas dispersadas consisten de nanopartículas de plata (AgNP) o agregados de ellas, dispersas en agua.

Los coloides fueron preparados de acuerdo al método de Lee y Meisel [16] [17] a partir de una disolución de nitrato de plata (AgNO_3) y citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) como agente reductor. Se disolvieron 45 mg de AgNO_3 en 250 ml de agua, llevándose, bajo agitación constante, hasta el punto de ebullición. Luego se añadió 5 ml de una disolución de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ al 1 %. La disolución se mantuvo en el punto de ebullición por un periodo de 45 min, obteniéndose una solución amarillo-verdosa. De esta solución se toman 10 ml, a los que se elimina el sobrenadante previa centrifugación y se completa nuevamente con agua ultrapura al volumen inicial.

También se prepara una disolución en agua desionizada de 18,223 $\mu\text{g/ml}$ de 1,2-Di(4-Piridil) Etileno. Se mezclan en volúmenes iguales 1 μl de solución de nanopartículas y 1 μl de la disolución de Di-Etileno para determinar la actividad de las nanopartículas antes de la realización de los ensayos.

Resultados y discusión

En esta sección se detallan los resultados obtenidos al utilizar las técnicas de espectroscopía Raman convencional, metodología SERS y espectroscopía infrarroja.

Para obtener los espectros de las capas que componen la pintura se procura que el haz del láser incida dentro de los límites de cada capa, obteniendo así el espectro individual de cada una. La figura 1 muestra el espectro de dos capas internas de una pintura automotriz, cada capa tendrá un espectro Raman característico. En la figura 1 se señalan algunas frecuencias que únicamente están presentes en una de las dos capas, también se observa que muchas de las frecuencias coinciden, esto se debe a que dentro de la composición general de las capas se encuentra la matriz, los solventes y diluyentes que generan los mismos picos Raman en los espectros de diferentes capas.

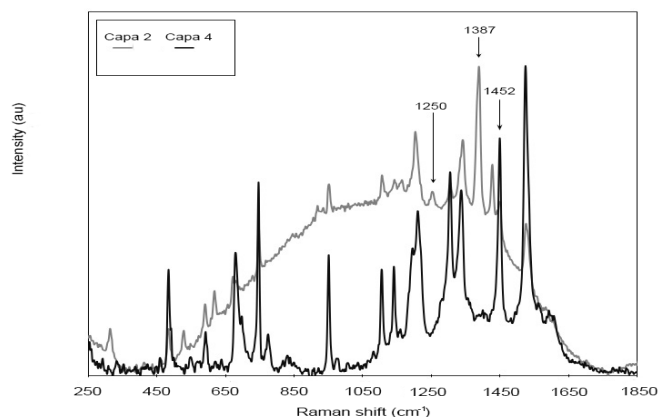


Figura 1. Espectro Raman de dos capas de una misma muestra de pintura automotriz cuyo color externo es negro. Los espectros se encuentran normalizados. La capa 2 presenta fluorescencia.

Laboratorio de Espectroscopía Raman, Tecnológico de Costa Rica.

Para investigar los compuestos presentes en las muestras de pintura, los espectros obtenidos se comparan directamente con las líneas espectrales de los componentes que comúnmente se

utilizan para fabricar pinturas automotrices. En la figura 2 se identifican los picos característicos del violeta de dioxacina dentro del espectro de una de las capas de la muestra; aquí es posible ver que los picos de la dioxacina coinciden en posición y proporción con los picos del espectro de la capa 2, por lo que es posible asegurar que hay violeta de dioxacina en su composición, además se aprecia que la capa 4 no contiene este pigmento.

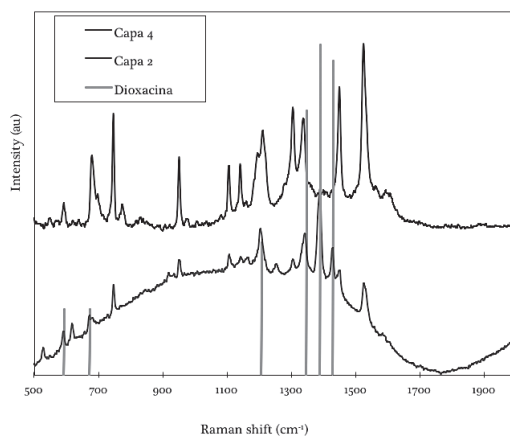


Figura 2. Espectro Raman de una muestra de color exterior negro comparada con las frecuencias características de la dioxacina. *Laboratorio de Espectroscopía Raman, Tecnológico de Costa Rica.*

Sin embargo, la pintura automotriz está formada de muchos otros componentes. En la figura 3 se analiza la presencia del metacrilato en una muestra de pintura, en este caso es posible observar una buena coincidencia de los picos. Para confirmar esta inferencia, puede usarse el espectro infrarrojo de la muestra como fuente de información complementaria. En la figura 4 se puede ver que para la muestra estudiada, el perfil del espectro es coincidente con el espectro del metacrilato [18], además varios de los picos corresponden a los grupos funcionales que están presentes en el metacrilato. Con la información de ambos espectros (infrarrojo y Raman) es posible comprobar que la muestra de pintura estudiada contiene metacrilato.

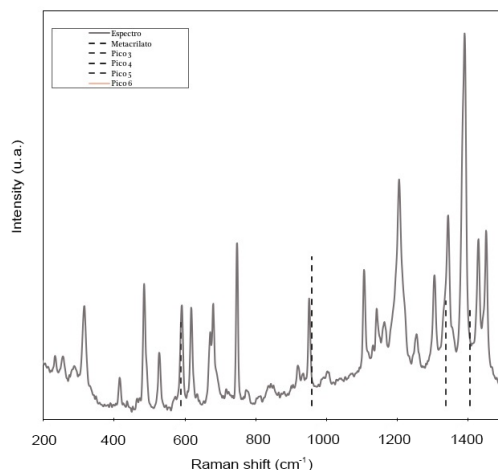


Figura 3. Espectro Raman de una muestra automotriz (color exterior azul). Se muestran los picos característicos del metacrilato. *Laboratorio de Espectroscopía Raman, TEC.*

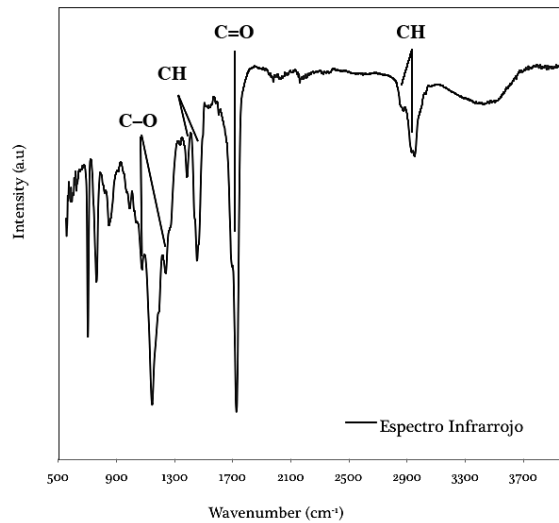


Figura 4. Espectro infrarrojo de una muestra de pintura color azul. También se señalan los grupos funcionales del metacrilato. *Laboratorio CEQUIATEC, TEC.*

La frecuencia Raman dispersada es independiente del láser utilizado, ésta característica se debe a que la frecuencia emitida corresponde a un estado vibracional específico de la molécula. Sin embargo, la intensidad de la dispersión Raman sí se verá afectada por el láser elegido. La figura 5 muestra una pintura automotriz analizada con dos láseres de diferente longitud de onda, aquí se observa que la forma del espectro no cambia, es decir, la posición de los picos principales se mantiene, sin embargo, la intensidad sí varía, es decir, la altura de cada pico es diferente.

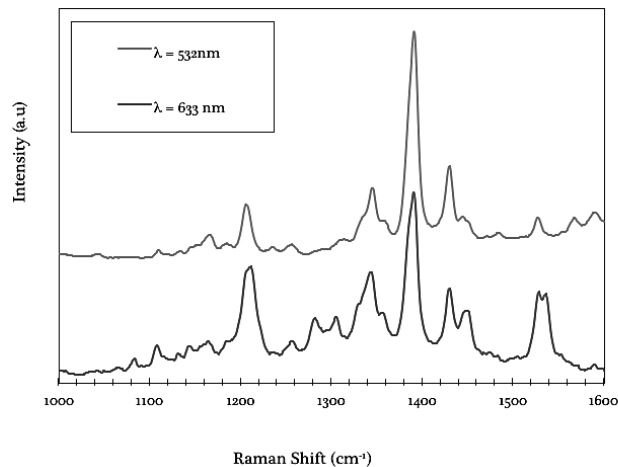


Figura 5. Espectro Raman de una pintura automotriz de color exterior gris. *Laboratorio de Espectroscopía Raman, Tecnológico de Costa Rica.*

Al utilizar diferentes láseres, el espectro obtenido podría presentar fluorescencia, por este motivo la posibilidad de utilizar más de un láser para caracterizar una muestra puede representar una ventaja. Podría ser que la emisión Raman con uno de los láseres sea muy débil o que la fluorescencia sea muy intensa para recolectar información, pero al cambiar de láser,

estos problemas podrían disminuir. También puede ocurrir que aunque se utilicen distintos láseres con distintas potencias no se logre adquirir un espectro del que se pueda obtener información, en estos casos se puede acudir a la técnica SERS, la cual permite incrementar en varios órdenes de magnitud la señal Raman. Para lograr este efecto se debe contar con una solución de nanopartículas de plata. La solución de nanopartículas de plata se analizó mediante un microscopio electrónico de transmisión (figura 6).

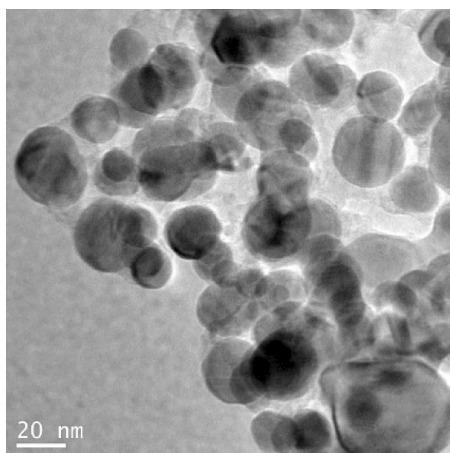


Figura 6. Micrografía TEM de las nanopartículas de plata obtenidas por el método Lee – Meisel. Laboratorio de nanotecnología, TEC.

Se pueden observar nanopartículas con geometría esférica, mayoritariamente con diámetros entre 20 nm y 35 nm. La distribución de tamaños se puede variar mediante el tiempo del tratamiento térmico, produciendo un aumento del diámetro de las nanopartículas con el incremento del tiempo de tratamiento. En la figura 7 se observa el espectro Raman de la disolución 1,2-Di(4-Piridil) Etileno sin nanopartículas y con nanopartículas, lo cual indica que ocurre el efecto SERS.

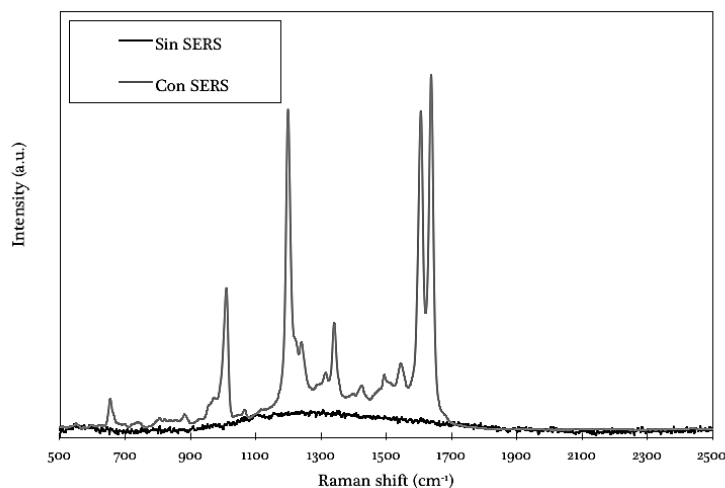


Figura 7. Espectro Raman de la disolución 1,2-Di(4-Piridil) Etileno con nanopartículas y sin nanopartículas de plata. Laboratorio de Espectroscopía Raman, TEC.

En la espectroscopía Raman se pueden utilizar las nanopartículas en diversas aplicaciones, en este caso, se deposita una gota de 2 μl de la solución de nanopartículas directamente sobre la superficie de una capa de pintura automotriz. Una vez seca se realiza el ensayo en las regiones cercanas al borde de la gota, pues ahí es donde se encuentra la mayor concentración de nanopartículas. La figura 8 presenta el espectro Raman de una muestra de pintura automotriz, la cual no ha sido posible observar mediante la espectroscopía Raman convencional, pero sí mediante la metodología SERS.

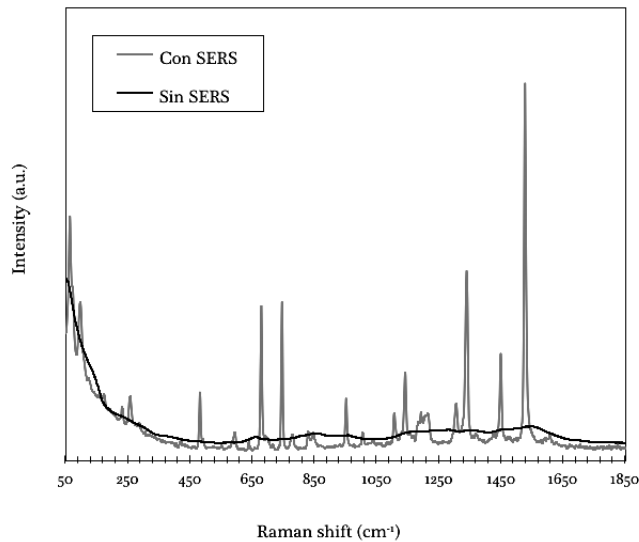


Figura 8. Espectro Raman de una muestra de pintura automotriz obtenido a) sin nanopartículas y b) mediante SERS. *Laboratorio de Espectroscopía Raman, TEC.*

Conclusiones

En este trabajo se comprueba que es posible caracterizar pequeños fragmentos de pintura automotriz utilizando técnicas espectroscópicas. Además, es posible generar espectros de las capas individuales del fragmento, lo cual permite identificar distintos componentes en cada capa y por lo tanto, caracterizar el fragmento de manera precisa por las diferentes propiedades de sus capas.

El microscopio del equipo Raman permite enfocar adecuadamente el haz en un área pequeña, de este modo es posible generar el espectro Raman de cada capa, con lo que se puede analizar las diferencias de los espectros e identificar los componentes de éstas. El equipo permite utilizar distintos láseres lo que mejora la obtención de información referente a una muestra.

Las muestras de pintura automotriz fueron analizadas con técnicas de espectroscopía Raman e infrarroja. Estos análisis permitieron distinguir y comprobar la presencia de algunos de los componentes que comúnmente se encuentran en las pinturas. Ambas técnicas son complementarias porque permiten distinguir componentes diferentes en una muestra y también confirmar la presencia de los mismos.

Cuando el espectro de una muestra Raman presenta fluorescencia, puede ser tratado con la metodología SERS para incrementar la señal Raman, lo que permite caracterizar la muestra. En el Laboratorio de Espectroscopía Raman de la Escuela de Física del Tecnológico de Costa

Rica se desarrolló la destreza para implementar la metodología SERS (incluida la preparación de las nanopartículas de Ag) que es un análisis de gran valor, porque aumenta la variedad de muestras que pueden ser estudiadas.

La rigurosidad de los resultados generados en nuestro laboratorio, pueden contribuir al desarrollo de la espectroscopía Raman en el ámbito de las Ciencias Forenses en Costa Rica.

Agradecimientos

Agradecemos el apoyo del Consejo de la Escuela de Física y el respaldo y financiamiento de la Vicerrectoría de Investigación y Extensión (VIE) del Instituto Tecnológico de Costa Rica. También agradecemos la colaboración del Lic. Max Méndez de la Sección de Pericias Físicas del Departamento de Ciencias Forenses del OIJ, por su ayuda en el suministro de las muestras de pintura y en la explicación de las técnicas de caracterización visual de los fragmentos de pintura automotriz. Agradecemos además, la colaboración del Laboratorio de Nanotecnología del TEC por las imágenes del microscopio electrónico de transmisión, del CEQUIATEC por los espectros infrarrojos realizados por el investigador M.Sc. Allen Puente Urbina y del químico Lic. Oscar Lacy Mora. Finalmente, agradecemos a todos los estudiantes asistentes del TEC que participaron en este proyecto, por su valiosa colaboración.

Referencias

- [1] J. De Gelder, P. Vandenabeele, F. Govaert y L. Moens, "Forensic analysis of automotive paints by Raman spectroscopy," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 36, n° 11, pp. 1059-1067, 2005.
- [2] M. Skenderovska, B. Minceva-Sukarova y L. Andreeva, "Application of micro-Raman and FT-IR spectroscopy in forensic analysis of automotive topcoats in the Republic of Macedonia," *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, vol. 27, n° 1, pp. 9-17, 2008.
- [3] J. M. Chalmers, H. G. Edwards y M. D. Hargreaves, *Infrared and Raman spectroscopy in forensic science*, John Wiley & Sons, 2012.
- [4] A. C. Ferrari, "Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects," *Solid State Communications*, vol. 143, n° 1, pp. 47-48, 2007.
- [5] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito y A. Jorio, "Raman spectroscopy of carbon nanotubes," *Physics Reports*, vol. 409, n° 2, pp. 47-99, 2005.
- [6] E. Smidt y K. Meissl, "The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management," *Waste Management*, vol. 27, n° 2, pp. 268-276, 2007.
- [7] C. Muehlethaler, G. Massonnet y P. Esseiva, "The application of chemometrics on Infrared and Raman spectra as a tool for the forensic analysis of paints," *Forensic science international*, vol. 209, n° 1, pp. 173-182, 2011.
- [8] E. G. Bartick, "Applications of vibrational spectroscopy in criminal forensic analysis," *Handbook of vibrational spectroscopy*, 2002.
- [9] A. G. Ryder, G. M. O'Connor y T. J. Glynn, "Identifications and quantitative measurements of narcotics in solid mixtures using near-IR Raman spectroscopy and multivariate analysis," *Journal of Forensic Science*, vol. 44, n° 5, pp. 1013-1019, 1999.
- [10] W. M. Tolles, J. W. Nibler, J. R. McDonald y A. B. Harvey, "A Review of the Theory and Application of Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy (CARS)," *Applied Spectroscopy*, vol. 31, n° 4, pp. 253-271, 1977.
- [11] Y. Roggo, P. Chalus, L. Maurer, C. Lema-Martinez, A. Edmond y N. Jent, "A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical technologies," *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, vol. 44, n° 3, pp. 683-700, 2007.
- [12] J. C. Carter, W. E. Brewer y S. M. Angel, "Raman spectroscopy for the in situ identification of cocaine and selected adulterants," *Applied Spectroscopy*, vol. 54, n° 12, pp. 1876-1881, 2000.
- [13] Ž. Šmit, K. Janssens, K. Proost y I. Langus, "Confocal μ -XRF depth analysis of paint layers," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 219, pp. 35-40, 2004.

- [14] P. L. Stiles, J. A. Dieringer, N. C. Shah y R. P. Van Duyne, "Surface-Enhanced Raman Spectroscopy," *Annual Review of Analytical Chemistry*, vol. 1, p. 601–626, 2008.
- [15] K. A. Willets y R. P. Van Duyne, "Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing," *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 58, pp. 267-297, 2007.
- [16] P. Lee y D. Meisel, "Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 86, nº 17, pp. 3391-3395, 1982.
- [17] M. Monge, "Nanopartículas de plata: métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericidas," *Anales de Química*, vol. 105, nº 1, pp. 33-41, 2009.
- [18] G. Duan, C. Zhang, A. Li, X. Yang, L. Lu y X. Wang, "Preparation and characterization of mesoporous zirconia made by using a poly (methyl methacrylate) template.," *Nanoscale research letters*, vol. 3, nº 3, p. 118, 2008.