

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS



***CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS DE EVIDENCIAS FORENSES
MEDIANTE TÉCNICAS NO DESTRUCTIVAS Y ANÁLISIS
MULTIVARIADO***

**Tesis presentada a la Universidad de Chile para optar al grado
de Doctor en Química por:**

KARLA ALEJANDRA LEIVA MIRANDA

**Directores de Tesis: Dr. Pablo Richter Duk
Dr. Edwar Fuentes Pérez**

Codirector de Tesis: Dr. Pedro Sáez Martínez

Santiago-CHILE

Marzo 2020

Agradecimientos

A mis padres, Leopoldo y Rosa, quienes han sido un apoyo incondicional en esta y todas las etapas de mi vida, por la paciencia y la aceptación de mis proyectos, por creer en mí y en mis sueños, por nunca dudar de que todo es posible con perseverancia, por nunca rendirse a pesar de las dificultades de la vida. A mis hermanos, Claudio y Leopoldo, que siempre han estado cuidándome, desde muy pequeña enseñándome y apoyándome con los retos que me pone la vida. A mis sobrinos, Hallgrimur, Elinbjörg y Miguel, que me alegran el día cada vez que los veo y me enorgullece verlos crecer.

A Leonardo, mi compañero en la vida, quien desde el primer momento creyó en mí, dándome su apoyo incondicionalmente. Por escuchar mis dudas, por ser mi roca y ayudarme a levantar cada vez que caí en el camino a lograr mis metas y mis sueños. Por ser un guía cuando todo se veía gris y me era difícil continuar.

A mis directores de Tesis, Edwar Fuentes y Pablo Richter, por creer en mi proyecto de tesis y aventurarse conmigo en esta investigación que ha durado 6 años en dar al fin frutos. Por aportar con sus conocimientos, los que han sido fundamentales para el desarrollo de la tesis. A mi codirector de Tesis, Pedro Sáez, por quien pude realizar mi investigación, por siempre haber estado ahí, pendiente de que todo se pudiera realizar en las mejores condiciones, y por sobre todo por siempre tener ideas nuevas, que si bien alargaban la tesis, hacían aún más interesante el trabajo.

Al Laboratorio de Criminalística Central de la Policía de Investigaciones, Sección Microanálisis, por permitirme realizar mi trabajo en sus dependencias con toda la libertad posible, utilizando equipamiento de última generación, entregándome todas las herramientas e implementos necesarios para el buen desarrollo de la tesis. A Francisco, José y Cristian, por hacer los días más llevaderos y no tan rutinarios.

A Fernando y Carmen, del Instituto Universitario de Investigación en Ciencias Policiales de la Universidad de Alcalá, España, por haberme permitido realizar parte de mi investigación en sus laboratorios, estando siempre a mi disposición por cualquier consulta, siempre preocupados de mi bienestar.

Por último, a la beca Doctorado en Chile de CONICYT 20140354 por haberme permitido realizar este doctorado.

Abreviaturas

AAS	Ing. Atomic absorption spectroscopy Esp. Espectroscopía de absorción atómica
AFM	Ing. Atomic force microscopy Esp. Microscopía de fuerza atómica
ANOVA	Ing. Analysis of variance Esp. Análisis de varianza
ATR–FTIR	Ing. Attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy Esp. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier y reflectancia total atenuada
BLC	Ing. Linear baseline correction Esp. Corrección de línea base
BSE	Ing. Back scatter electron Esp. Electrones retrodifundidos
CCSWA	Ing. Common Component and Specific Weigh Analysis Esp. Análisis de pesos específico y componentes comunes
CIE	Fra. Commission Internationale de l’Eclairage Esp. Comisión Internacional de Iluminación
COW	Ing. Correlation optimized warping Esp. Alineación optimizada mediante correlación
CRM	Ing. Confocal raman microspectroscopy Esp. Microespectroscopía confocal Raman
CT	Ing. Computerized tomography Esp. Tomografía computarizada
CVA	Ing. Canonical variate analysis Esp. Análisis de variables canónicas
DESI–MS	Ing. Desorption electrospray ionization - mass spectrometry Esp. Desorción e ionización por electrospray acoplado a espectrometría de masas
DNT	Ing. Dinitrotoluene Esp. Dinitrotolueno
DOE	Ing. Design of experiment Esp. Diseño de experimento
DPA	Ing. Diphenylamine Esp. Difenilamina
DT	Ing. Detrending Esp. Remoción o eliminación de tendencia
DV	Ing. Derivative Esp. Derivada
EC	Ing. Ethyl centralite Esp. Etilcentralita
EDX	Ing. Energy dispersive X ray Esp. Energía dispersiva de rayos X

FTIR-PAS	Ing. Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy Esp. Espectroscopía fotoacústica infrarroja con transformada de Fourier
FT-NIR	Ing. Fourier transform near-infrared Esp. Espectroscopía de infrarrojo cercano con transformada de Fourier
GFAAS	Ing. Graphite furnace atomic absorption spectroscopy Esp. Espectroscopía de absorción atómica con horno grafito
GS-MS	Ing. Gas chromatography mass spectrometry Esp. Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
GC-NPD	Ing. Gas chromatography – nitrogen phosphorous detector Esp. Cromatografía gaseosa acoplada a un detector de fósforo y nitrógeno
GC-TEA	Ing. Gas chromatography thermal energy analyzer Esp. Cromatografía de gases acoplada a un analizador de energía térmica
GRIM	Ing. Glass refractive index measurement Esp. Medida del índice de refracción en vidrio
GSR	Ing. Gunshot residue Esp. Residuo de disparo
HCA	Ing. Hierarchical cluster analysis Esp. Análisis de conglomerados jerárquicos
HSI-UV/ VIS/NIR	Ing. Hyperspectral imaging ultraviolet/visible/near infrared spectroscopy Esp. Imagen hiperespectral y espectroscopía ultravioleta/visible/infrarrojo cercano
ICP-AES	Ing. Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy Esp. Plasma inductivamente acoplado a espectroscopía de emisión atómica
ICP-MS	Ing. Inductively coupled plasma mass spectrometry Esp. Plasma inductivamente acoplado a espectrometría de masa
ICP-OES	Ing. Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy Esp. Plasma inductivamente acoplado a espectroscopía de emisión óptica
IGSR	Ing. Inorganic gunshot residue Esp. Residuo de disparo inorgánico
IMS	Ing. Ion mobility spectroscopy Esp. Espectrometría de movilidad iónica
k-NN	Ing. k-nearest neighbors Esp. k-ésimo vecino más cercano
LA-ICP- MS	Ing. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry Esp. Ablación láser con plasma inductivamente acoplado a espectrometría de masa
LC- QTOF-MS	Ing. Liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry Esp. Cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masa con cuadrupolo-tiempo de vuelo
LC- MS/MS	Ing. Liquid chromatography tandem-mass spectrometry Esp. Cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masa en tándem
LDA	Ing. linear discriminant analysis Esp. Análisis discriminante lineal
LIBS	Ing. Laser induced breakdown spectroscopy Esp. Espectroscopía de plasma inducido por láser

MC	Ing. Methyl centralite Esp. Metilcentralita
MCR-ALS	Ing. Multivariate curve resolution and alternating least squares Esp. Resolución multivariada de curvas con mínimos cuadrados alternantes
MLR	Ing. Multiple linear regression Esp. Regresión lineal múltiple
MSC	Ing. Multiplicative scatter correction Esp. Corrección de la dispersión multiplicativa
NAA	Ing. Neutron activation analysis Esp. Análisis por activación neutrónica
NC	Ing. Nitrocellulose Esp. Nitrocelulosa
NG	Ing. Nitroglycerin Esp. Nitroglicerina
OEM	Ing. Original Equipment Manufacturer's Esp. Equipamiento de manufactura original
OFF	Ing. Baseline offset Esp. Corrección del Offset
OGSR	Ing- Organic gunshot residue Esp. Residuo de disparo orgánico
OPLS-DA	Ing. Orthogonal projections to latent structures – discriminant analysis Esp. Proyecciones ortogonales a las estructuras latentes – análisis discriminante
OSC	Ing. Orthogonal signal correction Esp. Corrección ortogonal de la señal
PAR	Ing. Pareto Esp. Pareto
PCA	Ing. Principal component analysis Esp. Análisis de componentes principales
PIXE	Ing. Particle induced x ray emission Esp. Emisión de rayos X inducida por partículas
PLS	Ing. Partial least square Esp. Mínimos cuadrados parciales
PLS-DA	Ing. Partial least square discriminant analysis Esp. Mínimos cuadrados parciales discriminantes
QDA	Ing. Quadratic discriminant analysis Esp. Análisis discriminante cuadrático
RS	Ing. Raman spectroscopy Esp. Espectroscopía Raman
RMSE	Ing. Root mean square error Esp. Raíz del error cuadrático medio
SE	Ing. Secondary electrons Esp. Electrones secundarios
SEM-EDX	Ing. Scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray Esp. Microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X

SGS	Ing. Savitzky-Golay smoothing Esp. Suavizado de Savitzky-Golay
SIMCA	Ing. Soft independent modelling by class analogy Esp. Modelamiento independiente y simple por analogía de clases
SNV	Ing. Standard normal variate Esp. Variación normal estándar
SPME	Ing. Solid phase microextraction Esp. Microextracción en fase sólida
SR-IR	Ing. Specular-reflection IR spectroscopy Esp. Espectroscopía IR de reflexión especular
SVN	Ing. Support vector machine Esp. Máquina de soporte vectorial
SWASV	Ing. Square wave anodic stripping voltammetry Esp. Voltametría de redisolución anódica de onda cuadrada
SWV	Ing. Square wave voltammetry Esp. Voltametría de onda cuadrada
TEM	Ing. Transmission electron microscopy Esp. Microscopía electrónica de transmisión
TOF-SIMS	Ing. Time of flight secondary ion mass spectrometry Esp. Tiempo de vuelo con espectrometría de masas de iones secundarios
UV	Ing. Unit variance Esp. Varianza unitaria
UV-vis	Ing. Ultraviolet-visible spectroscopy Esp. Espectroscopia ultravioleta-visible
VP-SEM	Ing. Variable pressure scanning electron microscopy Esp. Microscopía electrónica de barrido con presión variable
XRD	Ing. X ray diffraction Esp. Difracción de rayos X
XRF	Ing. X ray fluorescence Esp. Espectroscopía de fluorescencia de rayos X

Tabla de contenidos

1.	Introducción	1
1.1.	La problemática en la Química Analítica.....	1
1.2.	Contexto Forense.....	2
1.3.	Técnicas no destructivas.....	3
1.3.1.	Microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX)	4
1.3.2.	Espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF).....	5
1.3.3.	Espectroscopía UV visible (UV-vis)	5
1.3.4.	Espectroscopía Raman (RS).....	6
1.3.5.	Microespectroscopía confocal Raman (CRM).....	6
1.3.6.	Espectroscopía Infrarroja (FTIR)	7
1.3.6.1.	Fotoacústica (PAS)	7
1.3.6.2.	Reflectancia total atenuada (ATR)	7
1.3.7.	Difracción de rayos X (XRD)	8
1.3.8.	Análisis por activación neutrónica (NAA).....	9
1.4.	Quimiometría	9
1.4.1.	Reconocimiento de patrones no supervisado	10
1.4.1.1.	Análisis de componentes principales (PCA)	10
1.4.2.	Reconocimiento de patrones supervisado	10
1.4.2.1.	Análisis discriminante lineal (LDA).....	11
1.4.2.2.	Mínimos cuadrados parciales discriminantes (PLS-DA).....	11
1.4.2.3.	Proyecciones ortogonales a las estructuras latentes discriminantes (OPLS-DA).....	12
1.4.3.	Pretratamiento de datos	12
1.4.3.1.	Centrado.....	12
1.4.3.2.	Escalado, estandarizado o unit variance (UV).....	13
1.4.3.3.	Pareto (PAR).....	13
1.4.3.4.	Corrección de Línea Base (BLC).....	13
1.4.3.5.	Corrección del Offset (Off).....	13
1.4.3.6.	Corrección de la dispersión multiplicativa (MSC)	13
1.4.3.7.	Variación normal estándar (SVN)	14
1.4.3.8.	Remoción o eliminación de tendencia (Detrending, DT).....	14
1.4.3.9.	Filtro de Savitzky-Golay (SGS).....	15
1.4.3.10.	Corrección ortogonal de la señal (OSC)	15
1.4.3.11.	Normalización.....	15
1.4.3.12.	Derivada (DV)	15
1.4.3.13.	Alineación optimizada mediante correlación (COW)	16
1.5.	Matrices en estudio.....	16
2.	Hipótesis.....	18
3.	Objetivos	19
3.1	Objetivos Generales	19
3.2	Objetivos Específicos	19
4.	Materiales y Métodos	20

4.1	Reactivos	20
4.2	Equipos	20
4.3	Materiales	20
4.4	Softwares	21
5.	Capítulo 1	22
	<i>Análisis de Vidrio</i>	22
5.1	Introducción al Vidrio	23
5.2	Muestras	29
5.3	Metodologías	31
5.3.1	Preparación de las muestras de vidrio	31
5.3.1.1	Preparación para SEM–EDX, XRF, UV–vis y CRM	31
5.3.1.2	Preparación para NAA	31
5.3.1.2.1	Limpieza	31
5.3.1.2.2	Preparación pre-irradiación.....	32
5.3.1.2.3	Preparación post-irradiación.....	32
5.3.2	Condiciones de análisis	32
5.3.2.1	Condiciones para microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X en el análisis de vidrio	32
5.3.2.2	Condiciones para espectroscopía de fluorescencia de rayos X en el análisis de vidrio	33
5.3.2.3	Condiciones para espectroscopía ultravioleta-visible en el análisis de vidrio	34
5.3.2.4	Condiciones para microespectroscopía confocal Raman en el análisis de vidrio	34
5.3.2.5	Condiciones para análisis por activación neutrónica en el análisis de vidrio	35
5.4	Resultados y Discusión	37
5.4.1	Análisis y clasificación de vidrios.....	37
5.4.1.1	Análisis realizados mediante microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X	39
5.4.1.1.1	Análisis discriminante lineal en espectros de energía dispersiva de rayos X	40
5.4.1.1.2	Análisis realizados mediante fluorescencia de rayos X	41
5.4.1.1.2.1	Análisis discriminante lineal con espectros de fluorescencia de rayos X	42
5.4.1.1.2.2	Mínimos cuadrados parciales discriminantes con espectros de fluorescencia de rayos X.....	44
5.4.1.1.3	Análisis realizados mediante UV–vis	46
5.4.1.1.3.1	Análisis discriminante lineal con espectros de reflectancia.....	49
5.4.1.1.3.2	Mínimos cuadrados parciales discriminantes con espectros de reflectancia	51
5.4.1.1.4	Análisis realizados mediante microespectroscopía confocal Raman	52
5.4.1.1.4.1	Análisis discriminante lineal con espectros Raman.....	53
5.4.1.1.4.2	Mínimos cuadrados parciales discriminantes con espectros Raman	54
5.4.1.1.5	Análisis realizados mediante NAA.	55
5.4.1.1.5.1	Análisis de componentes principales en concentración de elementos.....	55
5.4.1.1.6	Comparación de herramientas quimiométricas	56
5.5	Conclusiones análisis de vidrio	60
6.	Capítulo 2	61
	<i>Análisis de Pinturas</i>	61
6.1	Introducción Pinturas automotrices.....	62
6.2	Muestras	68

6.3	Metodologías.....	71
6.3.1	Condiciones de análisis	71
6.3.1.1	Condiciones para espectroscopía Raman en el análisis de pinturas automotrices.....	71
6.3.1.2	Condiciones para espectroscopía fotoacústica infrarroja con transformada de Fourier en el análisis de pinturas automotrices	71
6.3.1.3	Condiciones para espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier y reflectancia total atenuada en el análisis de pinturas automotrices	72
6.3.1.4	Condiciones de análisis para espectroscopía de fluorescencia de rayos X en el análisis de pinturas automotrices.....	72
6.3.1.5	Condiciones para difracción de rayos X en el análisis de pinturas automotrices	73
6.4	Resultados y Discusión	74
6.4.1	Análisis y clasificación de Pinturas.....	76
6.4.1.1	Análisis realizados mediante espectroscopía Raman	77
6.4.1.1.1	Selección de pretratamiento de datos.....	80
6.4.1.1.2	Análisis discriminante lineal en espectros Raman.....	82
6.4.1.1.3	Proyecciones ortogonales a las estructuras latentes discriminantes con espectros Raman.....	83
6.4.1.1.4	Comparación LDA vs OPLS-DA utilizando espectros Raman	86
6.4.1.2	Análisis realizados mediante espectroscopía infrarroja fotoacústica	88
6.4.1.2.1	Selección de pretratamiento de datos.....	90
6.4.1.2.2	Análisis discriminante lineal en espectros infrarrojo fotoacústicos.....	91
6.4.1.2.3	Proyecciones ortogonales a las estructuras latentes discriminantes con espectros infrarrojo fotoacústicos.....	93
6.4.1.2.4	Comparación LDA vs OPLS-DA utilizando espectros infrarrojo fotoacústico	96
6.4.1.3	Análisis realizados mediante espectroscopía infrarroja con reflectancia total atenuada.....	98
6.4.1.3.1	Selección de pretratamiento de datos.....	101
6.4.1.3.2	Análisis discriminante lineal en espectros infrarrojo de reflectancia total atenuada.....	102
6.4.1.3.3	Proyecciones ortogonales a las estructuras latentes discriminantes con espectros infrarrojo de reflectancia total atenuada	103
6.4.1.3.4	Comparación LDA vs OPLS-DA utilizando espectros infrarrojo con reflectancia total atenuada.....	106
6.4.1.4	Análisis realizados mediante Espectroscopía de fluorescencia de rayos X	107
6.4.1.4.1	Selección de pretratamiento de datos.....	110
6.4.1.4.2	Análisis discriminante lineal en espectros de fluorescencia de rayos X	111
6.4.1.4.3	Proyecciones ortogonales a las estructuras latentes discriminantes en espectros de fluorescencia de rayos X.....	113
6.4.1.4.4	Comparación LDA vs OPLS-DA utilizando espectros de fluorescencia de rayos X	115
6.4.1.5	Análisis realizados mediante difracción de rayos X	117
6.4.1.5.1	Selección de pretratamiento de datos.....	120
6.4.1.5.2	Análisis discriminante lineal en difractogramas	121
6.4.1.5.3	Proyecciones ortogonales a las estructuras latentes discriminantes en difractogramas	123

6.4.1.5.4	Comparación LDA vs OPLS–DA utilizando difractogramas.....	126
6.4.1.6	Comparación herramientas quimiométricas.....	127
6.4.2	Fusión de Datos.....	132
6.4.2.1	Fusión espectros Raman – ATR–FTIR.....	133
6.4.2.2	Fusión espectros XRF – XRD.....	136
6.4.2.3	Comparación Fusión de datos.....	138
6.5	Conclusiones análisis de pinturas.....	141
7.	Capítulo 3.....	144
	<i>Análisis de Residuos de Disparo</i>	144
7.1	Introducción Residuos de Disparo.....	145
7.1.1	Diferenciación de municiones.....	146
7.1.2	Distancia de Disparo.....	151
7.2	Muestras.....	157
7.2.1	Muestras de Pólvora.....	157
7.2.2	Muestras de Primer.....	158
7.2.3	Muestras de residuos de disparo en vainillas.....	159
7.2.4	Muestras de residuos de disparo sobre telas.....	160
7.3	Metodología.....	161
7.3.1	Preparación de muestras.....	161
7.3.1.1	Preparación de Primer y Pólvora.....	161
7.3.1.2	Preparación de GSR en vainillas.....	161
7.3.1.3	Preparación de GSR en telas.....	161
7.3.2	Condiciones de análisis.....	162
7.3.2.1	Condiciones para espectroscopía fotoacústica infrarroja con transformada de Fourier en el análisis de primer y pólvora.....	162
7.3.2.2	Condiciones para microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X para el análisis de residuos de disparo.....	162
7.3.2.3	Condiciones para difracción de rayos X en el análisis de residuos de disparo ..	163
7.4	Resultados y Discusión.....	165
7.4.1	Análisis de Primer.....	165
7.4.1.1	Selección de pretratamiento de datos.....	167
7.4.1.2	Análisis discriminante lineal en primers.....	167
7.4.1.3	Proyecciones ortogonales a las estructuras latentes discriminantes en primers.....	167
7.4.1.4	Comparación LDA vs OPLS-DA utilizando espectros infrarrojo fotoacústicos en primer.....	170
7.4.2	Análisis de Pólvora.....	171
7.4.2.1	Selección del pretratamiento de datos.....	173
7.4.2.2	Análisis discriminante lineal en pólvora.....	174
7.4.2.3	Proyecciones ortogonales a las estructuras latentes discriminantes en pólvora.....	175
7.4.2.4	Comparación LDA vs OPLS-DA utilizando espectros infrarrojo fotoacústicos en pólvora.....	178
7.4.3	Análisis de residuos de disparo.....	179
7.4.3.1	Análisis de componentes principales en residuos de disparo.....	180
7.4.3.2	Análisis discriminante lineal en residuos de disparo.....	181
7.4.3.3	Proyecciones ortogonales a las estructuras latentes en residuos de disparo.....	182

7.4.3.4 Comparación LDA vs OPLS–DA utilizando espectros de dispersión de rayos X en GSR	183
7.4.4 Análisis de distancia de disparo	183
7.4.4.1 Análisis Univariado de GSR	185
7.4.4.2 Análisis Multivariado de GSR	186
7.4.4.2.1 Mínimos cuadrados parciales (PLS)	186
7.5 Conclusiones análisis de residuos de disparo	190
8. Bibliografía.....	191
9. Anexo 1	202
10. Anexo 2.	209
11. Anexo 3	223

Índice de Tablas

Tabla 1: Variedad de vidrios Pilkington-Lirquén estudiados.....	30
Tabla 2: Condiciones de análisis mediante SEM–EDX para vidrio.....	33
Tabla 3: Condiciones de análisis mediante XRF para vidrio.....	33
Tabla 4: Condiciones de análisis mediante UV-vis para vidrio.....	34
Tabla 5: Condiciones de análisis mediante microespectroscopía confocal Raman para vidrio.....	34
Tabla 6: Radioisótopos medidos mediante la técnica NAA para vidrio.....	35
Tabla 7: Tabla de clasificación de LDA ejecutado con los 10 primeros componentes principales de PCA realizado sobre los espectros de energía dispersiva de rayos X corregidos de los vidrios para el set de calibración.....	41
Tabla 8: Tabla de clasificación de LDA ejecutado con los 10 primeros componentes principales de PCA realizado sobre los espectros de fluorescencia de rayos X corregidos de los vidrios para el set de validación.....	44
Tabla 9: Tabla de clasificación de PLS–DA ejecutado sobre los espectros de fluorescencia de rayos X corregidos de los vidrios del set de validación.....	45
Tabla 10: Tabla de clasificación de LDA ejecutado sobre los 10 primeros componentes principales de PCA realizado sobre los espectros de reflectancia corregidos de los vidrios para el set de validación.....	50
Tabla 11: Tabla de clasificación de PLS–DA realizado sobre los espectros de reflectancia corregidos de los vidrios para el set de validación.....	51
Tabla 12: Tabla de clasificación de LDA ejecutado sobre los 10 primeros componentes principales de PCA realizado sobre los espectros Raman corregidos de los vidrios para el set de validación.....	53
Tabla 13: Tabla de clasificación de PLS–DA realizado sobre los espectros Raman corregidos de 119 muestras de vidrio para el set de validación.....	54
Tabla 14: Resumen de los porcentajes de clasificación para cada algoritmo matemático aplicado a las diversas técnicas utilizadas para las muestras de vidrio.....	56
Tabla 15: Distribución de tamaños de las diferentes capas en una pintura.....	63
Tabla 16: Muestras de pinturas otorgadas por la empresa CODELPA.....	69
Tabla 17: Condiciones de análisis mediante espectroscopía Raman para pinturas.....	71
Tabla 18: Condiciones de análisis mediante FTIR–PAS.....	71
Tabla 19: Condiciones de análisis mediante ATR–FTIR.....	72
Tabla 20: Condiciones de análisis mediante XRF para pinturas automotrices.....	72
Tabla 21: Condiciones de análisis mediante XRD para pinturas automotrices.....	73
Tabla 22: Tabla de pretratamiento de datos para espectros Raman de pinturas automotrices.....	81
Tabla 23: Tabla de clasificación de LDA ejecutado sobre los 10 primeros componentes principales realizado con los espectros Raman corregidos de pinturas automotrices de color gris para el set de validación.....	82
Tabla 24: Tabla de clasificación de LDA ejecutado sobre los 10 primeros componentes principales realizado con los espectros Raman corregidos de pinturas automotrices de color rojo para el set de validación.....	83

Tabla 25: Número de componentes predictivos y ortogonales para los modelos de OPLS–DA de los colores estudiados utilizando espectroscopía Raman.	83
Tabla 26: Porcentajes de clasificación de los modelos LDA y OPLS–DA de calibración y validación para los cinco colores de pinturas mediante espectros Raman.	86
Tabla 27: Tabla de pretratamiento de datos para espectros infrarrojo fotoacústicos.	91
Tabla 28: Tabla de clasificación de LDA ejecutado sobre los 10 primeros componentes principales realizado con los espectros infrarrojo fotoacústicos corregidos de pinturas automotrices de color gris para el set de validación.	92
Tabla 29: Tabla de clasificación de LDA ejecutado sobre los 10 primeros componentes principales realizado con los espectros infrarrojo fotoacústicos corregidos de pinturas automotrices de color rojo para el set de validación.	93
Tabla 30: Número de componentes predictivos y ortogonales para los modelos de OPLS–DA de los colores estudiados utilizando espectroscopía infrarroja fotoacústica.	93
Tabla 31: Porcentajes de clasificación de los modelos LDA y OPLS–DA de calibración y validación para los cinco colores de pinturas mediante espectros infrarrojo fotoacústicos.	97
Tabla 32: Tabla de pretratamiento de datos para espectros infrarrojo de reflectancia total atenuada.	101
Tabla 33: Tabla de clasificación de LDA ejecutado sobre los 10 primeros componentes principales realizado con los espectros infrarrojo de reflectancia total atenuada corregidos de pinturas automotrices de color gris para el set de validación.	102
Tabla 34: Tabla de clasificación de LDA ejecutado sobre los 10 primeros componentes principales realizado con los espectros infrarrojo de reflectancia total atenuada corregidos de pinturas automotrices de color rojo para el set de validación.	103
Tabla 35: Número de componentes predictivos y ortogonales para los modelos de OPLS–DA de los colores estudiados utilizando espectroscopía infrarroja con reflectancia total atenuada.	103
Tabla 36: Porcentajes de clasificación de los modelos LDA y OPLS–DA de calibración y validación para los cinco colores de pinturas mediante espectros infrarrojo con reflectancia total atenuada.	106
Tabla 37: Tabla de pretratamiento de datos para espectros de fluorescencia de rayos X.	111
Tabla 38: Tabla de clasificación de LDA ejecutado sobre los 10 primeros componentes principales realizado con los espectros de fluorescencia de rayos X corregidos de pinturas automotrices de color gris para el set de validación.	112
Tabla 39: Tabla de clasificación de LDA ejecutado sobre los 10 primeros componentes principales realizado con los espectros de fluorescencia de rayos X corregidos de pinturas automotrices de color rojo para el set de validación.	113
Tabla 40: Número de componentes predictivos y ortogonales para los modelos de OPLS–DA de los colores estudiados utilizando espectros de fluorescencia de rayos X.	113
Tabla 41: Porcentajes de clasificación de los modelos LDA y OPLS–DA de calibración y validación para los cinco colores de pinturas mediante espectros de fluorescencia de rayos X.	116

Tabla 42: Parámetros asociados a la estructura cristalina de los compuestos encontrados en las pinturas, siendo {h k l} los índices de Miller, d la distancia interplanar e I la intensidad del peak en porcentaje relativo.	120
Tabla 43: Tabla de pretratamiento de datos para difractogramas.	121
Tabla 44: Tabla de clasificación de LDA ejecutado sobre los 10 primeros componentes principales realizado con los difractogramas corregidos de pinturas automotrices de color gris para el set de validación.	122
Tabla 45: Tabla de clasificación de LDA ejecutado sobre los 10 primeros componentes principales realizado con los difractogramas corregidos de pinturas automotrices de color gris para el set de validación.	123
Tabla 46: Número de componentes predictivos y ortogonales para los modelos de OPLS-DA de los colores estudiados utilizando difractogramas.	123
Tabla 47: Porcentajes de clasificación de los modelos LDA y OPLS-DA de calibración y validación para los cinco colores de pinturas mediante difractogramas.	126
Tabla 48: Resumen de los porcentajes de clasificación para LDA y OPLS-DA aplicado a las diversas técnicas utilizadas para las muestras de pintura de diferentes colores. ...	129
Tabla 49: Número de componentes predictivos y ortogonales para los modelos de OPLS-DA de los colores estudiados utilizando fusión de los espectros Raman – ATR-FTIR.	133
Tabla 50: Número de componentes predictivos y ortogonales para los modelos de OPLS-DA de los colores estudiados utilizando fusión de los espectros XRF – XRD. .	136
Tabla 51: Resumen de los porcentajes de clasificación para OPLS-DA aplicando fusión de datos a las muestras de pintura de diferentes colores.	139
Tabla 52: Calibres y marcas de las municiones utilizadas para el estudio de pólvora...	158
Tabla 53: Calibres y marcas de municiones utilizadas para el estudio de primer.....	159
Tabla 54: Marcas de las municiones 9mm utilizadas en el estudio de GSR.....	160
Tabla 55: Condiciones de análisis de FTIR-PAS para pólvora y primer.	162
Tabla 56: Condiciones de análisis mediante SEM-EDX para residuos de disparo.....	163
Tabla 57: Condiciones de análisis de XRD de residuos de disparo en telas.....	164
Tabla 58: Bandas espectrales infrarrojas características para primers de municiones .38.	167
Tabla 59: Bandas espectrales infrarrojas características para primers de municiones 9 mm.	169
Tabla 60: Tabla de pretratamiento de datos para espectros infrarrojo fotoacústicos en pólvoras.	173
Tabla 61: Tabla de clasificación de LDA ejecutado sobre los 10 primeros componentes principales de PCA realizado sobre los espectros FTIR-PAS corregidos de las pólvoras de municiones .38 para el set de validación.	174
Tabla 62: Tabla de clasificación de LDA ejecutado sobre los 10 primeros componentes principales realizado con los espectros FTIR-PAS corregidos de las pólvoras de municiones 9 mm para el set de validación.....	175
Tabla 63: Bandas espectrales infrarrojas características para pólvora de municiones .38.	176
Tabla 64: Bandas espectrales infrarrojas características para pólvora de municiones 9 mm.	178

Tabla 65: Porcentajes de clasificación de los modelos LDA y OPLS–DA de calibración y validación para las pólvoras mediante espectros fotoacústicos.	178
Tabla 66: Tabla de pretratamiento de datos para espectros de dispersión de rayos X en residuos de disparo.	181
Tabla 67: Tabla de clasificación de LDA ejecutado sobre los 10 primeros componentes principales de PCA realizado sobre los espectros de energía dispersiva corregidos de los residuos de disparo.	181
Tabla 68: Parámetros asociados a la estructura cristalina cúbica del plomo metálico, siendo {h k l} los índices de Miller, d la distancia interplanar e I la intensidad del peak en porcentaje relativo.	185
Tabla 69: Tabla de clasificación de LDA ejecutado sobre los 10 primeros componentes principales de PCA realizado sobre los espectros de fluorescencia de rayos X corregidos de los vidrios para el set de calibración	203
Tabla 70: Tabla de clasificación de PLS–DA ejecutado sobre los espectros de fluorescencia de rayos X corregidos de los vidrios del set de calibración.	204
Tabla 71: Tabla de clasificación de LDA ejecutado sobre los 10 primeros componentes principales de PCA realizado sobre los espectros de reflectancia corregidos de los vidrios para el set de calibración.	205
Tabla 72: Tabla de clasificación de PLS–DA realizado sobre los espectros de reflectancia corregidos de los vidrios para el set de calibración.	206
Tabla 73: Tabla de clasificación de LDA ejecutado sobre los 10 primeros componentes principales de PCA realizado sobre los espectros Raman corregidos de los vidrios para el set de calibración.	207
Tabla 74: Tabla de clasificación de PLS–DA realizado sobre los espectros Raman corregidos de 119 muestras de vidrio para el set de calibración.	208
Tabla 75: Porcentajes de clasificación del set de validación utilizando OPLS–DA sobre espectros Raman en pinturas automorices de color gris.	209
Tabla 76: Porcentajes de clasificación del set de validación utilizando OPLS–DA sobre espectros Raman en pinturas automorices de color rojo.	210
Tabla 77: Porcentajes de clasificación del set de validación utilizando OPLS–DA sobre espectros infrarrojo fotoacústicos en pinturas automorices de color gris.	211
Tabla 78: Porcentajes de clasificación del set de validación utilizando OPLS–DA sobre espectros infrarrojo fotoacústicos en pinturas automorices de color rojo.	212
Tabla 79: Porcentajes de clasificación del set de validación utilizando OPLS–DA sobre espectros infrarrojo de reflectancia total en pinturas automorices de color gris.	213
Tabla 80: Porcentajes de clasificación del set de validación utilizando OPLS–DA sobre espectros infrarrojo de reflectancia total en pinturas automorices de color rojo.	214
Tabla 81: Porcentajes de clasificación del set de validación utilizando OPLS–DA sobre espectros de fluorescencia de rayos X en pinturas automorices de color gris.	215
Tabla 82: Porcentajes de clasificación del set de validación utilizando OPLS–DA sobre espectros de fluorescencia de rayos X en pinturas automorices de color rojo.	216
Tabla 83: Porcentajes de clasificación del set de validación utilizando OPLS–DA sobre difractogramas en pinturas automorices de color gris.	217
Tabla 84: Porcentajes de clasificación del set de validación utilizando OPLS–DA sobre difractogramas en pinturas automorices de color rojo.	218

Tabla 85: Porcentajes de clasificación del set de validación utilizando OPLS–DA sobre la fusión de datos Raman – ATR-FTIR en pinturas automorices de color gris.	219
Tabla 86: Porcentajes de clasificación del set de validación utilizando OPLS–DA sobre la fusión de datos Raman – ATR-FTIR en pinturas automorices de color rojo.	220
Tabla 87: Porcentajes de clasificación del set de validación utilizando OPLS–DA sobre la fusión de datos XRD – XRF en pinturas automorices de color gris.	221
Tabla 88: Porcentajes de clasificación del set de validación utilizando OPLS–DA sobre la fusión de datos XRD – XRF en pinturas automorices de color rojo.	222
Tabla 89: Porcentajes de clasificación del set de validación utilizando OPLS–DA sobre espectros de FTIR-PAS en pólvora de municiones .38.	223
Tabla 90: Porcentajes de clasificación del set de validación utilizando OPLS–DA sobre espectros de FTIR-PAS en pólvora de municiones 9 mm.	223

Índice de Figuras

Figura 1: Láminas de vidrio entregadas por la empresa Lirquén.....	29
Figura 2: Espectros de energía dispersiva de rayos X sin corregir en el intervalo 0.2 – 7.0 KeV, sin la señal de aluminio de las 160 muestras de vidrio diferenciadas por color. a) Espectro completo. b) Acercamiento al espectro.	40
Figura 3: Espectros de fluorescencia de rayos X sin corregir en el intervalo de 3.8 y 17 KeV de las 160 muestras de vidrio diferenciadas por color.....	42
Figura 4: Proyección sobre las primeras dos funciones discriminantes de las muestras de vidrio medidas mediante fluorescencia de rayos X.....	43
Figura 5: Modelos de predicción PLS–DA para cuatro clases, CLK155, EAAB, FLVC y RFVE, planteados utilizando los espectros de fluorescencia de rayos X. La línea punteada marca el límite Bayesiano sobre el cual una muestra es considerada perteneciente al grupo modelado.	46
Figura 6: Espectros de reflectancia sin corregir en el intervalo de luz visible entre 400 y 700nm de las 160 muestras de vidrio diferenciadas por color. a) Espectros de las clases CLK155, CTST, EACL y EALE b) Espectros de las clases CLK440, CLK445, EABG, EAEG, FLVC, SEBG, SEEG y STEG c) Espectros de las clases CLK755, EAAB, STAB, EABZ, RFVE y STSG d) Espectros de las clases CLS120 y CLS136.....	48
Figura 7: Proyección sobre las dos primeras funciones discriminantes de las muestras de vidrio medidas mediante UV-vis.	49
Figura 8: Espectros Raman sin corregir en el intervalo de 150 – 2250 cm ⁻¹ de las 160 muestras de vidrio diferenciadas por color.	52
Figura 9: Análisis de componentes principales realizado sobre 26 elementos cuantificados mediante NAA de las muestras de vidrio.	55
Figura 10: Diagrama de flujo propuestos para el análisis de muestras de vidrio.....	58
Figura 11: Láminas de pinturas entregadas por la empresa CODELPA.....	68
Figura 12: “Flakes” de un pintura metalizada de color rojo vista con un lente de 50X...74	74
Figura 13: Espectros Raman sin corregir en el intervalo de 166 y 3224 cm ⁻¹ de pinturas automotrices. a) Color gris. b) Color rojo. c) Color rojo metalizado. d) Color azul. e) Color verde.....	79
Figura 14: Modelo de predicción OPLS–DA para las pinturas de color gris utilizando espectros Raman. a) Modelo de predicción completo. b) Acercamiento al modelo donde se enmarcan dos grupos, el primero de las marcas NsK45, Ty1C3 y HdNH6; el segundo grupo tiene a las marcas HySG y VwLY7T. c) Acercamiento al modelo donde se enmarca el grupo con las marcas VwLA1W y VwL47M.....	84
Figura 15: Modelo de predicción OPLS-DA para las pinturas de color rojo utilizando espectros Raman.....	86
Figura 16: Porcentajes de pertenencia de los sets de calibración de LDA (azul) y OPLS–DA (naranja) para cada color utilizando espectros Raman.....	87
Figura 17: Espectros infrarrojo fotoacústicos sin corregir en los intervalos espectrales 501 – 1998 y 2461 – 3772 cm ⁻¹ de pinturas automotrices. a) Color gris. b) Color rojo. c) Color rojo metalizado. d) Color azul. e) Color verde.	90

Figura 18: Modelo de predicción OPLS–DA para las pinturas de color gris utilizando espectros infrarrojo fotoacústico. a) Modelo de predicción completo. b y c) Acercamiento al modelo de predicción.....	94
Figura 19: Modelo de predicción OPLS–DA para las pinturas de color rojo utilizando espectros infrarrojo fotoacústico.	96
Figura 20: Porcentajes de pertenencia de los sets de calibración de LDA (azul) y OPLS–DA (naranja) para cada color utilizando espectros infrarrojo fotoacústicos.....	97
Figura 21: Espectros infrarrojo de reflectancia total atenuada sin corregir en los intervalos espectrales 650 a 1850 cm^{-1} y 2741 a 4000 cm^{-1} de pinturas automotrices. a) Color gris. b) Color rojo. c) Color rojo metalizado. d) Color azul. e) Color verde.	100
Figura 22: Modelo de predicción OPLS–DA para las pinturas de color gris utilizando espectros infrarrojo con reflectancia total atenuada. a) Modelo de predicción completo. b) Acercamiento al modelo donde se enmarca el grupo de las marcas Hyundai SG, Mazda 24E y Volkswagen LB7Z. c) Acercamiento al modelo donde se enmarca el grupo con las marcas Volkswagen L47M y Honda NH6.....	104
Figura 23: Modelo de predicción OPLS–DA para las pinturas de color rojo utilizando espectros infrarrojo con reflectancia total atenuada.....	105
Figura 24: Porcentajes de pertenencia de los sets de calibración de LDA (azul) y OPLS–DA (naranja) para cada color utilizando espectros infrarrojos con reflectancia total atenuada.....	107
Figura 25: Espectros de fluorescencia de rayos X en los intervalos espectrales entre 4 – 7.45 y 9.02 – 29 KeV de pinturas automotrices. a) Color gris. b) Color rojo. c) Color rojo metalizado. d) Color azul. e) Color verde.	110
Figura 26: Modelo de predicción OPLS–DA para las pinturas de color gris utilizando espectros de fluorescencia de rayos X. a) Modelo de predicción completo. b) Acercamiento al modelo donde se enmarca el grupo con las marcas Toyota 1C3 y Honda NH6. c) Acercamiento al modelo donde se enmarca el grupo con las marcas Ns K45 y Hyundai SG.....	114
Figura 27: Modelo de predicción OPLS–DA para las pinturas de color rojo utilizando fluorescencia de rayos X.	115
Figura 28: Porcentajes de pertenencia de los sets de calibración de LDA (azul) y OPLS–DA (naranja) para cada color utilizando espectros de fluorescencia de rayos X.....	116
Figura 29: Difractogramas corregidos por COW en el intervalo de 5 – 70° de pinturas automotrices. a) Color gris. b) Color rojo. c) Color rojo metalizado. d) Color azul. e) Color verde.....	119
Figura 30: Modelo de predicción OPLS–DA para las pinturas de color gris utilizando difractogramas. a) Modelo de predicción completo. b) Acercamiento al modelo donde se enmarca el grupo de las marcas Vw LY7M y Vw L47M. c) Acercamiento al modelo de predicción.....	124
Figura 31: Modelo de predicción OPLS–DA para las pinturas de color rojo utilizando difractogramas. a) Modelo de predicción completo. b) Acercamiento al modelo donde se enmarca el grupo con las marcas Hyundai HB y Peugeot EKB. c) Acercamiento al modelo donde se enmarca el grupo con las marcas Toyota 3E5 y Ford 2251.....	125
Figura 32: Porcentajes de pertenencia de los sets de calibración de LDA (azul) y OPLS–DA (naranja) para cada color utilizando difractogramas.....	127
Figura 33: Diagrama de flujo para el análisis de muestras de pinturas automotrices. ...	131

Figura 34: Comparación de OPLS–DA en pintura gris realizados con técnicas instrumentales analíticas y la fusión de ellas. a) Raman. b) ATR–FTIR. c) Raman – ATR–FTIR.	134
Figura 35: Comparación de OPLS–DA en pintura rojo realizados con técnicas instrumentales analíticas y la fusión de ellas. a) Raman. b) ATR–FTIR. c) Raman – ATR–FTIR.	135
Figura 36: Comparación de OPLS–DA en pintura gris realizados con técnicas instrumentales analíticas y la fusión de ellas. a) XRF. b) XRD. c) XRF – XRD.	137
Figura 37: Comparación de OPLS–DA en pintura roja realizados con técnicas instrumentales analíticas y la fusión de ellas. a) XRF. b) XRD. c) XRF – XRD.	138
Figura 38: Estructuras moleculares de: a) nitrocelulosa. b) difenilamina. c) dinitrotolueno. d) nitroglicerina. e) etilcentralita. f) estifnato de plomo.	146
Figura 39: Algunas muestras de pólvora analizadas.	157
Figura 40: Cápsula iniciadora, la cual en su interior se encuentra el primer.	159
Figura 41: Imágenes de residuos de disparo en telas a distintas distancias correspondientes a: a) 5cm, b) 7.5cm, c) 10cm, d) 20cm, e) 30cm, f) 50cm, g) 100cm, h) 150cm y i) 200cm.	160
Figura 42: Espectros infrarrojo fotoacústicos sin corregir en el intervalo entre 500 y 4000 cm^{-1} de primers. a) primer .38 b) primer 9mm c) primer .32.	166
Figura 43: Modelo de predicción OPLS–DA para el primer de municiones .38 utilizando espectros FTIR–PAS.	168
Figura 44: Modelo de predicción OPLS–DA para el primer de municiones 9 mm utilizando espectros FTIR–PAS.	169
Figura 45: Porcentajes de pertenencia de los sets de calibración de LDA (azul) y OPLS–DA (naranja) para cada primer de distinto calibre utilizando espectros infrarrojo fotoacústico.	170
Figura 46: Espectros infrarrojo fotoacústicos sin corregir en el intervalo entre 500 y 4000 cm^{-1} de pólvoras. a) pólvora .32 b) pólvora .38 c) pólvora .40 d) pólvora 9 mm.	172
Figura 47: Modelo de predicción OPLS–DA para la pólvora de municiones .38 utilizando espectros FTIR–PAS.	176
Figura 48: Modelo de predicción OPLS–DA para pólvora de municiones 9mm utilizando espectros FTIR–PAS.	177
Figura 49: Porcentajes de pertenencia de los sets de calibración de LDA (azul) y OPLS–DA (naranja) para cada pólvora de distinto calibre utilizando espectros infrarrojos fotoacústicos.	179
Figura 50: Espectros de energía dispersiva sin corregir entre 0.11 y 16.00 KeV de residuos de disparo.	180
Figura 51: Modelo de predicción OPLS–DA para los residuos de disparo utilizando SEM–EDX.	182
Figura 52: Porcentajes de pertenencia de los sets de calibración de LDA (azul) y OPLS–DA (naranja) para GSR utilizando espectros de dispersión de rayos X.	183
Figura 53: Difractogramas de residuos de disparo entre 28° y 90° en telas corregidos mediante COW.	184
Figura 54: Decaimiento potencial de GSR entre 5 y 300 cm.	185
Figura 55: Modelo PLS de calibración multivariada. Y predichos versus Y verdaderos obtenidos para el arma 1.	187

Figura 56: Modelo PLS de calibración multivariada. Y predichos versus Y verdaderos obtenidos para el arma 2.	188
Figura 57: Espectros de energía dispersiva de rayos X corregidos mediante MSC y SGS, en el intervalo de 0.2 – 7.0 KeV de las 160 muestras de vidrio diferenciadas por color.	202
Figura 58: Espectros de fluorescencia de rayos X corregidos mediante MSC y SGS, en el intervalo de 3.8 y 17 KeV de las 160 muestras de vidrio diferenciadas por color.....	202
Figura 59: Espectros de reflectancia corregidos mediante MSC y SGS, en el intervalo de luz visible, entre 400 y 700 nm.	204
Figura 60: Espectros Raman corregidos mediante MSC y SGS, en el intervalo de 150 – 2250 cm^{-1} de las 160 muestras de vidrio diferenciadas por color.	207

Resumen

La criminalística, es la disciplina que emplea un conjunto de técnicas y procedimientos para el estudio de evidencia física, en el contexto de una investigación criminal, aportando con información científica al sistema penal. En muchos casos, los indicios que se encuentran en un sitio del suceso corresponden a evidencias de carácter traza, los que pueden provenir de la transferencia de material entre dos elementos o superficies que estuvieron en contacto. Por otra parte, el tipo de análisis que se realiza sobre estas evidencias es de suma importancia, puesto que el actual código procesal penal permite que cualquiera de los entes intervinientes en la investigación tenga acceso a la evidencia, de manera de llevar a cabo un contraperitaje, por lo que es imprescindible el desarrollo de metodologías que involucren técnicas instrumentales no destructivas, las que se potencian con el uso de herramientas quimiométricas.

El presente estudio está dividido en tres capítulos, Análisis de Vidrio, Análisis de Pinturas automotrices y Análisis de Residuos de disparo.

Capítulo 1: Análisis de Vidrio

El vidrio es un material inorgánico de aspecto cristalino y traslucido, surge de la fusión de arena, cal y sosa. Es una evidencia traza que se puede encontrar en diversos sitios del suceso, como accidentes de tránsito, robos, alunizajes, entre muchas otras situaciones. Siendo el principal objetivo del análisis de vidrio con fines forenses, la determinación de su procedencia.

En el estudio se contaba con 160 muestras de vidrio, clasificadas en 20 tipos. Estas fueron analizadas mediante 5 técnicas: SEM-EDX, XRF, UV-vis, CRM y NAA. Posteriormente, se realizaron los análisis quimiométricos utilizando principalmente 2 herramientas, LDA, y PLS-DA. En total se realizaron 7 modelos de calibración.

Como resultado, se obtuvo un 96% de correcta clasificación en la calibración y entre un 80 a 100% en la validación.

La herramienta quimiométrica que mejores resultados arrojó fue LDA, debido a que en la mayoría de las técnicas analíticas donde fue usada se obtuvo un alto porcentaje de muestras correctamente clasificadas.

Capítulo 2: Análisis de Pinturas automotrices

Las pinturas automotrices son aplicadas en capas siendo la primera de ellas el primer, posteriormente el aparejo, la pintura que otorga el color y por último el barniz. Cada una de estas capas tiene diferentes propiedades dependiendo si son recubrimientos originales de fabricación o de reparación. Este tipo de evidencia es posible encontrarla en accidentes de tránsito, en atropellos con huida, siendo el objetivo principal determinar a qué vehículo puede corresponder.

En el estudio se contaba con una totalidad de 38 muestras de pinturas automotrices de reparación, divididas en 5 grupos de colores. Estos grupos de pinturas se analizaron mediante 5 técnicas, RS, FTIR-PAS, ATR-FTIR, XRF y XRD, y los espectros de cada técnica fueron analizados por 2 herramientas quimiométricas, LDA y OPLS-DA. Siendo un total de 50 modelos realizados.

Utilizando las herramientas quimiométricas antes mencionadas, fue posible clasificar correctamente los 5 grupos de pinturas, según la herramienta y el color analizado los mejor resultados fueron LDA para el color gris, OPLS-DA en el caso del color rojo y rojo metalizado, ambas herramientas quimiométricas para el color azul y el color verde.

Con el fin de verificar si era posible obtener una mejor separación de las pinturas, se realizó fusión de datos de dos técnicas instrumentales complementarias entre sí, siendo Raman – ATR-FTIR y XRD – XRF las que mostraron mejores resultados, ambos modelos de fusión permitieron clasificar correctamente, en la mayoría de los grupos, el 100% las muestras.

Finalmente, al aplicar las herramientas quimiométricas por separado, no siempre se logró una correcta clasificación, sin embargo, al utilizar fusión de datos con las técnicas que son más afines, se lograron mejores resultados.

Capítulo 3: Análisis de Residuos de disparo

Análisis de Primer y Pólvora

Los primers y la pólvora fueron analizadas en el contexto de la elaboración de municiones artesanales. Ya que se han encontrado elementos para la fabricación de municiones en personas que no cuentan con los permisos, ya sean de proyectiles, vainas, primers y pólvora. Es por este motivo que es imprescindible contar con metodologías que permitan su análisis y diferenciación.

En el caso de los primer, se analizaron tres calibres distintos .32, .38 y 9mm, mediante la técnica FTIR-PAS, y las herramientas quimiométricas OPLS-DA y LDA, dando como resultado que ambas herramientas clasifican correctamente el 100% de las muestras en la calibración.

Para los análisis de pólvora, se contaba con 4 calibres distintos .32, .38, .40 y 9 mm, siendo FTIR-PAS la técnica utilizada, y LDA con OPLS-DA como herramientas quimiométricas, obteniéndose más del 91% de correcta clasificación para la calibración y sobre el 96% para la validación.

En este caso, se pudo comprobar que ambas herramientas quimiométricas utilizadas permitieron la diferenciación de las muestras analizadas de primer y pólvora con altos porcentajes de muestras correctamente clasificadas.

Residuos de disparo

Los residuos de disparo pueden ser inorgánicos, producto de la detonación del fulminante, y orgánicos, producto de la deflagración de la pólvora. Con el objetivo de poder diferenciar residuos de disparo de distintas procedencias, como lo son municiones convencionales, municiones libres de plomo o municiones de fogeo, se analizaron 5 tipos de municiones de calibre 9mm mediante SEM-EDX.

Los espectros fueron sometidos a análisis quimiométricos de LDA y OPLS-DA, dando como resultado que LDA clasifica correctamente el 88% de las partículas analizadas, mientras que OPLS-DA clasificó correctamente el 100%.

Distancia de Disparo

El poder determinar la distancia de disparo en forma certera y objetiva es de suma importancia con el fin de reconstruir la dinámica balística de un crimen. Actualmente se utilizan técnicas quimiográficas, las que tienen como mayor desventaja la de ser técnicas subjetivas al analista, en este estudio se presenta una técnica instrumental que tiene como ventaja ser independiente del analista.

Se realizaron disparos en telas a distintas distancias, entre 5 y 300 cm. Fueron alrededor de 50 disparos realizados con dos armas distintas. Estas telas fueron directamente analizadas mediante XRD, obteniéndose como señal la estructura cristalina del plomo.

Con los difractogramas se realizó un análisis multivariado utilizando PLS-DA, como herramienta para la predicción de la distancia, encontrándose que es posible llegar a predecir distancias largas de hasta 3 metros, con un error de entre un 7 y 14%; lo que representa una gran ventaja frente a las técnicas colorimétricas que no llegan más allá de 80 centímetros.

Abstract

Criminalistics is the discipline that uses a set of techniques and procedures for the study of physical evidence, in the context of a criminal investigation, providing scientific information to the penal system. In many cases, the evidence found at a crime scene corresponds to trace evidence, which may come from the transfer of material between two elements or surfaces that were in contact. On the other hand, the type of analysis carried out on these evidences is very important, since the current criminal procedure code allows any of the entities involved in the investigation to have access to the evidence, in order to carry out an analysis by the counter-expertise, reason why it is essential to develop methodologies that involve non-destructive instrumental techniques, which are enhanced with the use of chemometric tools.

The present study is divided into three chapters, Glass Analysis, Automotive Paint Analysis and Gunshot Residue Analysis.

Chapter 1: Glass Analysis

Glass is an inorganic material with a crystalline and translucent appearance, it arises from the fusion of sand, lime and soda. It is a trace evidence that can be found in various crime scenes, such as traffic accidents, robberies, “alunizajes” (entering an inhabited place using a vehicle, which crashes into a shop window), among many other situations. Being the main objective of the analysis of glass for forensic purposes, the determination of its origin.

The study had 160 glass samples, classified into 20 types. These were analyzed using 5 techniques: SEM-EDX, XRF, UV-vis, CRM y NAA. Subsequently, chemometric analyzes were performed using 2 tools, LDA and PLS-DA. In total 7 calibration models were made.

As a result, 96% of correct classification was obtained in the calibration and between 80 to 100% in the validation.

The chemometric tool with the best results was LDA, since a high percentage of correctly classified samples was obtained in most of the analytical techniques where it was used.

Chapter 2: Analysis of Automotive Paints

Automotive paints are applied in layers, the first of which is the primer, then the primer surfacer, the paint that gives the color and finally the clearcoat. Each of these layers has different properties depending on whether they are original manufacturing or refinish coatings. Such evidence can be found in traffic accidents, hit and run, being the main objective decide to which vehicle it may correspond.

The study had a total of 38 samples of automotive refinish paints, divided into 5 color groups. These groups of paints were analyzed by 5 techniques, RS, FTIR-PAS, ATR-FTIR, XRF and XRD, and the spectra of each technique by 2 chemometric tools, LDA and OPLS-DA. Being a total of 50 models made.

Using chemometric tools mentioned above, it was possible to correctly classify 5 groups of paints, according to the tool and the color analyzed, the best results were LDA for gray, OPLS-DA in the case of red and metallic red, both chemometric tools for the blue color and the green color.

In order to verify if it was possible to obtain a better separation of the paints, data fusion of two complementary instrumental techniques was performed with each other, being Raman - ATR-FTIR and XRD - XRF those that showed better results, both fusion models allowed classify correctly 100% of samples in most groups.

Finally, when applying the chemometric tools separately, a correct classification was not always achieved, however, when using data fusion with the techniques that are more related it was achieved better results.

Chapter 3: Gunshot residue analysis

Primer and Gunpowder Analysis

The primers and powder were analyzed in the context of the development of craft ammunition. Since elements for the manufacture of ammunition have been found in people who do not have permits, such as bullet, case, primer and gunpowder. For this reason, it is essential to have methodologies that allow its analysis and differentiation.

In the case of the primer, three different calibers .32, .38 and 9mm were analyzed, using the technique FTIR-PAS, and chemometric tools OPLS-DA and LDA, resulting that both tools classified correctly 100% of the samples in the calibration.

For analysis of gunpowder, there were 4 different calibers .32, .38, .40 and 9 mm, with FTIR-PAS being the technique used, and LDA with OPLS-DA as chemometric tools, obtaining more than 91% of correct classification for calibration and over 96% for validation.

In this case, it was possible to verify that both chemometric tools used allowed the differentiation of the analyzed samples of primer and gunpowder with high percentages of samples correctly classified.

Gunshot residue

Gunshot residues can be inorganic, product of the detonation of the primer, and organic, product of the deflagration of the powder. With the aim of be able to differentiate gunshot residues from different sources, such as conventional ammunition, lead free ammunition or blank ammunition, 5 types of 9mm caliber ammunition were analyzed using SEM-EDX.

Spectra were subjected to chemometric analysis LDA and OPLS-DA, resulting LDA correctly classified 88% of the particles analyzed while OPLS-DA correctly classified 100%.

Firing Distance

Being able to determine the shooting distance accurately and objectively is very important in order to reconstruct the ballistics dynamics of a crime. Chemographic techniques are currently used, which have the greatest disadvantage of being a subjective technique to the analyst, in this study an instrumental technique is presented that has the advantage of being independent of the analyst.

Gunshots were made on fabrics at different distances, between 5 and 300 cm. There were around 50 shots fired with two different weapons. These fabrics were directly analyzed by XRD, obtaining as a signal the crystalline structure of the lead.

With the diffractograms, a multivariate analysis was performed using PLS-DA, as a tool for distance prediction, finding that it is possible to predict long distances of up to 3 meters, with an error ranging 7 - 14 %, representing a great advantage over colorimetric techniques that do not go beyond 80 centimeters.

1. Introducción

1.1. La problemática en la Química Analítica

La problemática en la química analítica reside en generar información y conocimiento a partir de la obtención de datos con una máxima exactitud y un mínimo de incertidumbre, con el fin de evaluar los supuestos en una investigación determinada. Si bien esto implica que la química analítica es un medio para obtener información, el desarrollo de nuevos métodos también es parte de esta problemática, constituyéndose de esta manera en un fin y con ello en el progreso de la disciplina.

En este contexto, Aguilera-Herrador y Valcárcel (2011) proponen que la química analítica está estructurada en una jerarquía de datos – información – conocimiento. La adecuada obtención y procesamiento de los datos permite generar la información, cuya interpretación se traduce en conocimiento que finalmente permite resolver problemas y tomar decisiones.

En este sentido, la química analítica se enfrenta al desafío de poder determinar de manera sensible, precisa y selectiva compuestos de interés (analitos) en muestras o matrices complejas, además de desarrollar e implementar métodos que permitan confirmar la presencia de analitos en forma rápida y eficiente, como lo son los métodos de screening (Olivieri y Rivas, 2011). Es por este motivo, que es importante asegurar la calidad de los resultados obtenidos en un análisis; esto se logra a través de los indicadores de calidad, o las denominadas propiedades analíticas, correspondientes a la exactitud y la representatividad, ambas indispensables, que están fundamentadas por cuatro propiedades básicas: precisión, selectividad, sensibilidad y robustez, siendo estos los principales indicadores del proceso analítico de medida.

Por otro lado, el avance en la instrumentación científica ha permitido analizar muestras cada vez más pequeñas y/o detectar concentraciones de elementos trazas y ultratrazas en matrices cada vez más complejas. Pero con ello la información obtenida también es más intrincada, de mayor volumen o presentan compleja estructura matemática, haciendo

necesario el uso de herramientas de cálculo e interpretación más completas, como las proporcionadas por la quimiometría.

Esto hace que la química analítica sea una disciplina transversal y se relacione con distintas áreas resolviendo múltiples problemáticas. Ejemplo de ello son la determinación de diferentes componentes en sangre realizados en medicina; determinación de plaguicidas en frutas y verduras en el área agrícola, evaluación de antioxidantes en miel para la industria apícola; determinación de residuos de fármacos en carne en la industria agropecuaria; evaluación de diversos contaminantes en aguas, suelos y aire en estudios medioambientales, y el análisis de evidencias en criminalística bajo el contexto forense.

1.2. Contexto Forense

El término “delincuencia” está asociado a diferentes formas de comportamiento ilegal o delitos, los cuales pueden estar fuertemente influenciados por características propias del lugar, tal es el caso de la disponibilidad de armas de fuego, drogas y la presencia de bandas criminales. Además, las grandes densidades poblacionales propician un ambiente para llevar a cabo la delincuencia, como es el caso de diversos delitos, como por ejemplo robos y hurtos, actos que son considerados fenómenos urbanos. Dentro de las tendencias de la delincuencia internacional se encuentran: homicidios o actos de dar muerte intencionalmente a una persona; delincuencia convencional, la cual incluye delitos contra la propiedad, delitos violentos como robos y violaciones, etc.; delincuencia relacionada con drogas, la cual puede ser respecto a la “posesión o el uso indebido de drogas” o “tráfico de drogas”; trata de personas; corrupción, entre otras, siendo la *delincuencia convencional* la que tiene una mayor probabilidad de influir negativamente en el desarrollo humano, social, político y económico de un país (Naciones Unidas, 2010).

En este sentido, la Criminalística cumple un rol importante en el estudio de los diversos delitos existentes. Esta se define como una disciplina que emplea un conjunto de técnicas y procedimientos científicos, con el fin de llevar a cabo, mediante el estudio de evidencias físicas, el desarrollo de una investigación criminal, de manera de aportar con información

científica al sistema penal sobre el lugar de los hechos, ayudando a determinar las posibles causas o móviles de lo acontecido (Moreno, 1977; López y Gómez, 2006). Una evidencia puede constituir cualquier tipo de muestra compuesta por un material físico o elemento tangible, cuyo análisis genera información que permite confirmar o descartar una hipótesis en una investigación (Caddy, 2001). En el caso de las evidencias traza, se refiere a muestras compuestas de elementos físicos muy pequeños, los cuales provienen de la transferencia de elementos o partículas entre dos superficies que han estado en contacto. Este proceso corresponde al Principio de la Criminalística o de Edmond Locard. La mayoría de estos elementos se encuentran presentes en muy escasa cantidad, tanto en el sitio del suceso (S.S.) como adheridos a prendas de vestir de la víctima o del sospechoso y que pueden pasar desapercibidas, como es el caso de las fibras, residuos de incendios, restos de pinturas, residuos de disparos, fragmentos de vidrios, entre otros.

En la última década se ha incrementado el uso de técnicas no destructivas para el análisis de evidencia traza, ya que una muestra escasa es necesario preservarla para futuros análisis que puedan ser solicitados durante el transcurso de una investigación criminal, mientras que, si se utiliza un método convencional de análisis químico, la evidencia se destruye o se altera. Esto toma real importancia debido a los sistemas de justicia en países desarrollados los cuales permiten que, durante la investigación, cualquiera de los entes intervinientes, el ministerio público, la defensoría, laboratorios externos, entre otros, puedan tener acceso a esta evidencia, de manera de poder realizar los análisis que estimen convenientes, lo que se denomina contraperitaje de una muestra, para lo que es necesario preservarla en todas las etapas de la investigación.

1.3. Técnicas no destructivas

Dentro de las técnicas no destructivas que comúnmente se utilizan en los laboratorios forenses, y que se utilizarán durante la presente investigación, se encuentran la microscopía electrónica de barrido con de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX), espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF), espectroscopía UV visible (UV-vis), espectroscopía Raman (RS), microespectroscopía confocal Raman (CRM),

espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) con los métodos de muestreo de fotoacústica (PAS) y reflectancia total atenuada (ATR), difracción de rayos X (XRD) y análisis por activación neutrónica (NAA).

1.3.1. Microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X (SEM–EDX)

Es una técnica que permite visualizar detalles microtopográficos de una muestra. Esta utiliza un haz primario de electrones que recorre la superficie del espécimen interactuando y generando una serie de señales que son colectadas por diferentes detectores. Entre estas señales se pueden mencionar:

- *Electrones Secundarios (SE)*, son electrones de baja energía que son removidos de la muestra al momento de ser colisionados por el haz primario. Estos electrones son transformados en una señal eléctrica que posteriormente se transforma en una imagen.
- *Electrones Retrodifundidos (BSE)*, son partículas que forman parte del haz primario, y por lo tanto de alta energía, que interactúan con el núcleo de los átomos que conforman la muestra, desviando su trayectoria. Mientras mayor sea el Z de los elementos químicos que componen la muestra, mayor es el efecto Coulómbico de los núcleos atómicos sobre los electrones primarios y, por lo tanto, mayor cantidad de BSE serán producidos y detectados, siendo más clara la imagen obtenida, en el contexto de una escala de grises.
- *Rayos X (EDX) característicos*, los que corresponden a radiación proveniente de los átomos que componen la muestra. Se generan debido a la expulsión de electrones de capas energéticas internas, producto de la colisión con electrones del haz primario. Este estado atómico es inestable (estado excitado), siendo la vacante llenada por un electrón de una capa más externa. Este cambio de nivel energético se encuentra acompañado de liberación de radiación, la cual se encuentra cuantificada y es característica de cada elemento, lo que permite identificarlo y cuantificar de manera relativa la concentración de una muestra (Bustamante et al., 2012).

1.3.2. Espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF)

Es una técnica que utiliza como fuente de excitación un tubo de rayos X, el cual emite fotones que inciden en la muestra. Estos fotones tienen energía suficiente para extraer electrones de las capas más internas de un átomo, en decir, a lo menos el doble de la energía de la capa o subcapa a la cual se le eliminará un electrón. Las capas más internas corresponden a los orbitales K, L y M, donde K es la más cercana al núcleo. Cuando se excita la capa K ($1s_{1/2}$), el átomo queda deficiente de un electrón interno (estado excitado), por lo que un electrón más externo migra hacia la capa más interna, en este caso la vacante puede ser llenada por electrones provenientes de las capas L_{III} ($2p_{3/2}$) o L_{II} ($2p_{1/2}$), dando como consecuencia las líneas $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$, las que son el resultado de la emisión de rayos X, fenómeno que se denomina fluorescencia. Esta energía es característica de cada elemento, y a la vez es proporcional a la cantidad de átomos presentes en la muestra, lo que permite cuantificar diferentes elementos en una muestra (Verma, 2007; Innov-X System, 2005).

1.3.3. Espectroscopía UV visible (UV-vis)

En esta técnica se hace incidir un haz de luz proveniente de una fuente de tungsteno, en el rango de la luz visible, IR cercano y ultravioleta. Al incidir un haz sobre una muestra se generan diversos fenómenos, entre los que se encuentran transmisión, reflexión, refracción, difracción, adsorción, dispersión; siendo en el que se pondrá énfasis el de la reflexión de la luz, ya que representa en mayor medida lo que podemos observar, es decir, define la sensación del color. Si bien, el color es una percepción, la Comisión Internacional de Iluminación desarrolló un sistema para especificar el estímulo de un color, el sistema CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) de colorimetría, en el cual un color está definido por tres valores triestímulos X, Y y Z. A partir de estos valores es posible obtener las coordenadas de cromaticidad "x" e "y", las cuales se grafican en un diagrama de cromaticidad, el que proporciona un mapa útil del espacio de color. Para realizar las medidas es necesario comparar con un estándar blanco, los más utilizados corresponden a los estándares secundarios de óxido de magnesio en polvo comprimido y sulfato de bario

en polvo comprimido, que asemejan una superficie lambertiana, lo que sirve para poder comparar y transferir datos de reflectancia entre diferentes equipos, sin embargo la superficie es muy frágil y de limitada estabilidad ya que tienden a hidratarse, por lo que es necesario prepararla cada cierto tiempo (Schanda, 2007).

1.3.4. Espectroscopía Raman (RS)

La espectroscopía Raman es una técnica vibracional, que mide la luz dispersada por la muestra cuando se le hace incidir un haz de luz monocromático. En este caso es posible observar dos fenómenos, la dispersión Rayleigh y la dispersión Raman. La dispersión Rayleigh es el evento más probable ya que es producto de la transición entre un estado basal de la molécula y un estado excitado, siendo una dispersión elástica puesto que corresponde a la luz dispersada a la misma frecuencia que la radiación incidente. En cambio, la dispersión Raman consiste en la transición desde el primer estado vibracional de la molécula hacia un estado virtual, describiendo el fenómeno una dispersión inelástica ya que se desplaza en frecuencia, y por ende en energía, de la frecuencia de radiación incidente. Una transición es activa en Raman si hay una variación en la polarizabilidad de la molécula durante la transición vibracional. Moléculas inicialmente en el estado vibracional basal dan lugar a la dispersión Raman Stokes, mientras que las moléculas inicialmente en un estado vibracional excitado dan lugar a la dispersión Raman anti-Stokes. Las líneas Raman Stokes son usualmente más intensas que las anti-Stokes ya que la mayoría de las moléculas a temperatura ambiente se encuentran en un estado basal. (Larkin, 2011; Lewis y Edwards, 2001).

1.3.5. Microespectroscopía confocal Raman (CRM)

En el caso de la microespectroscopía confocal Raman, se tiene un microscopio que permite focalizar el haz de luz en un punto específico de la muestra, con un tamaño del haz de luz de $0.61 \times \lambda/NA$, siendo λ la longitud de onda del láser, y NA la apertura numérica del lente óptico del microscopio. Por otro lado, es posible realizar un escaneo de la superficie de la muestra, además de obtener información en el plano X – Z, de manera de obtener un perfil

en profundidad de la muestra, analizando diferentes planos focales, con una distancia mínima que depende del instrumento disponible para realizar las mediciones.

1.3.6. Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

La espectroscopía infrarroja, al igual que la espectroscopía Raman, es una espectroscopía vibracional en la cual se mide la transición entre niveles de energía vibracionales moleculares como resultado de la absorción de la radiación IR. En este caso, una transición va a ser activa en IR cuando se genere un cambio en el momento dipolar de la molécula durante la vibración (Larkin, 2011).

1.3.6.1. Fotoacústica (PAS)

En la espectroscopia fotoacústica, se hace incidir un haz de luz IR, que oscila en intensidad, el cual es absorbido por la muestra, lo que produce un calentamiento inducido por la absorción y una oscilación de temperatura en la muestra, es decir, la temperatura de la muestra varía con la misma periodicidad que la radiación incidente. Este calor se transfiere a la capa de gas circundante a la muestra, la cual se expande y contrae periódicamente a medida que se hace incidir el haz de luz, lo que produce una presurización por la expansión térmica del gas, el cual actúa como un pistón sobre el resto del gas contenido en la celda, generando así una onda acústica que puede ser detectada por un micrófono. En este sentido, la espectroscopía fotoacústica es única como técnica de muestreo, puesto que no requiere que la muestra transmita la luz para ser medida, sino que mide directamente la absorción, además tiene baja sensibilidad a las condiciones de la superficie, por lo que no es necesario que la muestra sea plana (McClelland, 2002).

1.3.6.2. Reflectancia total atenuada (ATR)

En el caso de ATR, este es un método de muestreo, el cual involucra un cristal que tiene como características poseer un alto índice de refracción y buenas propiedades de transmisión de IR. Es un método de contacto, puesto que para medir la muestra tiene que estar en contacto directo con el cristal. Esta técnica de muestreo aprovecha la información

espectral que se puede obtener de los fenómenos de reflexión, y se utiliza para medir los espectros IR de superficies o de material que son demasiado gruesos o fuertemente absorbente que no se pueden analizar por métodos de transmisión más tradicionales. Para obtener una respuesta es necesario que el ángulo de incidencia de la muestra debe ser mayor al ángulo crítico, de manera de que se produzca la reflectancia interna total (Larkin, 2011).

1.3.7. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X utiliza un tubo de rayos X como fuente de excitación, los cuales inciden sobre una muestra cristalina o semicristalina. Debido a que en un arreglo cristalino, los átomos están dispuestos periódicamente, los haces difractados tendrán una relación de fase definida. Esta relación en la mayoría de los casos genera una interferencia negativa; sin embargo, cuando la interferencia es positiva o constructiva se generan los haces difractados, por lo que cada vez que un punto recíproco de la red cristalina pasa por la esfera de Ewald, se genera un haz difractado. La esfera de Ewald, representa un modelo geométrico donde se producen los máximos de difracción y cumple con reglas como la Ley de Bragg, la cual relaciona los rayos X (su longitud de onda), con el espaciamiento de los planos atómicos. Está definida por la fórmula $\lambda = 2d \sin\phi$, donde λ es la longitud de onda, d es la distancia interplanar y ϕ es el ángulo incidente. La estructura cristalina actúa como un amplificador, ya que el haz difractado está compuesto por ondas que son dispersadas por todos los átomos que se sitúan en el camino del haz incidente. La difracción en muestras cristalinas tiene carácter discreto, por lo tanto, es posible obtener un difractograma de una muestra cristalina a diferentes ángulos del rayo incidente, donde la posición de los peaks va a depender de la estructura cristalina, forma y tamaño de la celda unitaria, la cual a su vez depende de los átomos que la constituyen (Suryanarayana y Grand Norton, 1998; Hammond, 2009).

1.3.8. Análisis por activación neutrónica (NAA)

El análisis por activación se define como un método analítico basado en la producción y la medida de radiactividad, la cual es inducida en muestras mediante el bombardeo con partículas nucleares. Cada núclido radiactivo es identificable por el tipo y la energía de las radiaciones que emite, y por su periodo de semidesintegración, siendo esta la razón por la cual el análisis por activación es un método específico, siempre y cuando se realiza la irradiación de las muestras con un solo tipo de partículas y de una energía determinada. En el caso específico del análisis por activación neutrónica, las partículas nucleares utilizadas para el bombardeo son los neutrones, los cuales se generan en un reactor nuclear. Al realizar el bombardeo de las muestras con neutrones, los núclidos presentes en las muestras experimentan reacciones nucleares que conducen a la producción de productos radiactivos específicos, los cuales, dependiendo del núclido y de las características del bombardeo, permite identificar y cuantificar los componentes de una muestra. La reacción más común de activación con neutrones corresponde a la captura de neutrones o reacción (n, γ) , en la cual un neutrón de baja energía es capturado por el núcleo con la emisión de un rayo gamma inmediato a la captura, siendo por esto que la técnica de espectrometría gamma es la que se utiliza para detectar la radiación gamma que se genera en la reacción, la cual mide selectivamente la actividad de los radionúclidos presentes en la muestra (Verma, 2007).

1.4. Quimiometría

Las técnicas anteriormente mencionadas entregan información característica de cada matriz en estudio, la que por sí sola es útil para compararlas cuando poseen diferencias importantes, en caso contrario, cuando a simple vista no se pueden percibir estas, es necesario la utilización de herramientas para su interpretación. Con este fin es que se utiliza la quimiometría, específicamente el reconocimiento de patrones. La Quimiometría se define como “el uso de métodos matemáticos y estadísticos para mejorar la comprensión de la información química y poder correlacionar parámetros de calidad o propiedades físicas a los datos de instrumentos analíticos”. En el caso del reconocimiento

de patrones, este se define como el proceso de clasificación de datos en clases con algunas características clave, es decir de acuerdo a sus similitudes, lo que permite plantear un modelo matemático, en el cual se extrae la mayor cantidad de información posible, facilitando de esta manera la interpretación de los resultados obtenidos (Wise et al., 2006). Existen dos tipos de reconocimiento de patrones, reconocimiento de patrones no supervisado y reconocimiento de patrones supervisado.

1.4.1. Reconocimiento de patrones no supervisado

Este tipo de reconocimiento de patrones permite apreciar si existe una tendencia de agrupación de las muestras de acuerdo a sus características, sin presunción previa de las clases que puedan existir. Dentro de este se encuentra el análisis de componentes principales, siendo esta la que se utilizó en el estudio.

1.4.1.1. Análisis de componentes principales (PCA)

El análisis de componentes principales, se caracteriza por realizar una compresión de los datos sin perder información significativa, además de eliminar los componentes asociados al ruido, minimizando así los efectos de error en la medición. Lo anterior se logra reduciendo la cantidad de variables originales de un estudio determinado, siendo reemplazadas por nuevas variables denominadas componentes principales, las que corresponden a combinaciones lineales de las variables originales, y tienen como característica ser ortogonales entre sí y contener la mayor variabilidad del conjunto de datos. Esta herramienta se utiliza generalmente a modo de screening, de manera de visualizar sin presunciones una clasificación de las muestras (Gemperline, 2006).

1.4.2. Reconocimiento de patrones supervisado

En este tipo caso, el objetivo es realizar una clasificación dentro de grupos establecidos, por lo que se requiere conocerlos previamente. Dentro de este se encuentran análisis discriminante lineal (LDA), mínimos cuadrados parciales discriminantes (PLS-DA) y

proyecciones ortogonales a las estructuras latentes discriminantes (OPLS-DA), todas estas utilizadas en la investigación.

1.4.2.1. Análisis discriminante lineal (LDA)

El análisis discriminante lineal consiste en determinar funciones discriminantes lineales, las cuales son combinaciones lineales de las variables originales, que maximizan la varianza entre las diferentes clases conocidas, y a la vez minimizan la varianza intra-clase. La manera de clasificar consiste en determinar el valor central de cada grupo de datos proyectados sobre las funciones discriminantes, y la distancia (generalmente distancia Euclidiana) entre el valor central y cada dato. Mientras menor es la distancia de la muestra a clasificar hacia el valor central, mayor es la probabilidad de que esta muestra pertenezca al grupo (Talavera y Rodríguez, 2008).

1.4.2.2. Mínimos cuadrados parciales discriminantes (PLS-DA)

Es un método matemático que utiliza una regresión para clasificar, utilizando el vector de clasificación para extraer los pseudo componentes principales, o también llamados variables latentes, desde la matriz espectral. La clasificación se realiza mediante una regresión entre los valores asignados (y-value) y los valores predichos (y predicho) por el modelo (Gemperline, 2006).

La mayor dificultad al implementar esta herramienta radica en cómo decidir el valor de corte para realizar la clasificación, esto se logra utilizando el método Bayesiano. En la aplicación de este método, es relevante el cálculo del límite bayesiano, para esto se asume el valor de “y predicho” según una distribución similar a la que se observará para futuras muestras, usando esta distribución estimada en conjunto con la distribución real de los “y-value”, el límite bayesiano es seleccionado en el punto donde estas dos distribuciones se cruzan, en este punto el “y-value” corresponde al valor en cual el número de falsos positivos y falsos negativos puede ser minimizado para futuras predicciones. Este cálculo asume que la distribución de los “y-value” es aproximadamente normal, por lo que un pequeño número de muestras en una clase puede desviar el umbral (Wise et al., 2006).

1.4.2.3. Proyecciones ortogonales a las estructuras latentes discriminantes (OPLS-DA)

OPLS consiste en remover la variación de la matriz X, la cual representa a las variables descriptoras, que no se correlacionan con el vector Y, propiedades de las variables o respuesta. Esto se realiza matemáticamente removiendo la variación sistemática (variabilidad) en X que no es ortogonal a Y, lo que lleva obtener una mejor interpretación de los resultados del modelo PLS clásico disminuyendo su complejidad (Trygg y Wold, 2002).

1.4.3. Pretratamiento de datos

Previo a la aplicación de las herramientas mencionadas, los datos obtenidos deben ser tratados para corregir ciertas alteraciones no asociadas a la naturaleza de las muestras, las que pueden perturbar la clasificación de las mismas. Cuando se trabaja con datos discontinuos, como lo son concentraciones o alguna característica que pueda ser cuantizada, por ejemplo un estímulo colorimétrico, solo se aplica como corrección centrado y estandarización, en caso contrario, cuando se trabaja con datos en continuo, como lo es un espectro, adicionalmente se deben realizar otros tipos de pre tratamiento, por ejemplo la corrección de la dispersión se realiza mediante corrección de la dispersión multiplicativa (MSC), del ruido mediante suavizado usando un filtro de Savitzky-Golay, o normalizado cuando existen variaciones en la intensidad de los datos que no son producto de la muestra sino que más bien de carácter instrumental, entre otros. Los que se han utilizado en la investigación se describen a continuación.

1.4.3.1. Centrado

En esta corrección se estima el valor promedio de cada variable y luego el resultado obtenido es restado a cada variable, obteniéndose así el centrado de estas últimas. Se utiliza con el fin de centrar el subespacio al baricentro del conjunto de datos original, para una mejor visualización de los datos y posterior análisis (O'Donnell et al., 2014).

1.4.3.2. Escalado, estandarizado o unit variance (UV)

Consiste en estimar la dispersión de cada variable, y cada valor centrado de dicha variable es escalado dividiendo por la dispersión o desviación estándar. Se utiliza para homogeneizar la influencia de las diferentes variables sobre los análisis multivariados posteriores (O'Donnell et al., 2014).

1.4.3.3. Pareto (PAR)

Pareto es un tipo de escalado o estandarizado de los datos, en donde en vez de dividir por la desviación estándar, los datos centrados son divididos por la raíz de esta. Se utiliza con el mismo objetivo que el escalado (Umetrics, 2012).

1.4.3.4. Corrección de Línea Base (BLC)

Esta corrección consiste en transformar una línea base con pendiente en una línea base horizontal. La técnica consiste en seleccionar dos variables que deberían definir la nueva línea base, idealmente variables correspondientes al ruido, las cuales se definen como cero, el resto de las variables se transforman de acuerdo a interpolación/extrapolación lineal (CAMO, 2014).

1.4.3.5. Corrección del Offset (Off)

En este caso, para cada muestra se resta el punto más bajo del espectro a todas las variables, de manera de que el valor mínimo se establece como cero y el resto de las variables son valores positivos (CAMO, 2014).

1.4.3.6. Corrección de la dispersión multiplicativa (MSC)

Se utiliza cuando se trabaja con muestras sólidas, con la finalidad de compensar el efecto aditivo y/o multiplicativo en los datos espectrales, los que pueden deberse a los diferentes tamaños de partícula y el resplandor de la superficie de la muestra, que no son portadores de información química o física (Maleki et al., 2007). Otra causante puede ser la interferencia óptica, por ejemplo, la reflectancia especular, consistente en la luz reflejada

en la superficie de la muestra sin ser absorbida, y reflectancia difusa, correspondiente a la luz reflejada por la muestra, siendo absorbida por los componentes químicos presentes en la muestra. Para la aplicación de MSC, se calculan dos coeficientes de regresión, a y b, a partir de una regresión de mínimos cuadrados efectuada para cada espectro individual con respecto al espectro promedio (Gemperline, 2006).

1.4.3.7. Variación normal estándar (SVN)

SNV es una transformación que se aplica para eliminar efectos de dispersión al centrar y escalar cada espectro individualmente. Procede de manera similar a MSC, es decir, SNV elimina las interferencias multiplicativas de los efectos de dispersión y de tamaño de partícula de los datos espectrales. Esta corrección consiste en centrar cada espectro, restando el valor medio a cada uno de los valores del espectro, y dividiendo el resultado por la desviación estándar del espectro. La diferencia con MSC radica en que SNV estandariza cada espectro utilizando los datos solo de este espectro, en cambio MSC utiliza la media del conjunto de espectros, lo cual es adecuado utilizar cuando se tiene un conjunto de datos de muestras similares (CAMO, 2014).

1.4.3.8. Remoción o eliminación de tendencia (Detrending, DT)

Es una transformación que busca eliminar tendencias no lineales en datos espectrales. Detrending calcula una función de línea base en un ajuste de mínimos cuadrados de un polinomio. De acuerdo al grado del polinomio que se ajusta se eliminan distintos efectos, como por ejemplo orden cero elimina el desplazamiento; primer orden el desplazamiento y la pendiente; segundo orden el desplazamiento, la pendiente y curvatura. Cuando detrending se utiliza en conjunto con SNV se reduce la multicolinealidad, el cambio de la línea base y la curvatura (CAMO, 2014).

1.4.3.9. Filtro de Savitzky-Golay (SGS)

Se utiliza para disminuir la distorsión de una señal, de manera de suavizar un espectro cuando este presenta mucho ruido. El suavizado se realiza a través de una regresión usando un polinomio simple, preferentemente cuadrático o cúbico, ya que los datos se ajustan a este polinomio en una ventana de filtrado de $2N + 1$ puntos, el tamaño de esta ventana determina el número de puntos que se promedian en el filtro (Gemperline, 2006).

1.4.3.10. Corrección ortogonal de la señal (OSC)

OSC es una técnica cuya idea principal es corregir la matriz de datos X, eliminando de esta forma las variaciones que no se relacionan con la respuesta Y, y que pueden perturbar el modelo de clasificación. En este caso, se busca modelar toda aquella información de la matriz de datos que no tiene relación con el vector de clasificación, dando como resultado una matriz de score y una de loadings que modelan la información que no es relevante, y por lo tanto, se restan a la matriz de datos original X (CAMO, 2014).

1.4.3.11. Normalización

Se realiza dividiendo cada espectro por una estimación de su intensidad espectral, esta puede estar dada por: el área del peak (area normalization), por el peak máximo (maximum normalization), por un punto espectral en específico (peak normalization), por el promedio de los datos espectrales (mean normalization), llevando el peak máximo a la unidad (unit vector normalization), entre otros. La normalización se efectúa cuando existe una variación no deseada en la intensidad de los datos, lo que permite centrarse en el perfil de los mismos en vez de la intensidad global de estos (O'Donnell et al, 2014).

1.4.3.12. Derivada (DV)

Las derivadas se utilizan para corregir los efectos de línea base en los espectros con el propósito de remover los efectos que no se asocian a la química de la muestra, como la dispersión, de manera de obtener un modelo de calibración más robusto. También pueden ayudar a resolver bandas que se encuentran superpuestas en un espectro, proporcionando

una mejor comprensión de los datos al enfatizar las pequeñas variaciones espectrales que no son evidentes en los datos brutos.

La primera derivada de un espectro es la medida de la pendiente de la curva en cada punto. Ya que la pendiente de un espectro no se ve afectada por efectos de línea base, este método es útil para compensar ese tipo de desplazamientos. Sin embargo, los peaks de los espectros crudos se transforman en puntos de cruce cero, los cuales son difíciles de interpretar. La segunda derivada es una medida del cambio en la pendiente de la curva. Esta puede ayudar a resolver los peaks que se encuentran muy cercanos entre ellos, además de agudizar las características espectrales. Hay que tener en cuenta que los peaks cambian de signo en relación a los espectros crudos (CAMO, 2014).

1.4.3.13. Alineación optimizada mediante correlación (COW)

COW es un método que se utiliza para alinear señales que muestran desplazamientos en su posición a lo largo del eje X. Los parámetros que hay que definir para aplicar este método de alineación son la longitud del segmento que se quiere desplazar y el grado de flexibilidad, además del espectro de referencia respecto al cual se realizará la corrección, el que se denomina vector de referencia. El método funciona buscando una correlación óptima entre segmentos para los cuales hay un cambio de posición, obteniéndose una función de mapeo que mueve las muestras a la posición del perfil de referencia (CAMO, 2014).

1.5. Matrices en estudio

Las matrices que actualmente son de interés, y por ende en las que se puso énfasis en el desarrollo de la investigación, corresponde a vidrio, pinturas y residuos de disparo, particularmente en aquellas evidencias correspondientes a vidrio de ventanas, pinturas de vehículos y residuos de disparo, debido a que este tipo de evidencia se encuentra directamente relacionada con los delitos convencionales descritos por las Naciones Unidas, y por lo tanto corresponden a evidencias que recurrentemente se pueden encontrar en un S.S.

La variedad de técnicas que existen para el análisis de vidrio, de pinturas y de residuos de disparo son múltiples, sin embargo, en el Laboratorio de Criminalística Central de la Policía de Investigaciones de Chile (LACRIM Central, PDI) no se cuenta actualmente con una metodología establecida para analizar este tipo de evidencias, por lo que es fundamental el poder implementar un protocolo adecuado, a fin de estudiar eficazmente las evidencias, puesto que cada una de estas son distintas, por lo que su tratamiento y posterior análisis también lo es. Por otro lado, el poder contar con una base de datos propia de las diferentes matrices resulta de mucha utilidad al momento de comparar con muestras desconocidas que llegan al laboratorio. Además, la utilización de los espectros como una huella digital de las matrices a estudiar en conjunto con herramientas quimiométricas y procesamiento de datos adecuados parece ser la alternativa óptima para una caracterización y posterior diferenciación de las matrices de interés forense en estudio.

2. Hipótesis

El uso de técnicas no destructivas asociadas al análisis multivariado mediante herramientas quimiométricas, permiten la caracterización y diferenciación de las diversas muestras de vidrio y pintura de refinish.

La utilización complementaria de SEM-EDX, FTIR-PAS y XRD en asociación con herramientas quimiométricas de clasificación permitirá diferenciar los residuos de disparo, pólvora y primers provenientes de municiones convencionales y no convencionales.

La utilización de XRD permite una mejor estimación de la distancia de disparo, en comparación con las técnicas de análisis elemental y quimiográficas.

3. Objetivos

3.1 Objetivos Generales

Desarrollar e implementar metodologías analíticas basadas en técnicas no destructivas que permitan caracterizar y diferenciar diferentes tipos de muestras forenses.

3.2 Objetivos Específicos

- Desarrollar e implementar una metodología para analizar vidrios mediante XRF, SEM–EDX, UV–vis, microespectroscopía confocal Raman y NAA.
- Desarrollar e implementar una metodología para analizar pinturas mediante XRF, XRD, espectroscopía UV–vis, espectroscopía Raman, microespectroscopía confocal Raman, FTIR–PAS y ATR–FTIR.
- Desarrollar e implementar una metodología para analizar GSR de diferentes municiones, convencionales y no convencionales, mediante las técnicas SEM–EDX y XRD.
- Desarrollar e implementar una metodología para analizar pólvora y primers sin combustionar, de municiones convencionales y no convencionales, mediante la técnica FTIR–PAS.
- Utilizar diversas herramientas quimiométricas para la diferenciación de vidrios, pinturas, residuos de disparo, pólvora y primers, y comparar las diversas técnicas utilizadas en cuanto a su poder discriminante.

4. Materiales y Métodos

4.1 Reactivos

- Agua ultrapura, Milli Q.
- Etanol grado técnico, Tecnología y Ciencia Ltda.
- Metanol, grado HPLC, Merck.
- Acetona, para cromatografía líquida, Merck.
- Ácido nítrico 65% Suprapur, Merck.

4.2 Equipos

- ESEM-EDX, Estación de trabajo de doble haz modelo QUANTA 3D 200i, FEI.
- Handheld XRF analyzer, serie DELTA Premium. Innove-X Canadá.
- Espectrómetro confocal Raman, modelo ALPHA300M+, Witec.
- Difracción de rayos X modelo Empyrean, Panalytical.
- Video Spectral Comparator 8000 (VSC8000), Foster and Freman.
- Raman Portable BWTEK *i*-Raman PRO.
- Espectrómetro FTIR Thermo Nicolet Nexus 470, Thermo Scientific. Accesorio fotoacústico MTEC-300.
- Espectrómetro FTIR Thermo Nicolet Nexus 670, Thermo Scientific.
- Baño ultrasonido 1510, Branson.

4.3 Materiales

- Cortante de Vidrio de tungsteno con lubricación, marca Ferrawyy.
- Punzón de centrado automático con amortiguador ajustable, marca general hardware.
- Municiones de diferente calibre.
- Vidrios para ventanas de diferente espesor.
- Pinturas de refinish.

4.4 Softwares

- The Unscrambler versión 9.7 y versión 10.4, CAMO.
- Statgraphics Centurion versión XV, StatPoint Technologies Inc.
- MATLAB versión R2013a, Mathworks, utilizando la interface Classification Toolbox versión 4.0, Milano Chemometrics and QSAR Research Group.
- SIMCA versión 15.00, Umetrics.

5. Capítulo 1

Análisis de Vidrio

5.1 Introducción al Vidrio

El vidrio es un material inorgánico amorfo de aspecto cristalino y traslúcido, el cual es el resultado de la fusión a altas temperaturas dentro de un reactor de una mezcla de sílice, la cual generalmente está formada por arena, cal (CaO) y sosa (Na₂O), constituyendo esta mezcla aproximadamente el 90% de todo el vidrio producido a nivel mundial (Almirall et al., 2012). Este tipo de material amorfo se utiliza para la fabricación de vidrios planos, objetos prensados y soplados, que no necesiten una alta resistencia química ni una alta resistencia al calor. El producto de fundición pasa por un proceso de flotación sobre una capa de estaño fundido la cual proporciona la forma plana al vidrio. El vidrio que sale de este proceso se denomina vidrio flotado, éste se utiliza en ventanas y puertas de numerosas y diversas construcciones (Lirquen.cl/flotado). Este vidrio flotado tiene una composición promedio de 72% SiO₂, 13% Na₂O, 8% CaO, 4% MgO y 2% Al₂O₃, presenta dos lados, el lado que tuvo contacto con la capa de estaño, denominado “lado flotado” y el que no tuvo contacto con esta capa, llamado “lado no flotado”. Mientras que otro tipo de vidrios, como los borosilicatos presentan una composición típica de 80% SiO₂, 12% B₂O₃, 5% Na₂O y 3% Al₂O₃ (Caddy, 2001).

Este tipo de evidencia es posible encontrarla en varios S.S., tales como accidentes de tránsito, robos y “alunizajes” (ingreso violento a un establecimiento a través de cortinas de seguridad y ventanales, mediante el uso de vehículos), siendo este último el de mayor importancia debido a que durante los últimos años aumentó este tipo de delito, asociado principalmente con el robo a cajeros automáticos. Por otro lado, en numerosos casos los restos de vidrio constituyen la única evidencia remanente en el S.S.

Los fragmentos de vidrio colectados en el S.S., en las pertenencias de algún sospechoso o en el cuerpo de una víctima, pueden ser comparados entre estos o con muestras de origen conocido, de manera de poder determinar su procedencia. Los principales objetivos del análisis de vidrios con fines forenses, que sirven para trazar una evidencia hacia un determinado origen, han sido descritos por Zadora (2007) y corresponden a:

- *Clasificación por categorías*, es decir, poder identificar si el vidrio corresponde a un auto, a la ventana de una vivienda, o simplemente a una botella. Este objetivo es importante cuando no se tienen muestras de control o de comparación, puesto que puede orientar la investigación criminal.
- *Comparación y Diferenciación*, para cuando se cuente con dos o más grupos de fragmentos de vidrio en un S.S., se pueda determinar el origen del trozo encontrado, o se pueda decir que ambos trozos provienen de la misma fuente.

Una de las técnicas que comúnmente ha sido utilizada para el análisis de vidrio corresponde al índice de refracción o GRIM (Glass refractive index measurement). Esta técnica física fue descrita por primera vez por Ojeda y De Forest (1972) para medir el índice de refracción en vidrio de pequeños trozos mediante el método de inmersión. Sin embargo, actualmente debido al gran control de calidad en los procesos de fabricación del vidrio, la variabilidad de las propiedades físicas y ópticas entre muestras es muy pequeña, por lo que la capacidad de discriminación se ve considerablemente disminuida (Becker et al., 2001).

Otra técnica que es ampliamente utilizada en el análisis de elementos traza en vidrio, corresponde a plasma inductivamente acoplado a espectrometría de masa (ICP-MS); sin embargo, dependiendo de la cantidad de evidencia disponible puede resultar imposible la posibilidad de repetir los análisis, ya que se necesita al menos un mínimo de 2 miligramos de fragmentos de vidrio para realizar una comparación contra un fragmento de vidrio de una fuente conocida y debido a que dentro del protocolo de análisis es necesario digerir la muestra con una mezcla de ácido fluorhídrico, nítrico y clorhídrico (ASTM, 2004), esto se traduce en una desventaja importante si la defensoría requiere del contraperitaje. Duckworth y colaboradores (2002) realizaron un estudio donde compararon muestras de vidrio provenientes de autos mediante ICP-MS y GRIM, utilizando análisis de varianza (ANOVA) para estimar la variabilidad en cuanto a la homogeneidad de la muestra, disolución y réplicas realizadas, y comparaciones pareadas entre el promedio de las medidas para indicar el nivel de similitud o diferencia entre dos muestras a un nivel de significancia dado. Se realizaron 2556 pares de comparaciones, y se obtuvo como

resultado que utilizando la concentración de 11 elementos más el índice de refracción se obtienen solo 85 pares indistinguibles en un intervalo del 95% de confianza. Sin embargo, realizar este tipo de comparaciones cuando se tiene una gran cantidad de muestras es engorroso y lento de realizar.

En cuanto a las técnicas mínimamente destructivas, o también llamadas virtualmente no destructivas, debido a que se consume una pequeña cantidad de muestra, en el orden de nanogramos (Bajic et al., 2005), se encuentra ablación laser con plasma inductivamente acoplado a espectrometría de masa (LA-ICP-MS). Bajic y colaboradores (2005), realizaron un estudio de comparación y diferenciación de fragmentos de vidrio, por el lado no flotado, de diferentes fuentes utilizando como herramienta quimiométrica el análisis de componentes principales (PCA), sobre los espectros de masa de los vidrios que no era posible diferenciar por su índice de refracción, dando como resultado que de seis muestras, cada una medida en sextuplicado, solo tres de ellas es posible diferenciarlas con los dos primeros componentes principales, los que contenían el 99% de la variabilidad de los espectros de masa. Mientras que May y Watling (2009), realizaron un análisis en vidrio de 20 botellas mediante LA-ICP-MS utilizando como herramienta quimiométrica análisis discriminante lineal (LDA) y PCA. El LDA dio como resultado que, de las muestras pertenecientes al set de calibrado, el 92% se encuentran bien clasificadas, mientras que, del set de validación, el cual se seleccionó aleatoriamente del total de muestras, solo el 77% fueron bien clasificadas. En cuanto al PCA realizado, este dio como resultado que, de las 20 botellas, tres no fueron posibles de diferenciar. Dentro de los más recientes estudios en vidrio utilizando LA-ICP-MS destaca el de Van Es y colaboradores (2017), quienes utilizaron estadística bayesiana para comparar muestras de vidrio de interés forense, utilizando las razones de verosimilitud con el fin de comparar y discriminar entre hipótesis de fuentes iguales o diferentes.

La técnica de LA-ICP-MS ha sido sometida a diversos estudios interlaboratorio como método estándar para la determinación cuantitativa de elementos en vidrio flotado (Latkoczy et al., 2005). Si bien, esta técnica se caracteriza por tener bajos límites de detección, ser muy

precisa y exacta, es poco viable debido a la gran complejidad que presenta, el tiempo en que demora cada análisis, además de la alteración que sufre la muestra.

Otra técnica virtualmente no destructiva corresponde a la espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS), El-Defdar y colaboradores (2014) realizaron un estudio en vidrios de ventanas provenientes de Australia, con el fin de poder discriminarlos mediante esta técnica, cuantificando algunos elementos presentes en las muestras. El poder de discriminación de esta técnica fue evaluado mediante ANOVA y test de Tukey HDS con el fin de comparar y determinar si corresponden a una clase determinada. Se llegó a la conclusión que esta técnica y para los vidrios analizados, se tiene un poder de discriminación de un 89% en un intervalo de confianza del 95%.

Dentro de las técnicas no destructivas, se encuentra SEM-EDX, la que ha sido ampliamente utilizada para resolver diversos problemas forenses. Sin embargo, solo entrega información acerca de los elementos mayoritarios y minoritarios, los que para vidrio corresponden a O, Na, Al, Mg, Si, K, Ca y Fe, pero no entrega información sobre los elementos traza presentes en esta matriz, tales como Ti, Sr, Zr, Cr, Cu y Co, ya que se encuentran bajo el límite de detección de esta técnica, el cual es de un 0,1% en masa de la totalidad de la muestra, equivalente a 1000 mg kg^{-1} dependiendo del elemento (Almirall y Trejos 2006). Tanto los estudios de Zadora y colaboradores (1999, 2001a, 2001b, 2007), como los de Brožek-Mucha y colaboradores (1999, 2008), utilizan las abundancias relativas de los elementos en porcentaje para la diferenciación, habiéndose ocupado como herramientas quimiométricas análisis de conglomerados o “cluster”, clasificadores de Naïve Bayes y máquina de soporte vectorial (SVM), para clasificar diversos tipos de vidrios, habiéndose encontrado una buena diferenciación, utilizando cualquiera de las tres herramientas de reconocimiento de patrones, cuando los tipos de vidrios analizados eran lo suficientemente diferentes, como por ejemplo vidrios provenientes de la ventana de un auto y de una construcción.

Un estudio reciente en donde utilizan SEM–EDX corresponde al realizado por Napier y colaboradores (2015), quienes desarrollaron una aplicación computacional para el análisis de vidrios de interés forense, con el fin de distinguir de donde provienen las diferentes muestras dentro de 5 clases, las que se clasifican en bombillas, ventanas de automóviles, faros, contenedores y vidrios de construcción. Esta aplicación utiliza las razones entre los porcentajes relativos de sodio, magnesio, aluminio, silicio, potasio, calcio y hierro, con oxígeno.

Otra de las técnicas no destructivas utilizadas para el análisis de vidrio corresponde a XRF, la cual ha sido utilizada por Howden y colaboradores (1978), Buscaglia (1994), Hicks y colaboradores (2003) y Trejos y colaboradores (2013). Hicks propone análisis discriminante lineal (LDA) para distinguir vidrios de diferentes fuentes (containers, ventanas de vehículos, lentes ópticos, ventanas de construcciones y ampollitas), reportando un 91% de muestras correctamente clasificadas para esta amplia variedad de vidrios utilizados. Para esta técnica, los límites de detección reportados en vidrio son 0,01% en masa de la totalidad de la muestra, lo que corresponde a 50 – 100 mg kg⁻¹, según el elemento considerado (Almirall y Trejos, 2006).

Por último, una de las técnicas no destructivas, que si bien no aporta con información química de la muestra, si lo hace con respecto a información física, la cual puede ser de igual relevancia en una investigación forense, corresponde a la catodoluminiscencia. Esta se presenta cuando un material es bombardeado por electrones de alta energía, generando la emisión de luz en el rango visible e infrarrojo cercano (Coenen y Haegel, 2017). Bell y colaboradores (2009) realizaron un estudio mediante esta técnica, donde se obtuvieron los espectros de luminiscencia de las muestras de vidrio, y mediante un tratamiento matemático se transformaron en coordenadas en el espacio de color CIE L*a*b (CIELAB), trabajando los espectros como si fueran espectros de reflectancia. Utilizando estas nuevas coordenadas colorimétricas (L*a*b) fue posible realizar la diferenciación de las muestras de vidrio con las que se realizó el estudio.

En este capítulo, se estudió el uso de técnicas no destructivas (algunas disponibles en la Sección Microanálisis, como lo es SEM–EDX) que actualmente son usadas en el análisis de vidrios, y otras que eventualmente podrían ser incorporadas (pertenecientes a otras Secciones u otras instituciones) en el análisis de fragmentos de vidrios de 1 x 1cm o más pequeños. Por otro lado, se estudió la preparación más adecuada de las muestras considerando la técnica usada (SEM–EDX, XRF, UV–vis, CRM y NAA), se establecieron los parámetros adecuados para cada técnica, en caso de ser factible su aplicación, los pretratamientos realizados sobre los datos, y se determinó aquellas herramientas quimiométricas más adecuadas conforme la técnica aplicada, tales como LDA y PLS–DA, todo esto con el objeto de diferenciar los fragmentos de vidrios, además de optimizar el proceso completo de análisis de las evidencias.

5.2 Muestras

Las muestras de vidrio fueron otorgadas por la Empresa Vidrios Lirquén S.A., ubicada en la octava región, la cual se especializa en fabricar vidrios para la construcción. Entre sus productos se encuentran cristales de aislación térmica y control solar.

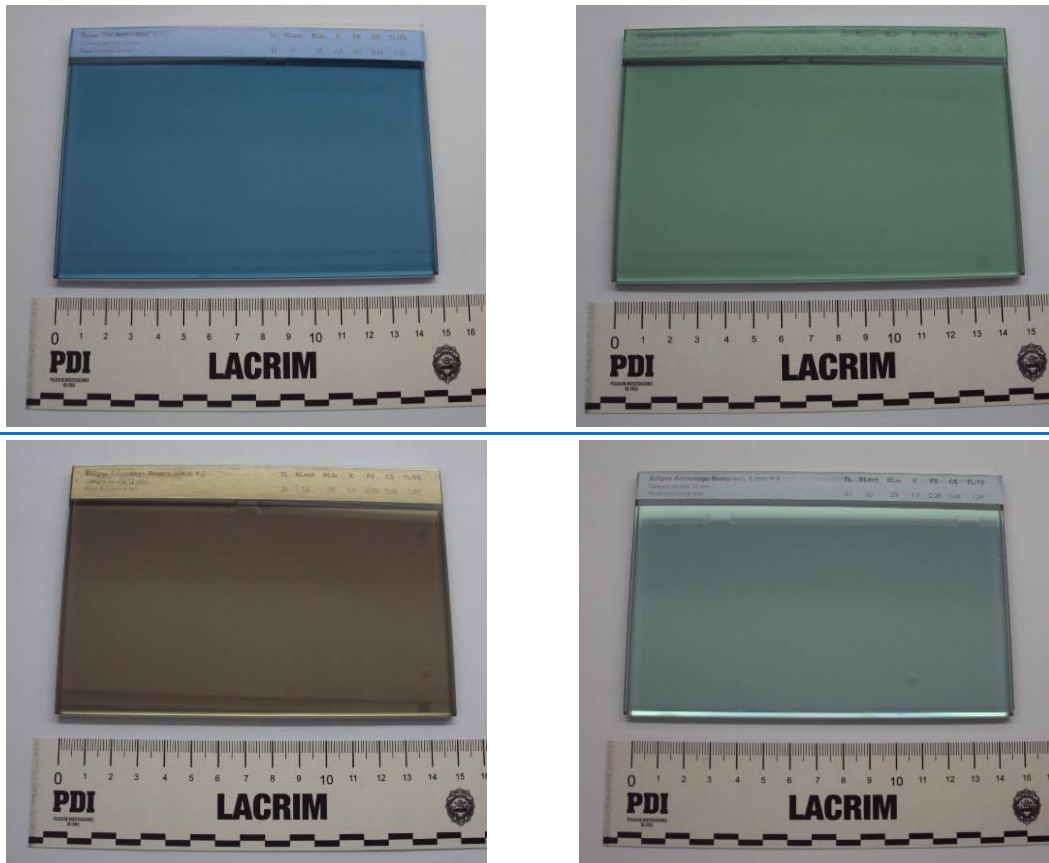


Figura 1: Láminas de vidrio entregadas por la empresa Lirquén.

Los diferentes tipos de vidrios estudiados se especifican en la Tabla 1, de los cuales la gran mayoría presenta por su lado interno un recubrimiento. En la Figura 1 es posible observar algunos de estos vidrios.

Tabla 1: Variedad de vidrios Pilkington-Lirquén estudiados

N°	Nombre/Tipo	Cantidad muestras	Código
1	Solar-E on Bluegreen	8	SEBG
2	Solar-E on Evergreen	8	SEEG
3	Float Verde Cebrace	8	FLVC
4	Super Tint Artic Blue	8	STAB
5	Super Tint Super Grey	8	STSG
6	Super Tint Evergreen	8	STEG
7	Eclipse Advantage Bronze	8	EABZ
8	Eclipse Advantage Bluegreen	8	EABG
9	Eclipse Advantage Evergreen	8	EAEG
10	Eclipse Advantage Artic Blue	8	EAAB
11	Eclipse Advantage Clear	9	EACL
12	Energy Advantage Low-E	8	EALE
13	Cristal Saten	7	CTST
14	Reflecta Float Verde	8	RFVE
15	Cool Lite KNT 155	8	CLK155
16	Cool Lite KNT 440	8	CLK440
17	Cool Lite KNT 445	8	CLK445
18	Cool Lite KNT 755	8	CLK755
19	Cool Lite ST 120	8	CLS120
20	Cool Lite ST 136	8	CLS136

5.3 Metodologías

5.3.1 Preparación de las muestras de vidrio

Cada vidrio fue cortado en trozos de aproximadamente 1 x 1 cm en el LACRIM Central usando un cortante de vidrio de tungsteno. En el caso de las muestras que fueron cortadas en la Comisión Chilena de Energía Nuclear (CCHEN), se utilizó una máquina de disco refrigerada por agua de más de 3000 rpm, las cuales se cortaron del mismo tamaño.

5.3.1.1 Preparación para SEM–EDX, XRF, UV–vis y CRM

Después de haber cortado los vidrios se sometieron al siguiente protocolo de limpieza:

1. Limpiar con un paño para retirar el exceso de parafina.
2. Sumergir en etanol por 5 minutos.
3. Sumergir en una solución de HNO₃ al 5% por 30 minutos.
4. Enjuagar con agua ultrapura.

Por último, cada trozo se colocó en bolsas de plástico individuales hasta el momento de su análisis mediante SEM–EDX, XRF, UV–vis y CRM.

5.3.1.2 Preparación para NAA

5.3.1.2.1 Limpieza

En el caso de NAA, los vidrios fueron limpiados en el siguiente orden:

1. Sumergir en solución de HNO₃ al 10% en agua desionizada por 24 horas.
2. Sumergir en solución de HNO₃ al 5% en agua desionizada por 8 horas.
3. Sumergir en agua desionizada por 8 horas.
4. Enjuagar con acetona

Luego las muestras se secaron bajo luz infrarroja durante 5 horas

5.3.1.2.2 Preparación pre-irradiación

Las muestras fueron envueltas individualmente en papel de aluminio previamente lavado con acetona. Cada dos muestras se colocó un alambre de hierro utilizado como monitor de flujo de neutrones envuelto en papel de aluminio. Las muestras envueltas fueron colocadas en cápsulas de aluminio para ser irradiadas durante 8 horas en el reactor nuclear RECH-1 de la CCHEN con un flujo de neutrones de 1×10^{13} neutrones $\times \text{cm}^{-2} \times \text{seg}^{-1}$.

5.3.1.2.3 Preparación post-irradiación

Las muestras devueltas al laboratorio después de la irradiación, fueron colocadas en cápsulas de conteo numeradas e individualizadas.

5.3.2 Condiciones de análisis

5.3.2.1 Condiciones para microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X en el análisis de vidrio

La recolección de los espectros de energía dispersiva de rayos X se realizó con los parámetros que se encuentran resumidos en la Tabla 2. Cada medición se realizó en triplicado, de los cuales se sacó un promedio, y en un barrido de una zona del tamaño de $100 \mu\text{m}$, utilizando el modo en bajo vacío, como fuente de excitación un filamento de tungsteno y el detector EDAX, APOLLO XL, el cual tiene una ventana de 30mm^2 .

Tabla 2: Condiciones de análisis mediante SEM–EDX para vidrio.

Parámetros	Condiciones
Distancia Analítica de Trabajo (WD)	15 mm
HFW (Horizontal Field Width)	512 μ m
Voltaje de aceleración	25 kV
Corriente del Haz (Spot Size)	5.5
Tiempo recolección espectros	30 seg
Cuentas	16000 – 25000
Resolución detector	131 eV
Vacío	120 Pa

5.3.2.2 Condiciones para espectroscopía de fluorescencia de rayos X en el análisis de vidrio

La recolección de los espectros de fluorescencia de rayos X se realizó utilizando los parámetros que se encuentran resumidos en la Tabla 3, como fuente de excitación un tubo de rayos X anódico de Talio, y un detector de “Large-area Silicon drift”.

Tabla 3: Condiciones de análisis mediante XRF para vidrio.

Parámetros	Condiciones
Tiempo recolección espectros beam 2	45 seg
Tiempo recolección espectros beam 3	50 seg
Cuentas	31000
Resolución detector	156 eV

Las mediciones realizadas con el equipo se realizaron en el modo de análisis de “Suelo”, empleándose los haces, Beam 2 y Beam 3. El Beam 2 mide entre 2 y 40 KeV, siendo de preferencia la cuantificación de elementos pesados, mientras que el Beam 3 mide entre 2 y 15 KeV, sensibilizando así la zona de elementos livianos. Ambos modos trabajando en conjunto permiten medir un total de 30 elementos.

5.3.2.3 Condiciones para espectroscopía ultravioleta-visible en el análisis de vidrio

Los espectros de reflectancia fueron obtenidos utilizando las condiciones que se muestran en la Tabla 4, utilizándose como patrón blanco el estándar secundario de sulfato de bario (Schanda, 2007).

Tabla 4: Condiciones de análisis mediante UV-vis para vidrio.

Parámetros	Condiciones
Tiempo Integración	50 mseg
Campo Visualización	56 x 24 mm
Aumento	5.48x

5.3.2.4 Condiciones para microespectroscopía confocal Raman en el análisis de vidrio

Las condiciones que se establecieron para el análisis de vidrios mediante microespectroscopía confocal Raman se encuentran resumidas en la Tabla 5, utilizando como fuente de excitación un láser de 785 nm.

Tabla 5: Condiciones de análisis mediante microespectroscopía confocal Raman para vidrio.

Parámetros	Condiciones
Potencia del laser	120 mW
Acumulaciones	200
Tiempo Integración	0.1 seg
Profundidad	10 μm
Aumento Lente	5X
Spotsize	3.7 μm

5.3.2.5 Condiciones para análisis por activación neutrónica en el análisis de vidrio

Las muestras fueron medidas mediante espectrometría gamma de alta resolución utilizando un detector de radiación gama de germanio hiperpuro de 25% de eficiencia relativa y 1.9 KeV de resolución para el fotopico de Co-60 de 1332 KeV.

La primera medida se realizó 7 días después de la irradiación, en esta medida se determinaron los radioisótopos originados por los elementos cadmio, samario, uranio, lantano, lutecio y antimonio. La segunda medida se realizó 21 días después de la irradiación, determinándose los radioisótopos generados por los elementos selenio, estroncio, tántalo, terbio, torio, yterbio, hierro, hafnio, neodimio, rubidio, escandio, plata, bario, cerio, cobalto, cromo, cesio, europio, zinc y zirconio. Las características nucleares de los radioisótopos medidos se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6: Radioisótopos medidos mediante la técnica NAA para vidrio.

Elemento	Radioisótopo medido	Energía gama (KeV)	Período de semidesintegración (horas)
Cd	Cd-115	527	53.5
Sm	Sm-153	103	46.3
U	Np-239	106	56.6
La	La-140	1596	40.3
Lu	Lu-177	208	161
Sb	Sb-122	563	26.3
Se	Se-75	265	2880
Sr	Sr-85	514	1555
Ta	Ta-182	1221	2736
Tb	Tb-160	298	1735
Th	Pa-233	312	648
Yb	Yb-169	177	768

Elemento	Radioisótopo medido	Energía gama (KeV)	Período de semidesintegración (horas)
Fe	Fe-59	1098	1056
Hf	Hf-181	482	1018
Nd	Nd-147	531	264
Rb	Rb-86	1076	449
Sc	Sc-46	889	2011
Ag	Ag-110	658	6000
Ba	Ba-133	356	91980
Ce	Ce-141	145	780
Co	Co-60	1332	46165
Cr	Cr-51	320	665
Cs	Cs-134	605	18046
Eu	Eu-152	1407	116508
Zn	Zn-65	1115	5856
Zr	Zr-95	757	1536

5.4 Resultados y Discusión

La gran mayoría de los vidrios presentan dos lados, uno de ellos, el que va hacia el interior de la construcción, caracterizado por un recubrimiento, el cual de acuerdo a la literatura, se realiza con nitrato de plata, mientras que otros pueden ser metalizados con diversos elementos, el cual se realiza mediante un proceso pirolítico, en donde un gas se deposita sobre la superficie semifundida del vidrio, otorgando un aspecto espejado por el lado interior del vidrio, y otorgando características de control solar y térmico con alta transmisión de la luz visible (pilkington.com/solarcontrol/). Es por esto que se realizaron medidas de prueba por ambos lados del vidrio. Sin embargo, las muestras mostraron mínimas diferencias en las mediciones realizadas por el lado con recubrimiento, posiblemente porque utilizan el mismo recubrimiento en todos los vidrios, siendo estos los componentes que predominan. Debido a esto, se decidió realizar todas las mediciones por el lado sin recubrimiento, es decir, por el lado externo del vidrio.

5.4.1 Análisis y clasificación de vidrios

De las cinco técnicas utilizadas, todas poseen ciertas limitaciones, en el caso de XRF, por ser un equipo portátil, la limitación es el tamaño de la muestra, que no puede ser inferior a 0.8 x 0.8cm, lo que limita el análisis si lo que se tiene son evidencias de carácter traza. Para SEM–EDX las limitaciones van en el adecuado enfoque de la muestra, ya que esto influye en la obtención de la línea base del espectro, error que en algunos casos no es posible corregir mediante un pretratamiento de datos. Además, medidas realizadas cerca del borde de la muestra generan interferencia por la señal de aluminio asociada al portamuestra, lo que dificulta la clasificación, por lo que debe omitirse. En el caso de espectroscopía UV–vis, se requiere que la muestra sea plana, y con un espesor fijo. En cuanto a microespectroscopía confocal Raman, la mayor limitación es el correcto enfoque de la muestra, que va a influir en la precisión de la medida; sin embargo, esta variación es mucho menor a la que se produce por SEM–EDX, por lo que se puede corregir con un pretratamiento de datos adecuado. Por último,

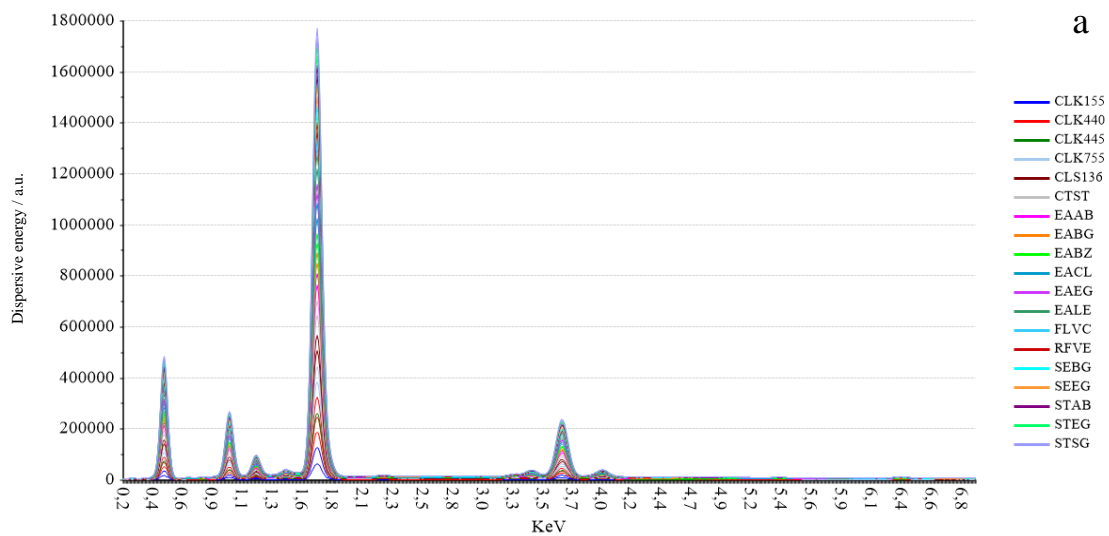
el análisis por activación neutrónica tiene la limitación en los largos tiempos de análisis que a veces son un problema para los casos forenses.

En general, si bien se observan diferencias en los espectros, lo que se asocia a la composición química de los vidrios, como por ejemplo, SEM-EDX, XRF y UV-vis, con las cuales es posible obtener información continua (espectros) y discreta (concentraciones porcentuales relativas de los elementos mayoritarios, de elementos mayoritarios y minoritarios, y coordenadas colorimétricas L^*a^*b), el uso de esta última resultó no ser suficiente para llevar a cabo la discriminación de los 20 tipos de vidrios que se analizaron, por lo que se recurre al uso de la información continua (espectros), en conjunto con diversas herramientas quimiométricas que permiten evidenciar las diferencias en los espectros, que a simple vista no se observan, y que permitan la discriminación entre muestras.

Para los análisis quimiométricos se eligieron dos herramientas de clasificación, LDA y PLS-DA. La primera de ellas, LDA se seleccionó porque tiene el objetivo explícito de clasificar, maximizando la variabilidad entre clases y minimizando la variabilidad intraclase. Sin embargo, en LDA el número de variables no puede ser mayor al número de muestras, por lo que es necesario utilizar un tratamiento previo de reducción de variables, como es el caso de PCA. En cuanto a PLS-DA, a pesar de ser una herramienta creada con el fin de realizar una regresión multivariada, también se utiliza como herramienta de clasificación. Además, permite el análisis de una gran cantidad de variables (uso de espectros completos), ya que realiza una compresión de la información teniendo en cuenta la correlación entre las variables y la respuesta (pertenencia a los grupos).

5.4.1.1 Análisis realizados mediante microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X

Las mediciones de vidrio se realizaron en el intervalo espectral entre 0.2 y 7.0 KeV, siendo cada medición realizada en un barrido de un tamaño de 100 μm . La imagen de los espectros sin corregir se observa en la Figura 2.a, los cuales se presentan uno sobre otro. En estos se eliminó la señal de aluminio que aparece entre 1.38 y 1.60 KeV, ya que es producto del portamuestra. En la Figura 2.b se muestra un acercamiento bajo las 50.000 cuentas. Estos espectros fueron posteriormente corregidos mediante MSC y suavizados utilizando el método de Savitzky-Golay con una ventana de 7 puntos y un polinomio de orden 2. Los espectros corregidos se pueden observar en la Figura 57 del anexo 1.



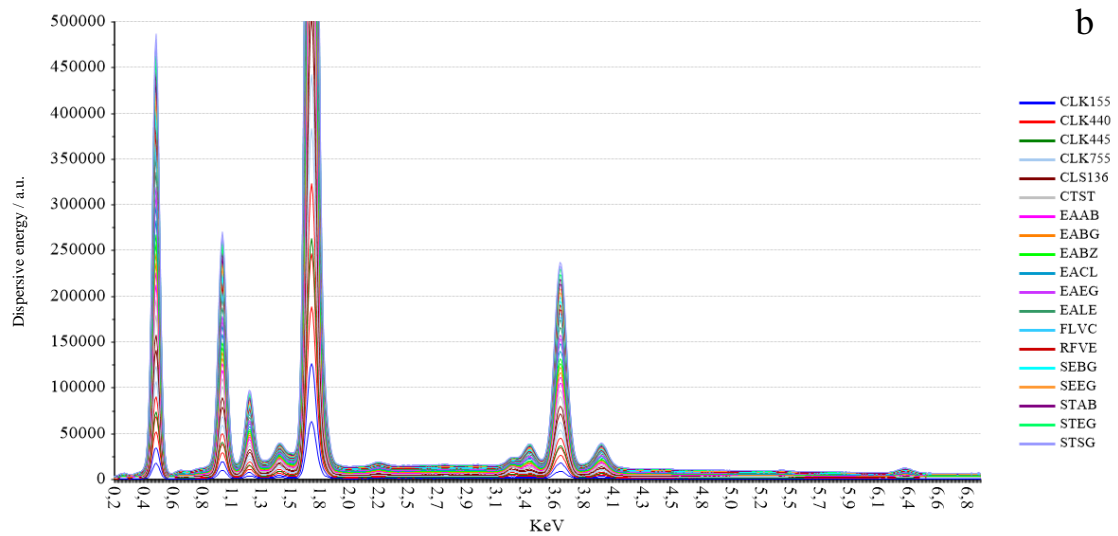


Figura 2: Espectros de energía dispersiva de rayos X sin corregir en el intervalo 0.2 – 7.0 KeV, sin la señal de aluminio de las 160 muestras de vidrio diferenciadas por color. a) Espectro completo. b) Acercamiento al espectro.

En estos espectros de energía dispersiva, se pueden destacar las señales correspondientes a oxígeno a 0.52 KeV ($K\alpha_1$), sodio a 1.04 KeV ($K\alpha_1$), magnesio a 1.25 KeV ($K\alpha_1$), silicio a 1.74 KeV ($K\alpha_1$), potasio a 3.32 KeV ($K\alpha_1$) y calcio a 3.70 KeV y 4.01 KeV ($K\alpha_1$ y $K\beta_1$).

5.4.1.1.1 Análisis discriminante lineal en espectros de energía dispersiva de rayos X

Se realizó LDA a las 53 muestras utilizando como variables las puntuaciones (“scores”) de los 10 primeros componentes principales obtenidos desde PCA a partir de los espectros corregidos y suavizados, los cuales explican el 82% de la variabilidad muestral. De las 53 muestras analizadas, el 96% se encuentra correctamente clasificadas, solo dos se clasificaron en un grupo incorrecto. El resumen de la clasificación del set de calibración se encuentra en la Tabla 7. Para este caso, por la cantidad de muestras analizadas, no se evaluó un set de validación independiente, sino que se realizó validación cruzada al azar con 20 segmentos y 3 muestras por cada segmento.

Tabla 7: Tabla de clasificación de LDA ejecutado con los 10 primeros componentes principales de PCA realizado sobre los espectros de energía dispersiva de rayos X corregidos de los vidrios para el set de calibración.

Set de Calibración											
Clases Actuales	Clases Predichas										Total
	CLK155	CLK440	CLK445	CLK755	CLS136	CLS120	RFVE	EAAB	EABG	EABZ	
CLK155	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3
CLK440	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	3
CLK445	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	2
CLK755	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	3
CLS136	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	3
CLS120	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
RFVE	0	0	0	0	0	0	2	1	0	0	3
EAAB	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	3
EABG	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	3
EABZ	0	0	0	0	0	0	1	0	0	2	3

Clases Actuales	Clases Predichas										Total
	EACL	EAEG	EALE	FLVC	CTST	SEBG	SEEG	STAB	STEG	STSG	
EACL	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3
EAEG	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	3
EALE	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	3
FLVC	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	3
CTST	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	3
SEBG	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	3
SEEG	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	3
STAB	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	2
STEG	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	2
STSG	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2

Nota: no se analizó CLS120

5.4.1.2 Análisis realizados mediante fluorescencia de rayos X

De la información espectral obtenida con los 3 beam seleccionados, se eligió el intervalo del beam 2 donde se presenta la menor variabilidad de los datos, el que para los vidrios analizados corresponde entre 3.8 y 17 KeV. En la Figura 3 es posible observar los espectros sin corregir, los cuales posteriormente fueron corregidos mediante MSC y suavizados con el método de Savitzky-Golay en una ventana de 7 puntos con un polinomio grado 2 para realizar los análisis quimiométricos. Estos espectros corregidos es posible observarlos en la Figura 58 del anexo 1.

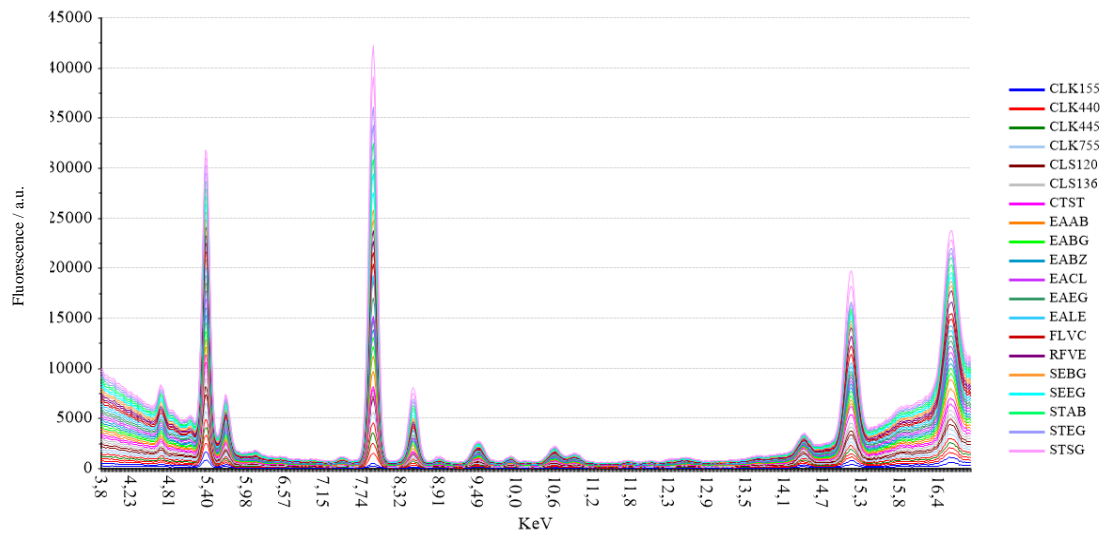


Figura 3: Espectros de fluorescencia de rayos X sin corregir en el intervalo de 3.8 y 17 KeV de las 160 muestras de vidrio diferenciadas por color.

En estos espectros de fluorescencia de rayos X se pueden observar las señales a 4.72 KeV ($L_{\beta 1}$) y 5.69 KeV (L_{IIab}) atribuibles a bario; a 5.40 KeV ($K_{\alpha 1}$) a cromo, 5.80 KeV ($K_{\alpha 1}$) a manganeso, 6.20 KeV ($K_{\alpha 1}$) a hierro, 8.00 KeV ($K_{\alpha 1}$) y 8.91 KeV ($K_{\beta 1}$) a cobre, 8.60 KeV ($K_{\alpha 1}$) y 9.51 KeV ($K_{\beta 1}$) a cinc, 9.44 KeV ($L_{\alpha 1}$) y 11.06 KeV ($L_{\beta 1}$) a platino, 10.10 KeV ($L_{\alpha 1}$), 12.4 KeV ($L_{\beta 1}$) y 14.4 KeV (K_{γ}) a talio, 10.74 KeV ($L_{\alpha 1}$) a bismuto, 14.96 KeV ($K_{\beta 1}$) y 15.17 KeV ($K_{\beta 2}$) a rubidio.

5.4.1.2.1 Análisis discriminante lineal con espectros de fluorescencia de rayos X

Se realizó LDA a 160 muestras utilizando como variables los 10 primeros componentes del PCA a partir de los espectros corregidos y suavizados, siendo 120 muestras para el set de calibración (6 muestras de cada clase) y 40 muestras como set de validación.

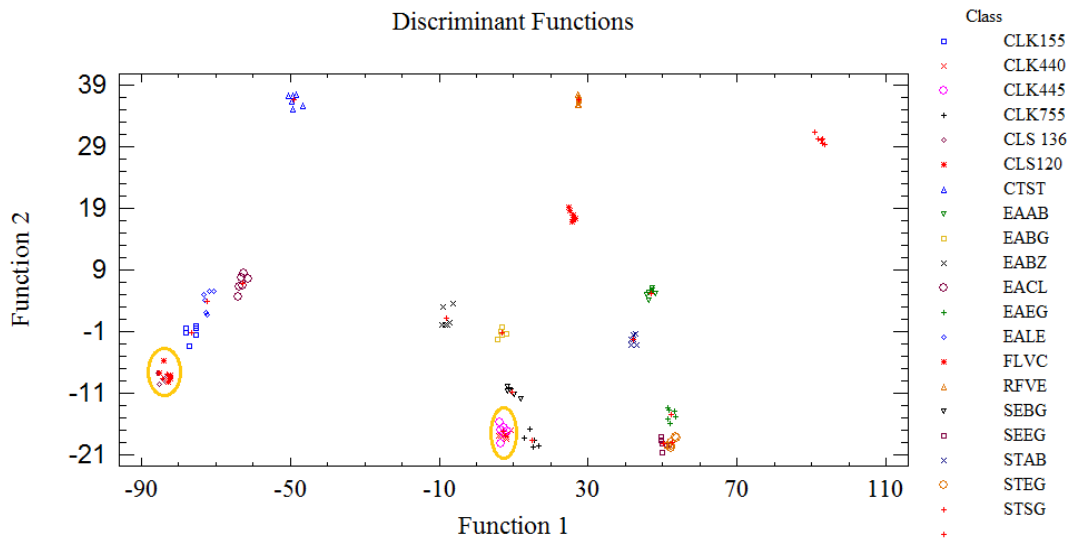


Figura 4: Proyección sobre las primeras dos funciones discriminantes de las muestras de vidrio medidas mediante fluorescencia de rayos X.

Del set de calibración, solo 4 muestras se clasificaron incorrectamente, siendo el 97% de las muestras clasificadas de forma correcta. El resumen de la clasificación se encuentra en la Tabla 69 del anexo 1, en la cual se puede observar que las clases más similares en la calibración corresponden a CLK440 con CLK445, y CLS120 con CLS136. Con estos resultados, se puede apreciar que LDA, al ser un método de clasificación supervisado, tiene un mejor poder discriminante que PCA, ya que el modelo utiliza las clases para buscar la mejor función discriminante lineal que permita realizar una buena diferenciación. En la Figura 4 es posible observar la proyección de las muestras del set de calibración sobre las primeras dos funciones discriminantes, donde claramente se observa el solapamiento de los grupos en que las muestras se clasifican en forma incorrecta.

En cuanto al set de validación, de las 40 muestras, 4 fueron mal clasificadas, encontrándose dentro de las mismas clases de muestras que se clasificaron mal en el set de calibración. El modelo puede predecir el 90% de las muestras conocidas en forma correcta. Los resultados de la validación se resumen en la Tabla 8.

Tabla 8: Tabla de clasificación de LDA ejecutado con los 10 primeros componentes principales de PCA realizado sobre los espectros de fluorescencia de rayos X corregidos de los vidrios para el set de validación.

Set de Calibración											
Clases	Clases Predichas										
Actuales	CLK155	CLK440	CLK445	CLK755	CLS136	CLS120	RFVE	EAAB	EABG	EABZ	Total
CLK155	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
CLK440	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	2
CLK445	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	2
CLK755	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	2
CLS136	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	2
CLS120	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	2
RFVE	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	2
EAAB	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	2
EABG	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	2
EABZ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2

Clases	Clases Predichas										
Actuales	EACL	EAEG	EALE	FLVC	CTST	SEBG	SEEG	STAB	STEG	STSG	Total
EACL	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
EAEG	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	2
EALE	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	2
FLVC	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	2
CTST	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	2
SEBG	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	2
SEEG	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	2
STAB	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	2
STEG	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	2
STSG	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2

5.4.1.2.2 Mínimos cuadrados parciales discriminantes con espectros de fluorescencia de rayos X

El análisis mediante PLS–DA del set de calibración se realizó con 14 variables latentes, las cuales fueron las óptimas para el modelo, puesto que es donde hay un mínimo error al efectuar la validación cruzada. Este análisis dio como resultado que, de las 120 muestras, una fuera considerada como outlier, ya que no se clasificaba dentro de ninguna de las clases establecidas. En la Tabla 70 del anexo 1 es posible observar la predicción del set de calibración.

Tabla 9: Tabla de clasificación de PLS–DA ejecutado sobre los espectros de fluorescencia de rayos X corregidos de los vidrios del set de validación.

Set de Calibración											
Clases	Clases Predichas										Total
Actuales	CLK155	CLK440	CLK445	CLK755	CLS136	CLS120	RFVE	EAAB	EAEG	EABZ	Total
CLK155	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
CLK440	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	2
CLK445	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	2
CLK755	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	2
CLS136	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	2
CLS120	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	2*
RFVE	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	2
EAAB	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	2
EAEG	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	2
EABZ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2

Clases	Clases Predichas										Total
Actuales	EABG	EACL	EALE	FLVC	CTST	SEBG	SEEG	STAB	STEG	STSG	Total
EABG	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	2*
EACL	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	3
EALE	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	2
FLVC	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	2
CTST	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1
SEBG	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	2
SEEG	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	2
STAB	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	2
STEG	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	2
STSG	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2

*Clases con muestras sin clasificar.

En este caso se realiza un modelo distinto para cada clase, por lo que se tienen 20 modelos de clasificación. En la Figura 5 es posible observar cuatro de estos modelos, correspondientes a las clases CLK155, EAAB, FLVC y RFVE, cada uno con su respectivo límite bayesiano, más la predicción de las muestras del set de validación. Los resultados del set de validación se resumen en la Tabla 9, donde se observa que son 8 las muestras que quedan mal clasificadas, siendo dos de ellas no clasificada en ninguno de los 20 grupos. Por lo tanto, el modelo de PLS–DA puede clasificar correctamente el 80% de las muestras.

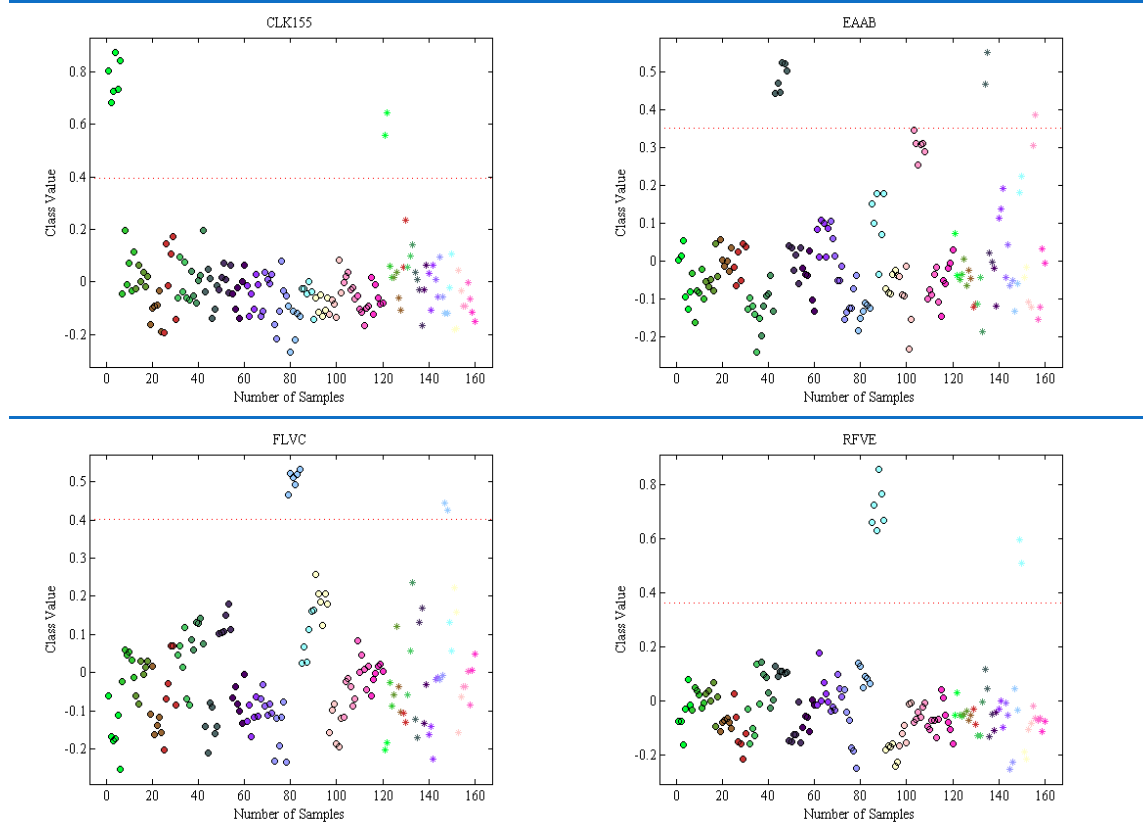
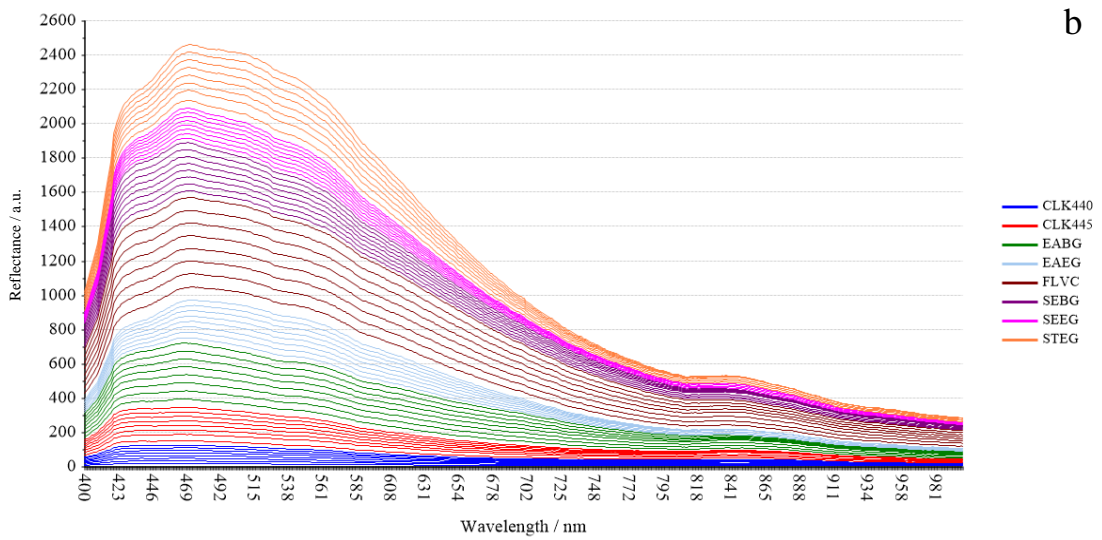
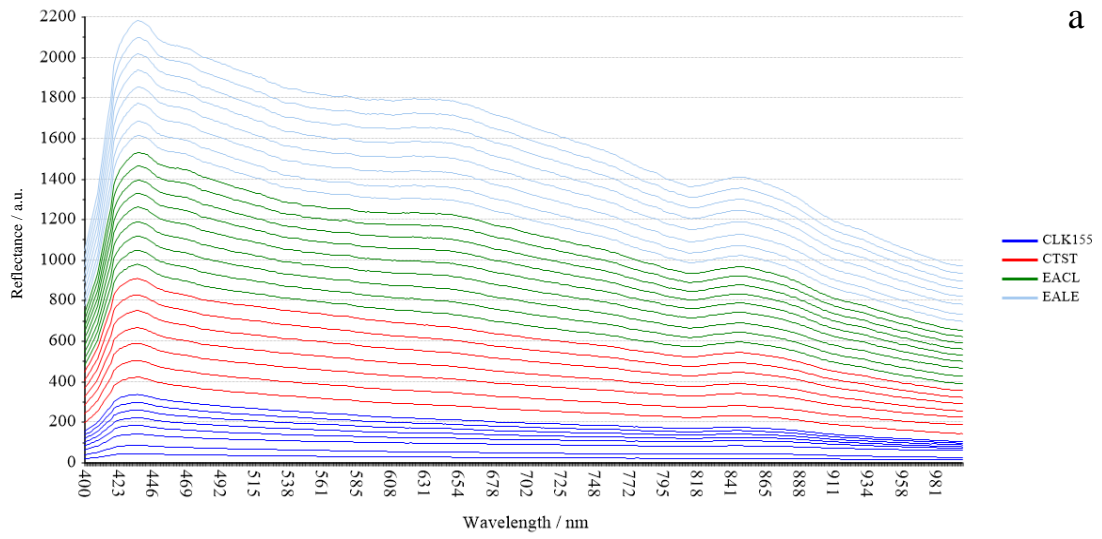


Figura 5: Modelos de predicción PLS–DA para cuatro clases, CLK155, EAAB, FLVC y RFVE, planteados utilizando los espectros de fluorescencia de rayos X. La línea punteada marca el límite Bayesiano sobre el cual una muestra es considerada perteneciente al grupo modelado.

5.4.1.3 Análisis realizados mediante UV–vis

La gran mayoría de las muestras de vidrios analizados son coloreadas, razón por la cual se decidió realizar mediciones mediante esta técnica. De los espectros de reflectancia obtenidos, se trabajó en la zona de la luz visible, es decir entre 400 y 700 nm. En la Figura 6 es posible observar los espectros de reflectancia sin corregir de 120 muestras, en las cuales es posible diferenciar a simple vista solo 4 tipos de espectros. La corrección se realizó primero utilizando MSC y luego un suavizado mediante filtro de Savitzky-Golay con una ventana de 5 puntos y un polinomio de orden 2. Los espectros corregidos, con los cuales se realizaron los análisis quimiométricos, se encuentran en la Figura 59 del anexo 1.



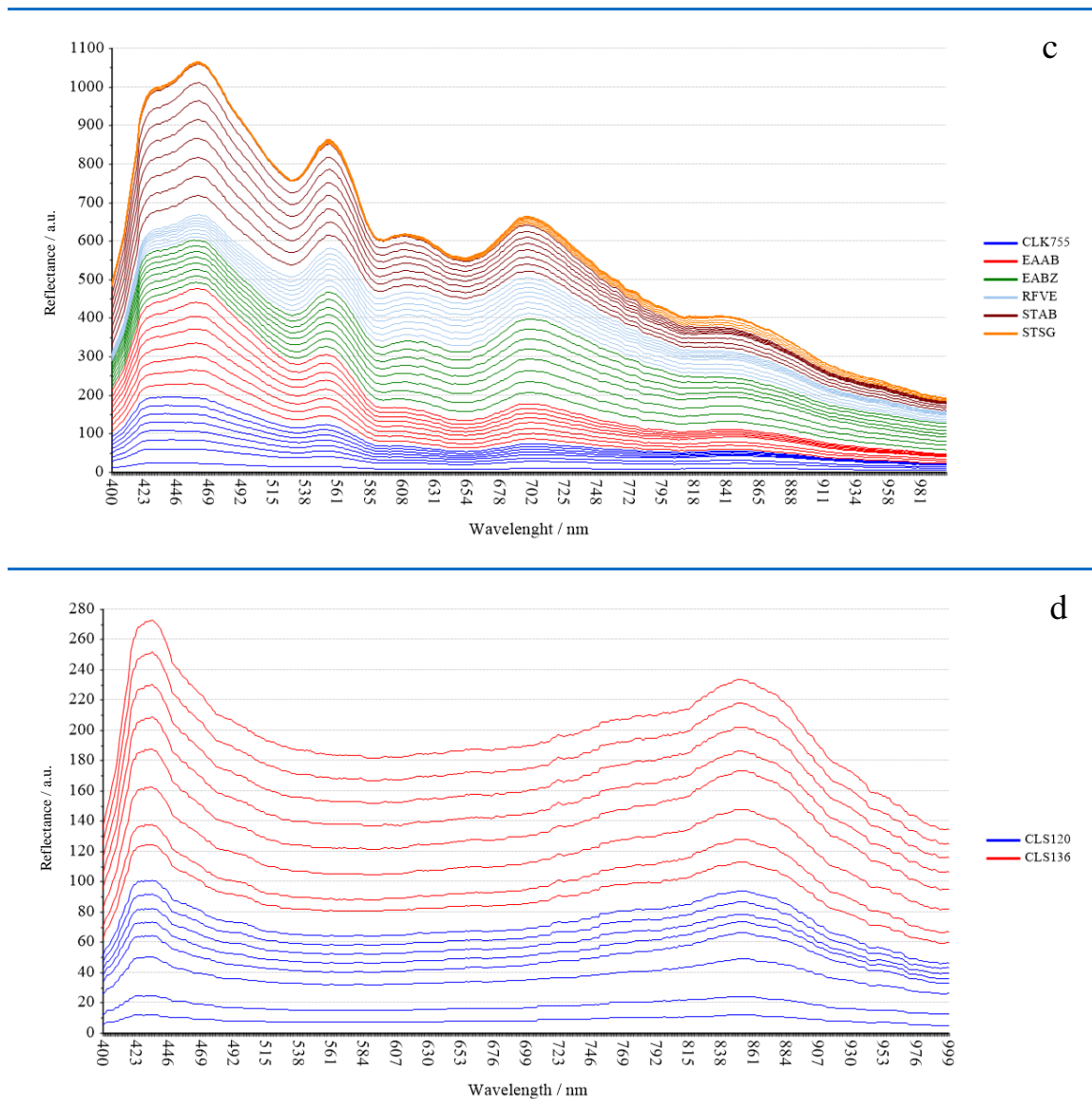


Figura 6: Espectros de reflectancia sin corregir en el intervalo de luz visible entre 400 y 700nm de las 160 muestras de vidrio diferenciadas por color. a) Espectros de las clases CLK155, CTST, EACL y EALE b) Espectros de las clases CLK440, CLK445, EABG, EAEG, FLVC, SEBG, SEEG y STEG c) Espectros de las clases CLK755, EAAB, STAB, EABZ, RFVE y STSG d) Espectros de las clases CLS120 y CLS136.

En este caso es posible observar 4 tipos de espectros distintos, en la Figura 6.a se encuentran los vidrios que tienen como particularidad peaks a 437 y 644 nm, característicos de Cr^{+3} , y 850 nm, el cual es representativo de Cu^{+2} ; en la Figura 6.b se encuentran los vidrios que solo presentan un peak ancho a 480 nm, característico de Mn^{+2} ;

en la Figura 6.c están representados los vidrios por los peaks a 460 nm perteneciente a $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$, 555 nm a Co^{+2} , 620 y 700 nm a Cr^{+3} , y 850 nm característico de Cu^{+2} ; por último, en la Figura 6.d se encuentran los vidrios que tienen peaks a 430 nm típico de Cr^{+3} y 860 nm de Cu^{+2} (Fernández, 2003).

5.4.1.3.1 Análisis discriminante lineal con espectros de reflectancia

Para visualizar la real diferenciación se realizó LDA con los primeros 10 componentes principales. En este caso el modelo se planteó con 119 muestras, ya que una de ellas quedaba como outlier al momento de realizar el PCA. En la Figura 7 es posible observar la proyección del set de calibración frente a las dos primeras funciones discriminantes, donde se observa que es posible diferenciar todos los tipos de vidrios.

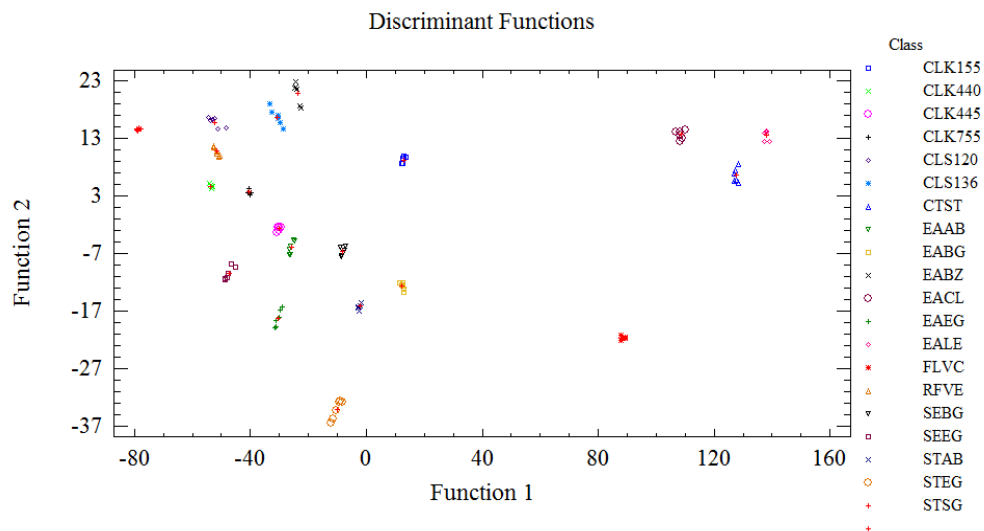


Figura 7: Proyección sobre las dos primeras funciones discriminantes de las muestras de vidrio medidas mediante UV-vis.

Lo que queda mejor descrito en la Tabla 71 del anexo 1, donde se resume los resultados de la autopredicción del modelo, visualizándose que el 100% de las muestras se clasifica en forma correcta. Por otro lado, para el set de validación de 40 muestras conocidas y con las mismas características físicas, se obtuvo igualmente un 100% de muestras correctamente clasificadas, como se observa en la Tabla 10. Posteriormente, el modelo fue evaluado con un set de 20 fragmentos de vidrios, de un grosor y forma distinta. Para

vidrios planos pero de grosor distinto, se obtuvo la misma forma de espectro pero con una reflectancia (intensidad de la señal) distinta, observándose un corrimiento vertical en función del grosor (hacia arriba o hacia abajo, dependiendo de si la muestra era más delgada o más gruesa respectivamente que las del modelo). Este efecto fue corregido matemáticamente y las muestras fueron clasificadas correctamente en el modelo propuesto. Sin embargo, para los trozos de vidrio amorfos (no planos) se obtuvieron espectros de reflectancia totalmente distintos a los del modelo de calibración, siendo por ello mal clasificadas. Esto se debe a que la luz refleja de manera distinta sobre estas superficies no planas. Se concluye que la técnica de UV-vis utilizando los espectros de reflectancia asociada a los diferentes algoritmos de clasificación es sólo utilizable cuando las muestras a comparar están en las mismas condiciones, es decir, planas y teniendo de preferencia el mismo grosor que las muestras del modelo.

Tabla 10: Tabla de clasificación de LDA ejecutado sobre los 10 primeros componentes principales de PCA realizado sobre los espectros de reflectancia corregidos de los vidrios para el set de validación.

Set de Calibración											
Clases Actuales	Clases Predichas										Total
	CLK155	CLK440	CLK445	CLK755	CLS136	CLS120	RFVE	EAAB	EABG	EABZ	
CLK155	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
CLK440	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	2
CLK445	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	2
CLK755	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	2
CLS136	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	2
CLS120	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	2
RFVE	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	2
EAAB	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	2
EABG	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	2
EABZ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2

Clases Actuales	Clases Predichas										Total
	EACL	EAEG	EALE	FLVC	CTST	SEBG	SEEG	STAB	STEG	STSG	
EACL	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3
EAEG	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	2
EALE	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	2
FLVC	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	2
CTST	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1
SEBG	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	2
SEEG	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	2
STAB	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	2
STEG	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	2
STSG	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2

5.4.1.3.2 Mínimos cuadrados parciales discriminantes con espectros de reflectancia

El análisis mediante PLS–DA del set de calibración se realizó con 15 variables latentes, las cuales fueron las óptimas para el modelo. Este dio como resultado que, de las 119 muestras, el 100% de las muestras se clasificara en forma correcta, como se observa en la Tabla 72 del anexo 1. Sin embargo, cuando se sometió a prueba el modelo con un set de validación independiente, sólo se clasifica correctamente el 83% de las muestras, es decir, de las 40 muestras, 7 quedaron mal clasificadas, siendo 3 de ellas no clasificadas en ningún grupo. Estos resultados se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11: Tabla de clasificación de PLS–DA realizado sobre los espectros de reflectancia corregidos de los vidrios para el set de validación.

Set de Calibración											
Clases	Clases Predichas										
Actuales	CLK155	CLK440	CLK445	CLK755	CLS136	CLS120	RFVE	EAAB	STAB	STSG	Total
CLK155	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	2
CLK440	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	2
CLK445	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	2*
CLK755	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	2
CLS136	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	2
CLS120	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	2
RFVE	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	2
EAAB	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	2*
STAB	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	2
STSG	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	2
Clases	Clases Predichas										
Actuales	EABG	EABZ	EACL	EAEG	EALE	FLVC	CTST	SEBG	SEEG	STEG	Total
EABG	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
EABZ	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	2
EACL	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	3
EAEG	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	2
EALE	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	2
FLVC	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	2
CTST	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	2
SEEG	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	2*
STEG	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	2
STEG	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2

*Clases con muestras sin clasificar.

5.4.1.4 Análisis realizados mediante microespectroscopía confocal Raman

El análisis de los espectros Raman se realizó entre el rango espectral de 150 y 2250 cm^{-1} . En la Figura 8 se encuentran los espectros Raman sin procesar en el rango señalado. A los espectros se les realizó MSC y suavizado con una ventana de 5 puntos con un polinomio de orden 2. Generalmente no se usa esta técnica para el análisis de vidrios, sino más bien para poder caracterizar vidrios sintetizados con propiedades especiales, de manera de verificar la estructura del vidrio a través de bandas vibracionales características (Sreenivasulu et al., 2014). La imagen de los espectros corregidos se encuentra en la Figura 60 del anexo 1.

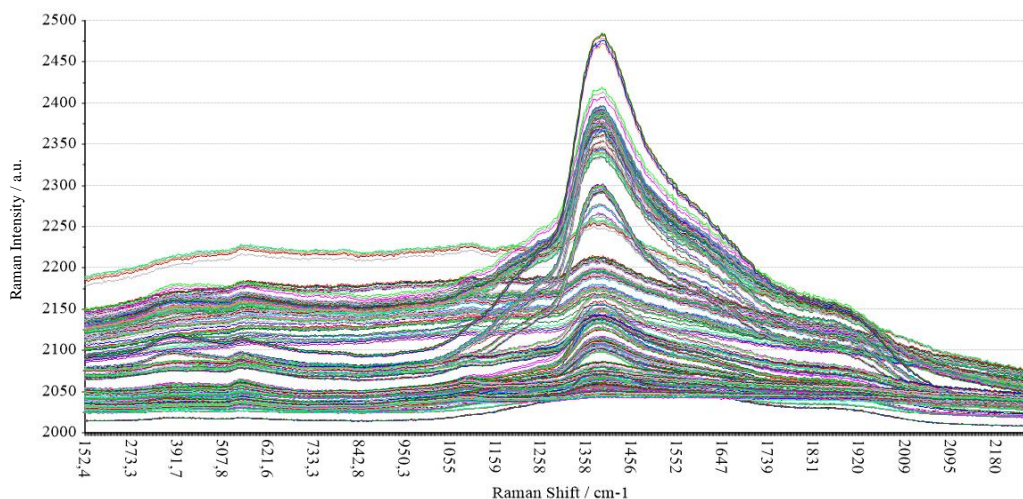


Figura 8: Espectros Raman sin corregir en el intervalo de 150 – 2250 cm^{-1} de las 160 muestras de vidrio diferenciadas por color.

En un estudio realizado por Lou y colaboradores (2018), se analizaron vidrios de diferentes tipos mediante la técnica espectroscopía IR de reflexión especular. Se obtuvo un espectro muy similar al obtenido mediante Raman en nuestro estudio, una señal muy ancha, la que fue atribuida a la extremadamente alta absortividad del vidrio en la zona del estiramiento del modo vibracional Si-O-Si. Para ver señales más definidas es necesario analizar muestras de un espesor inferior a 1 μm ; sin embargo, para el estudio de diferenciación, donde el espectro es una huella digital, es suficiente para el análisis multivariado realizado.

5.4.1.4.1 Análisis discriminante lineal con espectros Raman

Se realizó la diferenciación de las muestras mediante LDA, utilizando los 10 primeros componentes principales. Si bien en este caso es posible obtener un buen modelo de diferenciación utilizando solo 6 componentes principales, se decidió realizar con 10 al igual que con las otras técnicas para hacer más comparables los resultados. En la Tabla 73 del anexo 1 se presenta el resumen de los resultados del set de calibración, donde se observa el 100% de las muestras bien clasificadas. Lo mismo ocurre con el set de validación de 40 muestras, al poner a prueba el modelo el 100% se clasifica en forma correcta, resultados que se muestran en la Tabla 12. Al igual que en el caso de UV-vis, se decidió analizar 20 fragmentos de vidrios como set de prueba. Estas muestras se clasificaron en forma correcta siempre y cuando se realizara la medición en las mismas condiciones que el modelo, es decir, a 10 μm desde la superficie.

Tabla 12: Tabla de clasificación de LDA ejecutado sobre los 10 primeros componentes principales de PCA realizado sobre los espectros Raman corregidos de los vidrios para el set de validación.

Set de Calibración											
Clases Actuales	Clases Predichas										Total
	CLK155	CLK440	CLK445	CLK755	CLS136	CLS120	RFVE	EAAB	EABG	EABZ	
CLK155	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
CLK440	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	2
CLK445	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	2
CLK755	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	2
CLS136	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	2
CLS120	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	2
RFVE	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	2
EAAB	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	2
EABG	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	2
EABZ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2

Clases Actuales	Clases Predichas										Total
	EACL	EAEG	EALE	FLVC	CTST	SEBG	SEEG	STAB	STEG	STSG	
EACL	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3
EAEG	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	2
EALE	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	2
FLVC	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	2
CTST	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	2
SEBG	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	2
SEEG	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	2
STAB	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	2
STEG	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	2
STSG	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2

5.4.1.4.2 Mínimos cuadrados parciales discriminantes con espectros Raman

Se realizó PLS–DA sobre los espectros del set de calibración, utilizándose para tal efecto 19 variables latentes, las cuales dieron como resultado ser las óptimas para el modelo después de la validación cruzada. Este modelo dio como resultado 119 muestras clasificadas en forma correcta, solo una muestra no se clasificó dentro de ninguna clase, la que se dejó como outlier. En la Tabla 74 del anexo 1 se puede observar la predicción del set de calibración. Con respecto al set de validación, 8 muestras se clasificaron en forma incorrecta, siendo 5 de ellas no clasificadas dentro de ningún grupo. El modelo clasifica bien el 80% de las muestras, como se muestra en la Tabla 13.

Tabla 13: Tabla de clasificación de PLS–DA realizado sobre los espectros Raman corregidos de 119 muestras de vidrio para el set de validación.

Set de Calibración											
Clases	Clases Predichas										
Actuales	CLK155	CLK440	CLK445	CLK755	CLS136	CLS120	RFVE	EAAB	EABG	EABZ	Total
CLK155	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
CLK440	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	2
CLK445	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	2
CLK755	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	2
CLS136	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	2*
CLS120	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	2*
RFVE	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	6
EAAB	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2*
EABG	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	2
EABZ	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	2
Clases	Clases Predichas										
Actuales	EACL	EAEG	EALE	FLVC	CTST	SEBG	SEEG	STAB	STEG	STSG	Total
EACL	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3
EAEG	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	2
EALE	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	2
FLVC	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	2
CTST	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1
SEBG	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	2
SEEG	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	2
STAB	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	2
STEG	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	2
STSG	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	2

5.4.1.5 Análisis realizados mediante NAA.

5.4.1.5.1 Análisis de componentes principales en concentración de elementos

Se analizaron 19 muestras mediante análisis por activación neutrónica, lo que permitió agrupar las muestras de acuerdo a algunos elementos mayoritarios y/o trazas. Mediante esta técnica, fueron analizados un total de 26 elementos para cada muestra, detectándose mediante la aplicación de PCA la existencia de 7 grupos, como se observa en la Figura 9, 3 de estos concuerdan con los obtenidos mediante XRF, uno de estos contiene las clases CLK155 y CLS136 con los elementos característicos Sm y Rb; el segundo grupo formado por las clases CLK440, CLK445 y CLK755 el cual tiene a los elementos Ag, Ba, Cr, Rb y Zn, y el tercer grupo conformado por las clases SEEG y STEG con los elementos Fe, Ta y Sc. Por otro lado, hay tres grupos de muestras que no están caracterizados por algún elemento en particular, pero el conjunto de elementos analizados los hace diferenciarse de los otros grupos.

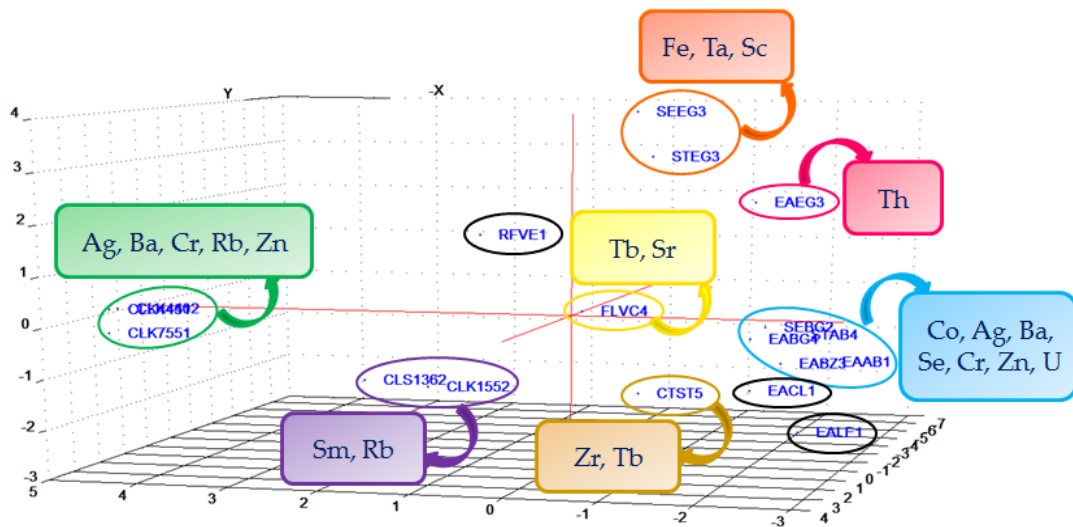


Figura 9: Análisis de componentes principales realizado sobre 26 elementos cuantificados mediante NAA de las muestras de vidrio.

5.4.1.6 Comparación de herramientas quimiométricas

En la Tabla 14 se muestra un resumen de los porcentajes de clasificación de las diferentes herramientas de análisis multivariado utilizadas para la calibración y la validación, comparando los dos modelos de predicción con las cuatro técnicas utilizadas. En esta podemos ver que los modelos, en la autopredicción, dan buenos resultados, siendo el mínimo de porcentaje de predicción de un 96%. En cuanto a la validación de los modelos, los menores porcentajes se obtienen con el modelo de PLS-DA, de un 80% para XRF y CRM, en cambio LDA da porcentajes de predicción del 90% al 100% con todas las técnicas, lo que se considera bueno en la predicción.

Un estudio realizado por Rashid y colaboradores (2019), compararon el poder de clasificación de PLS-DA versus PCA+LDA, en donde llegaron a la conclusión de que cuando el número de muestras es relativamente pequeño, no hay gran diferencia entre ambos modelos, en este caso se trabajó con 120 muestras, siendo solo 6 muestras de cada clase, lo que explicaría los similares resultados para ambas herramientas.

Tabla 14: Resumen de los porcentajes de clasificación para cada algoritmo matemático aplicado a las diversas técnicas utilizadas para las muestras de vidrio.

Técnica	LDA		PLS-DA	
	Calibración	Validación	Calibración	Validación
SEM-EDX	96%	-	-	-
XRF	97%	90%	99%	80%
UV-vis	100%	100%	100%	83%
CRM	100%	100%	99%	80%

Tomando en cuenta estos resultados, además de las respectivas limitaciones de cada técnica, se propone como flujo de trabajo el que se muestra en la Figura 10, donde se define la muestra ideal de vidrio con un tamaño mínimo de 1cm x 1cm, superficie plana, coloreada y del mismo espesor.

En el estudio de una muestra ideal, el primer análisis se realizaría con XRF, y los datos se someterían al análisis discriminante respectivo (PCA – LDA). Si los resultados del análisis indican que las muestras son distintas, se establece que las muestras son excluyentes y se termina el análisis. En caso contrario, se continuaría con el siguiente paso, análisis mediante UV–vis. Si al aplicar análisis discriminante a los datos obtenidos de UV–vis se concluye que las muestras son distintas, termina el análisis ya que las muestras son excluyentes; de no ser así se procedería posteriormente el análisis mediante espectroscopía Raman, y por último SEM–EDX.

Para las muestras no ideales, se someterían en primera instancia a un análisis mediante espectroscopía Raman con su respectivo análisis discriminante (PCA – LDA), y si no hay diferenciación se pasaría a la siguiente etapa, análisis mediante SEM–EDX.

En el caso de que no se presente diferenciación por ninguna de las técnicas anteriormente nombradas, se concluirá que las muestras analizadas son incluyentes, es decir, en un intervalo de confianza del 95%, las muestras provendrían de la misma fuente.

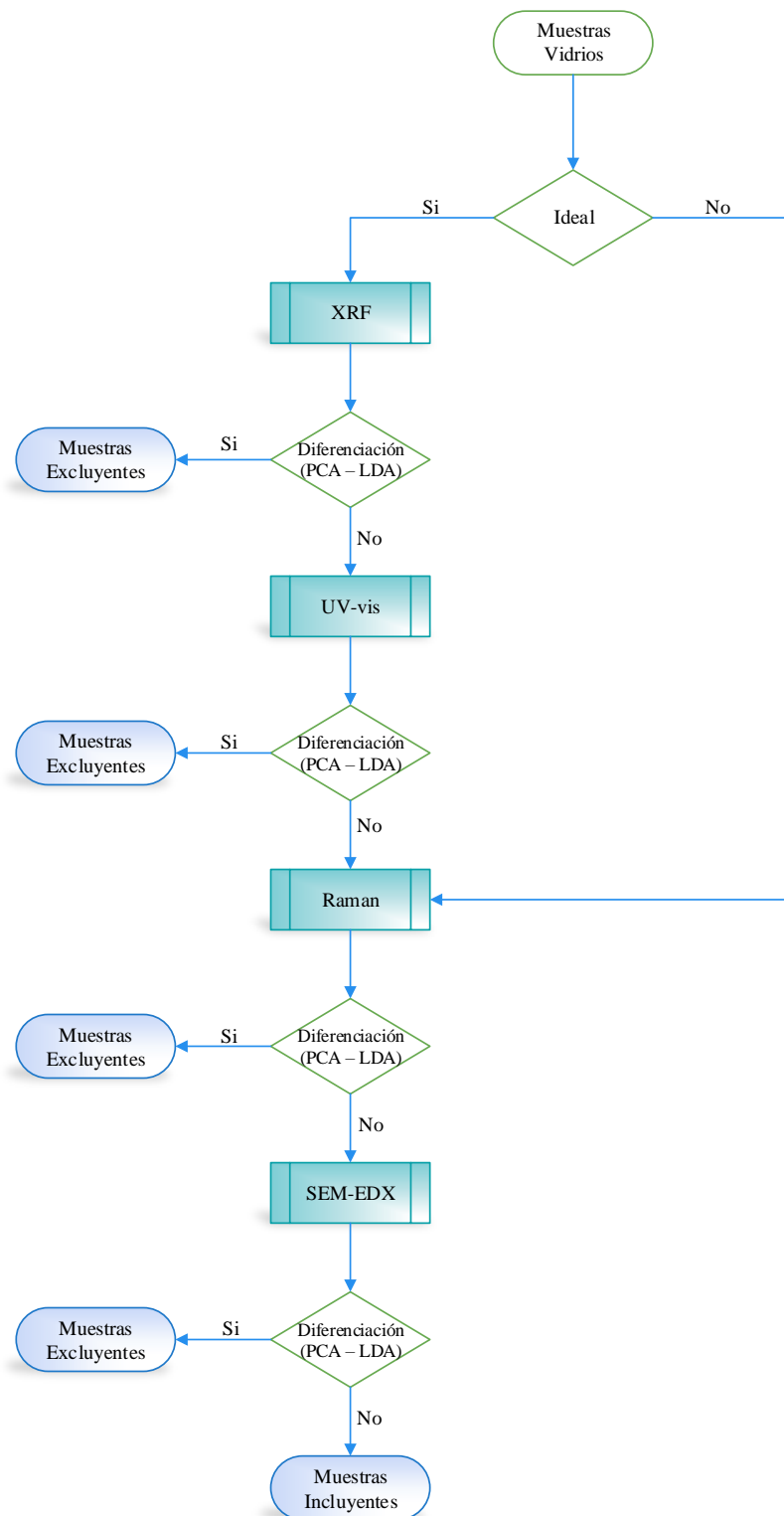


Figura 10: Diagrama de flujo propuestos para el análisis de muestras de vidrio.

Si bien en la labor diaria pericial de este tipo de evidencias en el laboratorio de la Policía de Investigaciones se ha considerado la aplicación de técnicas no destructivas, e incluso algunos usos de herramientas quimiométricas, estas aplicaciones han sido posibles en una cantidad limitada de situaciones, donde la evidencia no reviste mayor dificultad, como por ejemplo, el caso de fragmentos no demasiado pequeños, o el uso de aquellas técnicas no destructivas habitualmente utilizadas en la sección Microanálisis, como SEM-EDX. En este sentido el trabajo desarrollado en este capítulo permitió:

- Ampliación de técnicas no destructivas, incorporando NAA, XRF, UV-vis, CRM.
- Plantear la preparación adecuada de las muestras de vidrio para las técnicas implementadas.
- Establecer las condiciones de análisis y los parámetros adecuados para el análisis conforme la técnica aplicada.
- Se pudo determinar las herramientas quimiométricas más adecuadas dependiendo de la técnica aplicada, en este caso la combinación de PCA y LDA, y el tratamiento adecuado de los datos obtenidos conforme la técnica utilizada.
- Se desarrolló un diagrama de flujo de análisis, el cual muestra la forma de trabajo óptima para el análisis de las evidencias, proponiendo el orden de aplicación de las técnicas de acuerdo al fragmento a ser analizado.

Todo lo anterior trae consigo la ampliación en técnicas analíticas, orden en las técnicas a aplicar, ampliación de capacidades de análisis usando herramientas quimiométricas y por tanto la optimización de los recursos técnicos y reducción de los tiempos de respuesta.

Por otro lado, es importante destacar que este tipo de análisis, con una gran cantidad de datos, no se suelen realizar en los laboratorios de criminalística, lo que convierte al Laboratorio de Criminalística central de la PDI en un referente a nivel internacional. Además, en el ámbito de la investigación y publicaciones asociadas, los análisis en vidrios suelen utilizar solo las concentraciones elementales para poder comparar y discriminar, siendo esta investigación doctoral la primera que realiza este tipo de análisis; por lo tanto, en este sentido, la metodología utilizada es novedosa para este tiempo de muestras.

5.5 Conclusiones análisis de vidrio

La presencia de recubrimientos en los vidrios afecta su análisis, por tanto, es importante determinar si tienen algún tipo de cobertura antes de ser sometidos a análisis.

De las cinco técnicas utilizadas para el análisis de vidrios se puede concluir que XRF y SEM-EDX son técnicas complementarias, puesto que diferencian distintos grupos de vidrios. Por otra parte, UV-vis es capaz de discriminar el 100% de las muestras sólo si presentan las mismas condiciones que el calibrado en cuanto a las características de la superficie y el grosor de la muestra, mientras que CRM puede discriminar el 100% de las muestras, a pesar de tener diferentes tamaños y grosores. En cuanto a la técnica NAA, tiene como desventaja respecto a las otras técnicas los largos tiempos de análisis para obtener medidas.

La herramienta quimiométrica que mejores resultados arrojó fue LDA, asociada a PCA previo, debido a que en la mayoría de las técnicas analíticas donde fue usada se obtuvo un alto porcentaje de clasificación.

De acuerdo a los resultados obtenidos en los análisis, para aquellas técnicas donde fue posible diferenciar los vidrios, se obtuvieron las condiciones de análisis adecuadas, permitiendo el desarrollo de una metodología de análisis, resumido en un diagrama de flujo, que combina técnicas analíticas y herramientas quimiométricas aplicables en situaciones reales, optimizando así los tiempos de realización de peritajes asociados a evidencias del tipo vidrio.

Los análisis que convencionalmente se realizaban en la sección Microanálisis, eran usando la técnica SEM-EDX, pero debido a los resultados expresados en esta tesis se pudo ampliar las técnicas no destructivas con las que es posible analizar muestras de vidrio.

Por último, a nivel de comunidad científica, la utilización de los espectros en el análisis de vidrios no se suele realizar, siendo esto lo más destacable y novedoso en la investigación, ya que permite diferenciar una gran cantidad de muestras debido a las pequeñas variaciones que se generan a nivel espectral. Estas variaciones, en muchos casos no detectables por simple observación de los espectros, pueden ser analizadas en forma matemática, lo que permite la discriminación de las muestras.

6. Capítulo 2

Análisis de Pinturas

6.1 Introducción Pinturas automotrices

Las pinturas, o técnicamente recubrimientos superficiales, son materiales aplicados a diferentes superficies, los cuales presentan una naturaleza dual, primeramente, de proteger de los agentes ambientales tales como radiación ultravioleta, humedad y un ambiente oxidante, y por otra parte decorar el sustrato al cual se aplicará. Las pinturas se componen principalmente de resina, pigmentos y solventes. La resina o aglomerante, proporciona la capacidad de adherencia y cohesión, manteniendo el pigmento en el recubrimiento y garantizando que esta permanezca unida al sustrato. Los pigmentos proporcionan el color, y los solventes ayudan en el proceso de fabricación y aplicación de la pintura, los cuales tienden a perderse por evaporación en el proceso de recubrimiento (Caddy, 2001).

En el caso de los recubrimientos de vehículos OEM (Original Equipment Manufacturer's), es decir, que contenga la pintura original de fabricación del vehículo, presentan cuatro capas o procesos, siendo de estas la primera un pretratamiento aplicado al sustrato, el cual se denomina fosfatado. El fosfatado consiste en formar una capa microcristalina de fosfato de zinc ($Zn_3(PO_4)_2$), la cual es porosa y aumenta la superficie de contacto, lo que facilita la adherencia al sustrato. Esta capa es insoluble, la que protege el material contra la corrosión y la humedad. La segunda capa es aplicada por "Cataforesis", el cual es un tratamiento de protección contra la corrosión que se aplica mediante electrodeposición catódica, y/o imprimación, de resina, la cual en la mayoría de los casos es epóxica, la que actúa como una capa anticorrosiva. Posteriormente se realiza el aparejado, el cual es una pintura a base de resina acrílica, la que se aplica con el objetivo de obtener una superficie uniforme, que además garantice la adherencia de las pinturas. A continuación, se aplica la pintura de acabado, la cual puede ser en monocapa o bicapa. En el acabado monocapa se aplica un solo producto que proporciona el color y el brillo, mientras que en el acabado bicapa se aplican dos productos, el color y el barniz transparente que otorga el brillo. El color puede tener diferentes características, ser cubriente, metalizado y perlado. En el caso del cubriente, son solo los pigmentos convencionales, que pueden aplicarse en cualquier tipo de acabado (monocapa o bicapa); los metalizados son pigmentos compuestos por

partículas de aluminio o “flakes” de distintos tamaños, formas y tonos; los perlados son pigmentos formados por un núcleo de mica recubierto por óxidos metálicos, siendo su principal característica su transparencia y refracción de la luz, la cual otorga el efecto nacarado del acabado. En la Tabla 15 se detalla el espesor aproximado de cada una de las capas, para el caso de la pintura original de fabricación del vehículo, o en caso de que este haya sido reparado, excepto para el proceso de fosfatado ya que su espesor depende del tiempo de inmersión y de la acidez del baño, influyendo también la temperatura, agitación, entre otros (CESVIMAP, 2010).

Tabla 15: Distribución de tamaños de las diferentes capas en una pintura.

Producto/Proceso	Espesor (micrómetros)	
	Fabricación	Reparación
Cataforesis/Imprimación	15 – 25	10 – 20
Aparejo	30 – 40	50 – 200
Color monocapa	45 – 55	45 – 55
Color bicapa	15 – 25	15 – 25
Barniz	35 – 45	40 – 50

En el caso de las pinturas de refinish, están tienen por objetivo el devolver al vehículo la protección y el color que tenía originalmente. En este caso, los procesos de reparación son muy similares a los de fabricación; estos consisten en enmasillado, imprimado, aplicación del aparejo y acabado. El enmasillado se realiza para nivelar la superficie que fue reparada, el cual tiene como requisito ser inferior a 500 μm . Posteriormente, se realiza el imprimado para proteger de la corrosión y el aparejado para facilitar la adherencia de los productos posteriores de acabado, los cuales pueden ser en monocapa o en bicapa, con el objetivo de que sea lo más parecido al color original (CESVIMAP, 2010).

Las pinturas son un tipo de evidencia recurrente en diversos S.S., como lo son robos, actos de vandalismo, accidentes de tráfico, siendo en forma más generalizada, en todas las situaciones en las que un objeto pintado esté involucrado en una acción penal (Buzzini et al., 2006). En el caso de la pintura proveniente de vehículos, se pueden encontrar cuando

se está presente frente a un accidente de tránsito, o en los casos de los denominados “hit and run” (atropellos con huida). La pintura recolectada en un S.S. es comparada con la pintura del auto de la persona sospechosa, es decir, se traza la evidencia hacia su origen.

Generalmente, este tipo de evidencia se analizaba mediante comparación colorimétrica con un atlas de colores, donde los resultados terminaban siendo subjetivos ya que dependían del analista (Zięba-Palus et al., 2010). Posteriormente, se implementó el análisis de pinturas mediante espectroscopía ultravioleta visible (UV-vis), ya que al hacer incidir un haz de luz sobre la muestra se obtendrá un espectro diferente para la energía que fue transmitida, absorbida o reflejada de la muestra en el rango UV-vis. Además, es posible obtener las coordenadas de cromaticidad CIE, ya que todos los colores pueden describirse dentro de un diagrama de cromaticidad. Esta técnica ha sido utilizada por Wilkinson y colaboradores (1988), Zięba-Palus y colaboradores (2004, 2010, 2012) y Trzcińska y colaboradores (2009). Trzcińska realizó una diferenciación de pinturas de autos de diferentes colores mediante micro-espectroscopía visible, utilizando los espectros de reflectancia y de transmitancia, encontrándose que los espectros de reflectancia constituyen una buena representación del color, pero en el caso de pinturas metálicas, el modo de transmitancia resultó ser el mejor para realizar una discriminación. Uno de los últimos trabajos realizados con espectroscopía UV-vis es el de Ferreira y colaboradores (2017), quienes hicieron un estudio con imágenes hiperespectrales utilizando una cámara en el rango desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano (HSI-UV/VIS/NIR). Esta técnica no destructiva se caracteriza por entregar información espacial y química espectral de un espécimen en particular. En este estudio se analizaron muestras de color plateado, rojo y gris; aplicando PCA para la diferenciación, obteniéndose un 100% de discriminación de las muestras analizadas.

En términos de análisis no destructivos de pinturas se encuentra SEM-EDX, la cual ha sido utilizada por Nieznańska y colaboradores (1999) en el contexto de un análisis químico elemental de compuestos inorgánicos presentes en la pintura. De la misma manera, y con el mismo objetivo, se ha utilizado XRF, la cual ha sido implementada por

Govaert y Bernard (2004) y Zięba-Palus y colaboradores (2006). Por otro lado, De Nolf y Janssens (2010) combinan tomografía de micro difracción de rayos X (μ -XRD) y micro fluorescencia de rayos X (μ -XRF) para realizar una caracterización no destructiva de un sistema de múltiples capas de pintura, pudiendo identificar las fases cristalinas presentes en las distintas capas de pintura.

En el caso de componentes orgánicos, como es el caso de los pigmentos, e inorgánicos, como la base y otros aditivos, las técnicas que más se utilizan para el análisis de pinturas con múltiples capas corresponden a espectroscopía IR y Raman, las cuales se han usado complementariamente (Zięba-Palus et al., 2011). Los estudios de los últimos años que involucran este tipo de técnicas aplican adicionalmente herramientas quimiométricas para la diferenciación de pinturas. Muehlethaler y colaboradores (2011) emplea análisis de componentes principales (PCA) y análisis de conglomerados jerárquicos (HCA) sobre los espectros IR y Raman que, de acuerdo a una exploración visual de los espectros, son los más similares en cuando a composición química. El análisis quimiométrico dio como resultado que utilizando los espectros IR se logran diferencias de acuerdo a la resina que presenta cada pintura y la presencia o ausencia de carbonato de calcio (CaCO_3), mientras que los espectros Raman discriminan de acuerdo al pigmento orgánico que está presente en la pintura. Otro estudio de Muehlethaler y colaboradores (2014) utiliza espectros FTIR para clasificar y discriminar pinturas, usando como análisis exploratorio HCA y PCA, los cuales corresponden a técnicas no supervisadas, y como análisis clasificatorio se utilizaron reconocimiento de patrones supervisado, tales como LDA, análisis discriminante cuadrático (QDA), SVM, SIMCA y PLS-DA. Otro estudio que involucra a las técnicas FTIR y Raman corresponde al realizado por Lambert y colaboradores (2016), donde combinaron datos espectroscópicos de ambas técnicas para realizar un análisis en multibloque, utilizando un algoritmo llamado “Common Component and Specific Weigh Analysis” (CCSWA) con el fin de realizar PCA independientes por cada bloque de datos y combinar la información en un gráfico de scores. En este caso llegaron a la conclusión de que

utilizando esta técnica en multibloque se puede llegar a una mejor diferenciación de las muestras de pinturas analizadas que realizando solo PCA en forma independiente para ambas técnicas.

Cuando se tiene muestras de pinturas con múltiples capas, se puede realizar un análisis directo sobre la pintura o un análisis estratigráfico, el cual consiste en efectuar un corte transversal utilizando un micrótopo para visualizar y estudiar en forma independiente las diferentes capas. Lambert y colaboradores (2014) realizan una comparación de ambos métodos mediante un microespectrómetro confocal Raman, que permite estudios en profundidad de una muestra sin la necesidad de realizar un corte. Los parámetros óptimos a utilizar se determinaron mediante un diseño de experimentos (DOE), y se utilizó PCA para comparar ambos puntos de vista, concluyéndose que al analizar un corte estratigráfico hay una mayor dispersión de datos respecto a cuándo se miden las diversas capas profundizando en la muestra con el haz.

El estudio más reciente realizado en pinturas es el de Kwofie y colaboradores (2018), quienes utilizaron un microscopio de imágenes FTIR, obteniendo espectros del bulk de las pinturas. Aplicando resolución multivariada de curvas con mínimos cuadrados alternantes (MCR-ALS), se deconvolucionaron los espectros puros de cada capa de pintura, lo que se pudo hacer ya que existe una gran base de datos de estas capas. El fin del estudio fue comparar estos espectros puros con bases de datos, reduciéndose de esta manera el tiempo de análisis de este tipo de muestras ya que generalmente se analizaba cada capa por separado.

En este capítulo, se estudiaron pinturas automotrices (convencionales y metalizadas) usadas para la reparación de vehículos, de diferentes marcas y modelos, analizando gran cantidad de las láminas o bien fragmentos pequeños de 0.5 cm x 0.5 cm. Se plantea las preparaciones necesarias de acuerdo a las técnicas usadas (XRF, UV-vis, XRD, RS, FTIR-PAS y ATR-FTIR). Se establecieron los parámetros adecuados para cada técnica, en caso de ser factible su aplicación, la preparación de los datos obtenidos (corrección de línea base, offset, SNV y DT, suavizado de Savitzky-Golay). También se determinó

aquellas técnicas quimiométricas más adecuadas (PCA, LDA y OPLS–DA) conforme a la técnica analítica utilizada. Para mejorar la capacidad de predicción y/o clasificación, de los fragmentos de pintura, se presenta la fusión de datos aplicada a técnicas analíticas vibracionales y de rayos X.

6.2 Muestras

Las muestras de pinturas automotrices fueron proporcionadas por la empresa CODELPA Chile S.A. (Colores del Pacífico), la cual dentro de sus grandes marcas de pinturas cuenta con la filial PINMOR, que se dedica al área de pinturas automotrices. En la Figura 11 se pueden observar las muestras de pinturas.



Figura 11: Láminas de pinturas entregadas por la empresa CODELPA.

En este caso, el tipo de pinturas analizadas corresponde a pinturas que se utilizan en reparación de vehículos de diferentes marcas y modelos, es decir, pinturas de refinish. Las muestras se encuentran resumidas en la Tabla 16.

Tabla 16: Muestras de pinturas otorgadas por la empresa CODELPA.

N°	Marca	Código	Color	Metalizada
1	Ford Europe 2251/4/4D	Ford2251	Rojo	No
2	Hyundai HB	HyundaiHB	Rojo	No
3	Nissan AG-2	NissanAG2	Rojo	No
4	Nissan AG-2.2	NissanAG2.2	Rojo	No
5	Peugeot EKB	PeugeotEKB	Rojo	No
6	Toyota 3E-5	Toyota3E5	Rojo	No
7	Volkswagen LY 3D	VolkswagenLY3D	Rojo	No
8	Ford Europe 2761-CM	Ford2761	Rojo	Si
9	Honda R504P	HondaR50	Rojo	Si
10	Hyundai ZC	HyundaiZC	Rojo	Si
11	Mazda 14-A	Mazda14-A	Rojo	Si
12	Nissan APO	NissanAPO	Rojo	Si
13	Peugeot EKQ	PeugeotEKQ	Rojo	Si
14	Toyota 3P-1	Toyota3P1	Rojo	Si
15	Volkswagen LB 3Y	VolkswagenLB3Y	Rojo	Si
16	Mazda 27-B	Mazda27B	Azul	Si
17	Nissan BN-6	NissanBN6	Azul	Si
18	Peugeot KMF	PeugeotKMF	Azul	Si
19	Toyota 8P-4	Toyota8P4	Azul	Si
20	Volkswagen VAG-C7V	VolkswagenVAG	Azul	Si
21	Ford Europe PA	FordPA	Verde	Si
22	Hyundai XT	XT	Verde	Si
23	Peugeot KSJ	KSJ	Verde	Si
24	Volkswagen – Audi LC-6P	VolskwagenLC6P	Verde	Si
25	Honda G91M3	HondaG91	Plateado	Si
26	Honda NH674 P-5	HondaNH6	Plateado	Si
27	Hyundai KO	HyundaiKO	Plateado	Si

N°	Marca	Código	Color	Metalizada
28	Hyundai SG	HyundaiSG	Plateado	Si
29	Mazda 24-E	Mazda24E	Plateado	Si
30	Nissan K-45	NissandK45	Plateado	Si
31	Peugeot ETH	PeugeotETH	Plateado	Si
32	Toyota 1C-3	Toyoya1C3	Plateado	Si
33	Toyota 1D2/KF9	Toyota1D2	Plateado	Si
34	Volkswagen LA-1W	VolkswagenLA1W	Plateado	Si
35	Volkswagen LB 7 Z	VolkswagenLB7Z	Plateado	Si
36	Volkswagen LY-7M(2)	VolkswagenLY7M	Plateado	Si
37	Volkswagen LY7T	VolkswagenLY7T	Plateado	Si
38	Volkswagen L-47M(1)	VolkswagenL47M	Plateado	Si

6.3 Metodologías

6.3.1 Condiciones de análisis

6.3.1.1 Condiciones para espectroscopía Raman en el análisis de pinturas automotrices

Las condiciones establecidas para el análisis de pinturas mediante espectroscopía Raman se encuentran resumidas en la Tabla 17, utilizando como fuente de excitación un láser de 785 nm.

Tabla 17: Condiciones de análisis mediante espectroscopía Raman para pinturas

Parámetros	Condiciones
Potencia del laser	1 mW
Acumulaciones	30
Tiempo Integración	2100 ns

6.3.1.2 Condiciones para espectroscopía fotoacústica infrarroja con transformada de Fourier en el análisis de pinturas automotrices

Las condiciones de análisis de las pinturas mediante espectroscopía infrarroja utilizando como método de muestreo fotoacústico corresponden a las que se encuentran en la Tabla 18.

Tabla 18: Condiciones de análisis mediante FTIR-PAS

Parámetros	Condiciones
N scans	50
Resolución	8 cm ⁻¹
Data spacing	3.857 cm ⁻¹
Barrido espectral	500 – 4000
Purga Helio	1 min

6.3.1.3 Condiciones para espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier y reflectancia total atenuada en el análisis de pinturas automotrices

En el caso de las medidas realizadas mediante espectroscopía infrarroja con reflectancia total atenuada, las condiciones que se utilizaron son las que se indican en la Tabla 19.

Tabla 19: Condiciones de análisis mediante ATR-FTIR.

Parámetros	Condiciones
N scans	32
Resolución	4 cm ⁻¹
Data spacing	0.482 cm ⁻¹
Barrido Espectral	550 – 4000 cm ⁻¹

6.3.1.4 Condiciones de análisis para espectroscopía de fluorescencia de rayos X en el análisis de pinturas automotrices

Se realizaron las mediciones de las pinturas en quintuplicado, utilizándose el modo suelo como programa y los tres haces para la medición, siendo el Beam 1 entre 1 y 40 keV; Beam 2 entre 2 y 40 keV y Beam 3 entre 2 y 15 keV. Las condiciones se encuentran en la Tabla 20.

Tabla 20: Condiciones de análisis mediante XRF para pinturas automotrices.

Parámetros	Condiciones
Tiempo recolección espectros beam 1	50 seg
Tiempo recolección espectros beam 2	50 seg
Tiempo recolección espectros beam 3	50 seg
Cuentas	29000
Resolución detector	155eV

6.3.1.5 Condiciones para difracción de rayos X en el análisis de pinturas automotrices

En el caso de difracción de rayos X, se utilizó un tubo de rayos X de cobre como fuente de excitación, el modo de medición corresponde a Reflexión, utilizando el enfoque en el modo “foco línea”. Los parámetros utilizados se encuentran resumidos en la Tabla 21.

Tabla 21: Condiciones de análisis mediante XRD para pinturas automotrices.

Parámetro	Condición
Tensión	45 kV
Corriente	40 mA
Angulo inicial	5°
Angulo final	70°
Tamaño del paso	0.013
Tiempo por paso	20.400 seg
Tiempo total	7 min
Haz Incidente	
Filtro	Ni 0,02 mm
Soller Slit	0,04 rad
Máscara	10 mm
Rendija divergente fija	1° (1.5 mm)
Rendija anti-dispersión	2° (3 mm)
Haz Difractado	
Soller Slit	Large 0,04 rad
Rendija divergente fija	2° (3mm)

6.4 Resultados y Discusión

Las pinturas automotrices que se analizaron presentan dos capas, la primera de ellas y más superficial de estas corresponde a un barniz y la segunda capa contiene el pigmento. En este caso la gran mayoría de las muestras que se analizaron son metalizadas. Al observar estas muestras bajo un microscopio se observan numerosos “flakes”, los que cumplen una doble función al contener el pigmento de la pintura y proporcionarle un aspecto metalizado, como se observa en la Figura 12.

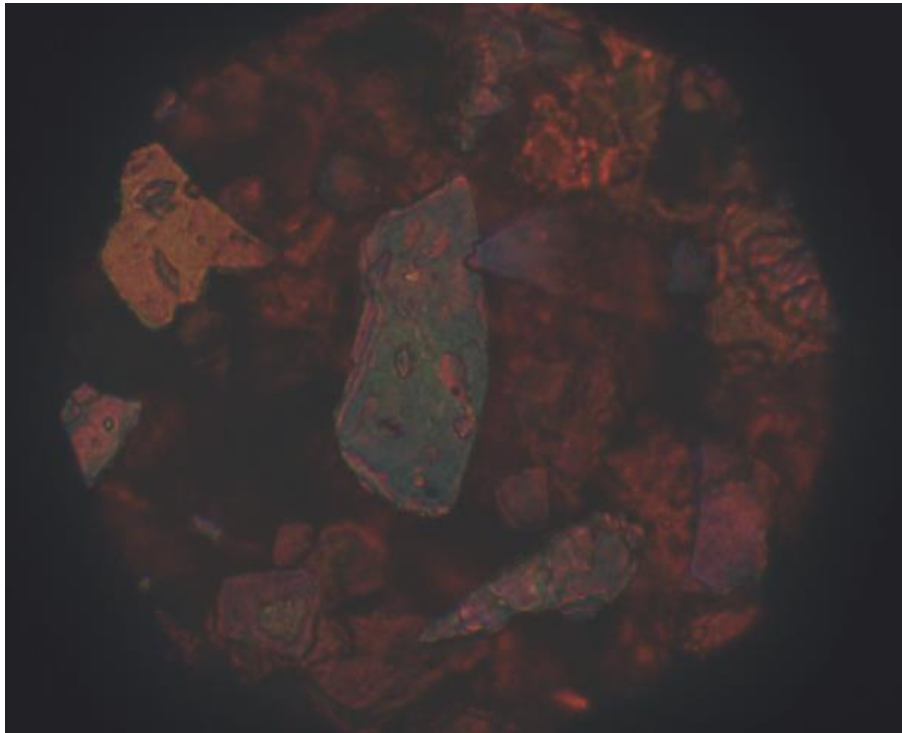


Figura 12: “Flakes” de un pintura metalizada de color rojo vista con un lente de 50X.

Los espectros de reflectancia en espectroscopía UV–vis no permitieron realizar una diferenciación de las muestras debido a que el brillo metalizado generaba una distorsión de los espectros en los diferentes puntos analizados. Esto produjo espectros distintos para una misma muestra, efecto que no se pudo corregir mediante algún algoritmo matemático. En consecuencia, se concluye que la espectroscopía UV–vis no es una técnica reproducible para este tipo de muestras metalizadas. Lo que concuerda con la literatura,

donde un estudio realizado por Zięba-Palus y colaboradores (2010) mostraron que la mejor forma de analizar estas muestras de manera reproducible mediante espectroscopia UV-vis corresponde al análisis mediante transmitancia, método que no se tiene disponible. En el caso de los estudios realizados mediante microespectroscopía confocal Raman, la mayor dificultad se encuentra al analizar el pigmento que se encuentra en los “flakes”, ya que en este caso el pigmento debería de ser el mayor diferenciador entre las distintas pinturas, puesto que el barniz es el mismo para todas las muestras. Sin embargo, estos “flakes” se encuentran a diferentes alturas en la muestra y en diferentes orientaciones espaciales, por lo que, al realizar las mediciones puntuales, no se ha podido llegar a las condiciones para obtener una reproducibilidad suficiente para poder lograr una discriminación entre las muestras. Es por esto que se decidió utilizar un Espectrómetro Raman portátil, con el cual se mide el bulk de la muestra, y por ende se obtiene un espectro promedio de lo que contiene la muestra de pintura.

Para todas las técnicas utilizadas es necesario tener en cuenta ciertas limitaciones y características de los portamuestra. En el caso de RS, la mayor limitación es el tamaño de la muestra, ya que al ser un equipo portátil la muestra no puede ser inferior a 1 cm x 1 cm. Para FTIR-PAS, el tamaño de la muestra debe ser de aprox. 0.5 x 0.5 cm de diámetro. Tamaños mayores no caben en el portamuestra y tamaños menores, provocan que estas se muevan quedando oblicuas o incluso fuera del haz incidente, generando pérdida de resolución de los espectros. Para la técnica ATR-FTIR no hay limitaciones para este tipo de muestras. En el caso de XRD, es necesario tener en cuenta que la porosidad de la muestra puede generar un desplazamiento en los peaks, lo que será necesario corregir con tratamientos matemáticos. Además, hay que evitar la orientación preferencial de la muestra. Por último, para XRF también se utilizó un equipo portátil, siendo el mínimo de muestra posible de analizar de 0.8 x 0.8 cm de diámetro.

Cabe destacar que en general, es posible observar diferencias en los espectros que se relacionan directamente con la composición química de las pinturas automotrices de refinis utilizadas, sin embargo, esta información no es suficiente para poder realizar la

diferenciación de las 38 pinturas estudiadas, por lo que es necesario recurrir al uso de herramientas quimiométricas que permitan visualizar las diferencias a nivel espectral que no son observables a simple vista.

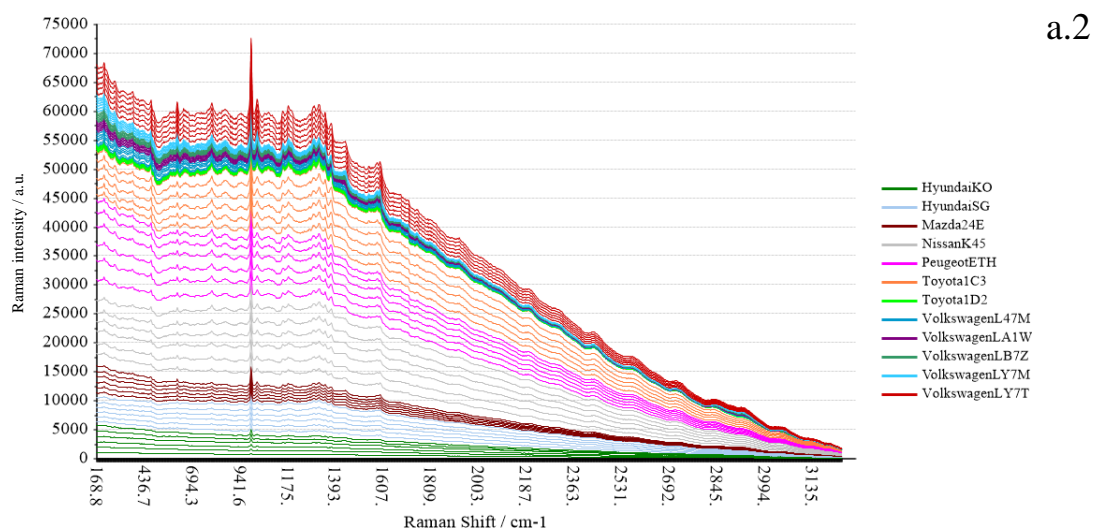
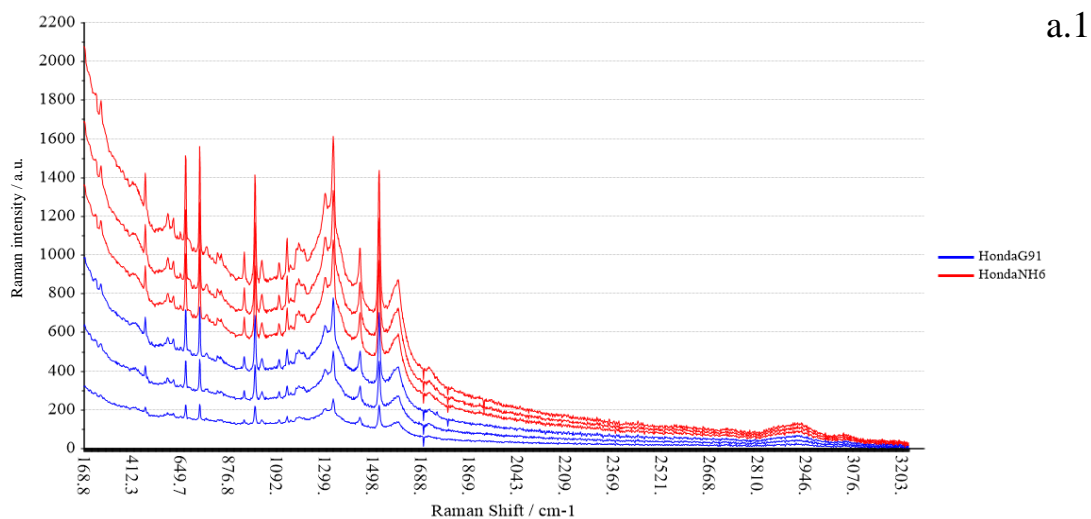
Para los análisis quimiométricos en pinturas se seleccionaron dos herramientas de clasificación pertenecientes al reconocimiento de patrones supervisado. La primera de ellas corresponde a LDA, la que se caracteriza por aumentar la variabilidad entre clases y disminuir la variabilidad intraclase. Esta se ejecuta con los componentes principales ya que tiene la limitación de no poder trabajar con más variables que muestras. La segunda herramienta quimiométrica utilizada corresponde a OPLS-DA, seleccionándose esta debido a que al separar la información por ortogonalidad, es posible remover la variación sistemática que no es inherente a la muestra, obteniéndose una mejor interpretación de los datos en comparación a PLS-DA.

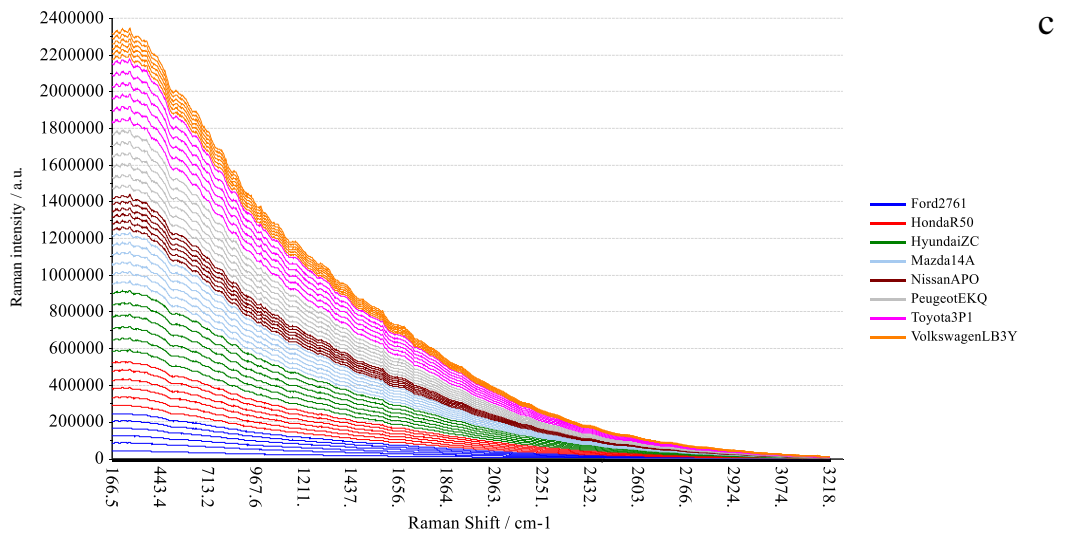
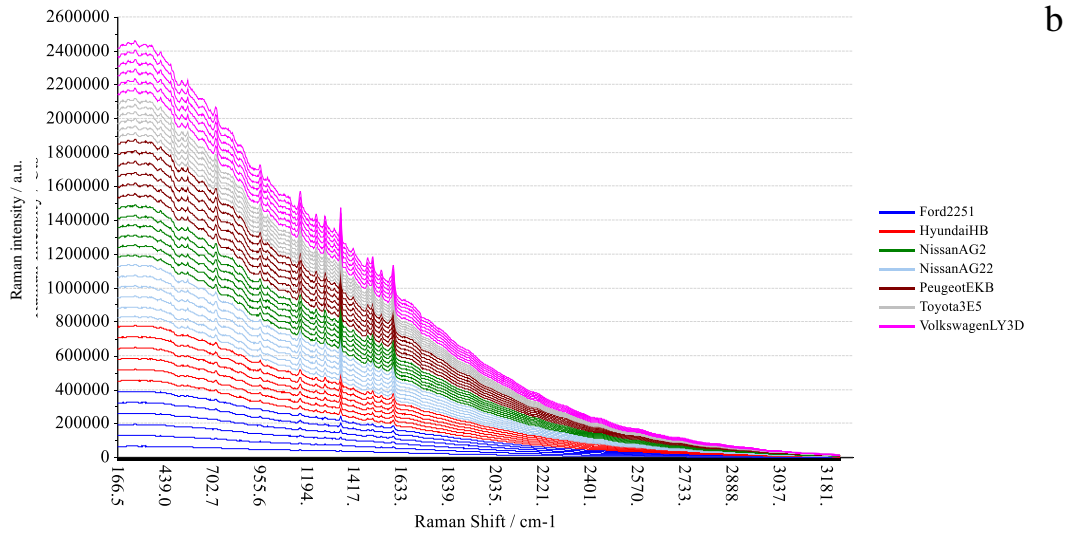
6.4.1 Análisis y clasificación de Pinturas

Los análisis quimiométricos se realizaron sobre un segmento o trozos de segmentos de los espectros que se obtuvieron por las diferentes técnicas. Cada muestra de pintura se midió en sextuplicado en diferentes zonas y se trabajó con todos los espectros para formular los modelos. Con respecto a las medidas realizadas con XRF, se utilizó solo el beam 2, ya que se obtiene una mejor clasificación. En el caso de las mediciones realizadas utilizando XRD, era fundamental no solo medir en puntos distintos de la muestra, sino que, en diferentes orientaciones, de manera de incluir en el modelo posibles errores en cuanto a la orientación preferencial de las estructuras cristalinas presentes en la muestra. Por último, de los 5 colores con los que se trabajó, se mostrarán los resultados de los colores gris y rojo, ya que son los dos colores que más llegan al laboratorio a ser analizados; además, reflejan los análisis de pinturas metalizadas (grises) y convencionales (roja).

6.4.1.1 Análisis realizados mediante espectroscopía Raman

Los análisis quimiométricos se realizaron sobre los espectros Raman en el intervalo espectral de 166 y 3224 cm^{-1} , región que se consideró óptimo para los análisis, teniendo un total de 1866 variables. En la Figura 13 se pueden observar los espectros sin corregir de los 5 colores analizados.





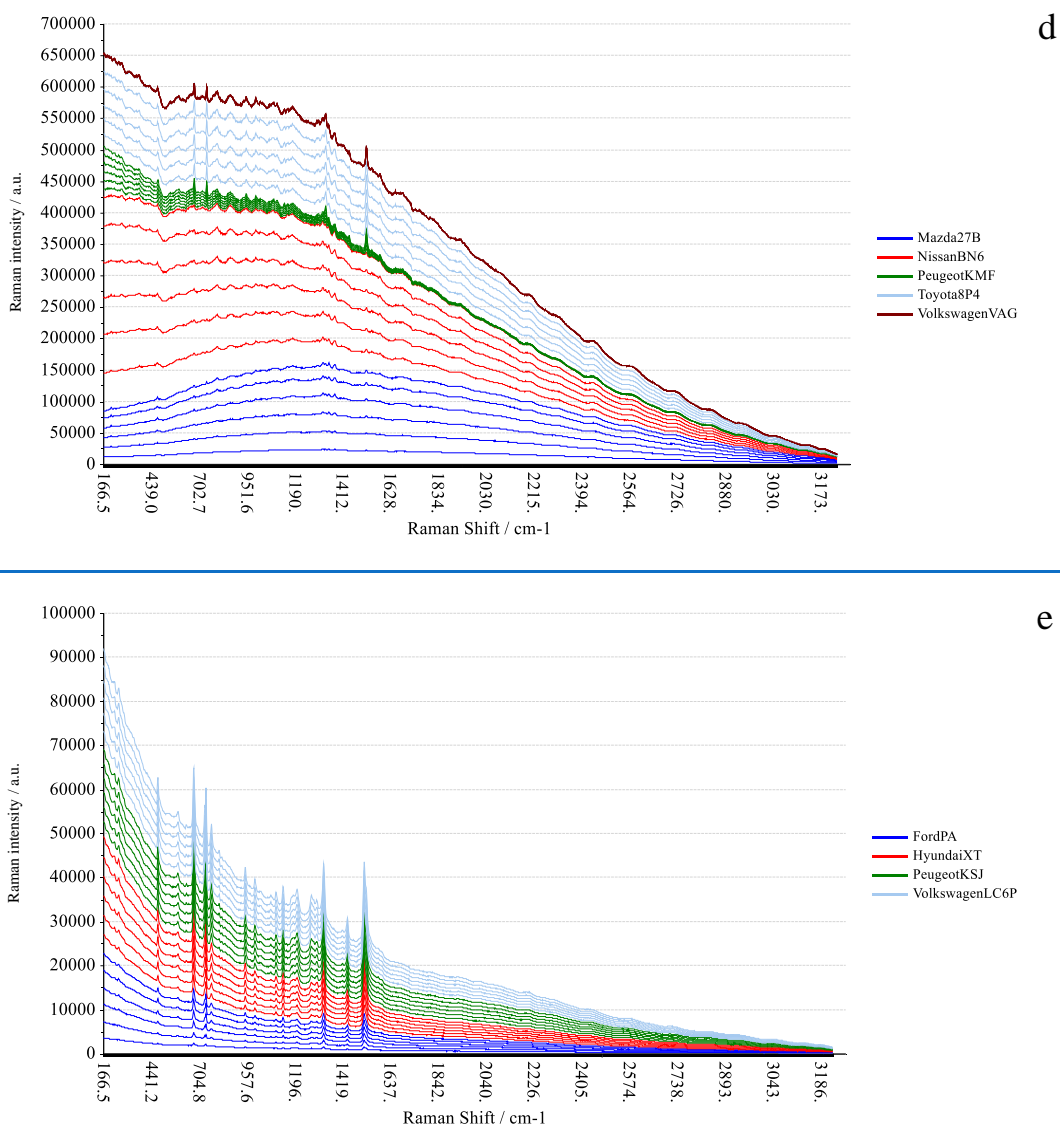


Figura 13: Espectros Raman sin corregir en el intervalo de 166 y 3224 cm⁻¹ de pinturas automotrices. a) Color gris. b) Color rojo. c) Color rojo metalizado. d) Color azul. e) Color verde.

En la Figura 13.a.1, Figura 13.d y Figura 13.e, correspondientes a los espectros de color gris (tan solo de las marcas Honda G91 y Honda NH6), color azul y color verde, respectivamente, es posible destacar las señales a 480 cm⁻¹, 594 cm⁻¹, 654 cm⁻¹, 681 cm⁻¹, 746 cm⁻¹, 953 cm⁻¹, 1001 cm⁻¹, 1107 cm⁻¹, 1144 cm⁻¹, 1217 cm⁻¹, 1305 cm⁻¹, 1340 cm⁻¹, 1452 cm⁻¹, 1527 cm⁻¹, 1604 cm⁻¹, todas estas correspondientes a una ftalocianina de cobre (Scherrer et al., 2009).

La Figura 13.a.2 representa las otras 12 marcas analizadas de color gris, las cuales se caracterizan por las bandas 619 cm^{-1} , 1001 cm^{-1} , 1031 cm^{-1} , 1152 cm^{-1} , 1182 cm^{-1} , 1303 cm^{-1} , 1444 cm^{-1} , 1585 cm^{-1} , 1602 cm^{-1} , 1732 cm^{-1} , señales que pertenecen al barniz de las pinturas automotrices, el cual es una mezcla acrílica/melamina (Ferreira et al., 2017).

La Figura 13.b, perteneciente al color rojo, tiene como característica a las bandas 570 cm^{-1} , 651 cm^{-1} , 734 cm^{-1} , 959 cm^{-1} , 1115 cm^{-1} , 1161 cm^{-1} , 1251 cm^{-1} , 1283 cm^{-1} , 1322 cm^{-1} , 1362 cm^{-1} , 1430 cm^{-1} , 1484 cm^{-1} , 1553 cm^{-1} , 1570 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , señales pertenecientes a un monoazopigmento del tipo naftol AS (Scherrer et al., 2009).

En la Figura 13.c, perteneciente a las pinturas de color rojos metalizado, se observa mucha fluorescencia, por lo que no se pueden destacar señales características pertenecientes a algún pigmento. A pesar de esto, se pudo llevar a cabo la clasificación de estas muestras.

6.4.1.1.1 Selección de pretratamiento de datos

Con el motivo de seleccionar el tipo de pretratamiento que es adecuado para el set de datos, se realizó a modo de screening PCA con cada uno de los pretratamientos, la combinación de estos se encuentra descrita en la Tabla 22. En este caso, para todos los PCA realizados fue necesario realizar corrección de línea base y del offset, principalmente por la fluorescencia que presentan algunos espectros, de esta manera todos se llevaron a la misma línea base.

Tabla 22: Tabla de pretratamiento de datos para espectros Raman de pinturas automotrices.

	BLC	OFF	SGS	SNV	DT	MSC	OSC	Norm	DV	Cen/ Esc	Var exp %
PCA1	X	X	-	-	-	-	-	-	-	X	99
PCA2	X	X	X*	-	-	-	-	-	-	X	99
PCA3	X	X	X**	-	-	-	-	-	-	X	99
PCA4	X	X	X*	X	-	-	-	-	-	X	97
PCA5	X	X	X*	X	X ¹	-	-	-	-	X	90
PCA6	X	X	X*	X	X ²	-	-	-	-	X	78
PCA7	X	X	X*	X	X ³	-	-	-	-	X	79
PCA8	X	X	X*	-	-	X	-	-	-	X	97
PCA9	X	X	X*	-	-	-	X ^a	-	-	X	99
PCA10	X	X	X*	-	-	-	X ^b	-	-	X	99
PCA11	X	X	X*	-	-	-	X ^c	-	-	X	99
PCA12	X	X	X*	-	-	-	-	X [†]	-	X	98
PCA13	X	X	X*	-	-	-	-	X [‡]	-	X	98
PCA14	X	X	-	-	-	-	-	-	X [*]	X	85
PCA15	X	X	-	-	-	-	-	-	X ^{**}	X	91

(SG: X* ventana de 5 puntos y polinomio de orden 2; X** ventana de 7 puntos y polinomio de orden 2. DT: X¹ polinomio de orden 2; X² polinomio de orden 3; X³ polinomio de orden 4. OSC: X^a marca como variable fantasma, X^b color como variable fantasma, X^c código como variable fantasma. Norm: X[†] área como variable de normalización, X[‡] media como variable de normalización. DV: X^{*} primera derivada de Savitzky-Golay con ventana de 5 puntos y polinomio orden 2; X^{**} segunda derivada de Savitzky-Golay con ventana de 5 puntos y polinomio orden 2. Var Exp: varianza explicada utilizando los 3 primeros componentes principales).

El análisis de los PCA realizados a nivel global dio como resultado que la combinación de corrección de línea base y corrección del offset; variación normal estándar, eliminación de la tendencia, estas dos últimas suelen utilizarse en conjunto, el primero para remover la dispersión y el segundo para remover tendencias no lineales en los datos espectrales; suavizado de Savitzky-Golay, centrado y estandarizado, combinación que corresponde al PCA5, fue la mejor combinación de pre tratamientos para este set de datos, el cual presenta una varianza muestral del 90%. Por lo tanto, con estas condiciones se procedió con las herramientas de reconocimiento de patrones supervisado LDA y OPLS-DA.

6.4.1.1.2 Análisis discriminante lineal en espectros Raman

En análisis discriminante lineal se realizó con los primeros 10 componentes principales, utilizando 190 muestras como set de calibración. De la totalidad de las muestras, 9 se clasificaron en forma incorrecta, 1 de color gris, 4 rojas y 4 rojo metalizado, por lo que se puede decir que el modelo global tiene una capacidad de predicción del 95% en la autopredicción. El detalle para los colores gris y rojo se explica a continuación.

- Pintura gris

Se analizaron 84 muestras de color gris, 70 del set de calibración y 14 del set de validación. Para el set de calibración, solo una muestra se clasificó incorrectamente, por lo que el modelo tiene un poder de autopredicción del 99%. Para el set de validación, el 86% se clasificó en forma correcta, como es posible observar en la Tabla 23.

Tabla 23: Tabla de clasificación de LDA ejecutado sobre los 10 primeros componentes principales realizado con los espectros Raman corregidos de pinturas automotrices de color gris para el set de validación.

Set de Calibración								
Clases	Clases Predichas							Total
Actuales	HdG91	HdNH6	HyKO	HySG	Mz24E	Ty1C3	Ty1D2	
HdG91	1	0	0	0	0	0	0	1
HdNH6	0	1	0	0	0	0	0	1
HyKO	0	0	0	0	1	0	0	1
HySG	0	0	0	1	0	0	0	1
Mz24E	0	0	0	0	1	0	0	1
Ty1C3	0	0	0	0	0	1	0	1
Ty1D2	0	0	0	0	0	0	1	1
Clases	Clases Predichas							Total
Actuales	NsK45	PgETH	VwL47M	VwLA1W	VwLB7Z	VwLY7M	VwLY7T	
NsK45	1	0	0	0	0	0	0	1
PgETG	0	1	0	0	0	0	0	1
VwL47M	0	0	1	0	0	0	0	1
VwLA1W	0	0	1	0	0	0	0	1
VwLB7Z	0	0	0	0	1	0	0	1
VwLY7M	0	0	0	0	0	1	0	1
VwLY7T	0	0	0	0	0	0	1	1

- Pintura roja

De las pinturas de color rojo, de las 35 analizadas, 4 se clasificaron en forma incorrecta, por lo tanto, el modelo predice en forma correcta el 89% de las muestras. Para el set de validación de 7 muestras, el 71% se clasificó en forma correcta, lo que se ve reflejado en la Tabla 24.

Tabla 24: Tabla de clasificación de LDA ejecutado sobre los 10 primeros componentes principales realizado con los espectros Raman corregidos de pinturas automotrices de color rojo para el set de validación.

Set de Calibración								
Clases Actuales	Clases Predichas							Total
	Fd2251	HyHB	NsAG2	NsAG2.2	PgEKB	Ty3E5	VwLY3D	
Fd2251	1	0	0	0	0	0	0	1
HyHB	0	1	0	0	0	0	0	1
NsAG2	0	0	0	1	0	0	0	1
NsAG2.2	0	0	0	0	1	0	0	1
PgEKB	0	0	0	0	1	0	0	1
Ty3E5	0	0	0	0	0	1	0	1
VwLY3D	0	0	0	0	0	0	1	1

6.4.1.1.3 Proyecciones ortogonales a las estructuras latentes discriminantes con espectros Raman

OPLS-DA se realizó para cada color por separado, puesto que no se obtienen buenos resultados al realizarlo de forma global, siendo esto efectuado con todas las técnicas utilizadas. Para centrar y escalar los datos se utilizó como pretratamiento pareto ya que es el que mejor diferencia las muestras. Cada modelo se realizó con el número de componentes predictivos y ortogonales de acuerdo a la Tabla 25.

Tabla 25: Número de componentes predictivos y ortogonales para los modelos de OPLS-DA de los colores estudiados utilizando espectroscopía Raman.

Color	Predictivos X-Y	Ortogonales X	Ortogonales Y
Gris	6	1	0
Rojo	4	2	1
Rojo metálico	4	4	1
Azul	4	1	0
Verde	3	1	0

- Pintura gris

En la Figura 14, se puede observar el modelo para el color plateado. De las 14 clases, hay 7 que no se diferencian, separadas en tres grupos, uno de ellos tiene las marcas Hyundai SG y Volkswagen LY7T, el segundo grupo tiene a las marcas Nissan K45, Toyota 1C3 y Honda NH6, ambos marcados en la Figura 14.b. El tercer y último grupo tiene a las clases Volkswagen LA1W y Volkswagen L47M, marcado en la Figura 14.c. En este caso, de las 70 muestras, el modelo predice correctamente el 80%.

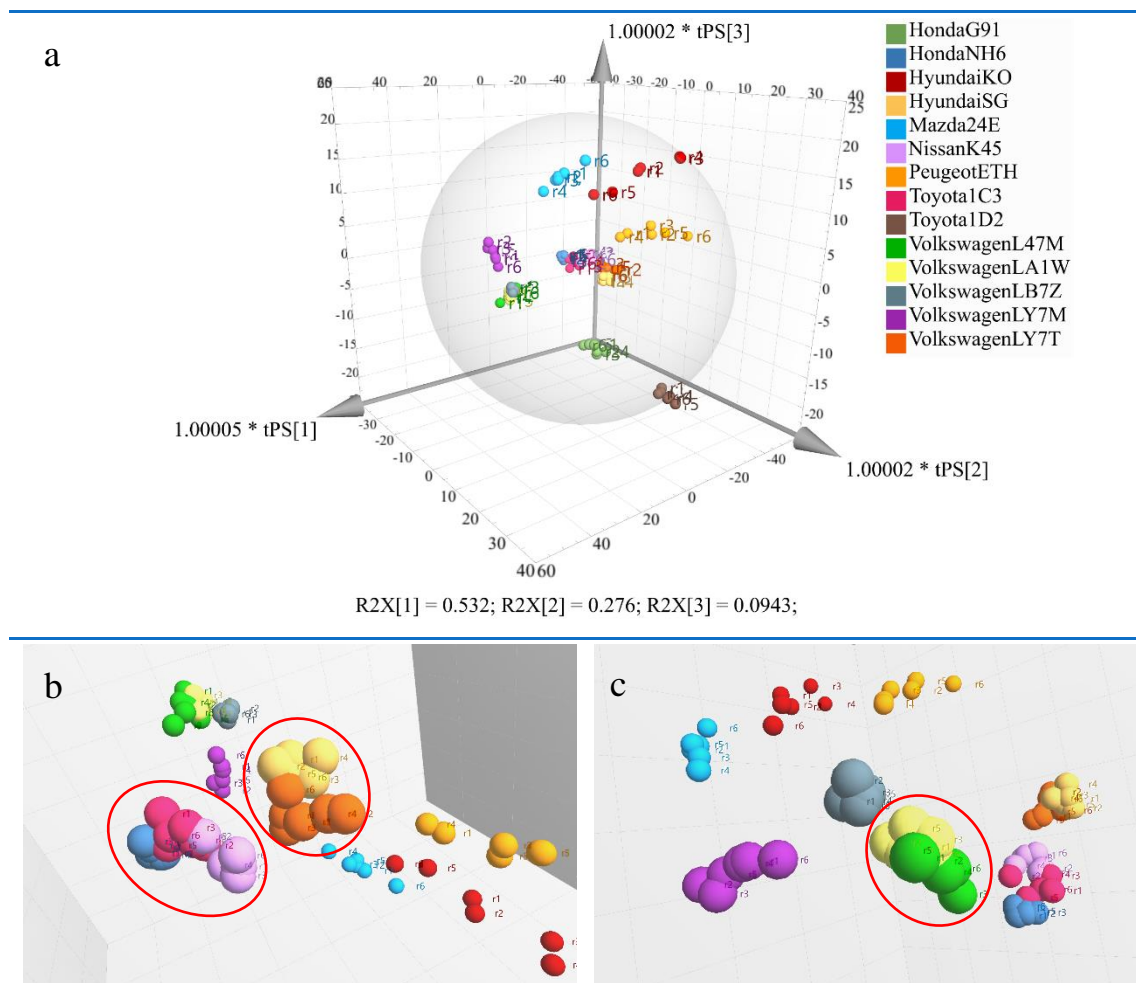


Figura 14: Modelo de predicción OPLS-DA para las pinturas de color gris utilizando espectros Raman. a) Modelo de predicción completo. b) Acercamiento al modelo donde se enmarcan dos grupos, el primero de las marcas NsK45, Ty1C3 y HdNH6; el segundo grupo tiene a las marcas HySG y VwLY7T. c) Acercamiento al modelo donde se enmarca el grupo con las marcas VwLA1W y VwL47M.

Con respecto al set de validación, 12 de las 14 muestras se clasificaron en forma correcta, el modelo predice correctamente el 86% de las muestras. El porcentaje de pertenencia de las muestras a cada clase varía entre 19% y 102%, como se observa en la Tabla 75 en el anexo 2.

De acuerdo al análisis de loadings, de las clases que no fue posible separar, las marcas Hyundai SG y Volkswagen LY7T tienen en común las regiones que aparecen entre 1656 y 1700 cm^{-1} , 3030 y 3049 cm^{-1} , razón por la cual se agrupan en el mismo conjunto. Las marcas Nissan K45, Toyota 1C3 y Honda NH6 se caracterizan por las bandas 991 cm^{-1} , 1009 cm^{-1} , 1025 cm^{-1} , y las regiones entre 1702 y 1714 cm^{-1} , 1764 y 1796 cm^{-1} , 1801 y 1839 cm^{-1} . El último grupo, de las clases Volkswagen LA1W y Volkswagen L47M, se determinan por la banda a 1007 cm^{-1} y las regiones entre 456 y 472 cm^{-1} , 480 y 489 cm^{-1} , 2134 y 2226 cm^{-1} .

- Pintura roja

En la Figura 15 se observa que, de los 7 grupos de pinturas rojas, dos grupos se encuentran muy cercanos, correspondientes a las clases Peugeot EKB y Hyundai HB. En este sentido, el modelo predice una de las muestras de la clase Hyundai HB como Peugeot EKB en la autopredicción, por lo tanto, el modelo tiene un poder de predicción del 97%. Los porcentajes de pertenencia a los grupos varían entre 40 y 113%.

En relación al set de prueba, las 7 muestras analizadas se clasificaron en forma correcta, el porcentaje de pertenencia a los grupos se encuentra en la Tabla 76 (anexo 2).

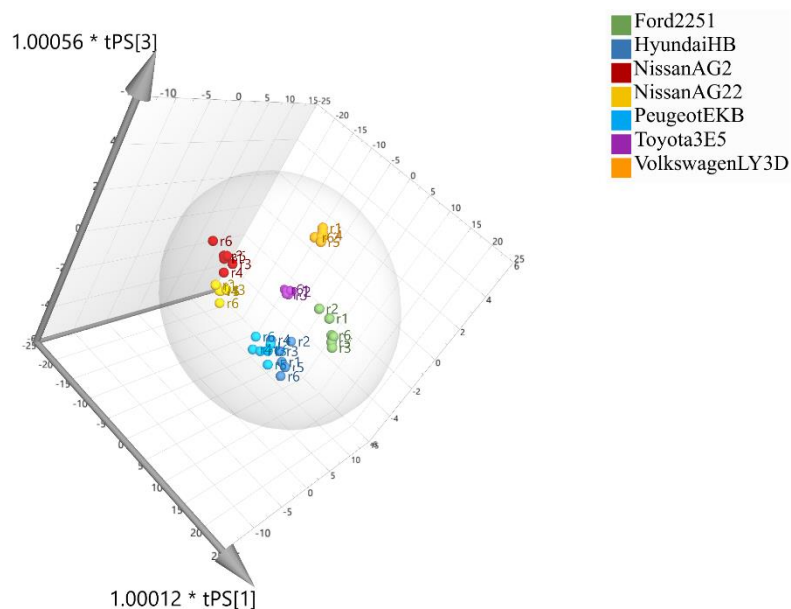


Figura 15: Modelo de predicción OPLS-DA para las pinturas de color rojo utilizando espectros Raman.

6.4.1.1.4 Comparación LDA vs OPLS-DA utilizando espectros Raman

En la Tabla 26, se encuentra a modo de resumen los porcentajes de clasificación para los sets de validación y calibración utilizando ambas herramientas quimiométricas en los espectros Raman. En la calibración, LDA predice mejor el color gris y OPLS-DA predice mejor los colores rojo y rojo metalizado. Para el caso de las pinturas de color azul y verde, ambos modelos tienen la misma capacidad de predicción, tanto para la calibración como la validación. Por último, en la validación, ambos modelos predicen de igual manera gris y rojo metalizado, y OPLS-DA predice mejor el color rojo.

Tabla 26: Porcentajes de clasificación de los modelos LDA y OPLS-DA de calibración y validación para los cinco colores de pinturas mediante espectros Raman.

Colores	Espectroscopía Raman			
	LDA		OPLS-DA	
	Calibración	Validación	Calibración	Validación
Gris	99%	86%	80%	86%
Rojo	89%	71%	97%	100%
Rojo Metalizado	90%	88%	100%	88%
Azul	100%	100%	100%	100%
Verde	100%	100%	100%	100%

Por otro lado, ambas herramientas de reconocimiento de patrones supervisado son capaces de entregar como información el porcentaje de pertenencia de cada muestra en la predicción, tanto para el set de calibración como para el set de validación. Estos porcentajes, para el set de calibración, fueron representados en un gráfico boxplot, como se muestra en la Figura 16, en donde se puede observar que para los colores gris, rojo, azul y verde, LDA clasifica con una mayor probabilidad a un grupo en específico que OPLS-DA, además de presentar una mucho menor dispersión de ese porcentaje, traduciéndose este resultado en que LDA tiene un mayor poder de discriminación, puesto que puede diferenciar de mejor manera espectros similares. Para el caso de las pinturas rojo metalizado, tanto LDA como OPLS-DA, si bien clasifican a las muestras en forma correcta, los porcentajes de pertenencia son muy dispersos, lo que lleva a que la confiabilidad del resultado entregado este en duda. Esto se atribuye a que los espectros Raman para estas pinturas no fue posible obtenerlos con las mejores condiciones, con la menor fluorescencia posible y con los peaks resueltos.

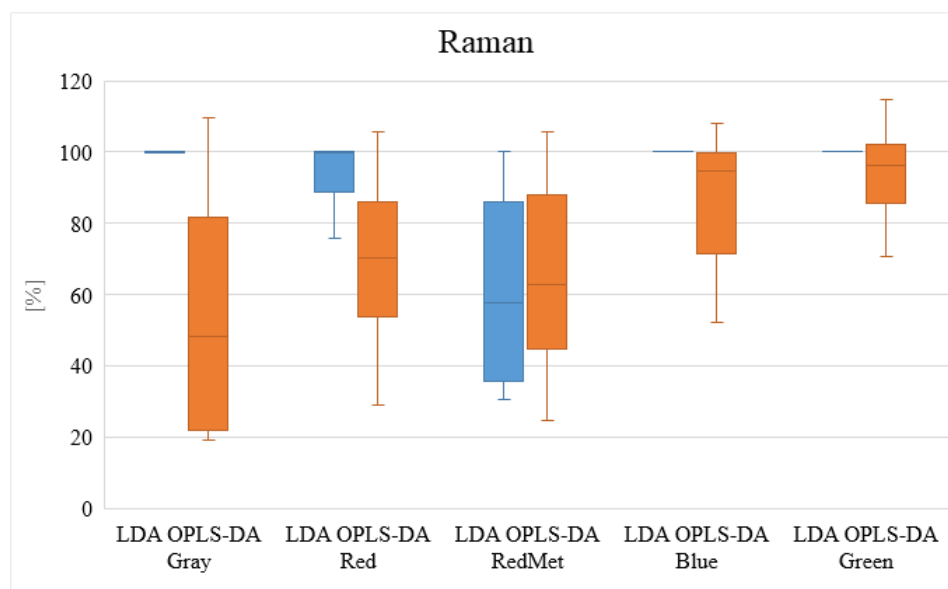
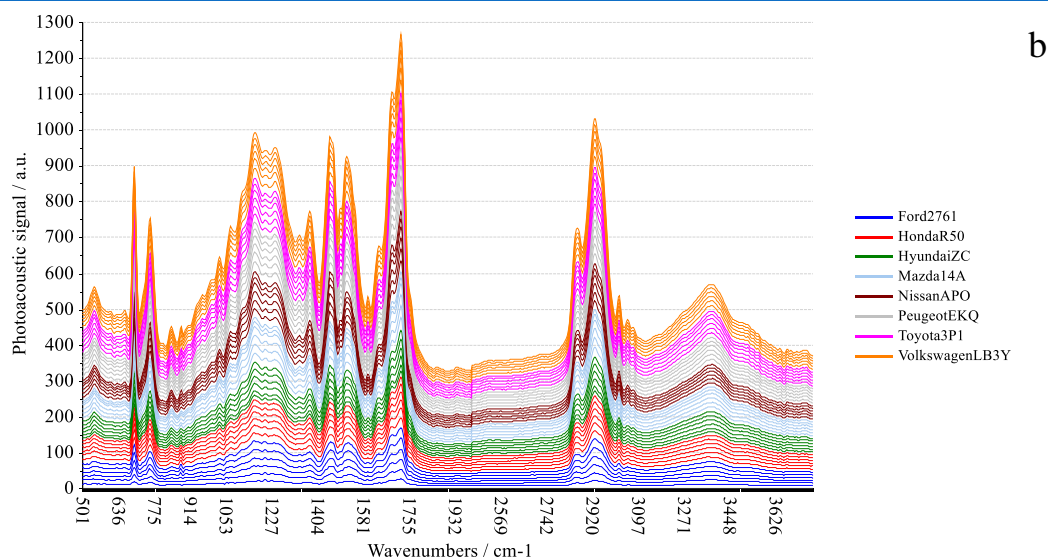
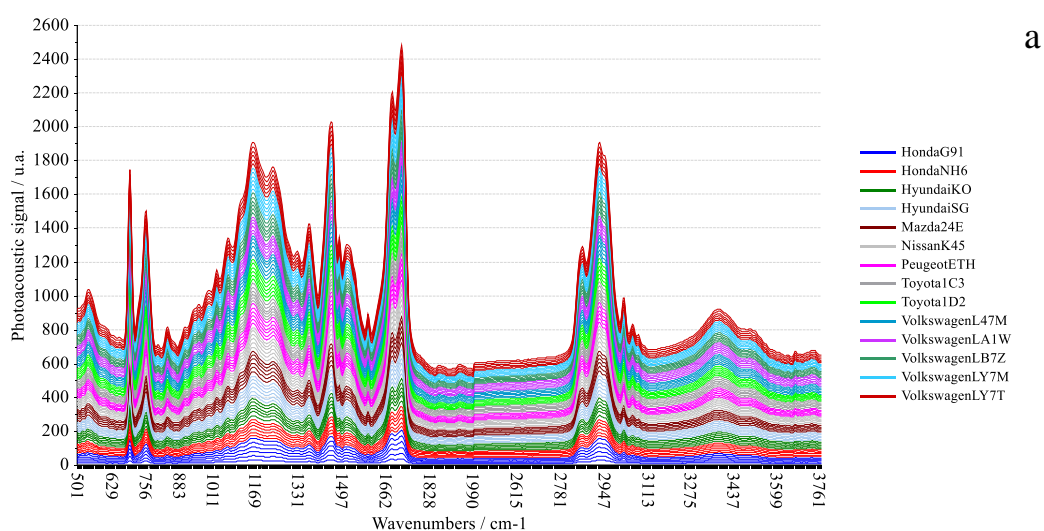
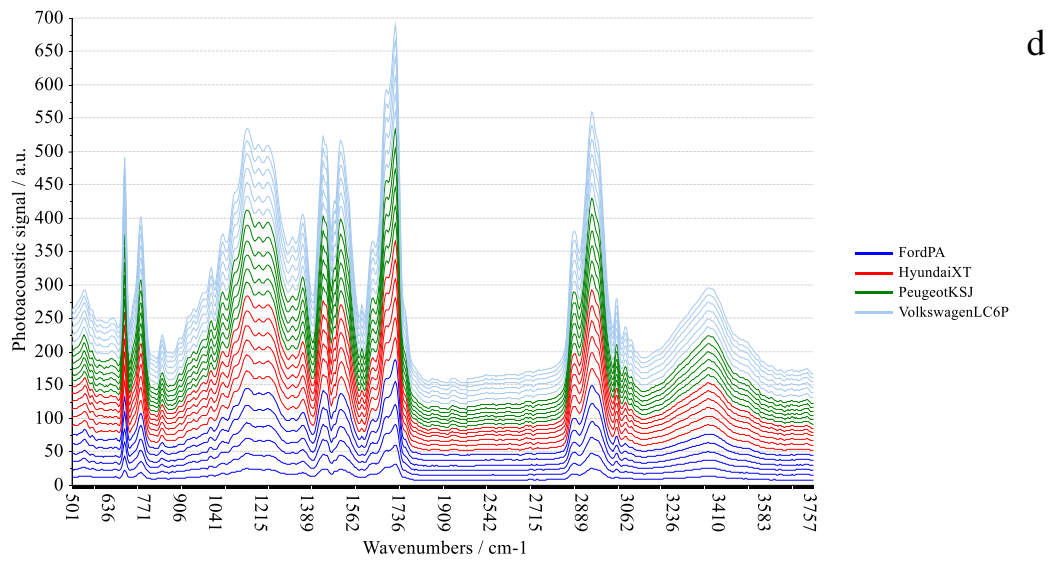
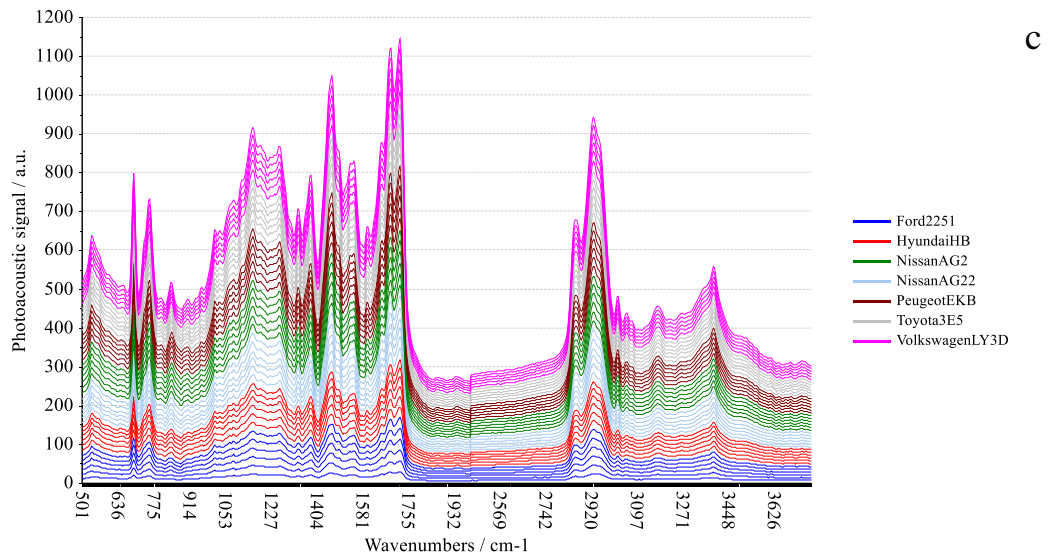


Figura 16: Porcentajes de pertenencia de los sets de calibración de LDA (azul) y OPLS-DA (naranja) para cada color utilizando espectros Raman.

6.4.1.2 Análisis realizados mediante espectroscopía infrarroja fotoacústica

Los análisis multivariados respectivos, utilizando los espectros infrarrojos fotoacústicos, se realizaron en los intervalos espectrales 501 – 1998 y 2461 – 3772 cm^{-1} , rango en el que se obtiene una menor variación de las señales, ya que en el intervalo cortado aparecen las señales del carbonilo el cual varía con cada medida por el CO_2 del ambiente; en total se trabajó con un total de 730 variables. En la Figura 17 se pueden observar los espectros infrarrojo fotoacústicos sin corregir.





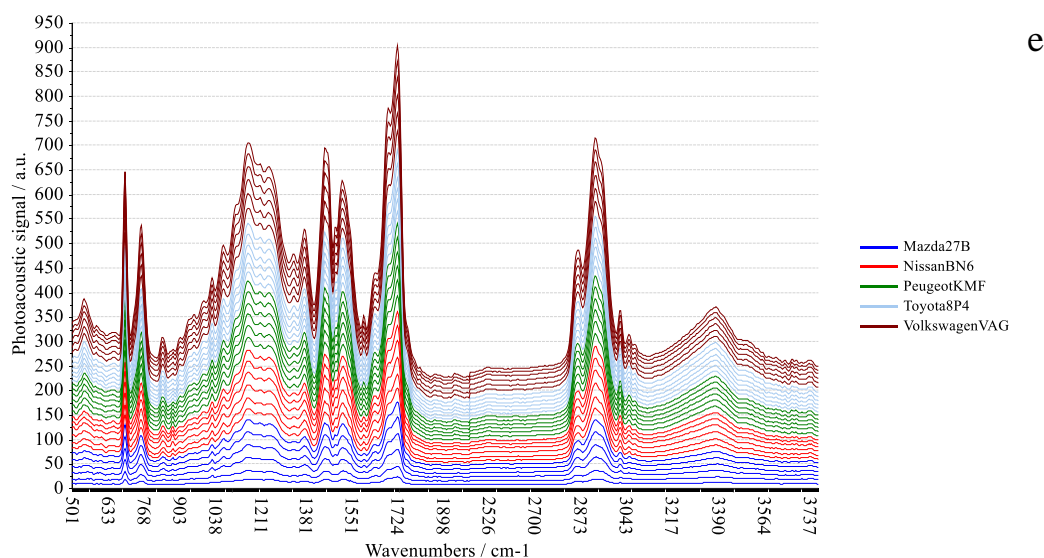


Figura 17: Espectros infrarrojo fotoacústicos sin corregir en los intervalos espectrales 501 – 1998 y 2461 – 3772 cm^{-1} de pinturas automotrices. a) Color gris. b) Color rojo. c) Color rojo metalizado. d) Color azul. e) Color verde.

En los espectros fotoacústicos es posible observar entre 2870 y 2940 cm^{-1} señales atribuibles al estiramiento del CH alifático, encontrándose también a 1462 cm^{-1} la flexión del CH. Entre 1720 y 1730 cm^{-1} se puede observar las señales de estiramiento del CO y a 1150 cm^{-1} el estiramiento C-O-C, indicando que se encuentra un grupo éster en el barniz. De acuerdo a estas señales, y con lo descrito por Muehlethaler y colaboradores (2011), el barniz corresponde a una resina acrílica, lo que coincide con lo estudiado mediante espectroscopía Raman al visualizar espectros de mezcla de resina acrílica con melamina.

6.4.1.2.1 Selección de pretratamiento de datos

En la Tabla 27, se observa la tabla de pretratamiento realizada para determinar cuál de los procesamientos de datos es el adecuado para este tipo de espectros. En este caso, el análisis de los PCA realizados a nivel global dio como resultado que la combinación entre corrección de línea base y del offset, SNV y DT de orden 2, además de suavizado con el filtro de Savitzky-Golay, centrado y escalado, se obtuvo la mejor separación, la cual presenta una varianza explicada del 70%.

Tabla 27: Tabla de pretratamiento de datos para espectros infrarrojo fotoacústicos.

	BLC	OFF	SGS	SNV	DT	MSC	OSC	Norm	DV	Cen/ Esc	Var exp %
PCA1	X	X	-	-	-	-	-	-	-	X	84
PCA2	X	X	X*	-	-	-	-	-	-	X	85
PCA3	X	X	X*	X	-	-	-	-	-	X	72
PCA4	X	X	X*	X	X ¹	-	-	-	-	X	70
PCA5	X	X	X*	X	X ²	-	-	-	-	X	71
PCA6	X	X	X*	X	X ³	-	-	-	-	X	68
PCA7	-	-	-	X	X ¹						70
PCA8	X	X	X*	-	-	X	-	-	-	X	72
PCA9	-	-	X	-	-	X					75
PCA10	X	X	X*	-	-	-	X ^a	-	-	X	64
PCA11	X	X	X*	-	-	-	X ^b	-	-	X	63
PCA12	X	X	X*	-	-	-	X ^c	-	-	X	63
PCA13	X	X	X*	-	-	-	-	X [†]	-	X	71
PCA14	X	X	X*	-	-	-	-	X [‡]	-	X	71
PCA15	X	X	-	-	-	-	-	-	X [*]	X	37
PCA16	X	X	-	-	-	-	-	-	X ^{**}	X	21

(SG: X* ventana de 5 puntos y polinomio de orden 2; X** ventana de 7 puntos y polinomio de orden 2. DT: X¹ polinomio de orden 2; X² polinomio de orden 3; X³ polinomio de orden 4. OSC: X^a marca como variable fantasma, X^b color como variable fantasma, X^c código como variable fantasma. Norm: X[†] área como variable de normalización, X[‡] media como variable de normalización. DV: X^{*} primera derivada de Savitzky-Golay con ventana de 5 puntos y polinomio orden 2; X^{**} segunda derivada de Savitzky-Golay con ventana de 5 puntos y polinomio orden 2. Var Exp: varianza explicada utilizando los 3 primeros componentes principales).

6.4.1.2.2 Análisis discriminante lineal en espectros infrarrojo fotoacústicos

Se realizó LDA con los primeros 10 componentes principales. De las 190 muestras que se utilizaron para desarrollar el modelo de clasificación, 11 se clasificaron en forma incorrecta, 1 de color rojo, 2 rojo metalizado, 4 azul y 4 plateadas, por lo que se puede decir que el modelo global tiene una capacidad de predicción de 94% en la autopredicción. A continuación, se muestran los resultados para los colores gris y rojo.

- Pintura Gris

De las 70 muestras analizadas como set de calibración, el 94% se clasificó en forma correcta, mientras que de las 14 muestras de validación, el 93% se clasificó en sus respectivas clases, como se muestra en la Tabla 28.

Tabla 28: Tabla de clasificación de LDA ejecutado sobre los 10 primeros componentes principales realizado con los espectros infrarrojo fotoacústicos corregidos de pinturas automotrices de color gris para el set de validación.

Set de Calibración								
Clases	Clases Predichas							
Actuales	HdG91	HdNH6	HyKO	HySG	NsK45	Ty1C3	Ty1D2	Total
HdG91	1	0	0	0	0	0	0	1
HdNH6	0	1	0	0	0	0	0	1
HyKO	0	0	1	0	0	0	0	1
HySG	0	0	0	1	0	0	0	1
NsK45	0	0	0	0	1	0	0	1
Ty1C3	0	0	0	0	0	1	0	1
Ty1D2	0	0	0	0	0	0	1	1
Clases	Clases Predichas							
Actuales	Mz24E	PgETH	VwL47M	VwLA1W	VwLB7Z	VwLY7M	VwLY7T	Total
Mz24E	1	0	0	0	0	0	0	1
PgETG	0	1	0	0	0	0	0	1
VwL47M	0	0	1	0	0	0	0	1
VwLA1W	0	0	0	1	0	0	0	1
VwLB7Z	0	0	0	0	1	0	0	1
VwLY7M	0	0	0	0	0	1	0	1
VwLY7T	1	0	0	0	0	0	0	1

- Pintura roja

Se analizaron 35 muestras de color rojo, de las cuales solo 1 se clasificó en un grupo incorrecto, teniendo en este caso el modelo un poder de predicción de 97%. Del set de validación de 7 muestras, el modelo predijo el 86% de las muestras correctamente, lo que se puede observar en la Tabla 29.

Tabla 29: Tabla de clasificación de LDA ejecutado sobre los 10 primeros componentes principales realizado con los espectros infrarrojo fotoacústicos corregidos de pinturas automotrices de color rojo para el set de validación.

Set de Calibración								
Clases Actuales	Clases Predichas							Total
	Fd2251	HyHB	NsAG2	NsAG2.2	PgEKB	Ty3E5	VwLY3D	
Fd2251	1	0	0	0	0	0	0	1
HyHB	0	1	0	0	0	0	0	1
NsAG2	0	0	1	0	0	0	0	1
NsAG2.2	0	0	1	0	0	0	0	1
PgEKB	0	0	0	0	1	0	0	1
Ty3E5	0	0	0	0	0	1	0	1
VwLY3D	0	0	0	0	0	0	1	1

6.4.1.2.3 Proyecciones ortogonales a las estructuras latentes discriminantes con espectros infrarrojo fotoacústicos

Para centrar y escalar los espectros se utilizó el pretratamiento unit variance, obteniéndose los mejores resultados. Los modelos se realizaron de acuerdo a los componentes predictivos y ortogonales como se presentan en la Tabla 30.

Tabla 30: Número de componentes predictivos y ortogonales para los modelos de OPLS-DA de los colores estudiados utilizando espectroscopía infrarroja fotoacústica.

Color	Predictivos X-Y	Ortogonales X	Ortogonales Y
Gris	5	4	1
Rojo	3	3	1
Rojo metálico	3	3	1
Azul	3	3	1
Verde	3	3	0

- Pintura gris

En este caso, hay una gran dispersión intraclase, lo que se puede observar en la Figura 18, siendo difícil el poder discriminar entre los grupos a simple vista, razón por la cual también los porcentajes de pertenencia a los grupos son tan bajos, entre 21 y 78%. En este caso, de las 70 muestras analizadas, hay 11 que no se clasifican correctamente, por lo tanto, el modelo predice bien solo el 84%.

Con respecto a las muestras de prueba, de las 14 analizadas, 3 se clasificaron en forma incorrecta, por lo que el modelo predice un 79%. Los porcentajes de pertenencia para cada clase varían entre 17 y 84%, los que se encuentran en la Tabla 77 (anexo 2).

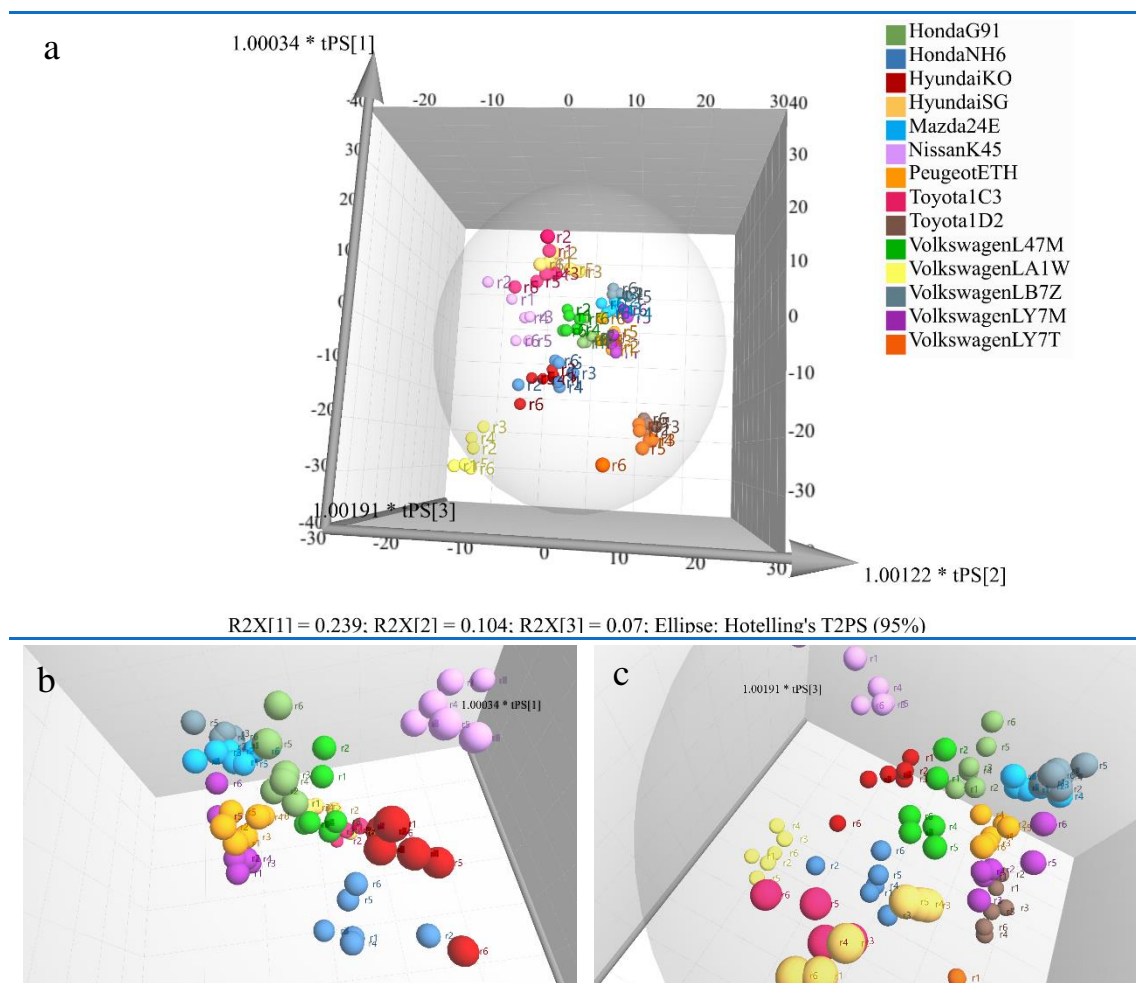


Figura 18: Modelo de predicción OPLS–DA para las pinturas de color gris utilizando espectros infrarrojo fotoacústico. a) Modelo de predicción completo. b y c) Acercamiento al modelo de predicción.

Para las marcas que fueron más difíciles de diferenciar se realizó análisis de loadings. En este caso corresponden a Volkswagen LY7T y Toyota 1D2, las que se caracterizan por las bandas a 736 cm^{-1} , 1223 cm^{-1} , 1277 cm^{-1} , 1743 cm^{-1} , 2843 cm^{-1} ; y las regiones entre $957\text{ y }964\text{ cm}^{-1}$, $1068\text{ y }1076\text{ cm}^{-1}$, $1130\text{ y }1142\text{ cm}^{-1}$, $1257\text{ y }1261\text{ cm}^{-1}$, $1389\text{ y }1392\text{ cm}^{-1}$, $2870\text{ y }2897\text{ cm}^{-1}$. Las marcas Honda NH6 y Hyundai KO presentan como bandas características 1095 cm^{-1} , 1107 cm^{-1} , 1342 cm^{-1} , 1358 cm^{-1} , 1493 cm^{-1} , 1605 cm^{-1} , 2804

cm^{-1} , 3568 cm^{-1} ; y las regiones entre 567 y 586 cm^{-1} , 602 y 621 cm^{-1} , 644 y 648 cm^{-1} , 1516 y 1535 cm^{-1} , 1767 y 1778 cm^{-1} , 2850 y 2858 cm^{-1} . Las marcas Volkswagen LY7M, Peugeot ETH y Honda G91 tienen como característica a las bandas a 505 cm^{-1} , 525 cm^{-1} , 540 cm^{-1} , 741 cm^{-1} , 891 cm^{-1} , 1146 cm^{-1} , 1215 cm^{-1} , 1489 cm^{-1} ; y las regiones entre 552 y 563 cm^{-1} , 879 y 883 cm^{-1} , 1111 y 1119 cm^{-1} , 1593 y 1601 cm^{-1} y 2904 y 2912 cm^{-1} . Por último, las marcas Mazda 24E y Volkswagen LB7Z, que tienen a las bandas 714 cm^{-1} , 744 cm^{-1} , 876 cm^{-1} , 1207 cm^{-1} ; y las regiones entre 513 y 517 cm^{-1} , 825 y 837 cm^{-1} , 895 y 918 cm^{-1} , 1149 y 1173 cm^{-1} , 1188 y 1196 cm^{-1} , 1481 y 1485 cm^{-1} , 1709 y 1736 cm^{-1} , 1797 y 1801 cm^{-1} , 2916 y 2924 cm^{-1} , 2935 y 2954 cm^{-1} .

- Pintura roja

En la Figura 19 se puede observar que las 7 clases de pinturas rojas se diferencian completamente, solo dos marcas están cercanas, las correspondientes a Peugeot EKB y Nissan AG22, a pesar de eso el modelo es capaz de predecir el 100% de las muestras en la autopredicción.

El análisis de loadings de estas dos marcas da como resultado que se caracterizan por las regiones entre 1254 y 1257 cm^{-1} , 1439 y 1454 cm^{-1} , 1466 y 1470 cm^{-1} , 1477 y 1481 cm^{-1} , 1770 y 1786 cm^{-1} .

Con respecto al set de prueba, las 7 muestras analizadas se clasificaron en forma correcta, encontrándose el porcentaje de pertenencia entre 30 y 99%. Estos resultados se reflejan en la Tabla 78 del anexo 2.

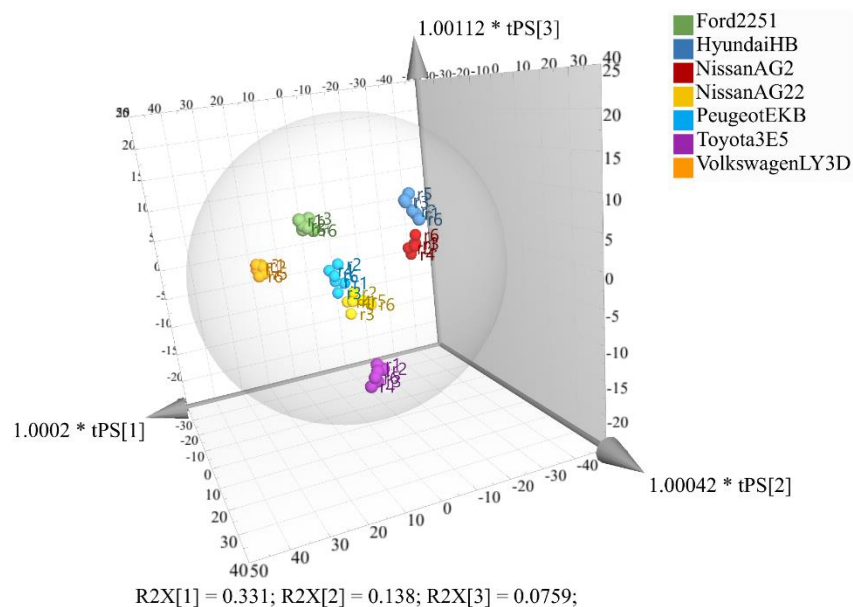


Figura 19: Modelo de predicción OPLS–DA para las pinturas de color rojo utilizando espectros infrarrojo fotoacústico.

6.4.1.2.4 Comparación LDA vs OPLS–DA utilizando espectros infrarrojo fotoacústico

En la Tabla 31 se resumen los porcentajes de clasificación obtenidos para cada color, con respecto a la calibración y validación, cuando se utilizan espectros de infrarrojo fotoacústico. En la calibración, el color gris obtiene mejores resultados con LDA, en cambio, los colores rojo y rojo metalizado es mejor OPLS–DA, mientras que azul y verde tienen el mismo comportamiento en ambos modelos. En el caso de la validación, los colores: gris, rojo metalizado y azul tiene mejores resultados con LDA, el color rojo con OPLS–DA y el color verde el mismo resultado con ambos modelos.

Tabla 31: Porcentajes de clasificación de los modelos LDA y OPLS-DA de calibración y validación para los cinco colores de pinturas mediante espectros infrarrojo fotoacústicos.

Espectroscopía Infrarroja Fotoacústica				
Colores	LDA		OPLS-DA	
	Calibración	Validación	Calibración	Validación
Gris	94%	93%	84 %	79%
Rojo	97%	86%	100%	100%
Rojo Metalizado	90%	88%	98%	75%
Azul	84%	100%	84%	80%
Verde	100%	100%	100%	100%

En la Figura 20 se presenta un gráfico boxplot donde se encuentran los porcentajes de pertenencia de los diferentes colores, en función del modelo utilizado. En este se puede observar que, en todos los casos, LDA tiene una menor dispersión de estos porcentajes, lo que se puede traducir en un mayor poder discriminatorio, y en una mayor certeza al momento de clasificar una muestra desconocida.

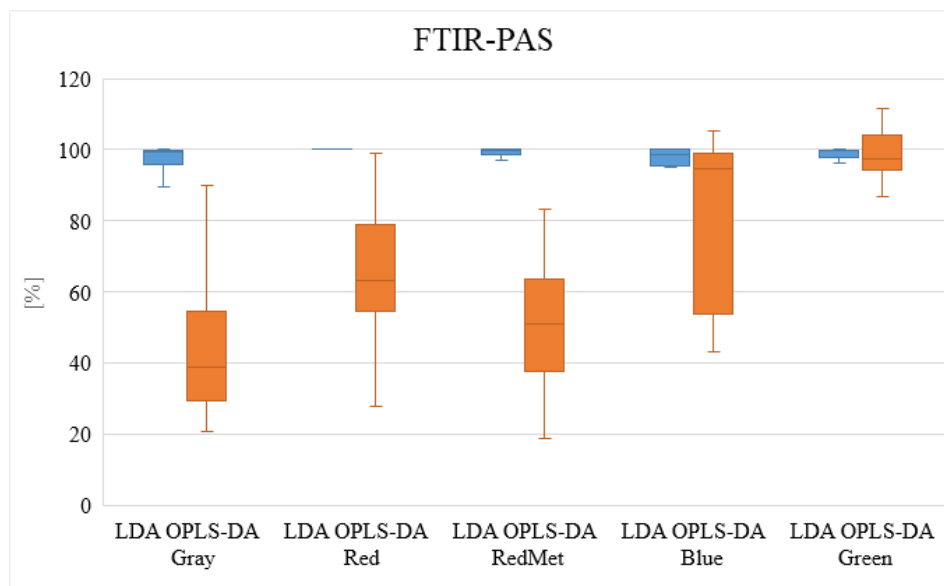
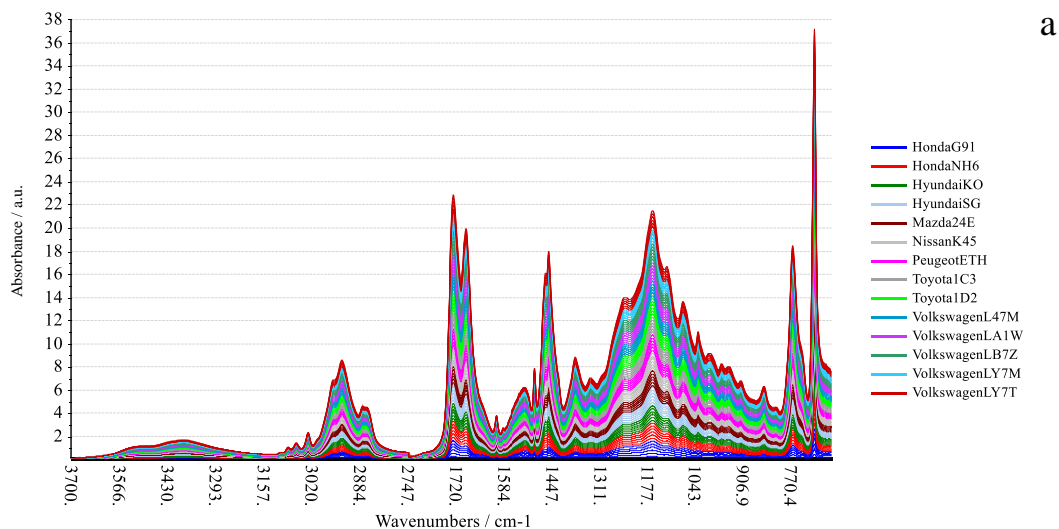
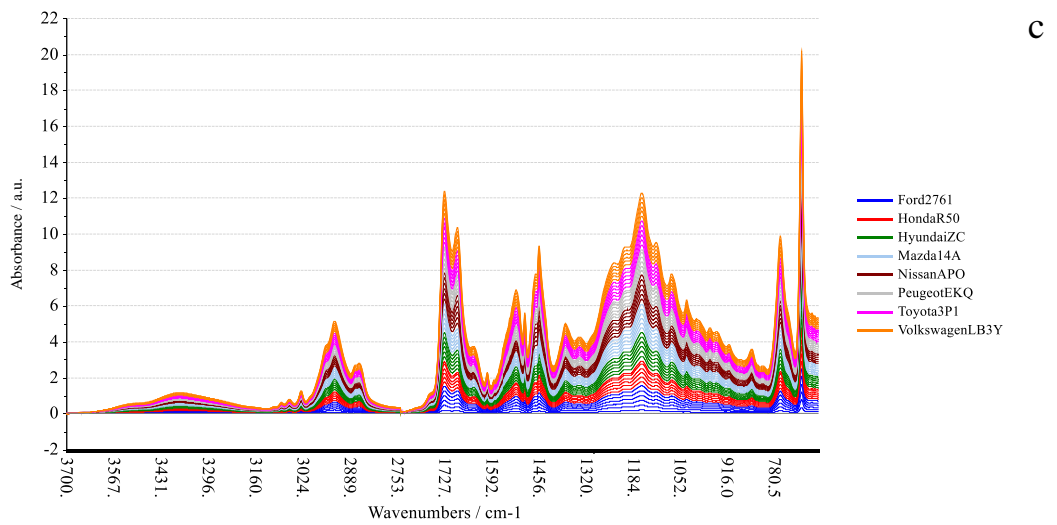
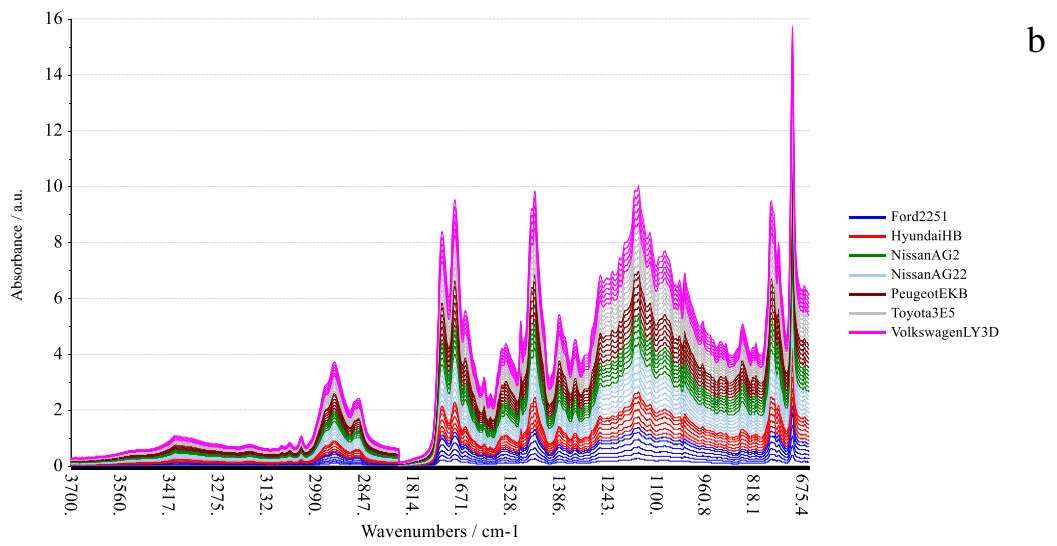


Figura 20: Porcentajes de pertenencia de los sets de calibración de LDA (azul) y OPLS-DA (naranja) para cada color utilizando espectros infrarrojo fotoacústicos.

6.4.1.3 Análisis realizados mediante espectroscopía infrarroja con reflectancia total atenuada

Los análisis quimiométricos sobre los espectros infrarrojo de reflectancia total atenuada, se realizaron en los intervalos espectrales de 650 a 1850 cm^{-1} y 2741 a 4000 cm^{-1} , rangos en los que se obtiene una menor variación de las señales, ya que al igual que en el caso de espectroscopía infrarroja fotoacústica, en el intervalo eliminado aparecen las señales de CO, la cual varía en cada medida; se trabajó en total con 4482 variables. En la Figura 21 se pueden observar los espectros de reflectancia total atenuada sin corregir.





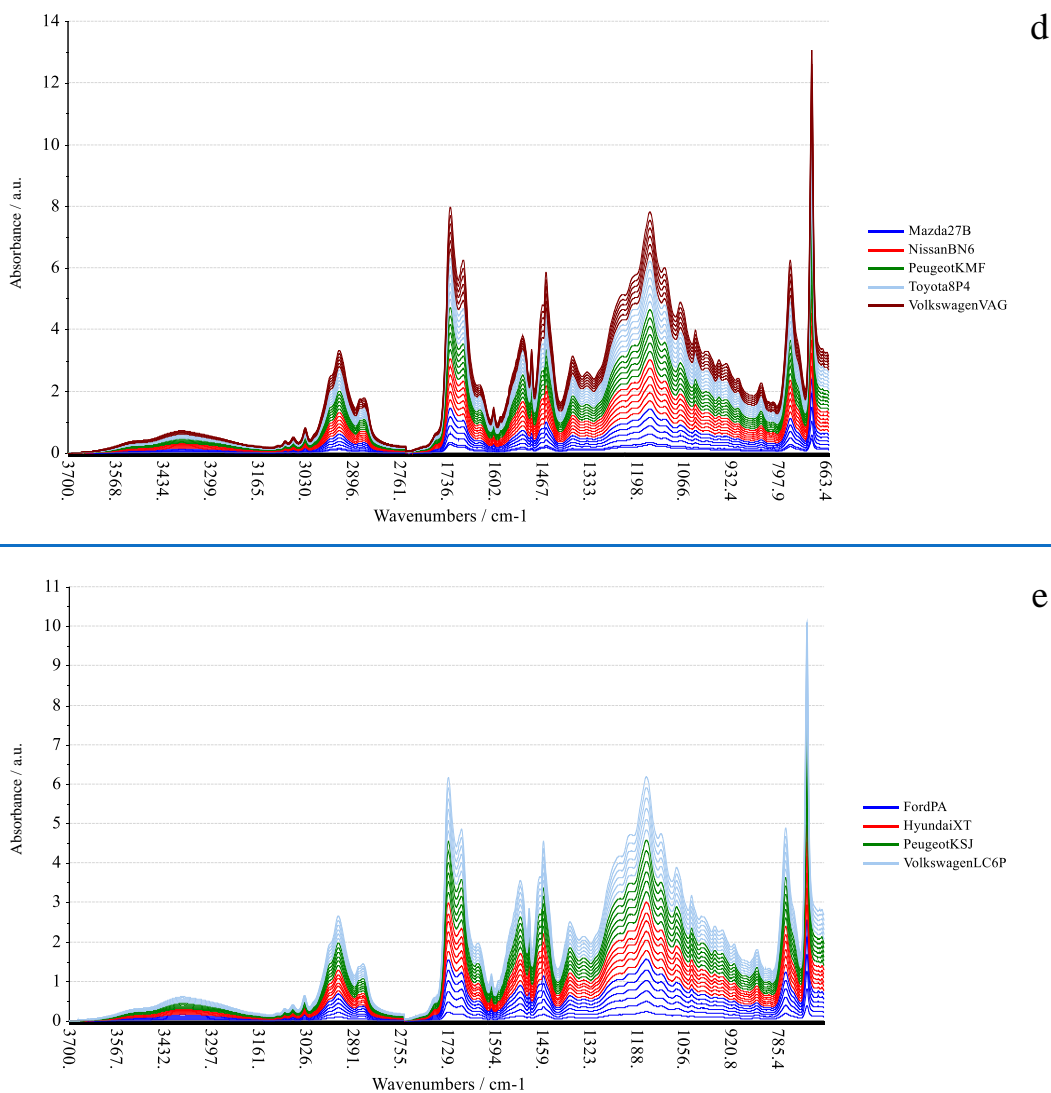


Figura 21: Espectros infrarrojo de reflectancia total atenuada sin corregir en los intervalos espectrales 650 a 1850 cm^{-1} y 2741 a 4000 cm^{-1} de pinturas automotrices. a) Color gris. b) Color rojo. c) Color rojo metalizado. d) Color azul. e) Color verde.

En los espectros es posible observar a 1453 y 1374 cm^{-1} la flexión del enlace CH, junto con los estiramientos CH alifático entre 2870 y 2863 cm^{-1} . También se encuentran peaks a 1725 y 1684 cm^{-1} , correspondientes al estiramiento del grupo CO. La señal a 1151 cm^{-1} pertenece al estiramiento del enlace C-O-C de un éster alifático. Estos resultados coinciden con lo encontrado mediante espectroscopía infrarroja fotoacústica y con espectroscopía Raman, siendo señales del barniz de una resina acrílica.

6.4.1.3.1 Selección de pretratamiento de datos

Se realizó PCA con las distintas combinaciones posible para este set de datos, dando como resultado que la combinación entre corrección de línea base y offset (BLC y OFF), SNV y DT de cuarto orden, junto con suavizado de Savitzky-Golay, centrado y escalado fue la mejor combinación para el análisis global de los datos, el cual corresponde al PCA 7 en la Tabla 32, con una varianza muestral de 85%.

Tabla 32: Tabla de pretratamiento de datos para espectros infrarrojo de reflectancia total atenuada.

	BLC	OFF	SGS	SNV	DT	MSC	OSC	Norm	DV	Cen/ Esc	Var exp %
PCA1	X	X	-	-	-	-	-	-	-	X	93
PCA2	X	X	X*	-	-	-	-	-	-	X	93
PCA3	X	X	X**	-	-	-	-	-	-	X	93
PCA4	X	X	X*	X	-	-	-	-	-	X	87
PCA5	X	X	X*	X	X ¹	-	-	-	-	X	83
PCA6	X	X	X*	X	X ²	-	-	-	-	X	85
PCA7	X	X	X*	X	X ³	-	-	-	-	X	85
PCA8	-	-	-	X	X ¹	-	-	-	-	X	86
PCA9	-	-	-	X	X ²	-	-	-	-	X	86
PCA10	-	-	-	X	X ³	-	-	-	-	X	87
PCA11	-	-	X	-	-	X	-	-	-	X	93
PCA12	-	-	-	-	-	-	X ^a	-	-	X	87
PCA13	-	-	-	-	-	-	X ^b	-	-	X	91
PCA14	-	-	-	-	-	-	X ^c	-	-	X	85
PCA15	-	-	-	-	-	-	-	X [†]	-	X	86
PCA16	-	-	-	-	-	-	-	X [‡]	-	X	86
PCA17	-	-	-	-	-	-	-	-	X [*]	X	50
PCA18	-	-	-	-	-	-	-	-	X ^{**}	X	26

(SG: X* ventana de 5 puntos y polinomio de orden 2; X** ventana de 7 puntos y polinomio de orden 2. DT: X¹ polinomio de orden 2; X² polinomio de orden 3; X³ polinomio de orden 4. OSC: X^a marca como variable fantasma, X^b color como variable fantasma, X^c código como variable fantasma. Norm: X[†] área como variable de normalización, X[‡] media como variable de normalización. DV: X^{*} primera derivada de Savitzky-Golay con ventana de 5 puntos y polinomio orden 2; X^{**} segunda derivada de Savitzky-Golay con ventana de 5 puntos y polinomio orden 2. Var Exp: varianza explicada utilizando los 3 primeros componentes principales).

6.4.1.3.2 Análisis discriminante lineal en espectros infrarrojo de reflectancia total atenuada

El modelo de LDA se realizó con 190 muestras, de las cuales el 99% se clasificaron correctamente; solo dos muestras se encuentran mal clasificadas, 1 de color rojo metalizado y 1 de color plateado. Los resultados para gris y rojo se muestran a continuación.

- Pintura gris

Se analizaron 70 muestras como set de prueba, de las cuales solo 1 se clasificó en un grupo incorrecto, lo que equivale a 99%. Por otro lado, de las muestras del set de validación, constituido por 14 muestras, el 100% se clasificó correctamente, como se muestra en la Tabla 33.

Tabla 33: Tabla de clasificación de LDA ejecutado sobre los 10 primeros componentes principales realizado con los espectros infrarrojo de reflectancia total atenuada corregidos de pinturas automotrices de color gris para el set de validación.

Set de Calibración								
Clases Actuales	Clases Predichas							Total
	HdG91	HdNH6	HyKO	HySG	Mz24E	Ty1C3	Ty1D2	
HdG91	1	0	0	0	0	0	0	1
HdNH6	0	1	0	0	0	0	0	1
HyKO	0	0	1	0	0	0	0	1
HySG	0	0	0	1	0	0	0	1
Mz24E	0	0	0	0	1	0	0	1
Ty1C3	0	0	0	0	0	1	0	1
Ty1D2	0	0	0	0	0	0	1	1
Set de Validación								
Clases Actuales	Clases Predichas							Total
	NsK45	PgETH	VwL47M	VwLA1W	VwLB7Z	VwLY7M	VwLY7T	
NsK45	1	0	0	0	0	0	0	1
PgETG	0	1	0	0	0	0	0	1
VwL47M	0	0	1	0	0	0	0	1
VwLA1W	0	0	0	1	0	0	0	1
VwLB7Z	0	0	0	0	1	0	0	1
VwLY7M	0	0	0	0	0	1	0	1
VwLY7T	0	0	0	0	0	0	1	1

- Pintura roja

Se analizaron un total de 35 muestras de color rojo, siendo el 100% bien clasificada. El mismo resultado se obtuvo con respecto a las 14 muestras del set de validación, reflejado en la Tabla 34.

Tabla 34: Tabla de clasificación de LDA ejecutado sobre los 10 primeros componentes principales realizado con los espectros infrarrojo de reflectancia total atenuada corregidos de pinturas automotrices de color rojo para el set de validación.

Set de Calibración								
Clases Actuales	Clases Predichas							Total
	Fd2251	HyHB	NsAG2	NsAG2.2	PgEKB	Ty3E5	VwLY3D	
Fd2251	1	0	0	0	0	0	0	1
HyHB	0	1	0	0	0	0	0	1
NsAG2	0	0	1	0	0	0	0	1
NsAG2.2	0	0	0	1	0	0	0	1
PgEKB	0	0	0	0	1	0	0	1
Ty3E5	0	0	0	0	0	1	0	1
VwLY3D	0	0	0	0	0	0	1	1

6.4.1.3.3 Proyecciones ortogonales a las estructuras latentes discriminantes con espectros infrarrojo de reflectancia total atenuada

Al igual que para FTIR–PAS, para centrar y escalar los datos espectrales se utilizó como pretratamiento unit variance. Los modelos para cada color se realizaron de acuerdo a los componentes predictivos y ortogonales de la Tabla 35.

Tabla 35: Número de componentes predictivos y ortogonales para los modelos de OPLS–DA de los colores estudiados utilizando espectroscopía infrarroja con reflectancia total atenuada.

Color	Predictivos X-Y	Ortogonales X	Ortogonales Y
Gris	4	2	1
Rojo	4	2	1
Rojo metálico	6	2	1
Azul	4	4	0
Verde	3	4	0

- Pintura gris

Este análisis da como resultado que todas las clases se encuentran bien separadas, con muy poca dispersión intraclasses, lo que se puede observar en la Figura 22, sin embargo

hay dos grupos que no se pueden separar, el primero tiene las marcas Hyundai SG, Mazda 24E y Volkswagen LB7Z, grupo marcado en la Figura 22.b; el otro grupo tiene a las marcas Volkswagen L47M y Honda NH6, marcado en la Figura 22.c. De las 70 muestras analizadas, el 87% se clasificó en forma correcta en la autopredicción. Del set de prueba de 14 muestras, 9 se clasificaron en forma correcta, lo que corresponde al 64%, los porcentajes de pertenencia para cada clase se encuentran en la Tabla 79 en el anexo 2, los que fluctúan entre 13 y 98%.

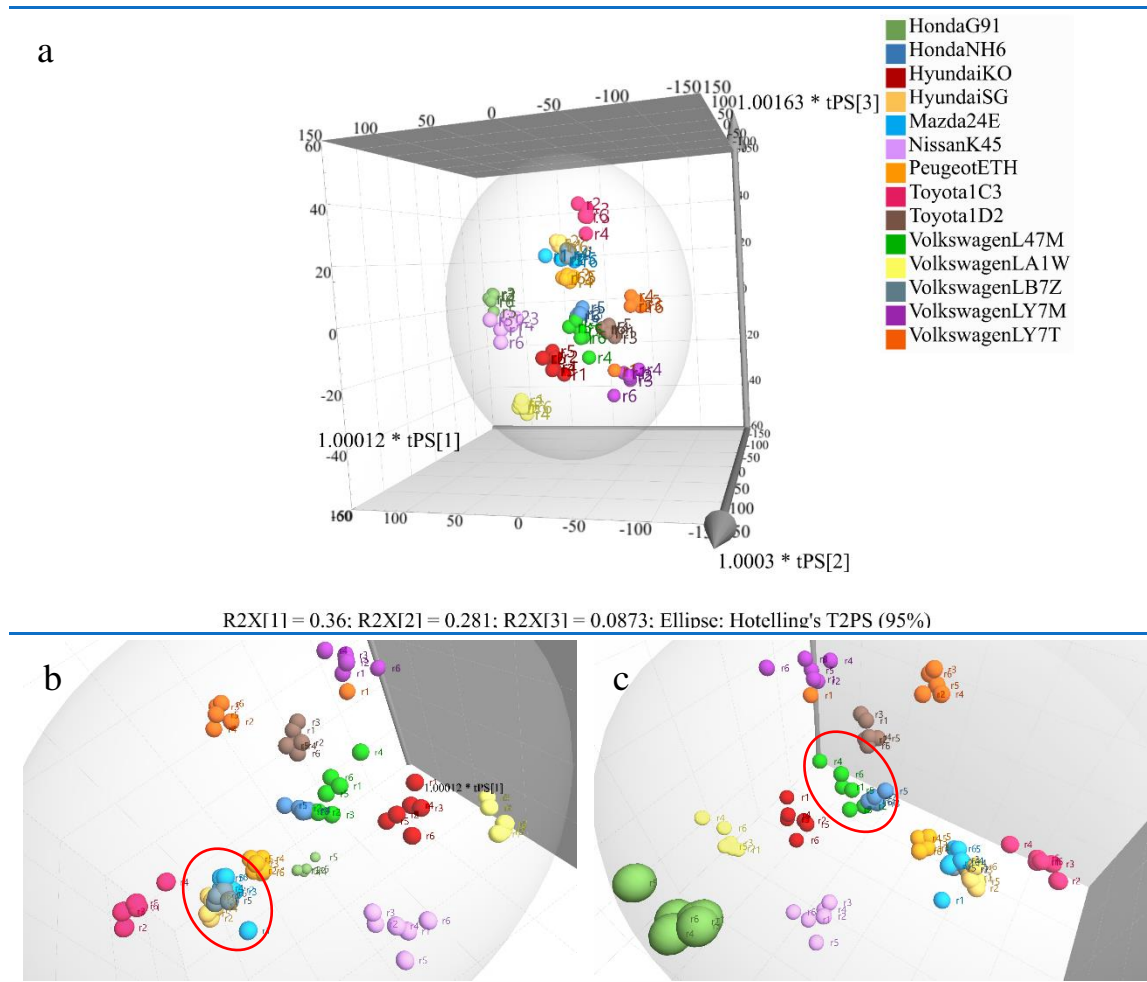
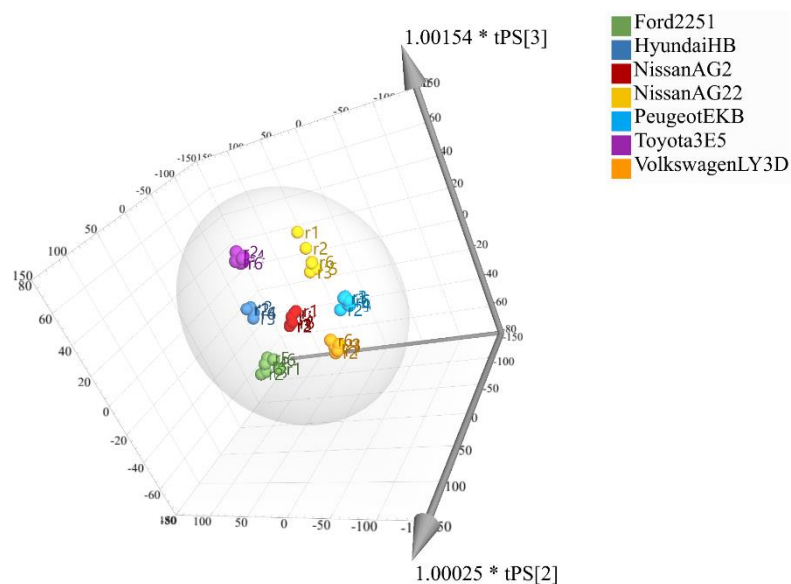


Figura 22: Modelo de predicción OPLS–DA para las pinturas de color gris utilizando espectros infrarrojo con reflectancia total atenuada. a) Modelo de predicción completo. b) Acercamiento al modelo donde se enmarca el grupo de las marcas Hyundai SG, Mazda 24E y Volkswagen LB7Z. c) Acercamiento al modelo donde se enmarca el grupo con las marcas Volkswagen L47M y Honda NH6.

El primer grupo, que contiene a las clases Hyundai SG, Mazda 24E y Volkswagen LB7Z se caracteriza por la banda a 725 cm^{-1} ; y las regiones entre $714\text{ y }421\text{ cm}^{-1}$, $1579\text{ y }1583\text{ cm}^{-1}$, $1614\text{ y }1613\text{ cm}^{-1}$, $1697\text{ y }1699\text{ cm}^{-1}$, $2846\text{ y }2848\text{ cm}^{-1}$. El segundo grupo, de las clases Volkswagen L47M y Honda NH6 tienen como características a las regiones entre $731\text{ y }735\text{ cm}^{-1}$, $1067\text{ y }1068\text{ cm}^{-1}$, $1080\text{ y }1089\text{ cm}^{-1}$, $1292\text{ y }1294\text{ cm}^{-1}$, $1611\text{ y }1613\text{ cm}^{-1}$, $2844\text{ y }2846\text{ cm}^{-1}$, $2963\text{ y }2966\text{ cm}^{-1}$.

- Pintura roja

Todas las clases de pintura roja se encuentran separadas, como se observa en la Figura 23, por lo que el modelo tiene una capacidad de predicción del 100%. Del set de validación de 7 muestras, al igual que el modelo, el 100% se clasificó en forma correcta, siendo los porcentajes de pertenencia a cada grupo los que se presentan en la Tabla 80 del anexo 2, que varían entre 53 y 97%.



R2X[1] = 0.373; R2X[2] = 0.247; R2X[3] = 0.121; Elipse: Hotelling's T2PS (95%)

Figura 23: Modelo de predicción OPLS-DA para las pinturas de color rojo utilizando espectros infrarrojo con reflectancia total atenuada.

6.4.1.3.4 Comparación LDA vs OPLS–DA utilizando espectros infrarrojo con reflectancia total atenuada

Se resumen en la Tabla 36 los porcentajes de clasificación obtenidos para los distintos modelos de calibración, LDA y OPLS–DA, para los colores estudiados, utilizando espectros infrarrojos con reflectancia total atenuada. En el caso de la calibración, los colores gris y rojo metalizado dan mejor los análisis realizados mediante LDA. Rojo, azul y verde dan igual los resultados de la calibración; en la validación también obtienen los mismos resultados, mientras que el color gris da mejor LDA y el color rojo metalizado OPLS–DA provee mejores resultados en la clasificación.

Tabla 36: Porcentajes de clasificación de los modelos LDA y OPLS–DA de calibración y validación para los cinco colores de pinturas mediante espectros infrarrojo con reflectancia total atenuada.

Espectroscopía Infrarroja con reflectancia total atenuada				
Colores	LDA		OPLS–DA	
	Calibración	Validación	Calibración	Validación
Gris	99%	100%	87%	64%
Rojo	100%	100%	100%	100%
Rojo Metalizado	98%	88%	88%	100%
Azul	100%	100%	100%	100%
Verde	100%	100%	100%	100%

En la Figura 24 se encuentra el gráfico bloxplot donde aparecen los porcentajes de pertenencia de cada color y modelo quimiométrico implementado. En el gráfico se puede observar que OPLS–DA tiene una gran dispersión para los colores gris, rojo y rojo metalizado. En los colores azul y verde hay dispersión, pero en menor medida, sin embargo, en comparación con LDA, el cual casi no tiene dispersión en los porcentajes, OPLS–DA presenta una mayor dispersión, lo que concluiría que LDA tiene un mayor poder de discriminación al resolver de mejor manera espectros de similares características.

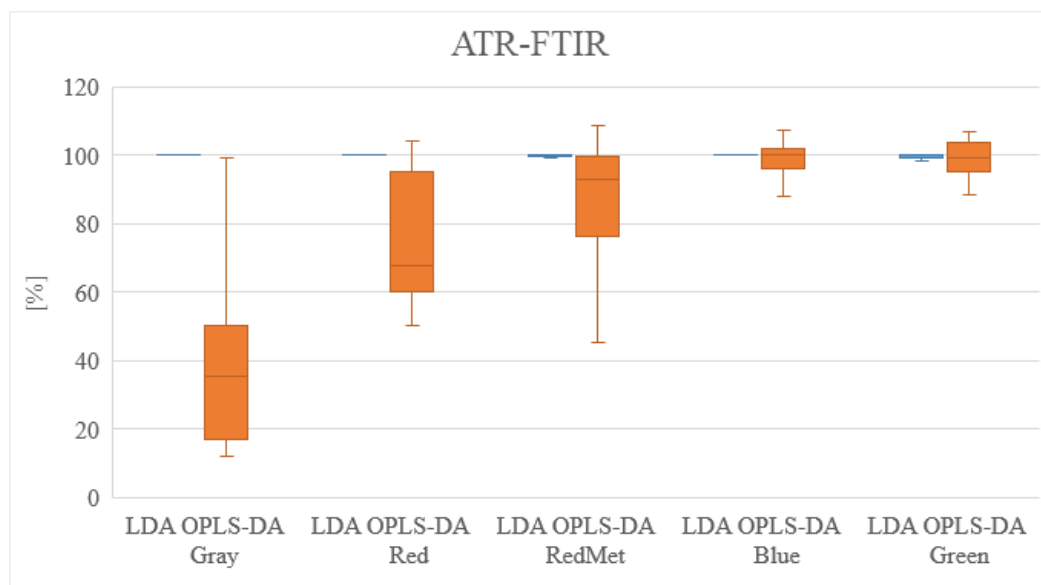
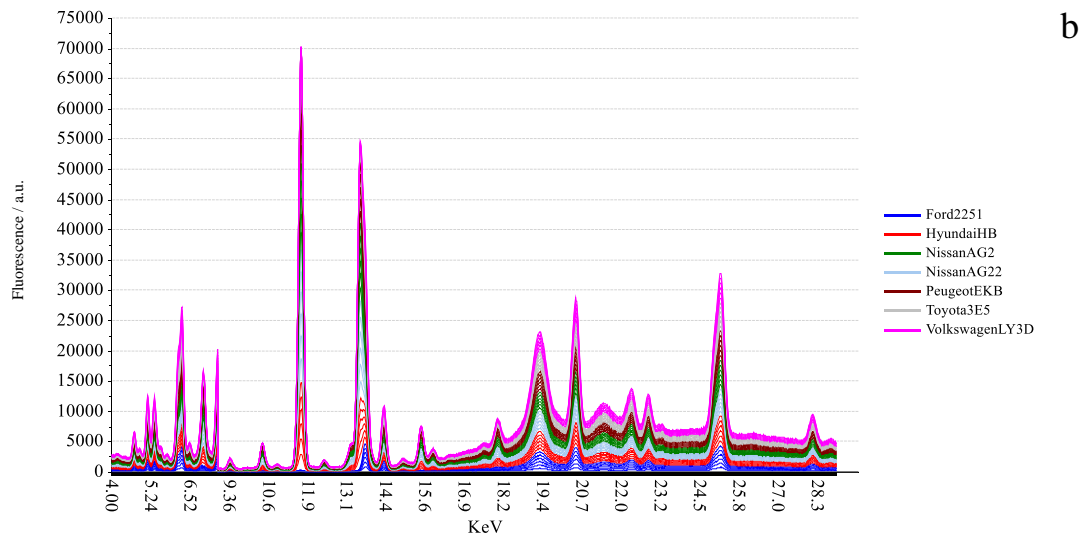
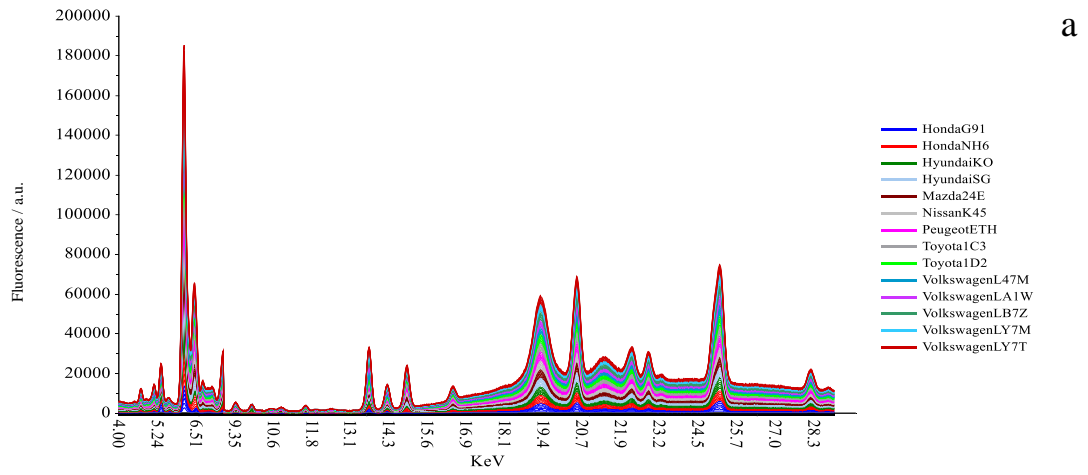
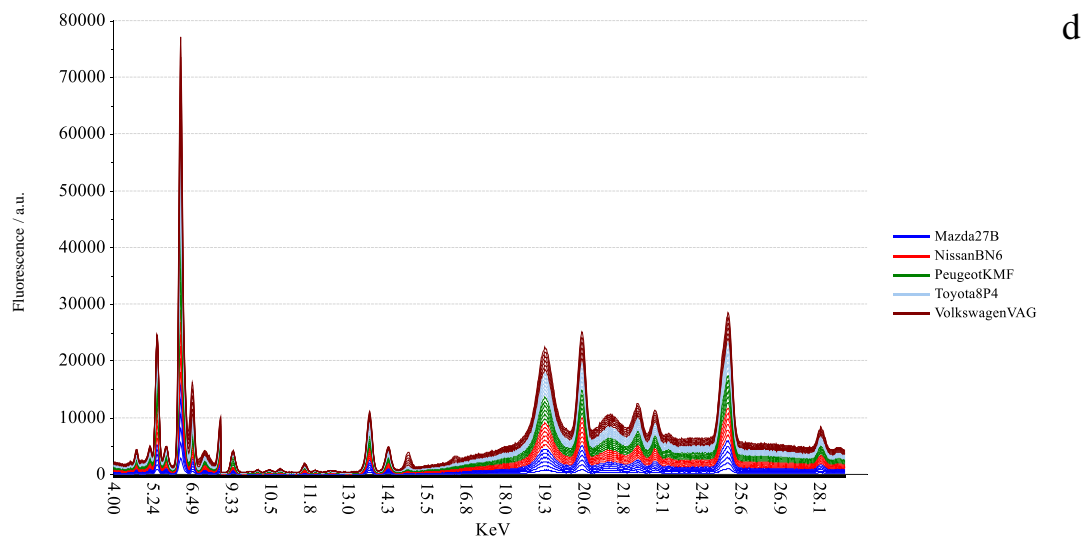
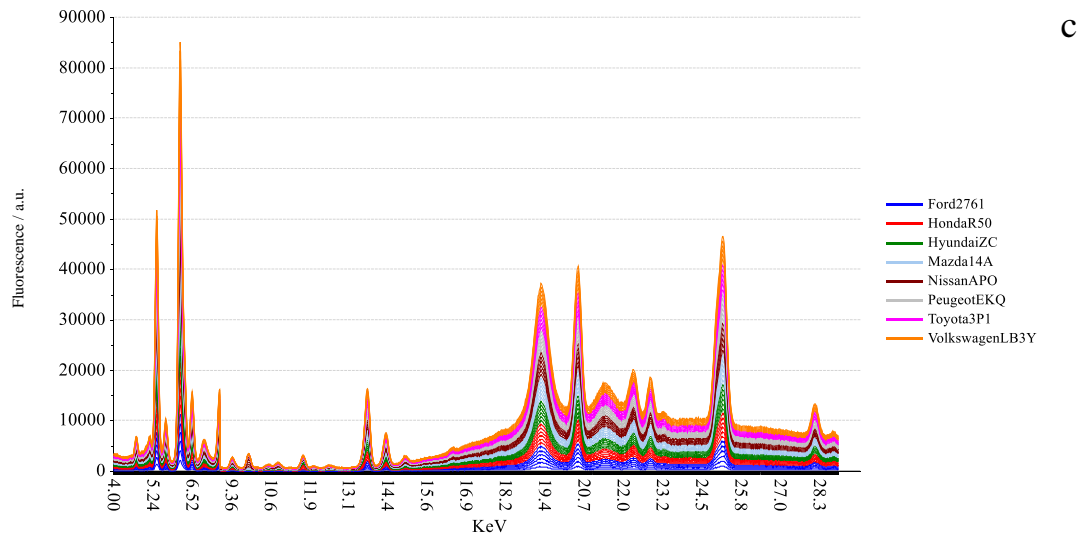


Figura 24: Porcentajes de pertenencia de los sets de calibración de LDA (azul) y OPLS-DA (naranja) para cada color utilizando espectros infrarrojos con reflectancia total atenuada.

6.4.1.4 Análisis realizados mediante Espectroscopía de fluorescencia de rayos X

Los análisis se realizaron en un intervalo espectral de 4 y 29 KeV, eliminando el intervalo entre 7.45 y 9.02 KeV, donde aparece una señal de hierro proveniente mayoritariamente del sustrato donde se encuentra depositada la pintura y no de la muestra. En total fueron 1263 variables utilizadas en el estudio. En la Figura 25 se pueden observar los espectros de fluorescencia de rayos X sin corregir.





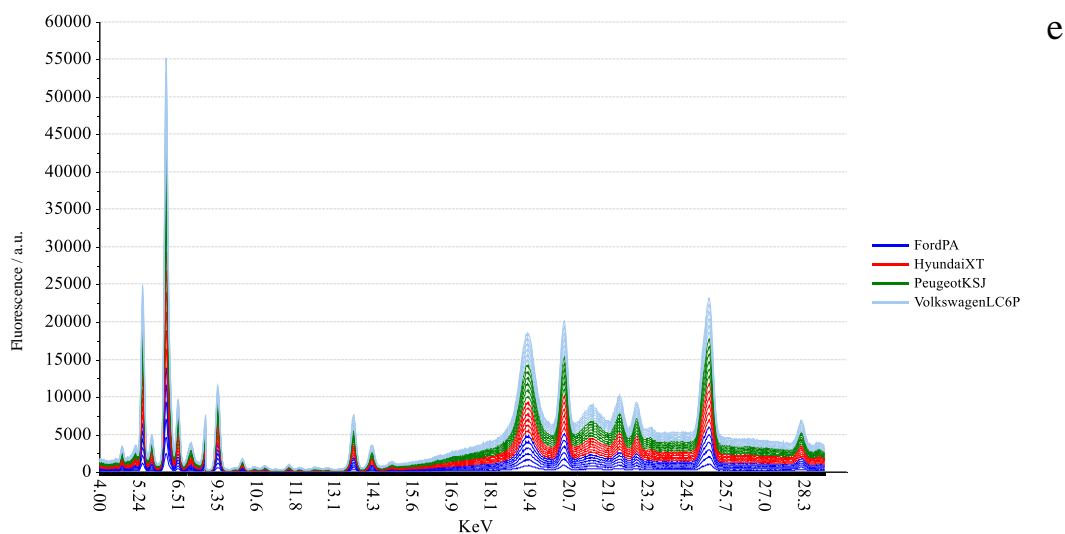


Figura 25: Espectros de fluorescencia de rayos X en los intervalos espectrales entre 4 – 7.45 y 9.02 – 29 KeV de pinturas automotrices. a) Color gris. b) Color rojo. c) Color rojo metalizado. d) Color azul. e) Color verde.

En este caso es posible destacar las señales de: titanio a los 4.5 KeV ($K\alpha_1$) y 4.9 KeV ($K\beta_1$), de bario a los 4.8 KeV ($L\beta_1$), 5.1 KeV ($L\beta_2$), 5.4 KeV ($L\gamma_1$), cromo a 5.4 KeV ($K\alpha_1$) y 5.9 KeV ($K\beta_1$), manganeso a 5.8 KeV ($K\alpha_1$) y 6.5 KeV ($K\beta_1$), hierro a 6.4 KeV ($K\alpha_1$) y 7.1 KeV (K_{ab}), cobalto a 6.9 KeV ($K\alpha_1$), níquel a 7.4 KeV ($K\alpha_1$) y 8.3 KeV ($K\beta_1$), zinc a 9.5 KeV ($K\beta_1$) y 9.6 KeV ($K\beta_2$), oro a 9.7 KeV ($L\alpha_1$), 11.6 KeV ($L\beta_2$), 13.7 KeV (LII_{ab}), 14.4 KeV (LI_{ab}), arsénico a 10.5 KeV ($K\alpha_1$), 11.7 KeV ($K\beta_1$), rubidio a 13.4 KeV ($K\alpha_1$) y 15.1 KeV ($K\beta_2$), zirconio a 15.7 KeV ($K\alpha_1$) y 17.9 KeV ($K\beta_2$), molibdeno 19.6 KeV ($K\beta_1$) y 20.0 KeV (K_{ab}), plata 21.9 KeV ($K\alpha_2$), 22.2 KeV ($K\alpha_1$), 24.9 KeV ($K\beta_1$) y 25.5 KeV ($K\beta_2$), cadmio 22.8 KeV ($K\alpha_2$) y 23.2 KeV ($K\alpha_1$), estaño 25.2 KeV ($K\alpha_1$) y 28.4 KeV ($K\beta_1$).

6.4.1.4.1 Selección de pretratamiento de datos

Para los espectros de fluorescencia, el mejor PCA global obtenido corresponde al PCA10, en el cual solo se utilizaron las transformaciones MSC y SGS, además de centrado y escalado, el cual presenta una variabilidad muestral de 92%, como se muestra en la Tabla 37.

Tabla 37: Tabla de pretratamiento de datos para espectros de fluorescencia de rayos X.

	BLC	OFF	SGS	SNV	DT	MSC	OSC	Norm	DV	Cen/ Esc	Var exp %
PCA1	X	X	-	-	-	-	-	-	-	X	60
PCA2	X	X	X*	-	-	-	-	-	-	X	68
PCA3	X	X	X**	-	-	-	-	-	-	X	72
PCA4	X	X	X**	X	-	-	-	-	-	X	75
PCA5	X	X	X**	X	X ¹	-	-	-	-	X	82
PCA6	X	X	X**	X	X ²	-	-	-	-	X	83
PCA8	X	X	X**	X	X ³	-	-	-	-	X	83
PCA9	X	X	X**	-	-	X	-	-	-	X	90
PCA10	-	-	X**	-	-	X	-	-	-	X	92
PCA11	X	X	X**	-	-	-	X ^a	-	-	X	54
PCA12	X	X	X**	-	-	-	X ^b	-	-	X	59
PCA13	X	X	X**	-	-	-	X ^c	-	-	X	29
PCA14	X	X	X**	-	-	-	-	X [†]	-	X	72
PCA15	X	X	X**	-	-	-	-	X [‡]	-	X	71
PCA16	X	X	-	-	-	-	-	-	X [*]	X	35
PCA17	X	X	-	-	-	-	-	-	X ^{**}	X	19

(SG: X* ventana de 5 puntos y polinomio de orden 2; X** ventana de 7 puntos y polinomio de orden 2. DT: X¹ polinomio de orden 2; X² polinomio de orden 3; X³ polinomio de orden 4. OSC: X^a marca como variable fantasma, X^b color como variable fantasma, X^c código como variable fantasma. Norm: X[†] área como variable de normalización, X[‡] media como variable de normalización. DV: X^{*} primera derivada de Savitzky-Golay con ventana de 5 puntos y polinomio orden 2; X^{**} segunda derivada de Savitzky-Golay con ventana de 5 puntos y polinomio orden 2. Var Exp: varianza explicada utilizando los 3 primeros componentes principales).

6.4.1.4.2 Análisis discriminante lineal en espectros de fluorescencia de rayos X

El LDA se realizó con 10 componentes principales, que representan el 95% de la variabilidad muestral. El modelo realizado se llevó a cabo con 190 muestras, de las cuales 6 se clasificaron en forma incorrecta, 1 de color rojo, 4 rojo metalizado y 1 azul, es decir, el modelo predice el 97% de las muestras de forma correcta. El detalle para los colores gris y rojo se explica a continuación.

- Pintura gris

Se analizaron 70 muestras, las cuales el 100% se clasificó en forma correcta. Con respecto a las 14 muestras de validación, se obtuvo el mismo resultado, el 100% clasificadas correctamente, como se muestra en la Tabla 38.

Tabla 38: Tabla de clasificación de LDA ejecutado sobre los 10 primeros componentes principales realizado con los espectros de fluorescencia de rayos X corregidos de pinturas automotrices de color gris para el set de validación.

Set de Calibración								
Clases	Clases Predichas							
Actuales	HdG91	HdNH6	HyKO	HySG	Mz24E	Ty1C3	Ty1D2	Total
HdG91	1	0	0	0	0	0	0	1
HdNH6	0	1	0	0	0	0	0	1
HyKO	0	0	1	0	0	0	0	1
HySG	0	0	0	1	0	0	0	1
Mz24E	0	0	0	0	1	0	0	1
Ty1C3	0	0	0	0	0	1	0	1
Ty1D2	0	0	0	0	0	0	1	1
Clases	Clases Predichas							
Actuales	NsK45	PgETH	VwL47M	VwLA1W	VwLB7Z	VwLY7M	VwLY7T	Total
NsK45	1	0	0	0	0	0	0	1
PgETG	0	1	0	0	0	0	0	1
VwL47M	0	0	1	0	0	0	0	1
VwLA1W	0	0	0	1	0	0	0	1
VwLB7Z	0	0	0	0	1	0	0	1
VwLY7M	0	0	0	0	0	1	0	1
VwLY7T	0	0	0	0	0	0	1	1

- Pintura roja

De las 35 muestras que se analizaron, el 97% se clasificó en los grupos correctamente. Con respecto a las muestras del set de validación, las 7 muestras se clasificaron en forma correcta, como se observa en la Tabla 39.

Tabla 39: Tabla de clasificación de LDA ejecutado sobre los 10 primeros componentes principales realizado con los espectros de fluorescencia de rayos X corregidos de pinturas automotrices de color rojo para el set de validación.

Set de Calibración								
Clases Actuales	Clases Predichas							Total
	Fd2251	HyHB	NsAG2	NsAG2.2	PgEKB	Ty3E5	VwLY3D	
Fd2251	1	0	0	0	0	0	0	1
HyHB	0	1	0	0	0	0	0	1
NsAG2	0	0	1	0	0	0	0	1
NsAG2.2	0	0	0	1	0	0	0	1
PgEKB	0	0	0	0	1	0	0	1
Ty3E5	0	0	0	0	0	1	0	1
VwLY3D	0	0	0	0	0	0	1	1

6.4.1.4.3 Proyecciones ortogonales a las estructuras latentes discriminantes en espectros de fluorescencia de rayos X

Para centrar y escalar los datos se realizó para los 5 modelos utilizando unit variance como pretratamiento. Cada modelo se realizó de acuerdo a los componentes predictivos y ortogonales como se presentan en la Tabla 40.

Tabla 40: Número de componentes predictivos y ortogonales para los modelos de OPLS–DA de los colores estudiados utilizando espectros de fluorescencia de rayos X.

Color	Predictivos X-Y	Ortogonales X	Ortogonales Y
Gris	4	4	1
Rojo	4	2	1
Rojo metálico	3	3	0
Azul	4	2	0
Verde	3	2	0

- Pintura gris

En este caso, la mayoría de las muestras se encuentran agrupadas al centro del espacio muestral. Como se observa en la Figura 26, hay 4 clases que están agrupadas en dos grupos, en la Figura 26.b se encuentra enmarcado un grupo con las marcas Toyota 1C3 y Honda NH6; en la Figura 26.c se muestra enmarcado el grupo con las marcas Nissan K45 y Hyundai SG. En este sentido, el modelo es capaz de predecir correctamente en la autopredicción el 79%. Con respecto al set de validación de 14 muestras, el 100% se

clasificó en forma correcta, como se observa en la Tabla 81 del anexo 2, junto con los porcentajes de pertenencia a su respectivo grupo, el cual varía entre 12 y 98%.

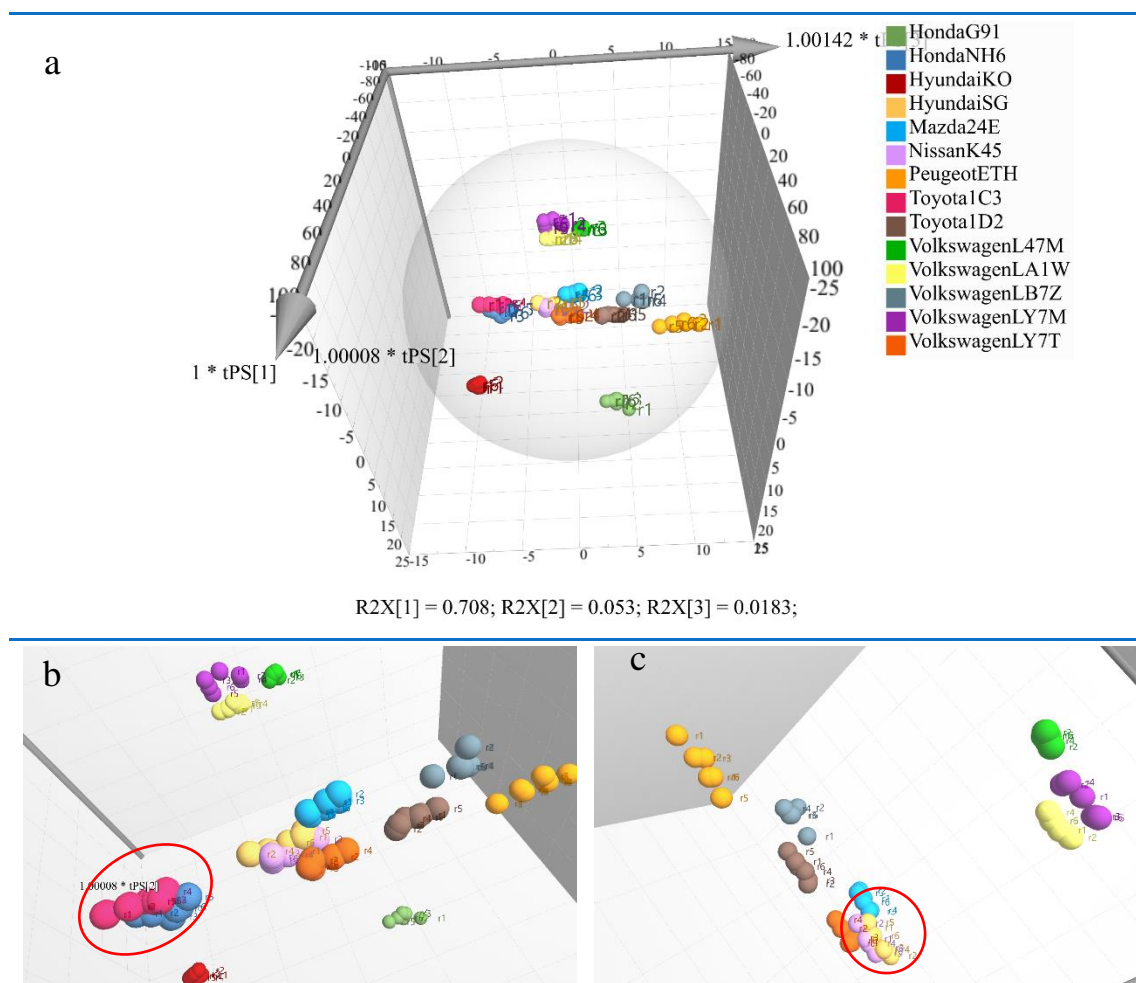
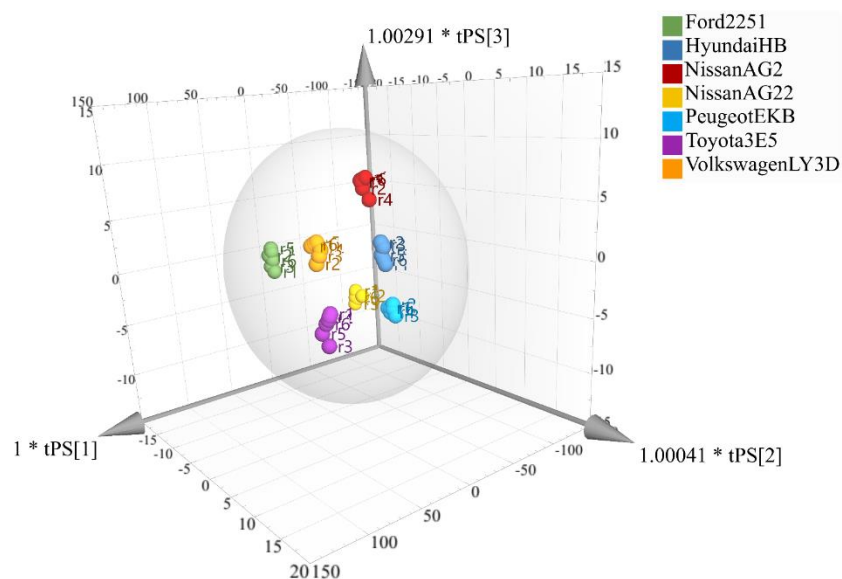


Figura 26: Modelo de predicción OPLS–DA para las pinturas de color gris utilizando espectros de fluorescencia de rayos X. a) Modelo de predicción completo. b) Acercamiento al modelo donde se enmarca el grupo con las marcas Toyota 1C3 y Honda NH6. c) Acercamiento al modelo donde se enmarca el grupo con las marcas Ns K45 y Hyundai SG.

- Pintura roja

El modelo planteado con las 35 muestras de pinturas rojas tiene un 100% de poder discriminante en la autopredicción, como se observa en la Figura 27. Con respecto al set de validación de 7 muestras, todas se clasificaron en forma correcta. Los porcentajes de

pertenencia a cada grupo se encuentran en la Tabla 82 en el anexo 2, el cual fluctúa entre 38 y 94%.



$R^2X[1] = 0.895$; $R^2X[2] = 0.02$; $R^2X[3] = 0.0123$; Ellipse: Hotelling's T2PS (95%)

Figura 27: Modelo de predicción OPLS-DA para las pinturas de color rojo utilizando fluorescencia de rayos X.

6.4.1.4.4 Comparación LDA vs OPLS-DA utilizando espectros de fluorescencia de rayos X

En la Tabla 41 se muestra el resumen de los porcentajes de clasificación para ambos set, calibración y validación, utilizando espectros de fluorescencia de rayos X. En las pinturas de color gris se obtiene un mejor resultado en el modelo realizado con LDA en la calibración, en cambio con los colores: rojo, rojo metalizado y azul, el modelo OPLS-DA tiene un mejor resultado. En el caso de la validación, todos los colores obtienen el mismo resultado en ambos modelos.

Tabla 41: Porcentajes de clasificación de los modelos LDA y OPLS-DA de calibración y validación para los cinco colores de pinturas mediante espectros de fluorescencia de rayos X.

Fluorescencia de Rayos X				
Colores	LDA		OPLS-DA	
	Calibración	Validación	Calibración	Validación
Gris	100%	100%	79%	100%
Rojo	97%	100%	100%	100%
Rojo Metalizado	90%	100%	100%	100%
Azul	96%	100%	100%	100%
Verde	100%	100%	100%	100%

Con respecto a los porcentajes de pertenencia obtenidos para ambos modelos quimiométricos, estos fueron representados en un gráfico boxplot, el que se muestra en la Figura 28, con el fin de comparar LDA y OPLS-DA en la calibración. En este caso, para los colores gris, rojo y rojo metalizado, LDA presenta un mayor poder de discriminación ya que la variabilidad es los porcentajes de pertenencia es mucho menor que en OPLS-DA, discriminando con mayor certeza entre espectros similares. Para los colores azul y verde, en ambos modelos quimiométricos se obtienen resultados muy similares, con muy poca dispersión entre los porcentajes de pertenencia.

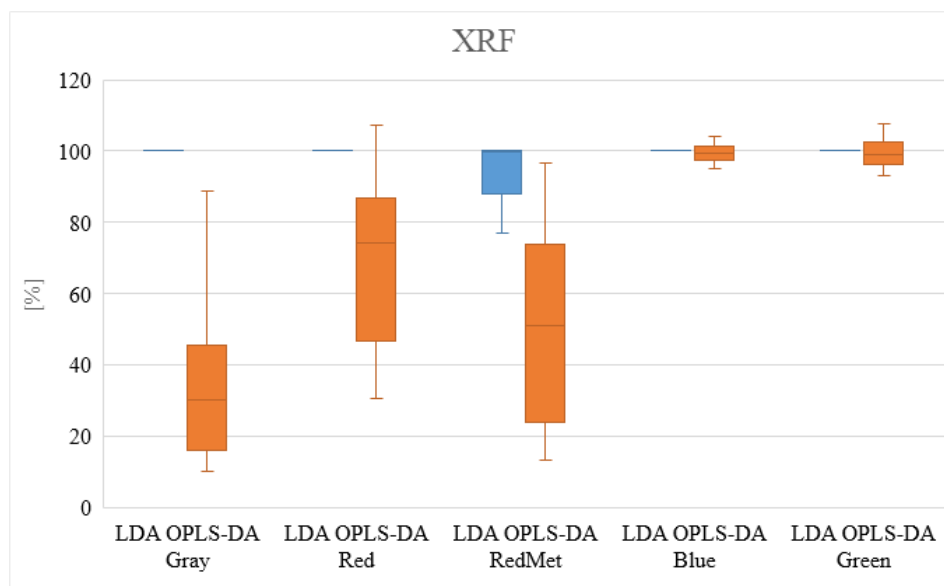
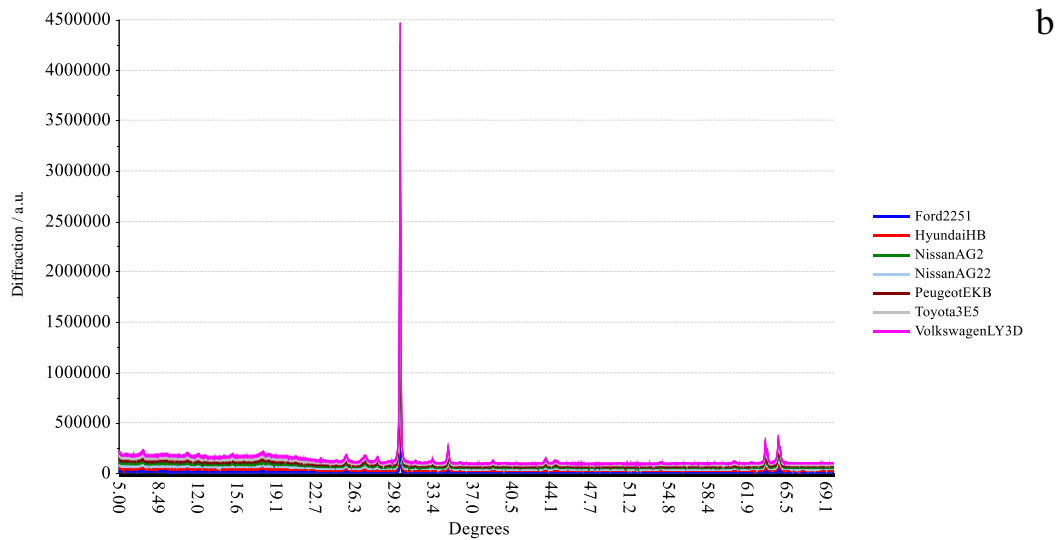
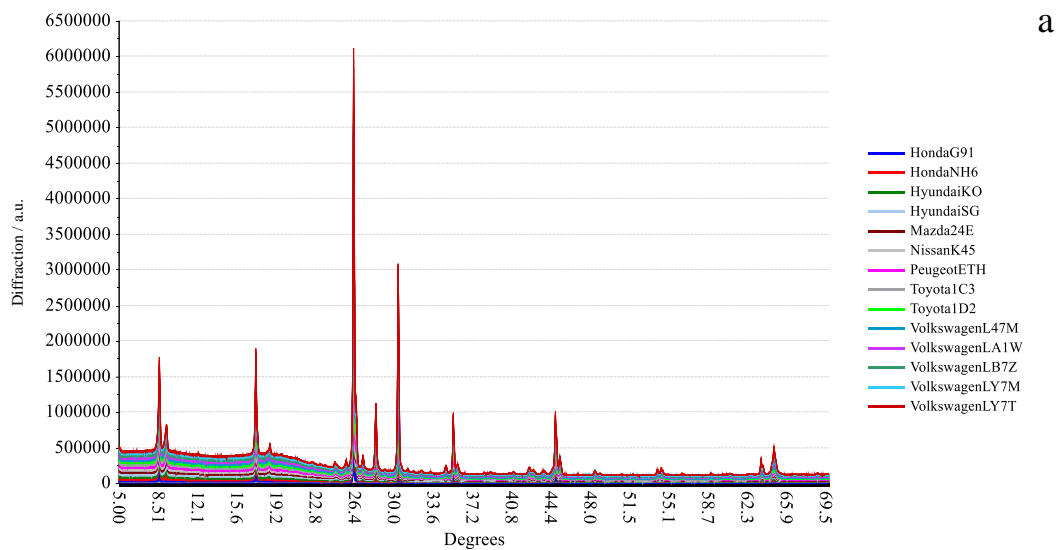
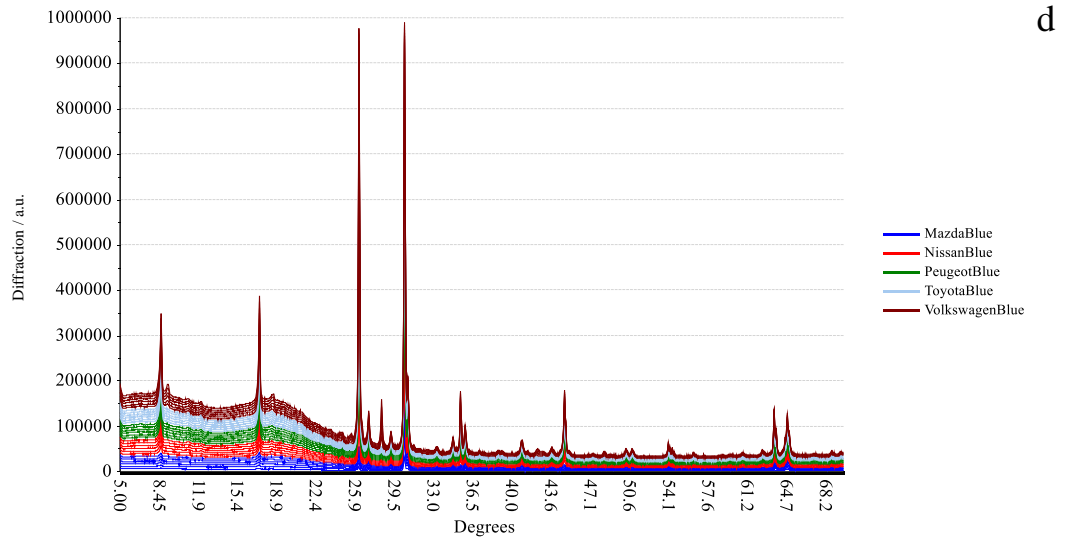
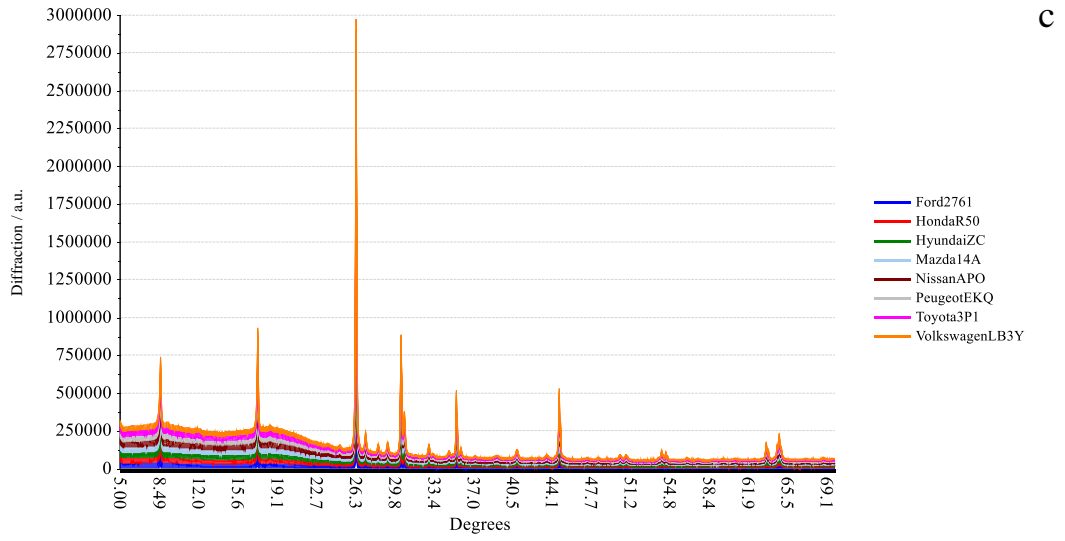


Figura 28: Porcentajes de pertenencia de los sets de calibración de LDA (azul) y OPLS-DA (naranja) para cada color utilizando espectros de fluorescencia de rayos X.

6.4.1.5 Análisis realizados mediante difracción de rayos X

Los análisis multivariados respectivos utilizando difractogramas se realizaron en la totalidad del rango de trabajo, es decir, entre 5° y 70°, teniendo una totalidad de 5000 variables. El principal problema para modelar los datos es que estos no están alineados. Este desplazamiento se debe a la irregularidad de la superficie de pintura medida; es por eso que primero se alinearon los difractogramas utilizando como pretratamiento COW. En la Figura 29 se pueden observar los espectros corregidos solo por COW.





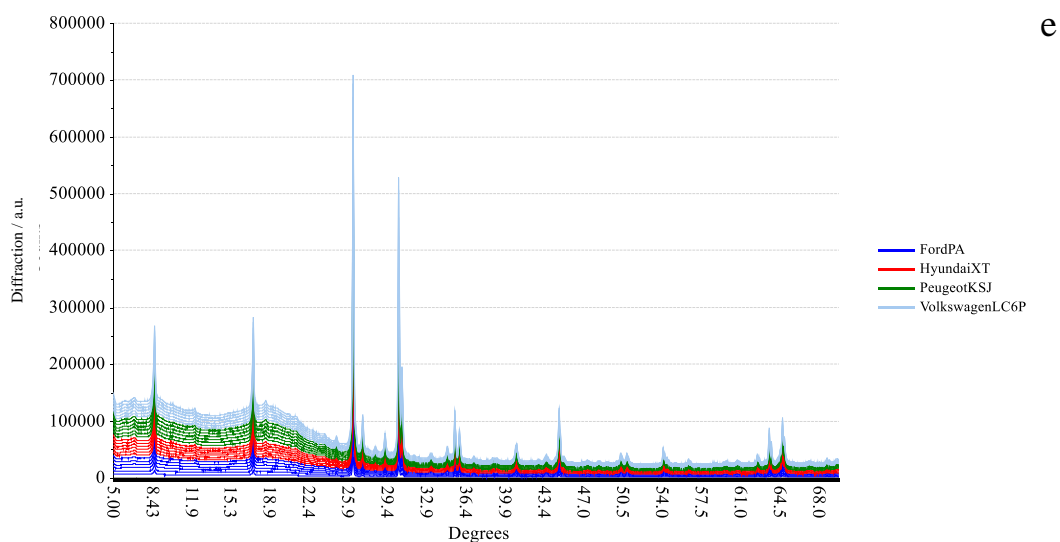


Figura 29: Difractogramas corregidos por COW en el intervalo de 5 – 70° de pinturas automotrices. a) Color gris. b) Color rojo. c) Color rojo metalizado. d) Color azul. e) Color verde.

De acuerdo a los análisis realizados y a las bases de datos utilizadas, algunos de los posibles componentes de las pinturas corresponden a rutilo [TiO₂] en su estructura cristalina tetragonal, carbonato de calcio y magnesio [CaMg(CO₃)₂] con estructura cristalina hexagonal, hidróxido silicato de magnesio bario y aluminio [BaMg₃Al₂Si₂O₁₀(OH)₂] teniendo una estructura monoclinica, grafito de estructura hexagonal y hierro con estructura cristalina cúbica. Los principales peaks de cada uno se presentan en la Tabla 42, con sus respectivos índices de Miller, distancia interplanar y la intensidad de los principales peaks. Es necesario destacar que no se especifica el ángulo ya que este depende de la configuración del difractómetro y no es característico de los compuestos.

Tabla 42: Parámetros asociados a la estructura cristalina de los compuestos encontrados en las pinturas, siendo {h k l} los índices de Miller, d la distancia interplanar e I la intensidad del peak en porcentaje relativo.

Compuesto	h	k	L	d [Å]	I [%]
TiO ₂	1	1	0	3.2534	100
TiO ₂	1	2	1	1.6889	56
TiO ₂	0	1	1	2.4876	48
TiO ₂	0	3	1	1.3661	19
CaMg(CO ₃) ₂	1	0	4	2.8900	100
CaMg(CO ₃) ₂	2	-1	3	2.1948	21
CaMg(CO ₃) ₂	0	1	8	1.8068	17
CaMg(CO ₃) ₂	1	1	6	1.7887	15
BaMg ₃ Al ₂ Si ₂ O ₁₀ (OH) ₂	0	0	3	3.3700	100
BaMg ₃ Al ₂ Si ₂ O ₁₀ (OH) ₂	-2	0	2	2.5200	55
BaMg ₃ Al ₂ Si ₂ O ₁₀ (OH) ₂	0	0	5	2.0200	55
BaMg ₃ Al ₂ Si ₂ O ₁₀ (OH) ₂	0	0	2	5.0500	50
BaMg ₃ Al ₂ Si ₂ O ₁₀ (OH) ₂	0	0	1	10.0000	45
C	0	0	2	3.3800	100
C	1	1	0	1.2300	18
C	1	0	1	2.0200	10
C	0	0	4	1.6900	10
Fe	1	1	0	2.0300	100
Fe	2	1	1	1.1700	80
Fe	3	1	1	0.9100	60
Fe	3	2	1	0.7600	60

6.4.1.5.1 Selección de pretratamiento de datos

Para los difractogramas obtenidos, luego de corregirlos con COW, se sometieron a los diferentes pretratamientos, como se observa en la Tabla 43, dando como resultado que el mejor PCA global es el PCA 10, en el cual se realizó MSC y SGS, además de centrado y escalado, obteniéndose como varianza muestral el 93% con los tres primeros componentes principales.

Tabla 43: Tabla de pretratamiento de datos para difractogramas.

	BLC	OFF	SGS	SNV	DT	MSC	OSC	Norm	DV	Cen/ Esc	Var exp %
PCA1	X	X	-	-	-	-	-	-	-	X	80
PCA2	X	X	X*	-	-	-	-	-	-	X	81
PCA3	X	X	X**	-	-	-	-	-	-	-	81
PCA4	X	X	X**	X	-	-	-	-	-	X	86
PCA5	X	X	X**	X	X ¹	-	-	-	-	X	69
PCA6	X	X	X*	X	X ²	-	-	-	-	X	74
PCA7	X	X	X*	X	X ³	-	-	-	-	X	73
PCA8	-	-	-	X	X ¹	-	-	-	-	-	66
PCA9	X	X	X*	-	-	X	-	-	-	X	90
PCA10	-	-	X*	-	-	X	-	-	-	-	93
PCA11	X	X	X*	-	-	-	X ^a	-	-	X	52
PCA12	X	X	X*	-	-	-	X ^b	-	-	X	77
PCA13	X	X	X*	-	-	-	X ^c	-	-	X	48
PCA14	X	X	X*	-	-	-	-	X [†]	-	X	79
PCA15	X	X	X*	-	-	-	-	X [‡]	-	X	79
PCA16	X	X	-	-	-	-	-	-	X [*]	X	29
PCA17	X	X	-	-	-	-	-	-	X ^{**}	X	12

(SG: X* ventana de 5 puntos y polinomio de orden 2; X** ventana de 7 puntos y polinomio de orden 2. DT: X¹ polinomio de orden 2; X² polinomio de orden 3; X³ polinomio de orden 4. OSC: X^a marca como variable fantasma, X^b color como variable fantasma, X^c código como variable fantasma. Norm: X[†] área como variable de normalización, X[‡] media como variable de normalización. DV: X^{*} primera derivada de Savitzky-Golay con ventana de 5 puntos y polinomio orden 2; X^{**} segunda derivada de Savitzky-Golay con ventana de 5 puntos y polinomio orden 2. Var Exp: varianza explicada utilizando los 3 primeros componentes principales).

6.4.1.5.2 Análisis discriminante lineal en difractogramas

El análisis discriminante lineal se realizó con los primeros 10 componentes principales, para esto se utilizó la totalidad de las muestras. De las 190 muestras con las que se hizo el modelo matemático, solo 6 muestras quedaron mal clasificadas, 4 de color rojo, 1 rojo metalizado y 1 plateado. Por lo tanto, el modelo tiene la capacidad de predecir el 97% de las muestras correctamente en la autopredicción.

- Pintura gris

Se analizaron 70 muestras de pintura gris de set de calibración, siendo el 99% clasificada correctamente. En cuanto a las 14 muestras de set de validación, el 100% se encuentran bien clasificadas, como se muestra en la Tabla 44.

Tabla 44: Tabla de clasificación de LDA ejecutado sobre los 10 primeros componentes principales realizado con los difractogramas corregidos de pinturas automotrices de color gris para el set de validación.

Set de Calibración								
Clases	Clases Predichas							Total
Actuales	HdG91	HdNH6	HyKO	HySG	Mz24E	Ty1C3	Ty1D2	Total
HdG91	1	0	0	0	0	0	0	1
HdNH6	0	1	0	0	0	0	0	1
HyKO	0	0	1	0	0	0	0	1
HySG	0	0	0	1	0	0	0	1
Mz24E	0	0	0	0	1	0	0	1
Ty1C3	0	0	0	0	0	1	0	1
Ty1D2	0	0	0	0	0	0	1	1

Clases	Clases Predichas							Total
Actuales	NsK45	PgETH	VwL47M	VwLA1W	VwLB7Z	VwLY7M	VwLY7T	Total
NsK45	1	0	0	0	0	0	0	1
PgETG	0	1	0	0	0	0	0	1
VwL47M	0	0	1	0	0	0	0	1
VwLA1W	0	0	0	1	0	0	0	1
VwLB7Z	0	0	0	0	1	0	0	1
VwLY7M	0	0	0	0	0	1	0	1
VwLY7T	0	0	0	0	0	0	1	1

- Pintura roja

Un total de 35 muestras de color rojo fueron analizadas, siendo el 89% bien clasificada. También se analizó un set de validación de 7 muestras, siendo el 100% clasificadas en forma correcta, resultado que se muestra en la Tabla 45.

Tabla 45: Tabla de clasificación de LDA ejecutado sobre los 10 primeros componentes principales realizado con los difractogramas corregidos de pinturas automotrices de color gris para el set de validación.

Set de Calibración								
Clases Actuales	Clases Predichas							Total
	Fd2251	HyHB	NsAG2	NsAG2.2	PgEKB	Ty3E5	VwLY3D	
Fd2251	1	0	0	0	0	0	0	1
HyHB	0	1	0	0	0	0	0	1
NsAG2	0	0	1	0	0	0	0	1
NsAG2.2	0	0	0	1	0	0	0	1
PgEKB	0	0	0	0	1	0	0	1
Ty3E5	0	0	0	0	0	1	0	1
VwLY3D	0	0	0	0	0	0	1	1

6.4.1.5.3 Proyecciones ortogonales a las estructuras latentes discriminantes en difractogramas

El centrado y escalado de los datos para los 5 modelos se realizó con el pretratamiento unit variance. Para cada modelo se utilizaron componentes predictivos y ortogonales como se muestran en la Tabla 46.

Tabla 46: Número de componentes predictivos y ortogonales para los modelos de OPLS-DA de los colores estudiados utilizando difractogramas.

Color	Predictivos X-Y	Ortogonales X	Ortogonales Y
Gris	4	2	1
Rojo	4	4	1
Rojo metálico	4	3	1
Azul	3	2	0
Verde	3	3	0

- Pintura gris

Como se observa en la Figura 30, solo dos grupos no se diferencian, correspondientes a las clases Honda G91 y Volkswagen LY7M, por lo que los porcentajes de pertenencia a los respectivos grupos varían entre 8 y 11%, gran variabilidad debido a la cercanía de los grupos, pero a pesar de eso se encuentran bien separados. En este caso, de las 70 muestras analizadas, 60 se clasificaron en forma correcta, equivalente al 86%.

Del set de validación de 14 muestras, 10 se clasificaron en forma correcta, siendo el 71% de las muestras. La clasificación se realizó como se muestra en la Tabla 83 en el anexo 2, junto con los porcentajes de pertenencia.

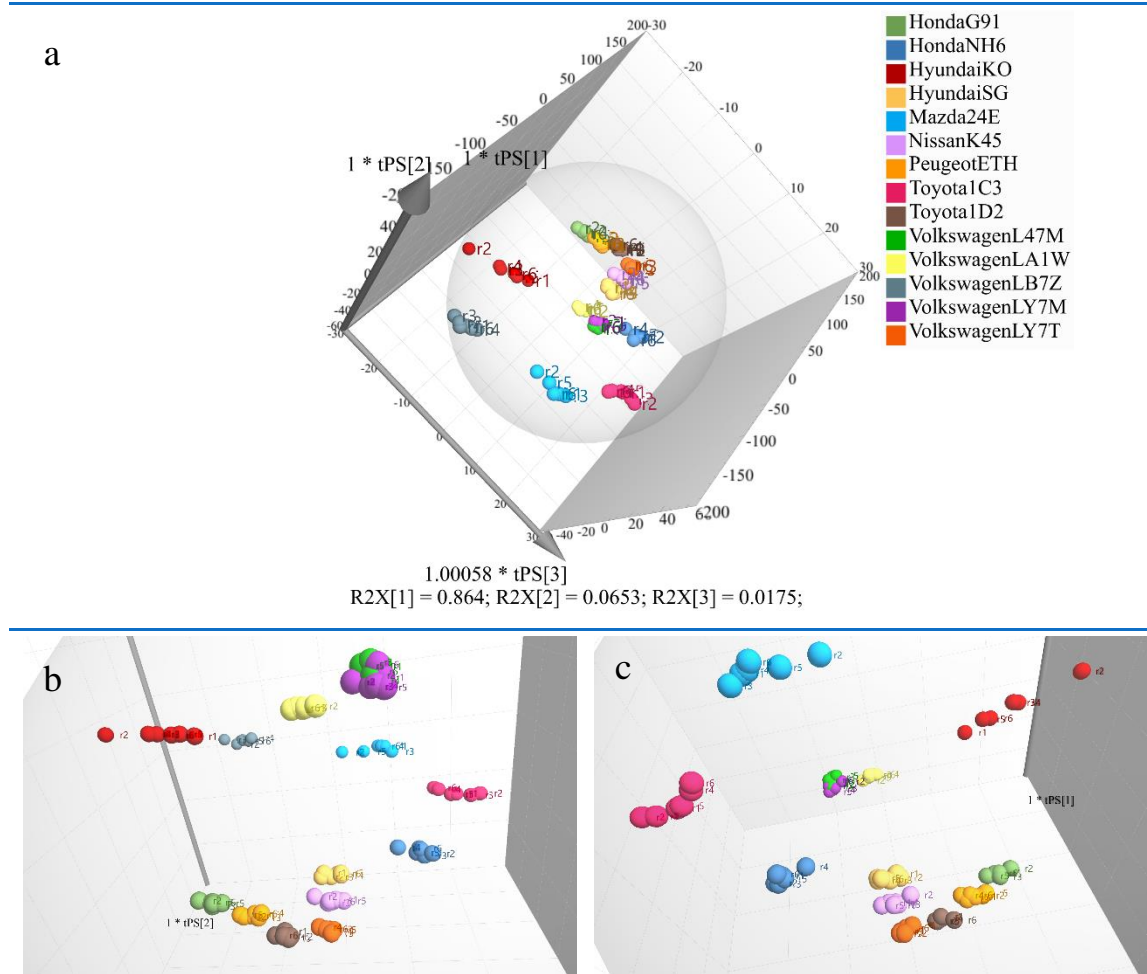


Figura 30: Modelo de predicción OPLS–DA para las pinturas de color gris utilizando difractogramas. a) Modelo de predicción completo. b) Acercamiento al modelo donde se enmarca el grupo de las marcas Vw LY7M y Vw L47M. c) Acercamiento al modelo de predicción.

- Pintura roja

Para este caso, hay 4 clases que no se diferencian agrupadas en dos grupos, el primero contiene las clases Hyundai HB y Peugeot EKB, el segundo grupo contiene las clases Toyota 3E5 y Ford 2251, solo tres grupos de los 7 se diferencian completamente, como se observa en la Figura 31. Los porcentajes de clasificación corresponden al 77%.

Con respecto al set de validación de 7 muestras, todas las muestras se clasificaron en forma correcta, como se observa en la Tabla 84 del anexo 2, con sus respectivos porcentajes de pertenencia al grupo, los que fluctúan entre 32 y 91%.

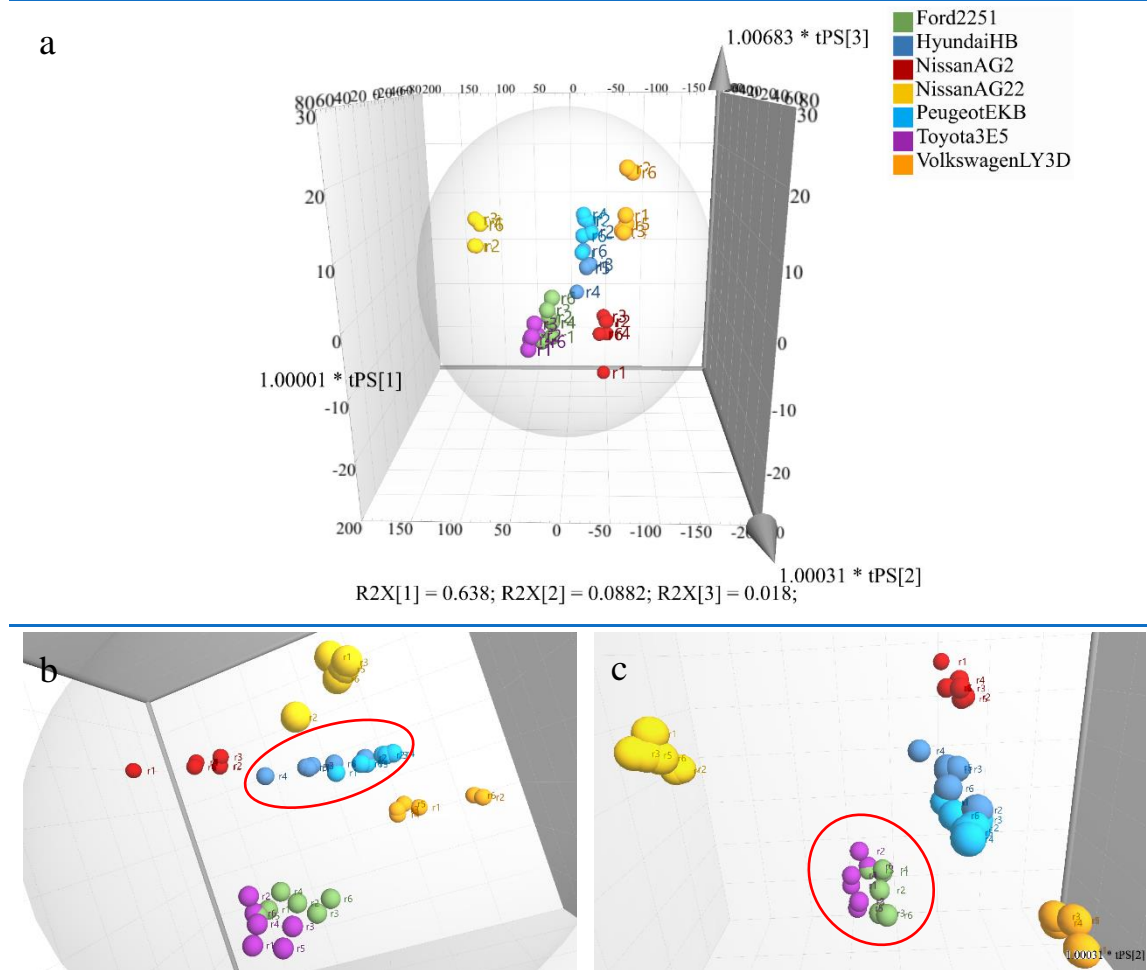


Figura 31: Modelo de predicción OPLS–DA para las pinturas de color rojo utilizando difractogramas. a) Modelo de predicción completo. b) Acercamiento al modelo donde se enmarca el grupo con las marcas Hyundai HB y Peugeot EKB. c) Acercamiento al modelo donde se enmarca el grupo con las marcas Toyota 3E5 y Ford 2251.

6.4.1.5.4 Comparación LDA vs OPLS–DA utilizando difractogramas

En la Tabla 47 se resumen los porcentajes de clasificación obtenidos para cada modelo LDA y OPLS–DA, utilizando difractogramas de los 5 colores de pinturas analizadas. En el caso de los colores gris y rojo, se obtiene un mejor modelo de predicción con LDA que con OPLS–DA en la calibración. Con los colores: rojo metalizado, azul y verde, ambos modelos de análisis multivariados dan el mismo resultado en la autopredicción del set de calibración. Con respecto a los sets de validación analizados, para el color gris LDA da mejores resultados, mientras que para los otros colores, tanto LDA como OPLS-DA dan el mismo resultado.

Tabla 47: Porcentajes de clasificación de los modelos LDA y OPLS–DA de calibración y validación para los cinco colores de pinturas mediante difractogramas.

Difracción de rayos X				
Colores	LDA		OPLS–DA	
	Calibración	Validación	Calibración	Validación
Gris	99%	100%	86%	71%
Rojo	89%	100%	77%	100%
Rojo Metalizado	98%	88%	98%	88%
Azul	100%	100%	100%	100%
Verde	100%	100%	100%	100%

En la Figura 32 se encuentra el gráfico bloxplot con los porcentajes de pertenencia de cada color a los modelos de análisis multivariado. En este se observa que OPLS–DA tiene una gran dispersión en estos porcentajes, excepto para las pinturas de color verde. En cambio, LDA presenta muy poca dispersión en estos porcentajes, otorgándole un plus a esta herramienta puesto que es capaz de discriminar con menor error entre espectros similares.

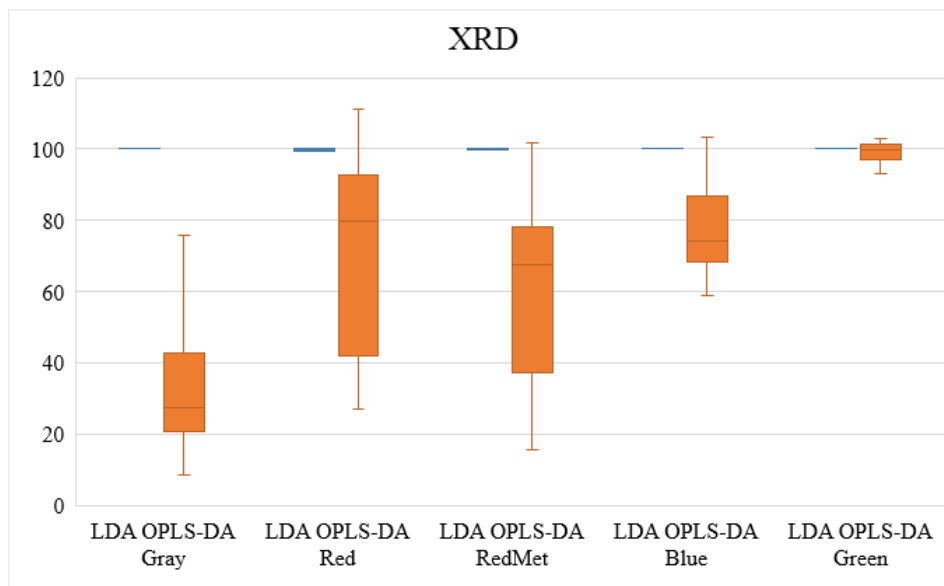


Figura 32: Porcentajes de pertenencia de los sets de calibración de LDA (azul) y OPLS-DA (naranja) para cada color utilizando difractogramas.

6.4.1.6 Comparación herramientas quimiométricas

En la Tabla 48 se encuentran, a modo de resumen, los porcentajes de todas las técnicas utilizadas para los distintos colores. Su comparación, solo con respecto a los porcentajes, se describe a continuación.

- Pintura Gris

Los resultados de la pintura gris muestran que, para la autopredicción del set de calibración, utilizando cualquiera de las cinco técnicas analíticas, el modelo realizado con LDA obtuvo mejores porcentajes de clasificación que OPLS-DA, excepto con XRF en donde se obtuvo el mismo resultado con LDA y OPLS-DA. Lo mismo ocurrió para la predicción del set de validación, excepto con Raman y XRF, en donde el resultado es igual en ambos modelos.

- Pintura Roja

En el caso de las pinturas de color rojo, en la calibración, con la mayoría de las técnicas utilizadas se obtuvo un mejor modelo con OPLS-DA, excepto XRD donde fue mejor con LDA y ATR-FTIR con ambos modelos equivalentes. En la validación, Raman y FTIR-

PAS obtuvieron un mejor modelo de predicción con OPLS–DA, mientras que para el resto de las técnicas se obtuvo el mismo resultado en LDA y OPLS–DA.

- Pintura Roja Metalizada

Para las pinturas rojas metalizadas, en la calibración se obtuvo un mejor resultado utilizando OPLS–DA, excepto para ATR–FTIR en donde LDA da mejores resultados, y XRD que se obtiene el mismo resultado con ambos modelos. En el caso de la validación, para ATR–FTIR y XRF, OPLS–DA da una mejor respuesta en la clasificación, mientras que en FTIR–PAS se obtienen mejores resultados con LDA, por otro lado, XRF y XRD dieron resultados equivalentes entre sí.

- Pintura Azul

En la calibración, LDA dio mejores resultados cuando se utiliza como técnica FTIR–PAS, mientras que OPLS–DA obtuvo mejores resultados con XRF; por otro lado, utilizando las otras técnicas analíticas resultó ser el mismo resultado para LDA y OPLS–DA. En la validación, con todas las técnicas se obtiene el mismo porcentaje de clasificación en ambos modelos.

- Pintura Verde

Por último, en el caso de las pinturas de color verde, tanto en la validación como en la calibración se obtuvieron los mismos resultados para todas las técnicas utilizadas con ambos modelos de predicción.

De acuerdo con Breiman (2017), cuando se realiza un estudio de muchas variables, como lo son los espectros, la existencia de variables irrelevantes puede llevar a problemas de clasificación, como es el caso de la multicolinealidad, la que se produce cuando hay una gran cantidad de variables correlacionadas entre sí. Según Ghosh y Ghattas (2015), la selección y la reducción de variables es la mejor solución para poder disminuir este problema de multicolinealidad. Esta puede ser la razón de porque OPLS-DA da como resultado, en algunos casos, menores porcentajes de clasificación en comparación con LDA, la cual utiliza reducción de variables al realizar un PCA previo.

Tabla 48: Resumen de los porcentajes de clasificación para LDA y OPLS-DA aplicado a las diversas técnicas utilizadas para las muestras de pintura de diferentes colores.

Pintura Gris				
Técnica	LDA		OPLS-DA	
	Calibración	Validación	Calibración	Validación
Raman	99%	86%	80%	86%
FTIR-PAS	94%	93%	84%	79%
ATR-FTIR	99%	100%	87%	64%
XRF	100%	100%	79%	100%
XRD	99%	100%	86%	71%
Pintura Roja				
Técnica	LDA		OPLS-DA	
	Calibración	Validación	Calibración	Validación
Raman	89%	71%	97%	100%
FTIR-PAS	97%	86%	100%	100%
ATR-FTIR	100%	100%	100%	100%
XRF	97%	100%	100%	100%
XRD	89%	100%	77%	100%
Pintura Roja Metalizada				
Técnica	LDA		OPLS-DA	
	Calibración	Validación	Calibración	Validación
Raman	90%	88%	100%	88%
FTIR-PAS	90%	88%	98%	75%
ATR-FTIR	98%	88%	88%	100%
XRF	90%	100%	100%	100%
XRD	98%	88%	98%	88%
Pintura Azul				
Técnica	LDA		OPLS-DA	
	Calibración	Validación	Calibración	Validación
Raman	100%	100%	100%	100%
FTIR-PAS	84%	100%	84%	80%
ATR-FTIR	100%	100%	100%	100%
XRF	96%	100%	100%	100%
XRD	100%	100%	100%	100%
Pintura Verde				
Técnica	LDA		OPLS-DA	
	Calibración	Validación	Calibración	Validación
Raman	100%	100%	100%	100%
FTIR-PAS	100%	100%	100%	100%
ATR-FTIR	100%	100%	100%	100%
XRF	100%	100%	100%	100%
XRD	100%	100%	100%	100%

En la Figura 33, se encuentra el diagrama de flujo con el cual se propone analizar este tipo de muestras de pinturas automotrices. En este se puede observar una fase preliminar, donde se determinarán los parámetros de color, grosor y si son metalizadas o no, siendo este último el que lleva a la división del análisis. Si son metalizadas, solo se podrán analizar las muestras mediante FTIR (con cualquiera de los métodos de muestreo, PAS o ATR) y XRD; mientras que si no lo son se podrán analizar también por espectroscopía Raman. No se incluyó la técnica de XRF en el análisis principalmente porque las muestras que llegan al laboratorio son de tamaño inferior al que se necesita para esta técnica (1cm x 1cm); sin embargo, se podrá incluir cuando se cuente con la tecnología necesaria (μ -XRF).

Para el caso de análisis pericial de pinturas, en la Sección Microanálisis, si bien se han aplicado algunas técnicas analíticas no destructivas, a los datos obtenidos de estas no se les ha aplicado herramientas quimiométricas, por lo tanto, su uso sería completamente innovador, pudiéndose someter desde ahora a las muestras a análisis multivariado. Por otro lado, con este estudio se pudo realizar una amplia base de datos de pinturas de refinish, lo que permitirá a futuro poder comparar con muestras encontradas en el sitio del suceso con las que ya se tienen caracterizadas.

Cabe destacar que el estudio realizado potencia la utilización de las técnicas FTIR–PAS, XRF y XRD. La primera no registra su uso en el análisis de pinturas automotrices, ya sea sola o asociada a herramientas quimiométricas. Por otro lado, se suelen ocupar XRF y XRD en el estudio de pinturas, sobre todo en el área de la Arqueometría, con el fin de caracterizar diferentes pigmentos, pero nunca se han utilizado los espectros enteros para discriminar entre pinturas, menos en el ámbito automotriz. Lo anterior, teniendo en cuenta las investigaciones científicas documentadas, da cuenta de un estudio innovador en el análisis de pinturas, sentando un precedente a nivel internacional.

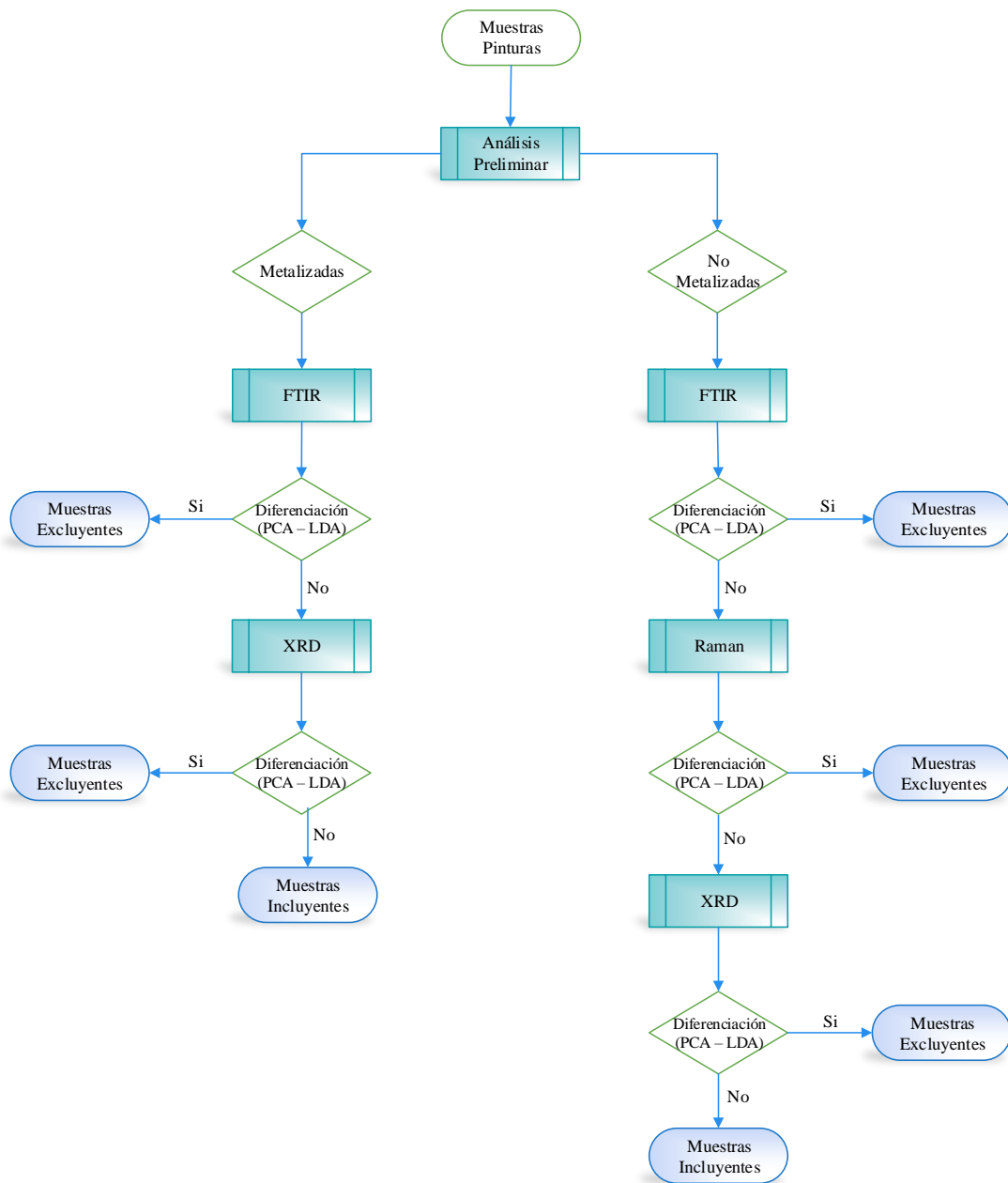


Figura 33: Diagrama de flujo para el análisis de muestras de pinturas automotrices.

6.4.2 Fusión de Datos

La fusión de datos consiste en utilizar la información espectral de dos o más técnicas analíticas, con el fin aumentar la confiabilidad de los resultados en la predicción y/o clasificación. La manera más simple de realizar la fusión de datos es concatenar los diferentes datos instrumentales, manteniendo en común el eje de las muestras, originando una sola matriz de análisis.

En este sentido, la fusión de datos se realizó con el fin de verificar si era posible obtener una mejor separación cuando se acoplan los resultados de dos técnicas instrumentales que sean complementarias entre sí. Esto se debe principalmente porque al analizar una muestra por dos o más técnicas de análisis, la combinación de la información obtenida puede ser difícil de analizar, e incluso en algunos casos contradictoria, por el simple hecho de estar analizando sustancias distintas. En este contexto, se ha realizado la fusión de datos con el fin de facilitar la interpretación final de los datos obtenidos.

Para realizar la fusión de datos de espectros, primero se deben corregir los datos arrojados por cada técnica analítica con los pretratamientos adecuados, posteriormente es necesario verificar la diferencia de escala entre los datos de distintas técnicas y aplicar, en caso de ser necesario, normalización a la unidad de cada una. La herramienta quimiométrica utilizada para este caso fue OPLS-DA, principalmente porque el software utilizado, SIMCA, permite el análisis de una gran cantidad de variables.

En este caso, se comparó la fusión de datos obtenidos por técnicas analíticas vibracionales (Raman – ATR-FTIR) versus técnicas de rayos X (XRF – XRD), siendo estas dos combinaciones las que arrojaron mejores resultados, lo que se atribuye a la complementariedad de las técnicas.

Los análisis se realizaron con los 5 colores de pinturas; sin embargo, al igual que con los análisis de las técnicas individuales, se mostrarán solo el color gris y rojo.

6.4.2.1 Fusión espectros Raman – ATR–FTIR.

Para la fusión de los espectros Raman – ATR–FTIR, el pretratamiento con el que se obtuvieron mejores resultados corresponde a unit variance. Los componentes predictivos y ortogonales en X e Y que se utilizaron son los que se muestran en la Tabla 49.

Tabla 49: Número de componentes predictivos y ortogonales para los modelos de OPLS–DA de los colores estudiados utilizando fusión de los espectros Raman – ATR–FTIR.

Color	Predictivos X-Y	Ortogonales X	Ortogonales Y
Gris	6	3	1
Rojo	5	3	0
Rojo metálico	4	1	1
Azul	3	1	0
Verde	3	3	0

- Pintura gris

Como se observa en la Figura 34.c, hay dos clases que están solapadas, Hyundai SG y Honda NH6, el resto de las clases se encuentran bien separadas, siendo el porcentaje de clasificación de 91%. Para el set de validación de 14 muestras, el 100% se clasificó correctamente, como se observa en la Tabla 85 del anexo 2, junto con sus respectivos porcentajes de pertenencia, los que varían entre 26 y 100%. En la Figura 34 también se encuentra la comparación de la fusión de datos con las técnicas individuales. En este caso, se observa una mejoría al fusionar los datos (Figura 34.c), ya que solo hay un grupo que no se puede resolver (Figura 34.c), no así en Raman (Figura 34.a) que son tres los grupos sin separar, y en ATR–FTIR (Figura 34.b) hay dos grupos que no se pueden resolver.

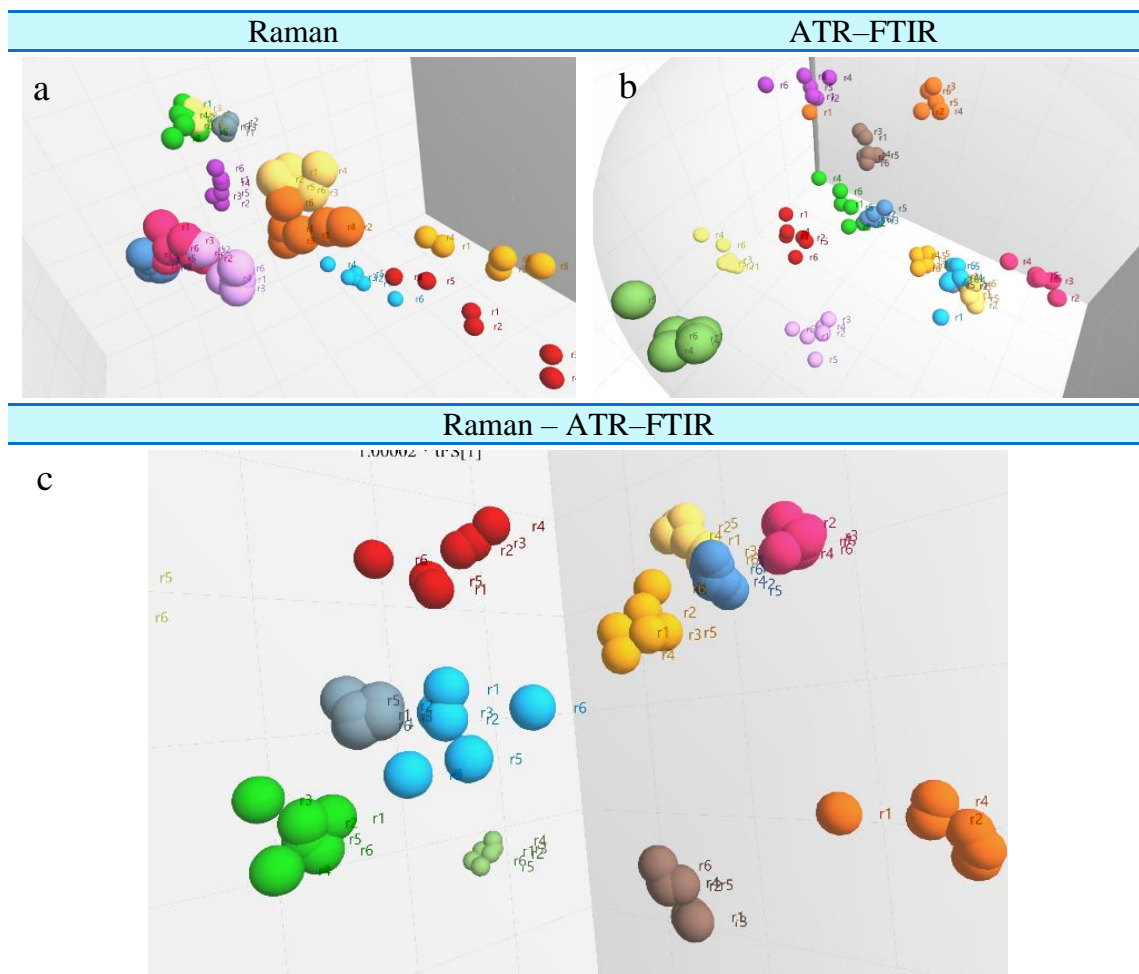


Figura 34: Comparación de OPLS-DA en pintura gris realizados con técnicas instrumentales analíticas y la fusión de ellas. a) Raman. b) ATR-FTIR. c) Raman - ATR-FTIR.

- Pintura roja

Para el caso de las pinturas rojas, las 35 muestras se encuentran bien diferenciadas, como se observa en la Figura 35, el mismo resultado se obtiene para el set de validación, el 100% de las muestras se clasificaron correctamente, con altos porcentajes de pertenencia, como se muestra en la Tabla 86 del anexo 2, los que fluctúan entre 66 y 104%. Comparándolo con las técnicas individuales, como se muestra en la Figura 35, hay mejoría en la diferenciación al realizar la fusión de datos además de una menor dispersión intraclase (Figura 35.c), no así al utilizar Raman (Figura 35.a) donde hay un grupo con dos clases muy cercanas, y en ATR-FTIR (Figura 35.b) hay en algunos grupos una mayor dispersión.

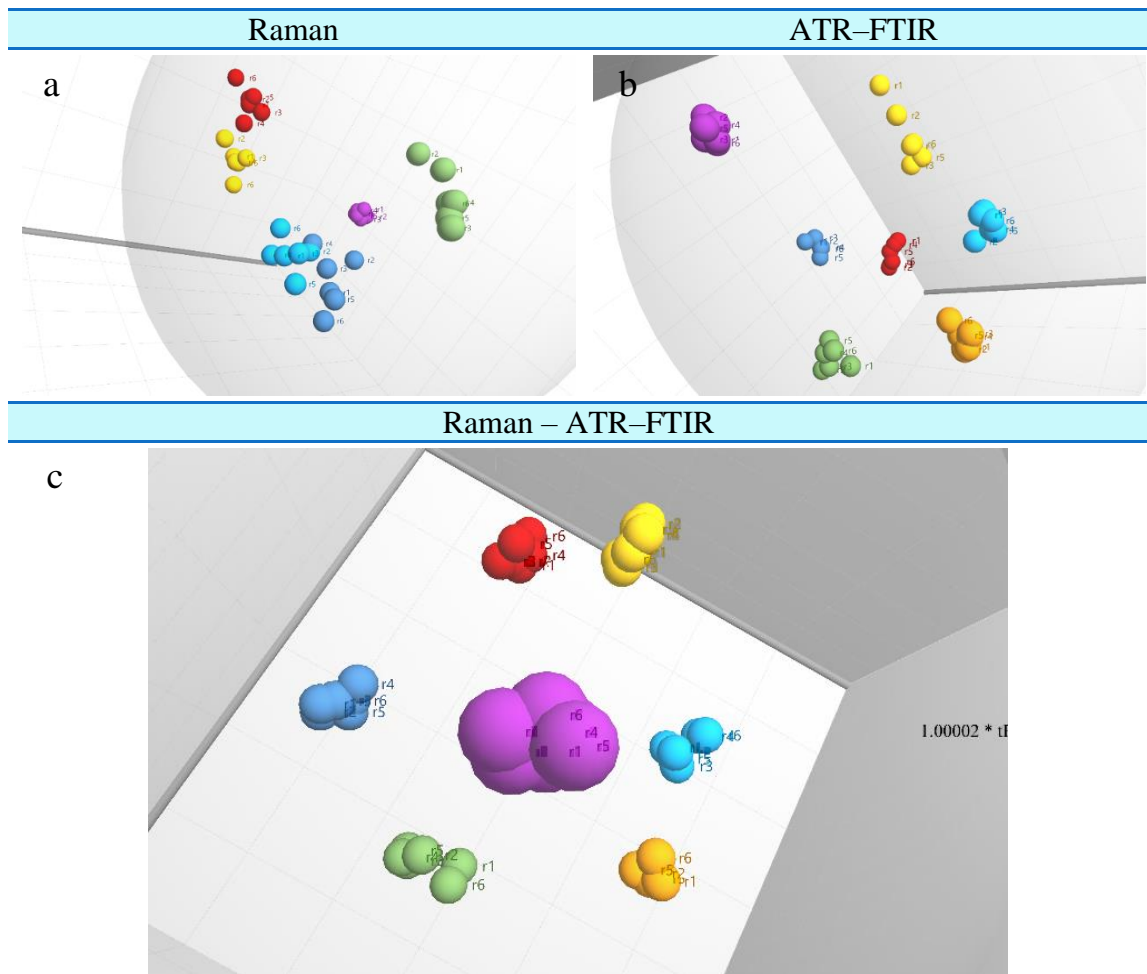


Figura 35: Comparación de OPLS-DA en pintura rojo realizados con técnicas instrumentales analíticas y la fusión de ellas. a) Raman. b) ATR-FTIR. c) Raman - ATR-FTIR.

6.4.2.2 Fusión espectros XRF – XRD

Para los espectros de fluorescencia de rayos X fusionados con los difractogramas, el pretratamiento con el que mejor resultado se tuvo fue pareto, siendo los componentes predictivos y ortogonales en X e Y que se utilizaron para plantear los modelos los que se encuentran en la Tabla 50.

Tabla 50: Número de componentes predictivos y ortogonales para los modelos de OPLS-DA de los colores estudiados utilizando fusión de los espectros XRF – XRD.

Color	Predictivos X-Y	Ortogonales X	Ortogonales Y
Gris	5	2	1
Rojo	4	3	1
Rojo metálico	4	4	1
Azul	3	3	1
Verde	3	3	0

- Pintura gris

Como se observa en la Figura 36.c, todas las clases estudiadas tienen muy poca dispersión intraclase, además hay dos marcas que no se diferenciaron, Volkswagen LY7M y Volkswagen L47M, siendo en este caso el porcentaje de clasificación del modelo un 87%. Del set de validación de 14 muestras, el 100% se clasificó de forma correcta, como se observa en la Tabla 87 del anexo 2, siendo los porcentajes de pertenencia a la clase correspondiente de entre 16 y 86%. En la Figura 36 también se muestra la comparación entre XRF (Figura 36.a) y XRD (Figura 36.b), encontrándose que en la fusión de datos hay una menor dispersión, pero se obtiene la misma separación que con XRD. Con respecto a XRF, sí se observa una mejoría en la separación.

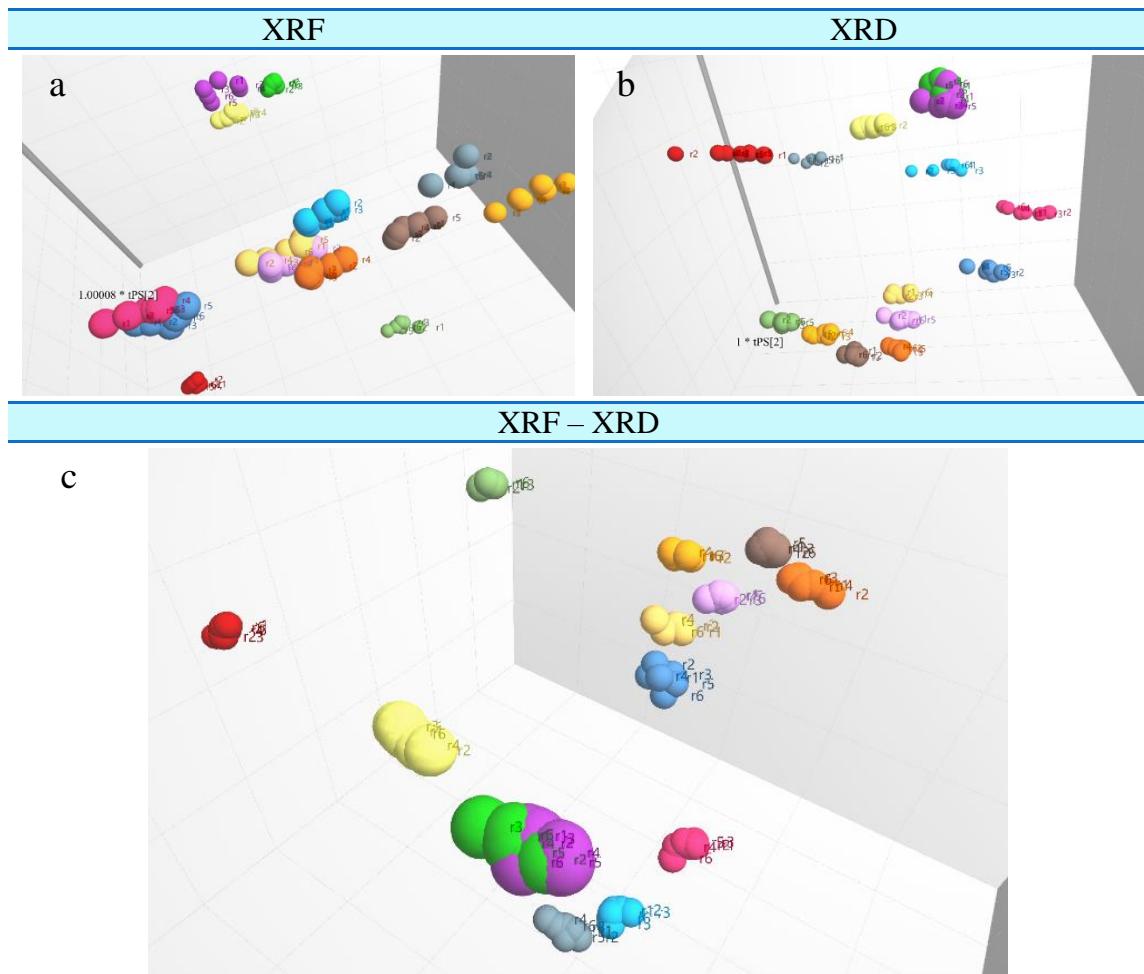


Figura 36: Comparación de OPLS-DA en pintura gris realizados con técnicas instrumentales analíticas y la fusión de ellas. a) XRF. b) XRD. c) XRF – XRD.

- Pintura roja

Con respecto a las pinturas de color rojo, se puede observar en la Figura 37.c que todas las clases se encuentran completamente diferenciadas, obteniéndose el mismo resultado con el set de validación, como se observa en la Tabla 88 del anexo 2, con porcentajes de pertenencia que fluctúan entre 42 – 92%. Por otro lado, en la Figura 37 también se observa la comparación de las técnicas individuales, obteniendo en la fusión de datos (Figura 37.c) una mejoría con respecto a XRD (Figura 37.b) en el cual hay 4 clases que no se diferencian; sin embargo, con respecto a XRF se obtiene el mismo resultado, todas las clases bien diferenciadas.

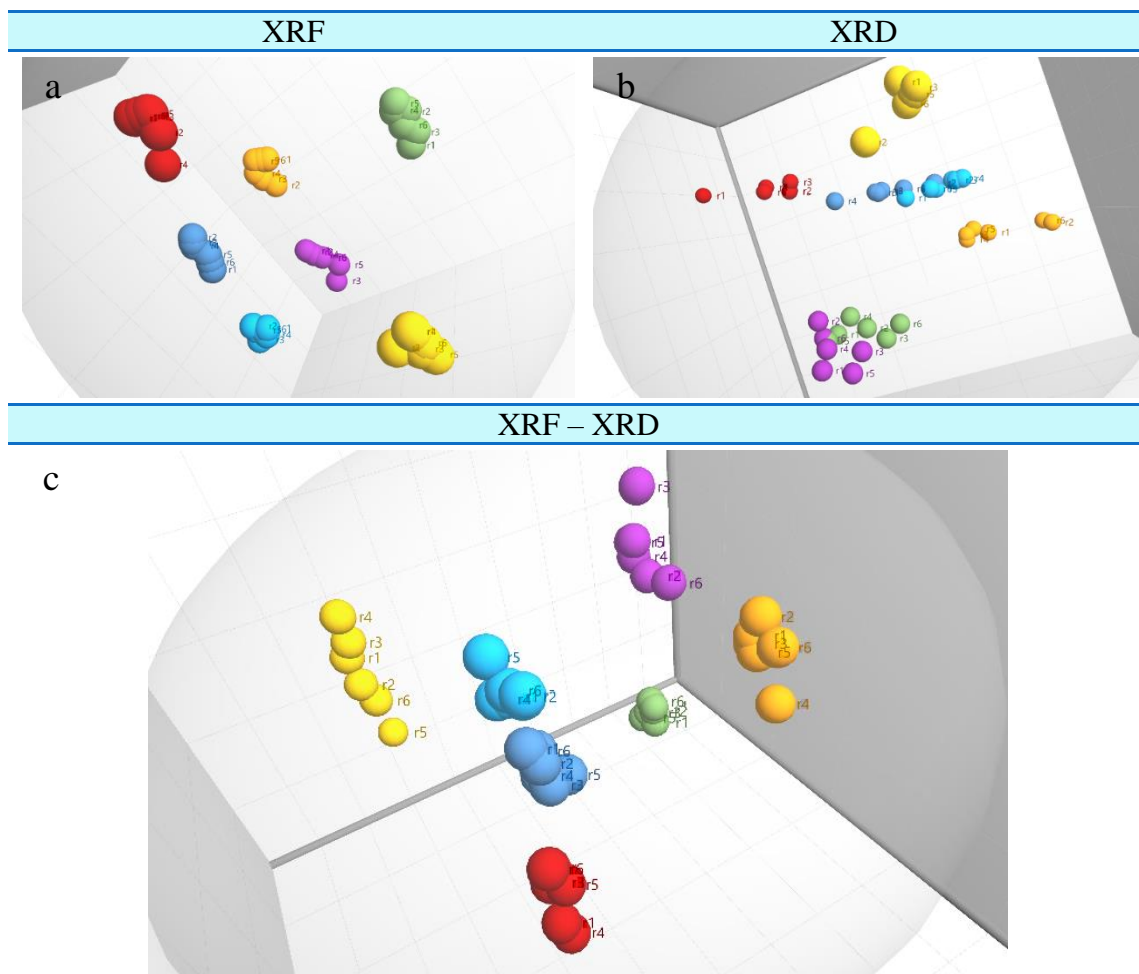


Figura 37: Comparación de OPLS-DA en pintura roja realizados con técnicas instrumentales analíticas y la fusión de ellas. a) XRF. b) XRD. c) XRF – XRD.

6.4.2.3 Comparación Fusión de datos

En la Tabla 51 se puede observar un resumen de los porcentajes de clasificación de ambas fusiones de datos, obteniéndose en ambos muy buenos modelos, con altos porcentajes en la fusión de técnicas vibracionales y de rayos X, tanto en la validación como en la calibración.

Tabla 51: Resumen de los porcentajes de clasificación para OPLS-DA aplicando fusión de datos a las muestras de pintura de diferentes colores.

Pintura gris		
Técnicas	OPLS-DA	
	Calibración	Validación
Raman – ATR-FTIR	91%	100%
XRF – XRD	87%	100%
Pintura roja		
Técnicas	OPLS-DA	
	Calibración	Validación
Raman – ATR-FTIR	100%	100%
XRF – XRD	100%	100%
Pintura roja metalizada		
Técnicas	OPLS-DA	
	Calibración	Validación
Raman – ATR-FTIR	100%	100%
XRF – XRD	100%	100%
Pintura azul		
Técnicas	OPLS-DA	
	Calibración	Validación
Raman – ATR-FTIR	80%	100%
XRF – XRD	88%	100%
Pintura verde		
Técnicas	OPLS-DA	
	Calibración	Validación
Raman – ATR-FTIR	100%	100%
XRF – XRD	100%	100%

Es necesario destacar que el análisis empleando fusión de datos se ha realizado anteriormente con las técnicas Raman – ATR-FTIR. Sin embargo, para realizarlo se han utilizado los componentes principales de ambas técnicas por separado (Lambert et al, 2016), no así los espectros completos, como en esta ocasión, por lo que en ese sentido, el tratamiento de datos de estas muestras es novedoso y de fácil utilización, puesto que ya se tienen los espectros tratados de los análisis individuales.

En el caso de la fusión de datos de las técnicas XRD y XRF, esta no se ha realizado anteriormente, demostrándose el potencial de estas dos técnicas nucleares de rayos X en conjunto para el análisis de pinturas automotrices.

En resumen, el trabajo desarrollado en este capítulo permitió:

- Ampliación de técnicas no destructivas, incorporando espectroscopía Raman, FTIR–PAS y ATR–FTIR.
- Se establecieron las condiciones de análisis y los parámetros adecuados para el análisis en muestras de pintura, de acuerdo a la técnica analítica aplicada.
- Se determinaron las herramientas quimiométricas más adecuadas dependiendo de la técnica aplicada (PCA, LDA, PLS–DA y OPLS–DA), y el tratamiento pertinente de los datos obtenidos conforme la técnica aplicada.
- Fusión de datos: esta alternativa resultó con una alta efectividad, dependiendo del color analizado, alcanzando en la gran mayoría de los casos el 100% de clasificación.
- Diagrama de flujo de análisis: estableciendo la forma de trabajo óptima para el análisis de las evidencias, proponiendo el orden de aplicación de las técnicas acorde al fragmento a ser analizado.

Todo lo anterior trae consigo la ampliación en el uso de técnicas analíticas, orden en las técnicas a aplicar, ampliación de capacidades de análisis usando herramientas quimiométricas y por tanto la optimización de los recursos técnicos y reducir tiempos de respuesta, en los análisis que se realizan en la sección Microanálisis de la PDI.

6.5 Conclusiones análisis de pinturas

Las pinturas no convencionales, como aquellas formadas por “flakes” o pintura metalizada, presentan mayor grado de dificultad en su análisis al usar las técnicas analíticas como CRM y UV-vis (reflectancia).

Respecto a lo anterior, se comprobó que los espectros de reflectancia obtenidos mediante UV-vis, para distintas zonas de una misma muestra, eran diferentes, implicando que las mediciones no son reproducibles, hecho concordante con la literatura; sin embargo, esto puede ser solucionado efectuando mediciones por transmitancia.

La técnica analítica de microespectroscopía confocal Raman, tan sólo permitió una fácil diferenciación de las pinturas que son consideradas convencionales. En el caso de las pinturas con “flakes” no fue posible, esto último debido a que el haz de luz monocromático es demasiado pequeño en comparación a lo heterogénea de estas pinturas, afectando por consiguiente la reproducibilidad. La dificultad analítica anterior fue superada usando espectroscopía Raman; sin embargo, la diferenciación del color rojo metalizado no fue buena debido a la fluorescencia.

Los resultados obtenidos para espectroscopía IR, aplicando los métodos de muestreo PAS y ATR, se observan similares; sin embargo, en PAS se aprecian con un mayor nivel de ruido, lo que derivó en una mayor dispersión en los resultados al aplicar las herramientas quimiométricas. Esto debido posiblemente a la dificultad de poder ubicar las muestras en la misma posición y orientación, además de la menor resolución con la que se pudo trabajar. En este sentido, se recomienda el uso de ATR antes que PAS para este tipo de muestras.

De todas las técnicas usadas, las correspondientes a rayos X, XRF y XRD, dieron como resultado siempre un porcentaje de clasificación sobre el 96%, para todos los colores, ya fueran convencionales o con “flakes”, utilizando como herramienta quimiométrica LDA.

Con respecto a las herramientas quimiométricas utilizadas, tanto LDA como OPLS–DA dan buenos resultados en la diferenciación; sin embargo, con LDA se obtienen mayores porcentajes de pertenencia a las clases, por lo que es una herramienta más certera al momento de clasificar muestras de pintura de las que se desconoce la procedencia.

Fusión de datos

Se utilizaron varias fusiones de técnicas analíticas en la presente tesis, de las cuales Raman – ATR–FTIR y XRF – XRD fueron las que mejores resultados obtuvieron, esto posiblemente debido a que son técnicas complementarias entre sí.

Debido al volumen de datos resultante de fusionar técnicas analíticas, sólo se utilizó la herramienta quimiométrica OPLS–DA, permitiendo manejar un volumen de 10.000 datos para las 228 muestras que se tenía en forma adecuada.

Con respecto a los análisis realizados en pintura gris, no importando la fusión ocupada, siempre presentaba buena discriminación, y mejor al compararla con los resultados obtenidos al aplicar los análisis con las técnicas en forma individual, justificándose la necesidad de usar fusión en este caso.

El hecho de usar fusión de datos de las técnicas analíticas, no garantiza la obtención de buenos resultados, lo que quedó demostrado en el caso de las pinturas verdes y azules, donde estas fueron insensibles a la fusión de las técnicas analíticas, incluso empeorando la discriminación.

Por otra parte, no todas las fusiones van a tener el mismo resultado de discriminación, tal como quedó demostrado al analizar las pinturas rojas, convencionales y metalizadas, las que tienen una mejor respuesta de discriminación al usar fusiones basadas en técnicas vibracionales, no así con la fusión de rayos X.

Por los resultados observados al aplicar las técnicas analíticas, las espectroscopías FTIR y Raman favorecen la interpretación debido a la información complementaria que entrega cada técnica, siendo FTIR enfocado en compuestos orgánicos y Raman en inorgánicos. Mientras que las técnicas XRD y XRF, ambas técnicas entregan información muy similar en cuanto a la composición, siendo por sí solas suficientes para realizar la discriminación.

A nivel internacional es necesario destacar la utilización de las técnicas FTIR–PAS y XRD, las cuales no se habían utilizado con el fin de analizar y discriminar pinturas automotrices, logrando uno de los objetivos de la investigación. Por otro lado, estas técnicas más XRF no han sido tratadas espectralmente ni con herramientas quimiométricas, siendo una innovación en el análisis de este tipo de muestras debido a los resultados prometedores en la discriminación.

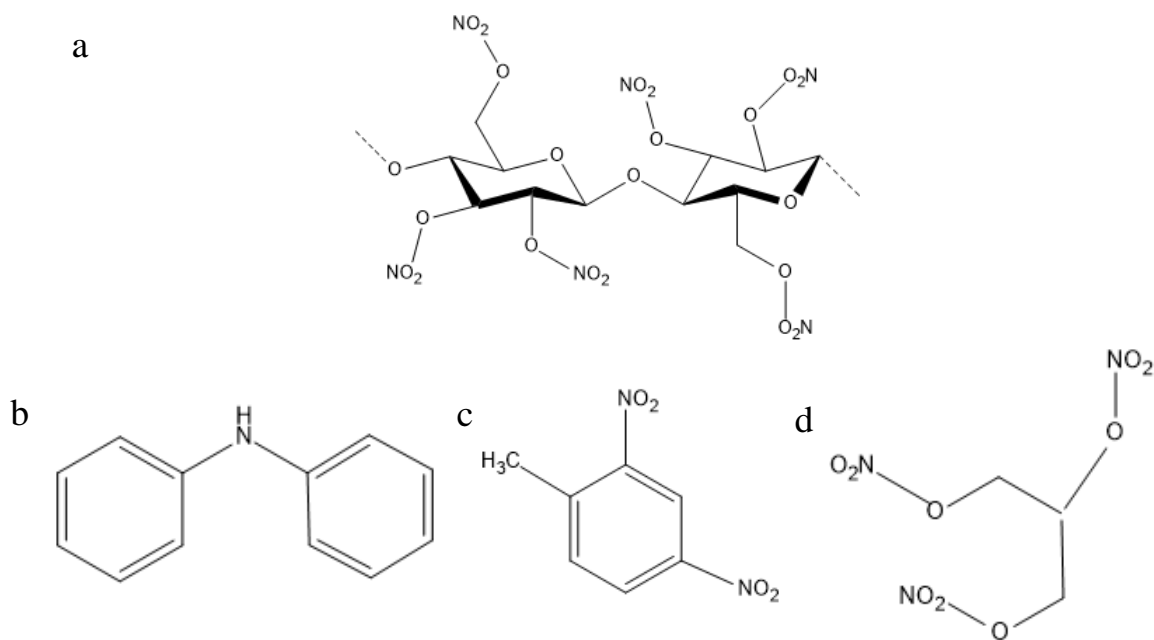
7. Capítulo 3

Análisis de Residuos de Disparo

7.1 Introducción Residuos de Disparo

Los residuos de disparo son generados a partir de la descarga de un proyectil balístico dentro de un arma de fuego. Este proceso de disparo puede generar residuos tanto orgánicos, producto de la deflagración de la pólvora, e inorgánicos como producto de la detonación del fulminante, además de metales presentes en el proyectil balístico, los cuales pueden encontrarse en muy bajas concentraciones, del orden de las partes por billón o trillón, en el área cercana a donde se realizó el disparo (Tocaia et al., 2004).

Dentro de los principales componentes de la pólvora se encuentran nitrocelulosa (NC), nitroglicerina (NG), difenilamina (DPA), metilcentralita (MC) y etilcentralita (EC), mientras que dentro de los compuestos inorgánicos, los cuales pueden encontrarse en su estado fundamental o en forma de sales, destacan nitrato de bario, sulfuro de antimonio, estifnato de plomo, cobre, cinc, entre otros compuestos (Rómolo y Margot, 2001; Dalby et al, 2010), algunos de estos se pueden encontrar en la Figura 38.



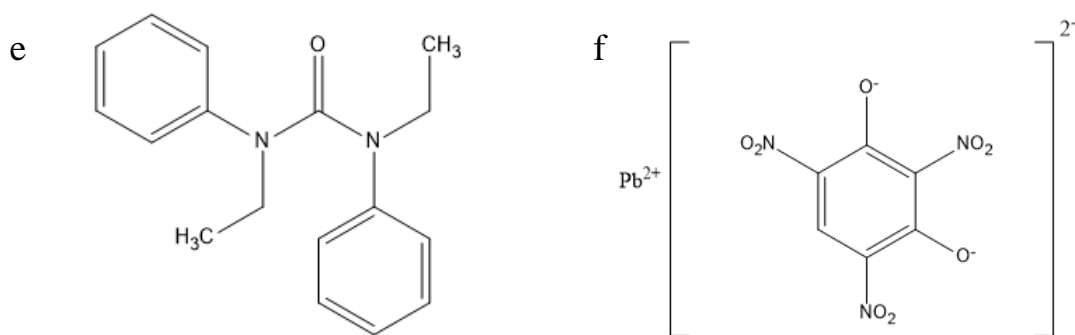


Figura 38: Estructuras moleculares de: a) nitrocelulosa. b) difenilamina. c) dinitrotolueno. d) nitroglicerina. e) etilcentralita. f) estifnato de plomo.

7.1.1 Diferenciación de municiones

En general, los análisis forense de residuos de disparo (GSR) han sido desarrollados para el análisis químico elemental de IGSR recolectados en manos de sospechosos (Rómolo y Margot, 2001; Souza et al., 2007), esto se debe principalmente a que al generarse la detonación del fulminante, se alcanzan temperaturas sobre 2500 °C, lo que produce la vaporización de sus componentes; los vapores generados son rápidamente condensados en partículas esféricas características de diversos diámetros del orden de las micras. Estas partículas presentan una gran ventaja para el análisis forense ya que predominan los elementos plomo, bario y antimonio, siendo postulado por Harrison y Gilroy (1959) que los residuos constituidos por esta composición son típicos para la identificación de GSR. Sin embargo, no siempre las partículas producidas en un proceso de disparo contienen esta mezcla de compuestos. Hoy en día, la producción de municiones libres de plomo, o municiones no convencionales, ha ido en aumento, esto debido a que el plomo generado en la descarga de un arma de fuego es dañino para la salud, sobre todo cuando queda suspendido en el aire, ya que las partículas de plomo generadas son de tamaño micrométrico. Oommen y Pierce (2006) realizaron una caracterización cualitativa de residuos de disparo inorgánicos producidos por municiones libre de plomo de diversas marcas mediante SEM-EDX, donde se encontraron que la mayoría de las municiones generaban partículas de una composición de aluminio, silicio, cobre y cinc, mientras que otras se asociaban a otros elementos, como son estroncio, antimonio, potasio y bario.

Se ha demostrado que como método de recolección de GSR en manos los stub de carbón son definitivamente más eficiente que la recolección mediante hisopos embebidos (Reid et al., 2010), y por lo tanto la técnica que actualmente está normada para el análisis de residuos de disparo corresponde a la que se realiza con SEM–EDX, debido a que no solo se puede conocer la composición elemental de los GSR sino que se puede visualizar su morfología (ASTM, 2017); sin embargo, no solo esta técnica se ha utilizado para el análisis de IGSR.

Otros estudios, como el realizado por Vanini y colaboradores (2015), utilizaron plasma inductivamente acoplado a espectroscopia de emisión óptica (ICP–OES) con el fin de estudiar la concentración de plomo, bario y antimonio en manos, y poder correlacionarla con el número de disparos realizados, los cuales variaron entre 1 y 5 para revolver y entre 1 y 10 para pistola, realizando una regresión lineal múltiple (MLR) como modelo de predicción para cada arma por separado. Abrego y colaboradores (2012) utilizaron LA–ICP–MS para detectar y caracterizar IGSR, estudiando los isótopos de ^{121}Sb , ^{137}Ba y ^{208}Pb , demostrando la precisión y buena especificidad de la técnica frente a estos elementos, y destacando el tiempo de análisis, el cual no supera 66 minutos, comparado con SEM–EDX en el cual el tiempo de análisis va a depender de la cantidad de partículas que contenga el stub, siendo éste nunca inferior a 3 horas de análisis. Rosenberg y colaboradores (2008) analizaron IGSR mediante LIBS con el fin de determinar el periodo de tiempo en el cual la prueba de presencia de residuos puede dar positiva, es decir, se puedan detectar residuos de disparo en manos, llegando a la conclusión que después de 5 días del disparo, aún es posible encontrar una señal significativa de bario que puede ser medida en manos de disparadores, incluso después de haberse lavado las manos y otras actividades del diario vivir. Cetó y colaboradores (2012) utilizaron técnicas electroquímicas, como la voltimetría de onda cuadrada (SWV), en combinación con métodos quimiométricos, como análisis de variables canónicas (CVA), con el fin de poder clasificar a personas que pudieran estar en un escenario donde hubo un proceso de disparo, siendo las clases estudiadas las de: libre, testigo e involucrado, cada una de estas se

subdivide, libre en “sin contacto”, la cual se refiere a antes de cualquier contacto con GSR, tanto con el arma como con el lugar del disparo; testigo en “contacto secundario”, el cual hace referencia a estar presente en el lugar donde se estaban descargando armas de fuego pero sin manejarlas ni descargar, y “presencia en el momento de la descarga”; el involucrado contiene al “disparador”, “cargador” (que se ha contaminado por cargar o manipular el arma sin descargar) y “lavado” (que se ha lavado las manos después de haberse contaminado con GSR con agua y jabón), obteniéndose una buena separación entre los 6 grupos estudiados. Trejos y colaboradores (2018) utilizaron LIBS en conjunto con voltimetría de redisolución anódica de onda cuadrada (SWASV) con el fin de proponer un método de screening rápido, más selectivo y efectivo que cualquier técnica de testeo in-situ. Utilizando ambas técnicas se llega a un análisis tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos en la misma muestra, logrando la detección y separación de mezclas de plomo, antimonio, cobre, DNT y NG en aprox. 3 minutos; además, tiene la ventaja que se utiliza un método de muestreo compatible con SEM-EDX, por lo que se puede realizar el análisis confirmatorio en el laboratorio.

Una de las técnicas de medición directa que utilizan Szyrkowska y colaboradores (2012), es tiempo de vuelo con espectrometría de masas de iones secundarios (TOF-SIMS). En este caso se toman muestras de superficies tales como madera, metal, vidrio, plástico, donde se pudo demostrar mediante las imágenes generadas con esta técnica que es posible encontrar residuos de disparo en estas superficies después de una transferencia secundaria, es decir, en contacto después de haber tocado la superficie con los dedos contaminados.

Dentro de las técnicas no destructivas que se han utilizado, similares a SEM-EDX, para analizar IGSR, se encuentra la usada por Duarte y colaboradores (2015), quienes utilizan emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE) para estudiar las razones de Sb/Pb, Ba/Pb y Sb/Ba en partículas de gran tamaño, entre 50 y 150 μm , las que fueron comparadas y correlacionadas con las razones obtenidas directamente del primer. Sin embargo, en este estudio no fue posible llegar a una correlación, dando como razones el complejo proceso que se produce en la detonación del primer. Melo y colaboradores

(2014) realizaron una caracterización de partículas muy pequeñas, del orden de los nanómetros, entre 100 y 200 nm, utilizando microscopía electrónica de transmisión (TEM). Ellos mostraron que la mayoría de las partículas de GSR están compuestas por partículas de menos de 1 μm , siendo una gran cantidad entre 100 y 200 nm, los cuales son aglomerados de cristalitos de alrededor de 10 nm. Por otro lado, los patrones de difracción de electrones mostraron que están mayormente compuestos por óxidos metálicos, principalmente de plomo y antimonio; bario no se encontró en las nanopartículas, lo que se confirmó con el análisis EDX.

Cuando se habla de GSR orgánicos (OGSR), las técnicas analíticas que predominan corresponden a electroforesis capilar y cromatografía. Bernal y Revilla (2004) efectuaron un análisis simultáneo para la determinación de residuos de disparo tanto orgánicos como inorgánicos mediante electroforesis capilar. Por otra parte, Wu y colaboradores (1999) realizaron un estudio sobre metilcentralita en residuos de disparo mediante cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masa en tándem (LC-MS/MS), debido a que este compuesto se considera como un marcador químico orgánico en un proceso de disparo. Tong y colaboradores (2001) realizaron el análisis de difenilamina y sus derivados nitrados presentes en la pólvora, ya que este compuesto se utiliza como estabilizador en el proceso de producción de esta. Dentro de los estudios que destacan con respecto a cromatografía de gases (GC), se encuentra el realizado por Zeichner y colaboradores (2003), quienes reportan su utilización acoplada a un analizador de energía térmica (GC-TEA), y a espectrometría de masa (GC-MS), además del análisis de residuos mediante espectrometría de movilidad iónica (IMS), complementando los análisis cromatográficos. En esta investigación se analizaron compuestos como nitroglicerina, trinitrotolueno, dinitrotolueno, entre otros, como marcador químico de un proceso de disparo. Un estudio reciente de Benito y colaboradores (2015) reporta el uso de cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masa con cuadrupolo-tiempo de vuelo (LC-QTOF-MS), de manera de identificar OGSR presentes en un proceso de disparo en el que se utilizaron municiones libres de plomo. En este caso se identificaron 18 aditivos presentes en la pólvora, entre los

que destacan DPA y sus productos de degradación nitrados, y centralitas. Sin embargo, estas técnicas necesitan metodologías de extracción con solvente, y en algunos casos el uso de microextracción en fase sólida (SPME), a modo de concentrar los analitos y clean up.

Una de las técnicas de medición directa, es la utilizada por Morelato y colaboradores (2012), la cual corresponde a desorción e ionización por electrospray acoplado a espectrometría de masas (DESI-MS), donde se determinan MC, EC y DPA directamente desde un stub con una cinta adhesiva utilizada típicamente para el análisis por SEM-EDX. Si bien, esta técnica no utiliza solventes para la extracción de los compuestos orgánicos, la muestra es ionizada para poder ser detectada, de manera que los residuos recolectados se destruyen.

Dentro de las técnicas no destructivas para el análisis de OGSR se cuenta la microespectroscopía Raman, la cual ha sido utilizada por Bueno y colaboradores (2012) para la diferenciación de municiones de diferentes calibres mediante el análisis de partículas características dentro del proceso de disparo, utilizando como herramientas quimiométricas para la diferenciación SVM, K-ésimo vecino más cercano (k-NN) y PLS-DA, obteniendo buenos resultados en la diferenciación. Esta técnica también ha sido utilizada con el objetivo de estudiar el efecto memoria de los residuos de disparo en las armas de fuego (López-López et al., 2013).

En uno de los estudios realizados por Bueno y Lednev (2014), utilizaron imágenes obtenidas con micro-ATR-FTIR para analizar partículas de GSR en telas, las cuales fueron recogidas con una cinta adhesiva. Este método permitió obtener imágenes espectroscópicas de grandes áreas, en forma rápida y automática, permitiendo detectar partículas de diferente morfología, tanto a nivel micro como macroscópico, y de composición química variada (GSR orgánicos e inorgánicos), con una resolución mínima de 4.7 μm , determinándose una huella digital vibracional tanto para residuos orgánicos como inorgánicos.

El estudio más reciente en OGSR fue realizado por Bueno y colaboradores (2018), en muestras montadas sobre cinta adhesiva. Este consiste en realizar un mapeo con

microespectroscopía Raman y análisis multivariado (SVM-DA), con la finalidad de diferenciar partículas que se podrían confundir con GSR, como lo son las asociadas a mecánica automotriz. Acabado el estudio, se llegó a la conclusión de que la espectroscopía Raman es capaz de discriminar aquellas partículas que realmente son GSR.

En este contexto, un aspecto interesante de estudiar lo constituye la elaboración de municiones artesanales. En la actualidad, Chile permite la importación, fabricación y comercialización de elementos, municiones y armas, Ley N° 17.798, siempre que se cuente con los permisos debidos otorgados por la autoridad competente, Dirección General de Movilización Nacional. Sin embargo, la Policía de Investigaciones de Chile, en el marco de sus investigaciones, ha detectado la tenencia de elementos para la fabricación de municiones (proyectil, pólvora, primer, etc.) en poder de personas que no cuentan con los debidos permisos, por ende, se hace imprescindible el estudio de este tipo de municiones a fin de diferenciarlas de las municiones debidamente autorizadas o legales.

7.1.2 Distancia de Disparo

Para una investigación policial, no solo es importante el detectar los GSR en manos, sino que el poder estimar la distancia en forma certera y objetiva en la que un disparador efectúa hacia un objetivo, afín de reconstruir la dinámica balística de la escena del crimen.

El impacto de un proyectil sobre un blanco produce un agujero de entrada, el cual tiene como característicos dos anillos, el primero de ellos es el anillo interno o de limpieza, el cual no depende de la distancia de disparo, y es usualmente usado para la identificación de la entrada del proyectil, este contiene suciedad del proyectil, residuos del fulminante, plomo depositado; además la concentración de algunos elementos puede ser alterada por presencia de sangre. El segundo de ellos es el anillo externo o carbonoso, donde las concentraciones de elementos característicos eyectados desde el arma son característicos, y se pueden determinar y comparar con los obtenidos en una serie de test de disparos vs distancia, bajo las mismas condiciones experimentales, produciendo de esta manera una curva de calibración (Capannesi et al., 1993).

Actualmente, el método que está normado por la ENFSI Working Group “Firearms/GSR”, y los que más se utilizan, son los que están basados en tratamientos quimiográficos, en donde los residuos de disparo son transferidos a un intermediario, en el cual son tratados con un agente colorimétrico, haciendo de esta manera visible las partículas microscópicas a ojo desnudo (Niewöhner et al., 2016).

Las técnicas colorimétricas más utilizadas corresponden en primer lugar al método de Griess. El reactivo de Griess consiste en ácido sulfanílico y α -naftilamina en una solución de ácido acético; el ácido sulfanílico en presencia de nitritos genera un ión diazonio, el cual al reaccionar con la α -naftilamina forman un complejo coloreado anaranjado. Por otro lado, se encuentra el Método de Griess modificado, el cual utiliza α -naftol o N-(1naftil)-etilendiamina-dihidrocloruro, teniendo el mismo fin de detectar nitritos libres; estos reactivos no son carcinogénicos como el α -naftilamina (Dillon, 1990a). Otro reactivo colorimétrico es el rodizonato de sodio, el cual reacciona con plomo y bario, formando rodizonato de plomo, de color rojo, y rodizonato de bario, de color rosa marrón (Dillon, 1990b).

Debido a la introducción de municiones libres de plomo, se ha utilizado el reactivo de Zincon para testear municiones que tienen zinc y titanio en la composición del primer, además de cobre, formando un complejo coloreado azul (Beijer, 1994).

Sin embargo, todos estos métodos, para los cuales es necesario realizar pruebas de disparo con la misma arma y munición, de manera de realizar una curva de calibración con la cual se compara la muestra problema, son siempre de observación visual, por lo que puede haber variación de un observador a otro. Adicionalmente, se ha demostrado que la utilización de rodizonato de sodio está limitada a un máximo de distancia de 40 – 50 cm, y el Zincon es útil hasta 150 cm (Neri et al., 2007). Por otra parte, en todos los casos es necesario transferir los residuos a un soporte donde se puedan visualizar, sobre todo cuando las prendas de vestir son oscuras, por lo que puede haber una pérdida en la precisión del test colorimétrico debido a la pérdida de GSR durante la transferencia (De Forest et al., 2008).

Es por esto que en las últimas décadas se han buscado métodos más precisos para la estimación de la distancia mediante la determinación de la concentración de algún material eyectado desde el arma alrededor del agujero de entrada de la bala, lo cual puede incluir granos de pólvora combustionada y sin combustionar, partículas carbonizadas, trozos de encamisado del proyectil, etc. En este sentido, son varios los métodos analíticos que han sido utilizados para la determinación de nitritos, cobre, plomo o antimonio alrededor del agujero.

Dentro de estos es posible destacar un estudio realizado por Capannesi y colaboradores (1993), en donde se realizó la determinación de la distancia de disparo y el ángulo con el cual se realizó el disparo de municiones calibre 7.65 mediante NAA, estudiando patrones de antimonio alrededor del agujero de entrada en las prendas de vestir de una víctima entre 10 y 30 cm de distancia, es decir, distancias cortas. En este caso, la prenda de vestir fue cortada en círculos a distintos radios desde el agujero, obteniéndose tres modelos distintos de predicción, con los cuales, para un mismo disparo se predicen tres distancias, por lo que se puede obtener un promedio más la desviación estándar.

En el estudio realizado por Turillazzi y colaboradores (2013), se analizaron GSR en muestras de piel de cerdo entre 0.2 y 150 cm de distancia, utilizando como técnica plasma inductivamente acoplado a espectroscopía de emisión atómica (ICP–AES). Para el experimento se usó un centímetro cuadrado de piel cercano al agujero de entrada del proyectil, al cual se le agregó ácido nítrico para extraer Pb, Ba y Sb. Encontrándose que, a distancias cortas, la concentración de estos elementos es mayor que a distancias más largas, siendo considerablemente menor a distancias de 100 y 150 cm. Otro de los estudios realizados para estimar distancia de disparo, esta vez en telas de algodón, corresponde al de Santos y colaboradores (2015), donde mediante ICP–MS determinaron la concentración de Pb, Ba y Sb a una distancia radial de entre 2 y 3 cm, encontrándose una relación lineal entre la distancia y el logaritmo natural de la concentración de los elementos, en un rango de distancia de 20 y 90 cm. En todas las técnicas anteriormente señaladas, las muestras al momento de analizarlas se destruyen, por lo que dentro de las

técnicas no destructivas que se han utilizado para estimar distancia de disparo corresponde a espectroscopía de infrarojo cercano (FT-NIR), determinando en forma directa los componentes orgánicos de los residuos de disparo en telas blancas de algodón-poliéster. Se realizaron pruebas entre 20 y 90 cm utilizando dos tipos de municiones; las medidas se realizaron a una distancia radial de 10 mm. En este estudio se realizó PCA para ver si era posible distinguir entre estos dos tipos de municiones, con lo cual se obtuvo una efectiva diferenciación entre las dos marcas. Por otro lado, se realizó un modelo de regresión PLS para estimar la distancia de disparo, efectuándose un modelo para cada marca (Sarraguça et al., 2016). En el estudio realizado por Sharma y Lahiri (2009) se determinó la distancia entre 7 y 30 cm (distancias cortas) utilizando microscopía FTIR. En este caso, se realizó la extracción de los residuos de disparo con acetona desde telas, para luego secar y preparar un pellet de KBr, encontrándose mayormente perfiles de nitroglicerina. Otra de las técnicas utilizadas para determinar la distancia de disparo corresponde a microscopía de fuerza atómica (AFM) acoplado a ATR-FTIR. En este caso, se realizaron disparos en un papel de aluminio con una hoja de polietileno, el primero utilizado porque es transparente en la zona IR medida, mientras que el polietileno es transparente y suave, lo que hace que sea más fácil la visualización mediante AFM. Las partículas se caracterizaron mediante imágenes AFM, donde se mostró que el tamaño de la distribución de partículas de GSR es inversamente proporcional a la distancia de disparo. En cuanto al análisis mediante ATR, permitió el poder distinguir tres tipos de cartridges distintos de acuerdo a la composición química de cada uno de ellos (Mou, 2008). Otra técnica que se ha utilizado corresponde a milli-XRF, donde Schumacher y colaboradores (2010) han concluido que esta técnica es utilizable como una alternativa a los métodos colorimétricos de determinación de distancia, sobre todo cuando los métodos convencionales no dan respuesta, como cuando se utilizan municiones libre de plomo que contienen gadolinio; por otro lado, m-XRF se puede utilizar para determinar distancia aun cuando una prenda de vestir se encuentre en presencia de sangre.

Para estimar la distancia no solo se utilizan GSR. Hofer y colaboradores (2017) centraron su estudio en el análisis de partículas de pólvora que no combustionaron mediante excitación óptica en el infrarrojo cercano, en este caso se utilizó en el rango de longitud de onda del visible. La pólvora fue estudiada de acuerdo a su luminiscencia, siendo calculado el número de partículas de GSR luminiscentes por área, por lo que se realizaron curvas de densidad de partículas versus distancia de disparo.

Otra técnica que ha sido utilizada es la microscopía electrónica de barrido con presión variable (VP-SEM). Esta técnica ha sido estudiada por Hinrichs y colaboradores (2017), quienes utilizan el recíproco de la constante de decaimiento exponencial de los GSR, la cual se extrajo de las imágenes de electrones retrodifundidos, en función de la distancia radial desde el agujero de entrada, siendo la distancia estudiada entre 2.5 y 30 cm en telas de algodón y de poliéster. Se encontró que el método utilizado es independiente del tipo de fibra textil utilizada.

Los últimos estudios realizados para distancia de disparo consisten en imágenes multiespectrales. En el estudio realizado por Zapata y colaboradores (2018), se hizo una correlación entre la cantidad de píxeles que contienen partículas de GSR vs la distancia a la que realizaron los disparos, la cual varió entre 20 y 220 cm. Para lograr este objetivo, a la imagen obtenida se le cambiaron los colores a blanco y negro, y posteriormente se convirtió en una matriz con ceros y unos, siendo cero (negro) los que describen la tela y unos (blancos) los que describen los GSR.

En este capítulo, se plantea el estudio de dos aspectos forenses relevantes asociados al análisis de residuos de disparo de arma de fuego, estos son:

- Diferenciación de municiones: mediante el análisis de primer, pólvora y residuos de disparo, con todo lo que implica la preparación de este tipo de muestras que tienden a explotar; se aborda esta problemática utilizando las técnicas analíticas no destructivas de FTIR-PAS y SEM-EDX, aplicando para la interpretación de la información las herramientas quimiométricas PCA, LDA y OPLS-DA.

- Distancia de disparo: basado en el estudio de los componentes de residuos de disparo de armas de fuego dejados sobre dianas blancas, se aplica la técnica analítica XRD, sin registros previos de ser usada para este fin. Los datos obtenidos mediante la técnica, son analizados aplicando la herramienta quimiométrica modelo PLS de calibración multivariada.

7.2 Muestras

En el estudio se analizaron distintos tipos de muestras, entre los que se encuentran pólvora, primer y residuos de disparo en vainillas y en tela. El detalle de estos se encuentra a continuación.

7.2.1 Muestras de Pólvora

De las muestras de pólvora, se analizaron 4 calibres distintos, .32, .38, .40 y 9 mm. De calibre .32 se analizaron 4 marcas, de calibre .38 fueron 7 marcas, calibre .40 fueron 4 marcas y de calibre 9 mm 9 marcas de municiones. En la Figura 39 se encuentran algunas de las pólvoras analizadas; la descripción de estas se encuentra en la Tabla 52.

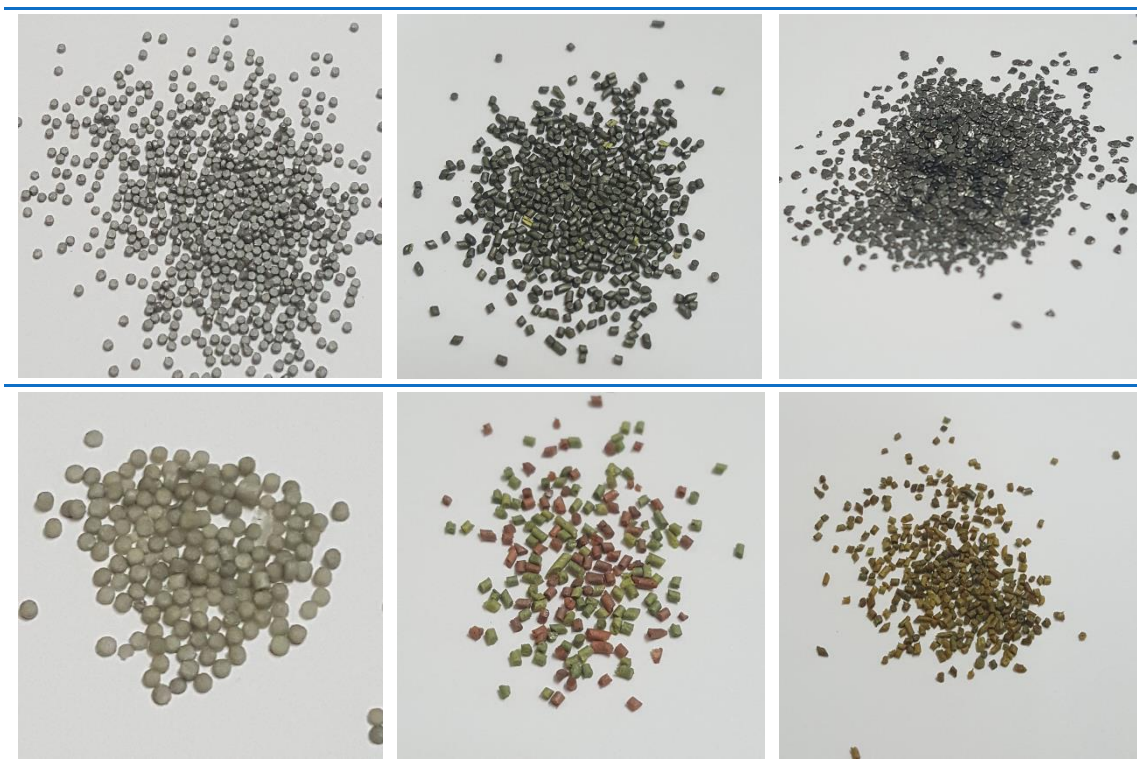


Figura 39: Diversas muestras de pólvora analizadas.

Tabla 52: Calibres y marcas de las municiones utilizadas para el estudio de pólvora.

Municiones			
Calibre	Marca	Abreviación	Cantidad
.32	Companhia Brasileira de Cartuchos	CBC	6
.32	Federal Cartridge	FC	6
.32	Geco	GECO	6
.32	Winchester	WIN	6
.38	Companhia Brasileira de Cartuchos	CBC	6
.38	Fábricas y Maestranzas del Ejército de Chile	FAMAE	6
.38	Hirtenberger Patronen	HP	6
.38	Remington	RP	6
.38	Sellier y Bellot	S&B	6
.38	Sako	SAKO	6
.38	Winchester	WIN	6
.40	Companhia Brasileira de Cartuchos	CBC	20
.40	Remington	RP	20
.40	Sellier y Bellot	S&B	20
.40	Wolf	WOLF	20
9 mm	Companhia Brasileira de Cartuchos	CBC	16
9 mm	Fábricas y Maestranzas del Ejército de Chile	FAMAE	24
9 mm	Geco	GECO	12
9 mm	Lapuan Patruunatehdas	LAPUA	6
9 mm	Remington	RP	6
9 mm	Remington Lead Free	RPLF	20
9 mm	Sellier y Bellot	S&B	6
9 mm	Speer	SPEER	20
9 mm	Winchester	WIN	20

7.2.2 Muestras de Primer

En el caso de los primers, se analizaron muestras de 3 calibres distintos, .32, .38 y 9 mm. De estas fueron 4 marcas de calibre .32, 5 marcas de calibre .40 y 7 marcas de calibre 9mm. En la Figura 40 se muestra, a modo de ejemplo, una cápsula iniciadora, en donde en su interior se encuentra el primer o fulminante. Los diferentes tipos de primer estudiados se encuentran en la Tabla 53.



Figura 40: Cápsula iniciadora, la cual en su interior se encuentra el primer.

Tabla 53: Calibres y marcas de municiones utilizadas para el estudio de primer.

Primer			
Calibre	Marca	Abreviación	Cantidad
.32	Companhia Brasileira de Cartuchos	CBC	5
.32	Federal Cartridge	FC	5
.32	Geco	GECO	5
.32	Winchester	WIN	5
.38	Companhia Brasileira de Cartuchos	CBC	5
.38	Fábricas y Maestranzas del Ejército de Chile	FAMAE	5
.38	Hirtenberger Patronen	HP	5
.38	Sako	SAKO	5
.38	Winchester	WIN	5
9 mm	Companhia Brasileira de Cartuchos	CBC	5
9 mm	Lapuan Patruunatehdas	LAPUA	5
9 mm	Remington	RP	5
9 mm	Remington Lead Free	RPLF	5
9 mm	Sellier y Bellot	S&B	5
9 mm	Speer	SPEER	5
9 mm	Winchester	WIN	5

7.2.3 Muestras de residuos de disparo en vainillas

Los residuos de disparo se recolectaron de 5 marcas de municiones distintas, 2 convencionales, 2 libres de plomo y 1 a foguero, las que se presentan descritas en la Tabla 54.

Tabla 54: Marcas de las municiones 9mm utilizadas en el estudio de GSR.

Municiones			
Calibre	Marca	Abreviación	Cantidad
9 mm	Blazer	BLAZER	9
9 mm	Fiocchi	FIOCCHI	10
9 mm	Remington Lead free	RPLF	11
9 mm	Sellier y Bellot non-toxic	SBNT	8
9 mm	Fogeo GECO	FOGEO	11

7.2.4 Muestras de residuos de disparo sobre telas

Las muestras de residuos de disparo en telas de mezcla algodón-poliéster se obtuvieron disparando municiones .38 con un revólver marca Taurus calibre .38 special a distancias de 5, 7.5, 10, 20, 30, 50, 100, 120, 150, 200 y 300 cm. Las imágenes de las telas, se muestran en la Figura 41.

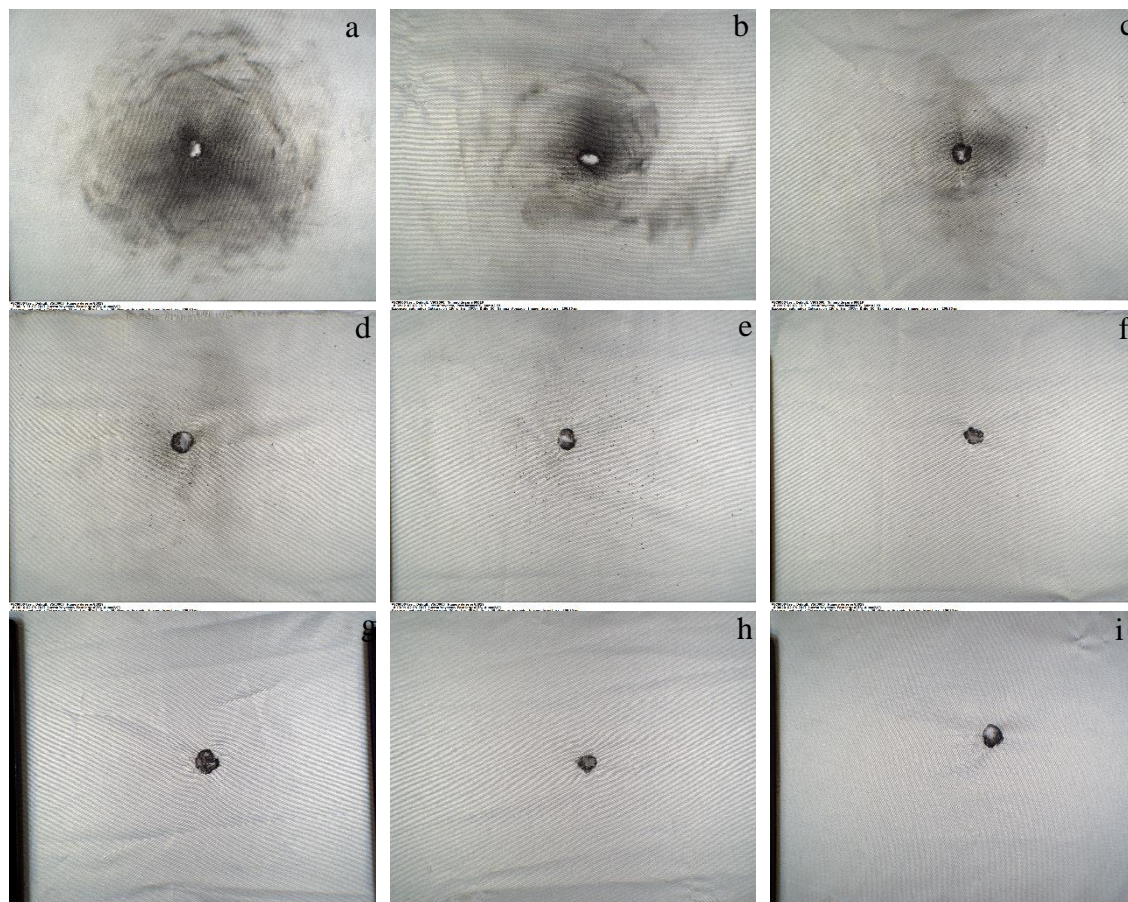


Figura 41: Imágenes de residuos de disparo en telas a distintas distancias correspondientes a: a) 5cm, b) 7.5cm, c) 10cm, d) 20cm, e) 30cm, f) 50cm, g) 100cm, h) 150cm y i) 200cm.

7.3 Metodología

7.3.1 Preparación de muestras

7.3.1.1 Preparación de Primer y Pólvora

Para realizar el análisis de pólvora y primer, es necesario desengarzar las municiones con un martillo de inercia, separando el proyectil de la vainilla, y dejando libre la pólvora, la cual se almacenó en bolsas plásticas para su análisis.

Para extraer la cápsula iniciadora de la vainilla, esta se humedeció para que no detonara, luego con una punta metálica fue golpeada cuidadosamente hasta extraerla. Por último, debido al tamaño de la cápsula, se sacó el primer con una pinza metálica bajo un microscopio. El primer se almacenó en tubos Eppendorf hasta su análisis.

7.3.1.2 Preparación de GSR en vainillas

Los GSR fueron recolectados vertiéndolos directamente desde la vainilla en el stub de carbón, para su posterior análisis mediante SEM–EDX.

7.3.1.3 Preparación de GSR en telas

Se procedió a cortar telas blancas de mezcla algodón poliéster, en cuadrados de aprox. 20 x 20 cm. Posteriormente, personal de la sección Balística, pertenecientes al LACRIM central de la PDI, realizaron los disparos en las telas en el cajón balístico a las distancias de 5, 7.5, 10, 20, 30, 50, 100, 120, 150, 200 y 300 cm., siendo cada disparo realizado en triplicado. Después del disparo, las telas fueron almacenadas en placas de Petri, con el fin de perder la mínima cantidad de residuos en su manipulación.

Al momento de analizar las muestras, estas fueron cortadas en cuadrados de 6 x 6 cm. Para ser montadas en el dispositivo de difracción.

7.3.2 Condiciones de análisis

7.3.2.1 Condiciones para espectroscopía fotoacústica infrarroja con transformada de Fourier en el análisis de primer y pólvora

Las condiciones de análisis, tanto de los primers como de las pólvoras mediante espectroscopía infrarroja utilizando como método de muestreo fotoacústico, son las que se encuentran en la Tabla 55.

Tabla 55: Condiciones de análisis de FTIR–PAS para pólvora y primer.

Parámetros	Condiciones
N scans	50
Resolución	8 cm ⁻¹
Data spacing	3.857 cm ⁻¹
Barrido espectral	500 – 4000
Purga Helio	1 min

7.3.2.2 Condiciones para microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X para el análisis de residuos de disparo

La recolección de los espectros mediante SEM–EDX se realizó utilizando los parámetros descritos en la Tabla 56. Cada medición se realizó en triplicado, de los cuales se sacó un promedio, y en un barrido de una zona del tamaño de 100 µm, utilizando el modo en bajo vacío, como fuente de excitación un filamento de tungsteno y el detector EDAX, modelo ELEMENT DETECTOR, con una ventana de 30 mm².

Tabla 56: Condiciones de análisis mediante SEM–EDX para residuos de disparo.

Parámetros	Condiciones
Distancia Analítica de Trabajo (WD)	15 mm
HFW (Horizontal Field Width)	512 μ m
Voltaje de aceleración	25 Kv
Corriente del Haz (Spot Size)	5.0
Tiempo recolección espectros	30 seg
Cuentas	16000 – 25000
Resolución detector	129 eV
Vacío	120 Pa

7.3.2.3 Condiciones para difracción de rayos X en el análisis de residuos de disparo

Los difractogramas fueron obtenidos utilizando un tubo de rayos X de cobre, siendo el modo de medición Reflexión, con enfoque en el modo “foco línea”. Los parámetros utilizados se encuentran en la Tabla 57.

Tabla 57: Condiciones de análisis de XRD de residuos de disparo en telas.

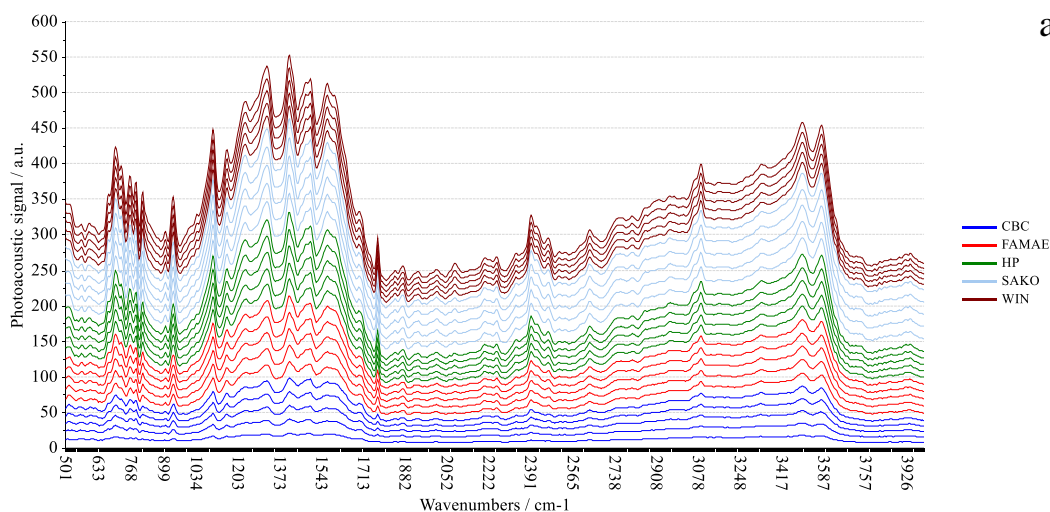
Parámetro	Condiciones
Tensión	45 kV
Corriente	40 mA
Angulo inicial	28°
Angulo final	90°
Tamaño del paso	0.026
Tiempo por paso	159.375 seg
Tiempo total	26:24 min
Haz Incidente	
Filtro	Ni 0.02 mm
Rendija Soller	0.04 rad
Máscara	20 mm
Rendija divergente fija	1/2° (0.75 mm)
Rendija anti-dispersión	1° (1.5 mm)
Haz Difractado	
Rendija Soller	Sin soller
Rendija divergente fija	2° (3 mm)
Movimiento portamuestra	
Tipo movimiento	Spinning
Tiempo rotación	4 seg

7.4 Resultados y Discusión

Si bien los análisis de primer se realizaron con tres tipos de calibre (.32, .38 y 9 mm), y los análisis de pólvora con 4 calibres distintos (.32, .38, .40 y 9 mm), los resultados que se mostrarán corresponden solo a los de municiones .38 y 9 mm, puesto que son los tipos de municiones más recurrentes y abundantes en Chile.

7.4.1 Análisis de Primer

Los espectros obtenidos mediante espectroscopía infrarroja fotoacústica fueron tomados en el rango espectral entre 500 y 4000 cm^{-1} , siendo todo el intervalo en el cual se realizaron los análisis multivariados. En la Figura 42 se encuentran los espectros infrarrojo fotoacústicos de los primers sin corregir.



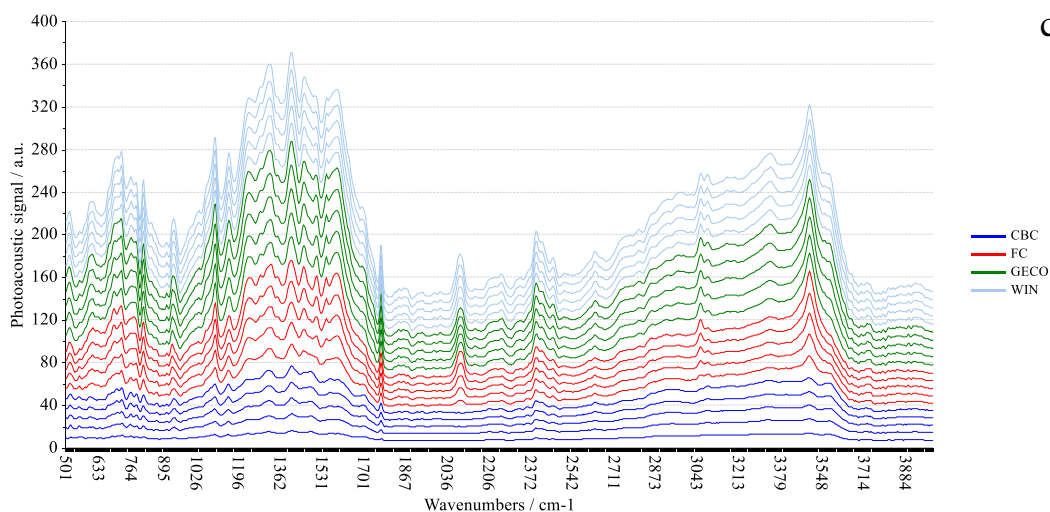
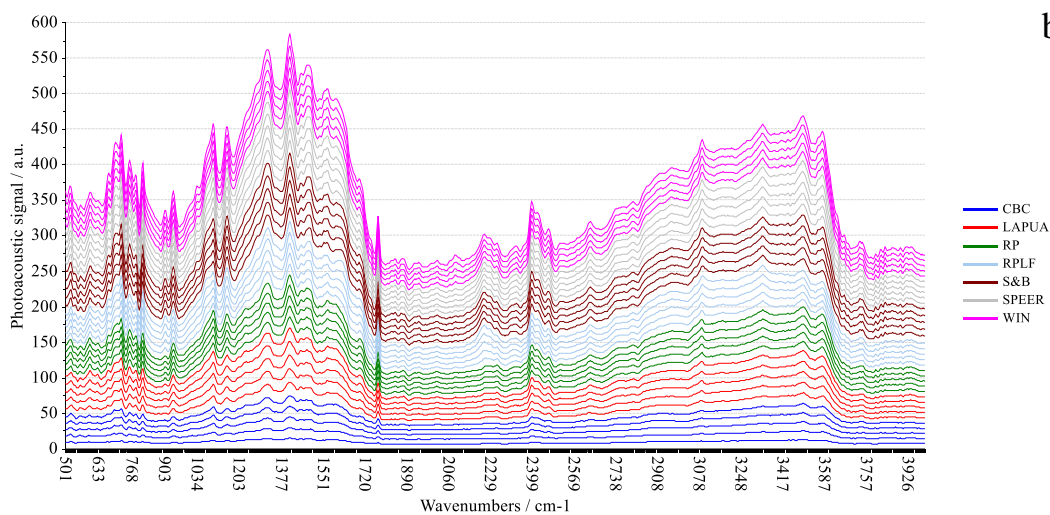


Figura 42: Espectros infrarrojo fotoacústicos sin corregir en el intervalo entre 500 y 4000 cm^{-1} de primers. a) primer .38 b) primer 9mm c) primer .32.

En estos espectros es posible observar a 3050 cm^{-1} el estiramiento del CH aromático; por otro lado, las bandas a 1493 y 1574 cm^{-1} pertenecen a la tensión del enlace C=C del anillo aromático. La señal a 1660 cm^{-1} se asigna a la tensión antisimétrica y a 1270 cm^{-1} la tensión simétrica, asociables a los grupos nitro. Estas señales pueden pertenecer al estirato de plomo. También se puede observar una señal a 1099 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento del enlace S-O; las señales a 945 – 1165 cm^{-1} son el estiramiento simétrico

del SO_4^{2-} , y a 606 y 640 cm^{-1} la deformación del enlace SO_4^{2-} fuera del plano. Estas señales pertenecen al sulfato de bario presente en los primers.

7.4.1.1 Selección de pretratamiento de datos

Al realizar el análisis de componentes principales global, a modo de screening, se pudo observar que los primers eran lo suficientemente diferentes entre ellos, por lo que no fue necesario realizar un pretratamiento de datos. De esta manera, los espectros tal cual se analizaron con las herramientas de reconocimiento de patrones supervisado. Debido a la cantidad de muestras analizadas por clase, solo se realizaron los modelos de calibración.

7.4.1.2 Análisis discriminante lineal en primers

El análisis discriminante lineal se realizó sobre los 10 primeros componentes principales para cada una de los calibres estudiados. En los resultados, tanto para los primers de calibre .38 como de calibre 9 mm, el 100% de las muestras se clasificó correctamente en la autopredicción.

7.4.1.3 Proyecciones ortogonales a las estructuras latentes discriminantes en primers

- Municiones .38

En la Figura 43 se muestran los resultados para los primer de municiones .38, donde están las 5 clases separadas. Las bandas características para los primers de calibre .38, estudiados mediante análisis de loadings, se resumen en la Tabla 58.

Tabla 58: Bandas espectrales infrarrojas características para primers de municiones .38.

Marca	Bandas espectrales características. Número de onda / cm^{-1}
CBC	3055 – 3109, 3151 – 3274, 3186 – 3197, 3228 – 3248, 3278 – 3383
FAMAE	1084 – 1111, 1203 – 1242, 1327, 1412 – 1427, 1485 – 1508, 1554 – 1605
SAKO	876 – 891, 1651 – 1662, 2067 – 2110
WIN	837 – 872

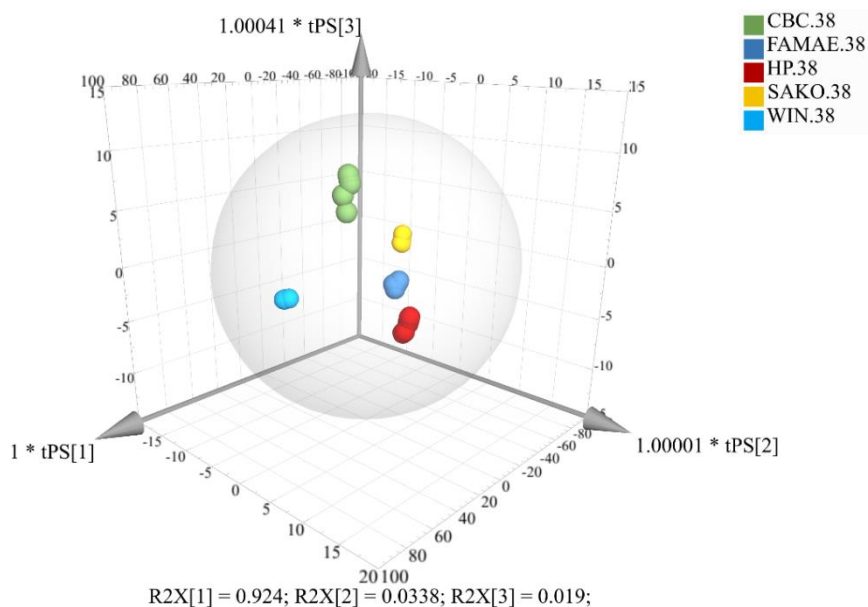


Figura 43: Modelo de predicción OPLS–DA para el primer de municiones .38 utilizando espectros FTIR–PAS.

- Municiones 9 mm

En la Figura 44 están los resultados de los primers de municiones 9 mm, donde algunas clases se presentan muy cercanas a otras, pero la dispersión dentro de los grupos es muy poca, por lo que se puede decir que están bien separadas todas las clases.

Por otro lado, del análisis de loadings de las municiones 9 mm se resume en la Tabla 59, donde se muestran las zonas y señales que son características para cada marca.

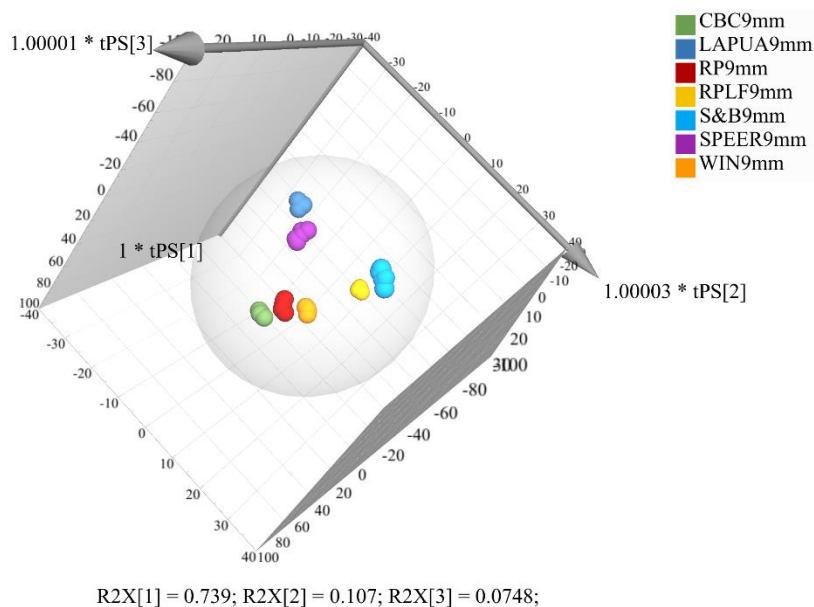


Figura 44: Modelo de predicción OPLS-DA para el primer de municiones 9 mm utilizando espectros FTIR-PAS.

Tabla 59: Bandas espectrales infrarrojas características para primers de municiones 9 mm.

Marca	Bandas y regiones espectrales características. Número de onda / cm^{-1}
RPLF	1639 – 1686, 2202 – 2245
S&B	3703 – 3707, 3718 – 3911, 3946 – 4000
WIN	1782, 1863 – 1874, 1886, 1928 – 1952, 2009 – 2021, 2349 – 2360, 2484 – 2488, 2488 – 2511, 3645 – 3656
RP	698 – 702, 2372 – 2387, 2461 – 2476, 2627 – 2638, 2650, 2661, 2708 – 2715, 3633 – 3637
CBC	501 – 521, 571, 764 – 768, 2391 – 2395, 2403 – 2414, 2750 – 2758, 2769 – 2773, 3626 – 3629
SPEER	582, 590 – 594, 606 – 613, 629, 636, 1095 – 1130, 1176 – 1188, 3217, 3232 – 3244, 3383 – 3444
LAPUA	741, 849 – 872, 900, 980 – 991, 1277 – 1288

7.4.1.4 Comparación LDA vs OPLS-DA utilizando espectros infrarrojo fotoacústicos en primer

En la Figura 45 se muestra el gráfico boxplot, donde se reflejan los porcentajes de pertenencia para cada primer de distinto calibre y modelo quimiométrico utilizado. En el gráfico se puede observar que OPLS-DA tiene una mayor dispersión de estos porcentajes, en comparación con LDA, que casi no presenta dispersión, siendo de esta manera LDA la herramienta quimiométrica con mejores resultados.

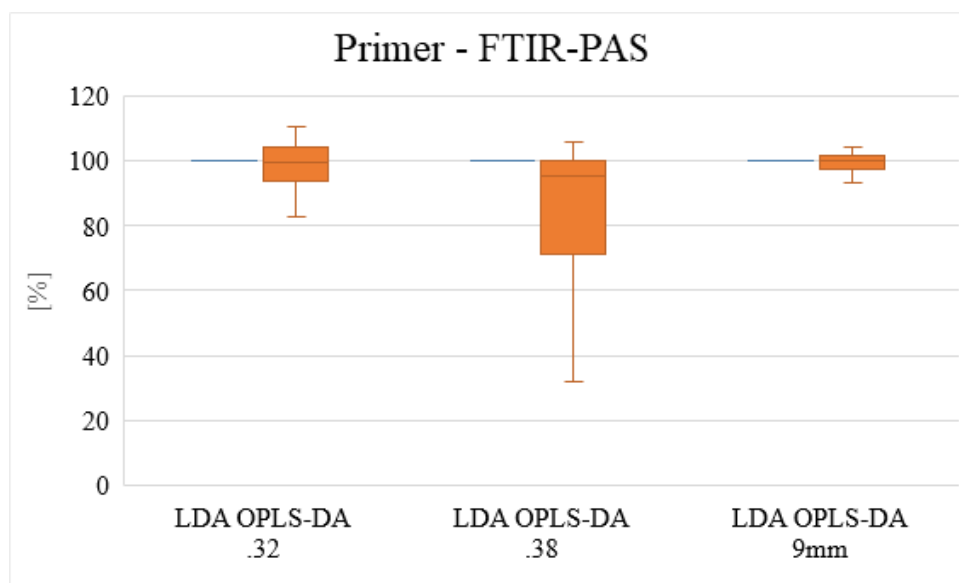
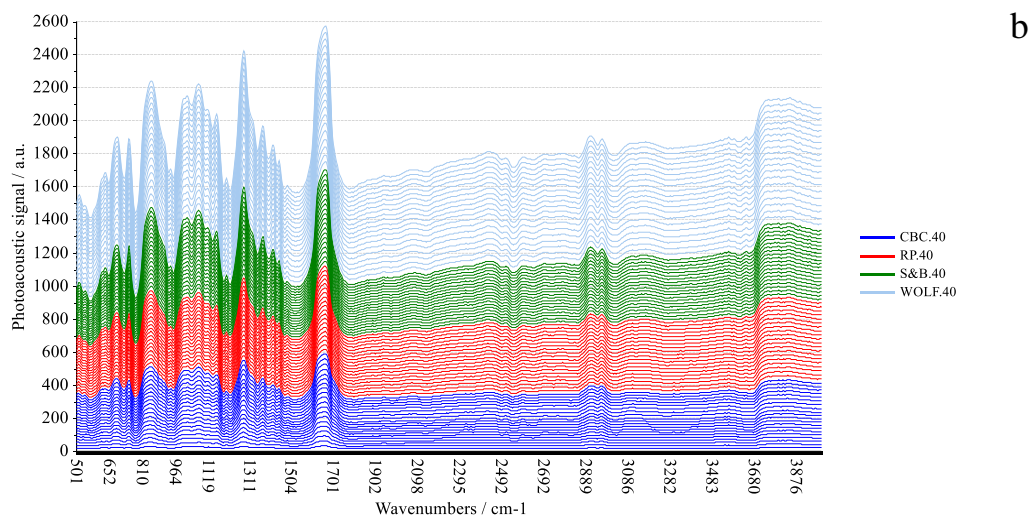
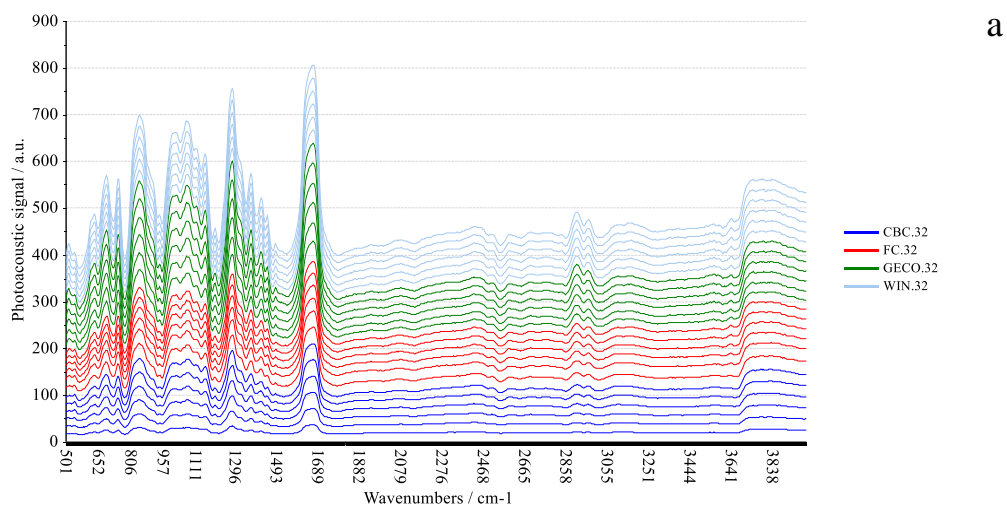


Figura 45: Porcentajes de pertenencia de los sets de calibración de LDA (azul) y OPLS-DA (naranja) para cada primer de distinto calibre utilizando espectros infrarrojo fotoacústico.

7.4.2 Análisis de Pólvora

Al igual que en el caso de los primer, la pólvora se analizó en el intervalo de 500 a 4000 cm^{-1} , siendo todo el intervalo en el cual se realizó el análisis multivariado. En la Figura 46 se muestran los espectros infrarrojo fotoacústico de las pólvoras sin corregir.



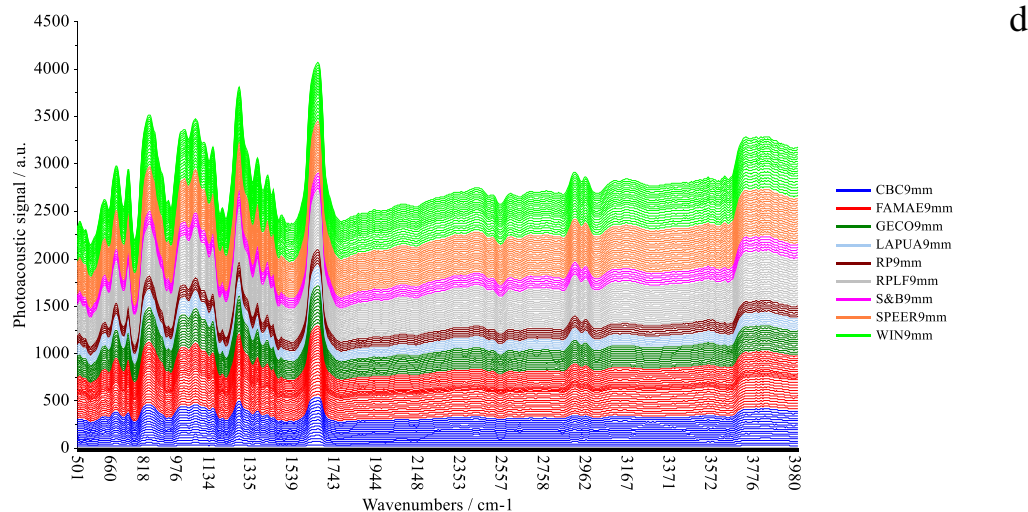
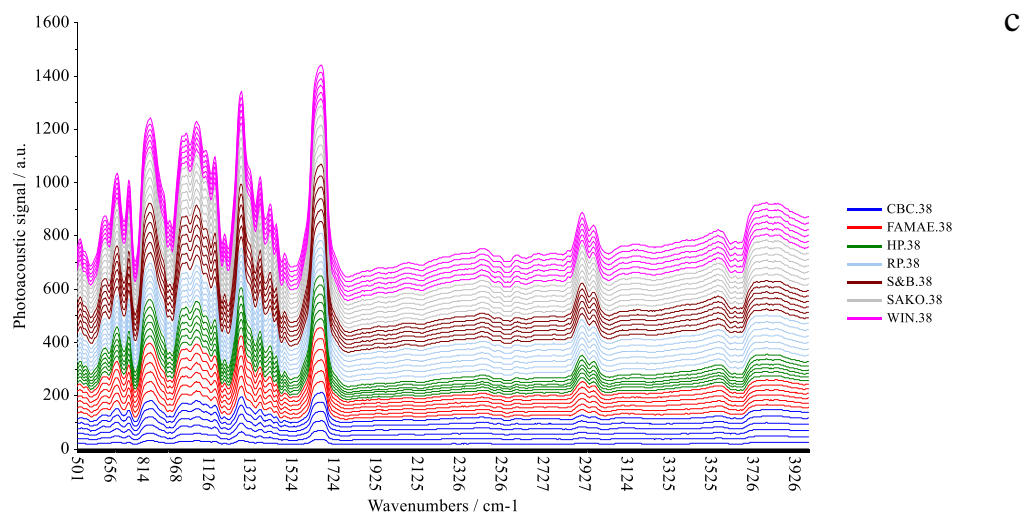


Figura 46: Espectros infrarrojo fotoacústicos sin corregir en el intervalo entre 500 y 4000 cm^{-1} de pólvoras. a) pólvora .32 b) pólvora .38 c) pólvora .40 d) pólvora 9 mm.

En este espectro se puede observar la presencia de las bandas intensas de los grupos nitro, a 1660 cm^{-1} la tensión antisimétrica de NO_2 , a 1275 cm^{-1} la tensión simétrica de NO_2 y a 850 cm^{-1} la tensión del NO , estas son atribuibles a la nitrocelulosa, principal componente en las pólvoras de base simple. Las señales entre 1000 y 1200 cm^{-1} son atribuibles al grupo CO de la glucopiranososa. La nitrocelulosa es uno de los principales componentes de las

pólvoras de base simple y doble, razón por la cual es posible que no se observen señales de los estabilizantes de la pólvora, como lo son difenilamina, etilcentralita, entre otros.

7.4.2.1 Selección del pretratamiento de datos

Los espectros infrarrojo fueron sometidos a una gran variedad de pretratamientos, como se observa en la Tabla 60, dando como resultado que el mejor PCA global de los 10 realizados es el que se le efectuó como pretratamiento corrección de línea base (BLC y OFF), SNV y DT con un polinomio de segundo orden, además de centrado y escalado. Con este pretratamiento el PCA, contabilizando solo los tres primeros componentes principales, presenta una variabilidad muestral de 76%

Tabla 60: Tabla de pretratamiento de datos para espectros infrarrojo fotoacústicos en pólvoras.

	BLC	OFF	SGS	SNV	DT	MSC	OSC	Norm	DV	Cen/ Esc	Var exp %
PCA1	X	X	-	-	-	-	-	-	-	X	88
PCA2	X	X	X*	-	-	-	-	-	-	X	89
PCA3	X	X	X*	X	-	-	-	-	-	X	66
PCA4	X	X	X*	X	X ¹	-	-	-	-	X	76
PCA5	X	X	X*	X	X ²	-	-	-	-	X	78
PCA6	X	X	X*	-	-	X	-	-	-	X	63
PCA7	X	X	X*	-	-	-	-	X [†]	-	X	58
PCA8	X	X	X*	-	-	-	-	X [‡]	-	X	70
PCA9	X	X	-	-	-	-	-	-	X [*]	X	35
PCA10	X	X	-	-	-	-	-	-	X ^{**}	X	29

(SG: X* ventana de 5 puntos y polinomio de orden 2. DT: X¹ polinomio de orden 2; X² polinomio de orden 3. Norm: X[†] área como variable de normalización, X[‡] media como variable de normalización. DV: X^{*} primera derivada de Savitzky-Golay con ventana de 5 puntos y polinomio orden 2; X^{**} segunda derivada de Savitzky-Golay con ventana de 5 puntos y polinomio orden 2. Var Exp: varianza explicada utilizando los 3 primeros componentes principales).

7.4.2.2 Análisis discriminante lineal en pólvora

El análisis discriminante se realizó con los primeros 10 componentes de cada uno de los sets de calibración estudiados.

- Municiones .38

En las pólvoras de municiones .38 se analizaron 35 muestras para la calibración, siendo el 100% bien clasificada. En este caso, para validar el modelo se utilizó un set de validación de 7 muestras, siendo el 100% clasificada correctamente, como se muestra en la Tabla 61.

Tabla 61: Tabla de clasificación de LDA ejecutado sobre los 10 primeros componentes principales de PCA realizado sobre los espectros FTIR-PAS corregidos de las pólvoras de municiones .38 para el set de validación.

Set de Calibración								
Clases Actuales	Clases Predichas							Total
	CBC	FAMAE	HP	RP	S&B	SAKO	WIN	
CBC	1	0	0	0	0	0	0	1
FAMAE	0	1	0	0	0	0	0	1
HP	0	0	1	0	0	0	0	1
RP	0	0	0	1	0	0	0	1
S&B	0	0	0	0	1	0	0	1
SAKO	0	0	0	0	0	1	0	1
WIN	0	0	0	0	0	0	1	1

- Municiones 9 mm

Se analizaron en total 107 muestras de pólvora 9 mm, siendo de estas solo 1 la que se clasificó en forma incorrecta, por lo que el modelo tiene una capacidad de predicción del 99%. Se utilizaron 26 muestras como set de validación, siendo bien clasificadas el 96%, como se muestra en la Tabla 62.

Tabla 62: Tabla de clasificación de LDA ejecutado sobre los 10 primeros componentes principales realizado con los espectros FTIR–PAS corregidos de las pólvoras de municiones 9 mm para el set de validación.

Set de Calibración										
Clases Actuales	Clases Predichas									Total
	CBC	FAMAE	GECO	LAPUA	RP	RPLF	S&B	SPEER	WIN	
CBC	2	0	0	0	0	0	0	0	0	2
FAMAE	0	4	0	0	0	0	0	0	0	4
GECO	0	0	2	0	0	0	0	0	0	2
LAPUA	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1
RP	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1
RPLF	0	0	0	0	0	4	0	0	0	4
S&B	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1
SPEER	0	0	0	0	0	0	0	4	0	4
WIN	0	0	0	0	0	0	0	0	4	4

7.4.2.3 Proyecciones ortogonales a las estructuras latentes discriminantes en pólvora

- Municiones .38

De las 7 pólvoras analizadas, solo hay dos que no se diferencian, las correspondientes a la marca RP y WIN. Las que pertenecen a las marcas S&B y FAMAE, se encuentran muy cercanas, pero es posible diferenciarlas, como se muestra en la Figura 47, siendo el porcentaje de clasificación del método de un 91%. Con respecto al set de validación de 7 muestras, todas se clasificaron en forma correcta con porcentajes de pertenencia de entre 39 y 95%, lo que se muestra en la Tabla 89 (anexo 3).

El análisis de loadings se encuentra en la Tabla 63, donde se observan las bandas o zonas características de cada pólvora de calibre .38 utilizada.

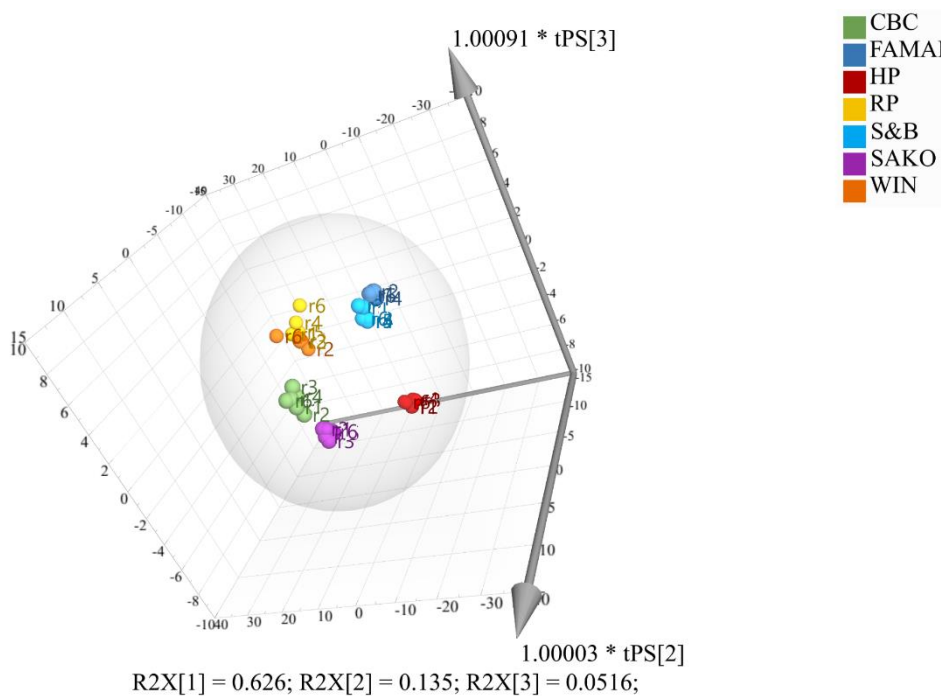


Figura 47: Modelo de predicción OPLS–DA para la pólvora de municiones .38 utilizando espectros FTIR–PAS.

Tabla 63: Bandas espectrales infrarrojas características para pólvora de municiones .38.

Marca	Bandas y regiones espectrales características. Número de onda / cm^{-1}
S&B	1581 – 1583, 1616, 2989 – 3008, 3383 – 3386, 3406 – 3410, 3421 – 3444, 3610 – 3618
FAMAE	2893, 2931 – 2943, 2958 – 2981, 3487 – 3552, 3599 – 3602
CBC	536, 710, 837, 1323, 2499 – 2511, 2611, 2681 – 2688, 2700 – 2704, 2711 – 2715, 2785 – 2789, 3105 – 3113, 3136 – 3140, 3201 – 3227, 3637
SAKO	764, 945 – 949, 1381 – 1396, 1419, 1466 – 1470
RP – WIN	887 – 895, 1269, 1304 – 1311, 3224, 3240 – 3244, 3626 – 3633, 3691 – 3699.
HP	729, 771, 822, 960, 995, 1034, 1045 – 1061, 1088 – 1095, 1570, 1628, 2542, 2569 – 2573, 2846 – 2850, 3062 – 3066, 3251 – 3255 y 3267

- Municiones 9 mm

En este caso, se analizaron un total de 9 marcas de municiones, incluidas algunas FAMAE de diferentes años de producción. Los resultados del modelo se observan en la Figura 48, donde se muestra que todas las clases se diferencian entre sí. Los resultados del set de validación se observan en la Tabla 90 (anexo 3), donde se puede ver que el 100% de las muestras se clasificaron correctamente, con porcentajes de pertenencia que varían entre 40 y 102%.

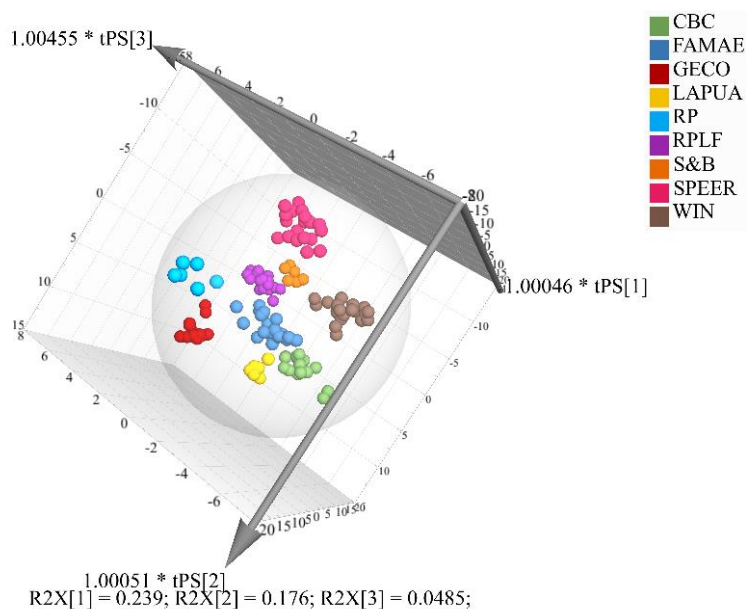


Figura 48: Modelo de predicción OPLS–DA para pólvora de municiones 9mm utilizando espectros FTIR–PAS.

En la Tabla 64, correspondiente al análisis de loadings de pólvoras provenientes de municiones 9 mm, se muestran las zonas y señales que son características para cada marca.

Tabla 64: Bandas espectrales infrarrojas características para pólvora de municiones 9 mm.

Marca	Bandas y regiones espectrales características. Número de onda / cm^{-1}
S&B	2040 – 2102, 2195 – 2233, 2256 – 2276, 3718 – 3764, 3961, 3980 – 3988
WIN	879 – 883, 1392, 1713 – 1736, 3170 – 3174, 3695 – 3703
FAMAE	2870 – 2881, 3043, 3514 – 3521, 3537 – 3610
CBC	1099 – 1103, 1149 – 1161, 1176 – 1200
LAPUA	717 – 721, 837 – 845, 1342 – 1381, 1419 – 1446, 1458 – 1462, 1481 – 1485, 1500 – 1504, 1562 – 1577
SPEER	1635 – 1678, 1689 – 1697, 3008 – 3032, 3359 – 3537, 3548 – 3572, 3587
RP	501, 690, 822 – 829, 1007 – 1030, 1227 – 1230, 2606 – 2627, 2700 – 2014, 2789 – 2792, 2812 – 2816, 2839 – 2854, 3074 – 3105, 3271 – 3433, 3622 – 3626
GECO	841 – 849, 895 – 899, 937, 949, 1261 – 1265, 1350 – 1358, 1423 – 1458, 1705, 1743, 2858 – 2866, 3047, 3240 – 3263, 3275
RPLF	841, 1238 – 1242, 1257, 1354, 1385, 1412, 1497 – 1508, 3155, 3224 – 3236.

7.4.2.4 Comparación LDA vs OPLS-DA utilizando espectros infrarrojo fotoacústicos en pólvora

En la Tabla 65 se puede observar los porcentajes de clasificación de los distintos modelos realizados para los sets de calibración y validación. En el caso de la calibración, tanto LDA como OPLS-DA clasifican con altos porcentajes a todos los calibres estudiados, entre 99 y 100%, excepto para calibre .38 que LDA es mejor con un 100%. Con respecto a la validación, ambos modelos, LDA y OPLS-DA dan buenos resultados.

Tabla 65: Porcentajes de clasificación de los modelos LDA y OPLS-DA de calibración y validación para las pólvoras mediante espectros fotoacústicos.

Calibres	Pólvora			
	LDA		OPLS-DA	
	Calibración	Validación	Calibración	Validación
.32	100%	100%	100%	100%
.38	100%	100%	91%	100%
.40	100%	100%	100%	100%
9 mm	99%	96%	100%	100%

La diferencia entre ambos modelos radica en la capacidad de clasificar las muestras con altos porcentajes de pertenencia, en este caso es posible observar en el gráfico boxplot, Figura 49, que LDA clasifica las muestras con altos porcentajes y una menor variabilidad, mientras que en OPLS-DA estos porcentajes tienen una alta variación, siendo realizados ambos modelos en un intervalo del 95% de confianza, siendo de esta manera los resultados de LDA más confiables.

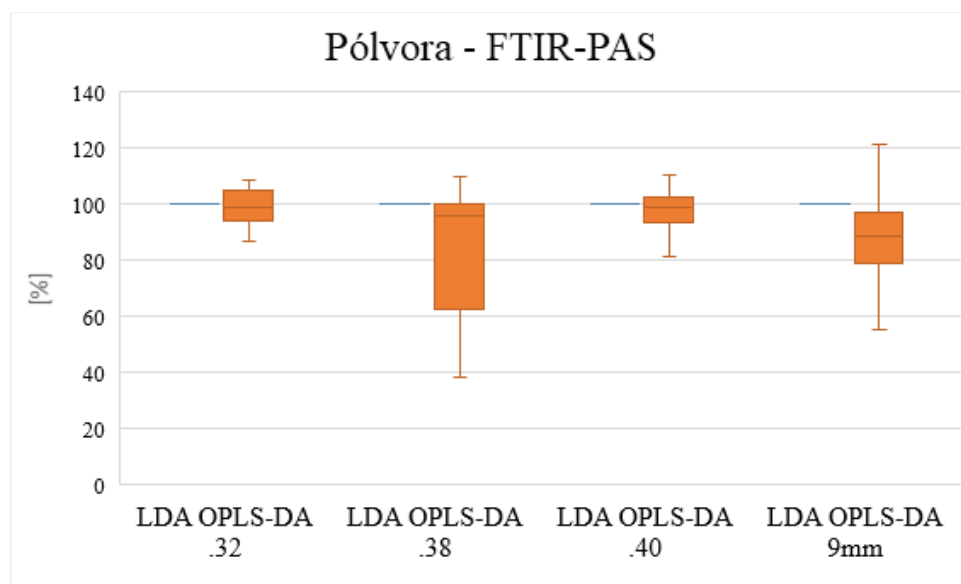


Figura 49: Porcentajes de pertenencia de los sets de calibración de LDA (azul) y OPLS-DA (naranja) para cada pólvora de distinto calibre utilizando espectros infrarrojos fotoacústicos.

7.4.3 Análisis de residuos de disparo

Con el objetivo de poder diferenciar residuos de disparo de distintas procedencias, como lo son de municiones convencionales, municiones libres de plomo o municiones de foguero, se realizó un análisis mediante SEM-EDX, la técnica que está normada para este tipo de muestras, con el fin de ver si era posible realizar una diferenciación entre ellas. Para esto, se analizaron 5 tipos de municiones, alrededor de 10 partículas para cada clase; en la Figura 50 se encuentran sus espectros de energía dispersiva sin corregir.

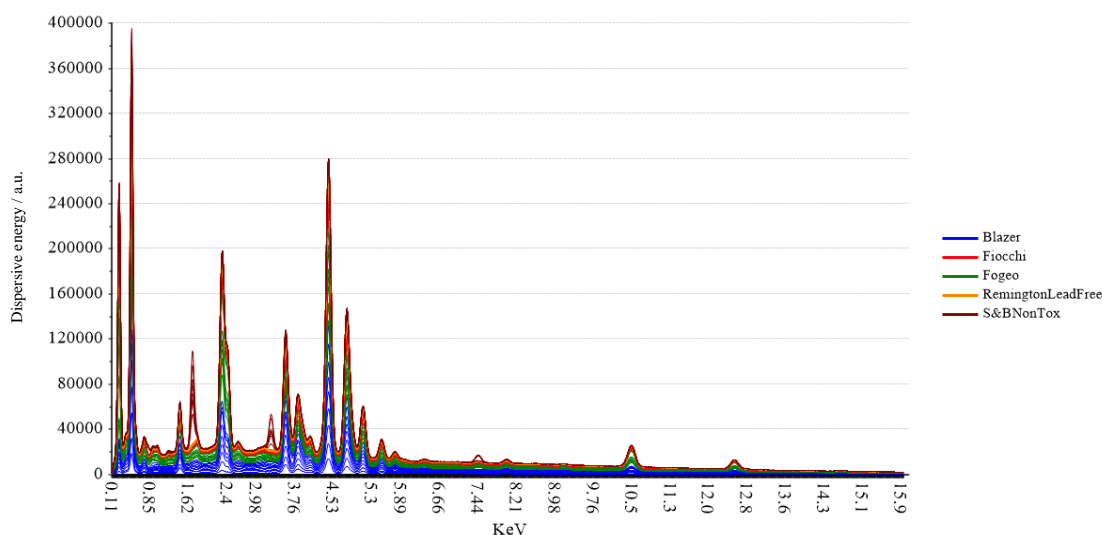


Figura 50: Espectros de energía dispersiva sin corregir entre 0.11 y 16.00 KeV de residuos de disparo.

En los espectros EDS se pueden observar las señales de boro a 0.16 KeV ($K\alpha$), carbono a 0.24 KeV ($K\alpha$), nitrógeno a 0.37 KeV ($K\alpha$), oxígeno a 0.51 KeV ($K\alpha$), bario a 0.78 KeV ($M\alpha$) y 4.47 KeV ($L\alpha$), níquel a 0.86 KeV ($L\alpha$) y 7.47 KeV ($K\alpha$), cobre a 0.93 KeV ($L\alpha$) y 8.04 KeV ($K\alpha$), cinc a 1.01 KeV ($L\alpha$) y 8.63 KeV ($K\alpha$), sodio a 1.04 KeV ($K\alpha$), magnesio a 1.25 KeV ($K\alpha$), aluminio a 1.49 KeV ($K\alpha$), silicio a 1.74 KeV ($K\alpha$), azufre a 2.31 KeV ($K\alpha$), plomo a 2.35 KeV ($M\alpha$) y a 10.55 KeV ($L\alpha$), potasio a 3.32 KeV ($K\alpha$), calcio a 3.69 KeV ($K\alpha$) y antimonio a 3.60 KeV ($L\alpha$).

7.4.3.1 Análisis de componentes principales en residuos de disparo

El análisis de componentes principales global, a modo general, dio como resultado que el pretratamiento necesario para este tipo de muestras corresponde a corrección de línea base (BLC y OFF), más normalización, además de centrado y escalado, presentando una varianza muestral de 72%, como se observa en la Tabla 66. Debido a la cantidad y dispersión de las muestras, se realizó sólo el modelo de calibración.

Tabla 66: Tabla de pretratamiento de datos para espectros de dispersión de rayos X en residuos de disparo.

	BLC	OFF	SGS	SNV	DT	MSC	OSC	Norm	DV	Cen/ Esc	Var exp %
PCA1	X	X	-	-	-	-	-	-	-	X	92
PCA2	X	X	X*	-	-	-	-	-	-	X	93
PCA3	X	X	X*	X	-	-	-	-	-	X	80
PCA4	X	X	X*	X	X ¹	-	-	-	-	X	79
PCA5	X	X	X*	X	X ²	-	-	-	-	X	79
PCA6	X	X	X*	-	-	X	-	-	-	X	76
PCA7	X	X	X*	-	-	-	-	X [†]	-	X	72
PCA8	X	X	X*	-	-	-	-	X [‡]	-	X	72
PCA9	X	X	-	-	-	-	-	-	X [*]	X	57
PCA10	X	X	-	-	-	-	-	-	X ^{**}	X	53

(SG: X* ventana de 5 puntos y polinomio de orden 2. DT: X¹ polinomio de orden 2; X² polinomio de orden 3. Norm: X[†] área como variable de normalización, X[‡] media como variable de normalización. DV: X^{*} primera derivada de Savitzky-Golay con ventana de 5 puntos y polinomio orden 2; X^{**} segunda derivada de Savitzky-Golay con ventana de 5 puntos y polinomio orden 2. Var Exp: varianza explicada utilizando los 3 primeros componentes principales).

7.4.3.2 Análisis discriminante lineal en residuos de disparo

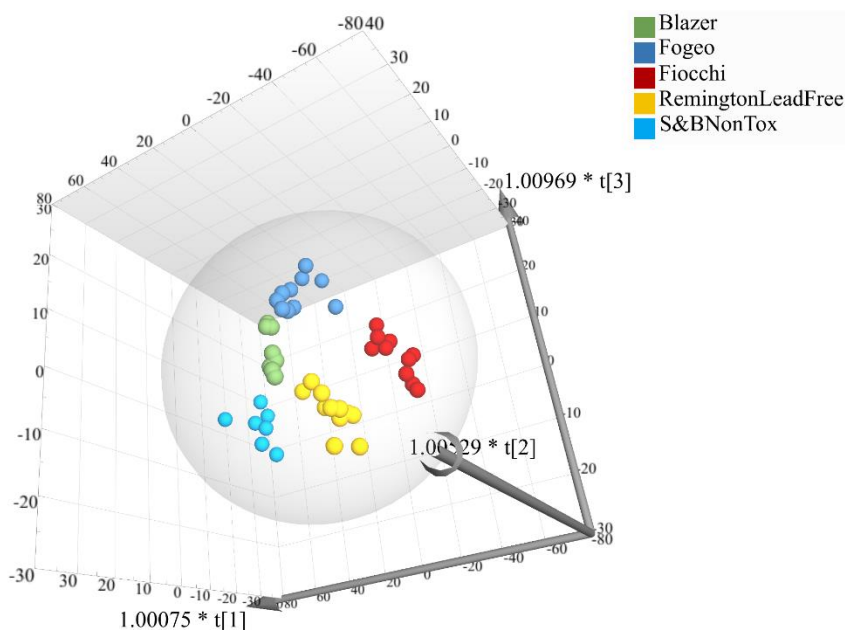
Se realizó el análisis discriminante lineal con los 10 primeros componentes principales obtenidos del PCA7. En la Tabla 67 se muestran los resultados de este análisis, donde se observa que de 49 partículas de GSR analizadas, 5 se clasificaron en forma incorrecta, es decir, el modelo predijo correctamente en la autopredicción el 88%, siendo lo más relevante que de las partículas a fogueo analizadas, todas se clasificaron en forma correcta.

Tabla 67: Tabla de clasificación de LDA ejecutado sobre los 10 primeros componentes principales de PCA realizado sobre los espectros de energía dispersiva corregidos de los residuos de disparo.

Set de Calibración						
Clases Actuales	Clases Predichas					Total
	Blazer	Fiocchi	Fogueo	RPLF	SBNT	
Blazer	8	1	0	0	0	9
Fiocchi	0	9	1	1	0	11
Fogueo	0	0	10	0	0	10
RPLF	1	1	0	9	0	11
SBNT	0	0	0	0	8	8

7.4.3.3 Proyecciones ortogonales a las estructuras latentes en residuos de disparo

En la Figura 51 se muestra el resultado del análisis realizado con OPLS-DA, utilizando como pretratamiento unit variance, siendo este el de mejor resultado. En este se puede observar que las municiones a fogeo se encuentran cercanas a las municiones blazer, de tipo convencional, pero aun así están separadas, por lo tanto, todas las clases de municiones estudiadas se diferencian entre sí, encontrándose todas las partículas bien clasificadas en la autopredicción.



R2X[1] = 0.358; R2X[2] = 0.0674; R2X[3] = 0.0464; Ellipse: Hotelling's T2 (95%)

Figura 51: Modelo de predicción OPLS-DA para los residuos de disparo utilizando SEM-EDX.

Con este modelo se puede decir que utilizando esta herramienta quimiométrica es posible tener una mayor certeza al momento de clasificar partículas provenientes de municiones de fogeo, disminuyendo el error de clasificarlas como GSR positivo de municiones convencionales, información que puede ser fundamental en una investigación criminal.

7.4.3.4 Comparación LDA vs OPLS–DA utilizando espectros de dispersión de rayos X en GSR

En este caso, ambos modelos presentan variación en los porcentajes de pertenencia, siendo los de LDA los más cercanos al 100%, como se observa en el gráfico boxplot de la Figura 52. Sin embargo, OPLS–DA clasifica todas las muestras en un 100%, por lo que para este caso es esta herramienta quimiométrica la más recomendable para la diferenciación.

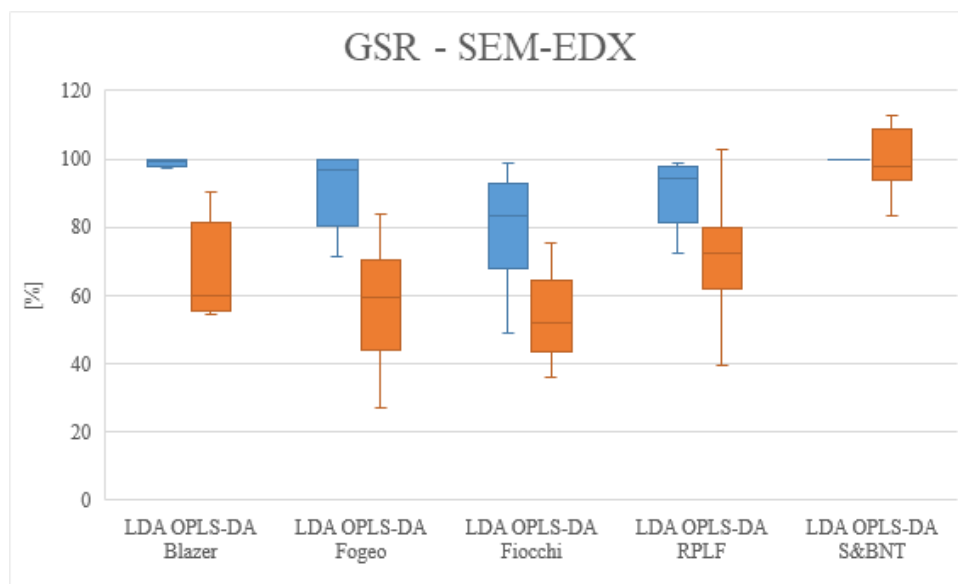


Figura 52: Porcentajes de pertenencia de los sets de calibración de LDA (azul) y OPLS–DA (naranja) para GSR utilizando espectros de dispersión de rayos X.

7.4.4 Análisis de distancia de disparo

Los métodos más utilizados en los laboratorios forenses, y que se encuentran normados para el estudio de distancia de disparo, se basan en reacciones colorimétricas o quimiográficas, donde estos residuos de disparo, depositados en ropa, se transfieren a una superficie para ser revelados utilizando reactivos químicos; sin embargo, al ser un examen visual, la interpretación puede variar, existiendo la posibilidad de errores en los resultados forenses, siendo este el principal motivo por lo que se busca una técnica de análisis que sea objetiva al momento de realizar la interpretación de los resultados. En este estudio, la técnica utilizada fue difracción de rayos X. En la Figura 53 se puede observar los

difractogramas obtenidos para todas las distancias estudiadas, cada una en triplicado, siendo las señales que predominan las pertenecientes a la estructura cristalina del plomo. Los difractogramas presentaban un desplazamiento que dificultaba la realización del modelo matemático de predicción, razón por la cual, previo a realizar los análisis de calibración multivariada, se corrigieron utilizando COW como pretratamiento.

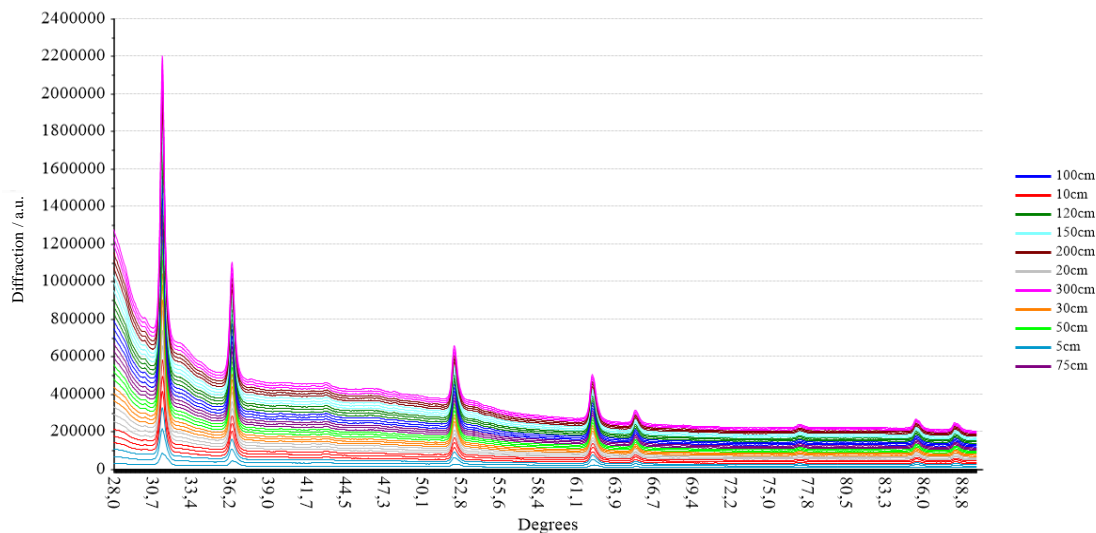


Figura 53: Difractogramas de residuos de disparo entre 28° y 90° en telas corregidos mediante COW.

En estos difractogramas se observan claramente las 8 señales pertenecientes a plomo metálico, el cual tiene una red cristalina cúbica, siendo el primer peak el de intensidad 100%, que representa al plano {1 1 1}, con una distancia interplanar de 2.85Å. La descripción de los demás peaks se encuentra en la Tabla 68.

Tabla 68: Parámetros asociados a la estructura cristalina cúbica del plomo metálico, siendo {h k l} los índices de Miller, d la distancia interplanar e I la intensidad del peak en porcentaje relativo.

N° peak	h	K	l	d [Å]	I [%]
1	1	1	1	2.85211	100.0
2	0	0	2	2.47000	50.3
3	0	2	2	1.74655	34.5
4	1	1	3	1.48947	39.9
5	2	2	2	1.42606	11.4
6	0	0	4	1.23500	5.2
7	1	3	3	1.13331	15.8
8	0	2	4	1.10462	14.7

7.4.4.1 Análisis Univariado de GSR

A modo análisis preliminar, y con el fin de corroborar si con la técnica de XRD era posible realizar un estudio en distancias de disparo, se realizó un modelo univariado de decaimiento potencial. Para esto, de cada disparo realizado en triplicado se extrajo el área del peak de intensidad 50%, puesto que el de 100% aparece sobre una señal ancha, asociada al material amorfo y polimérico que constituye la tela. En la Figura 54 se observa el decaimiento de la presencia de GSR de acuerdo a la distancia en las telas analizadas entre 5 y 300 cm, donde el coeficiente de correlación R^2 es de 0.90.

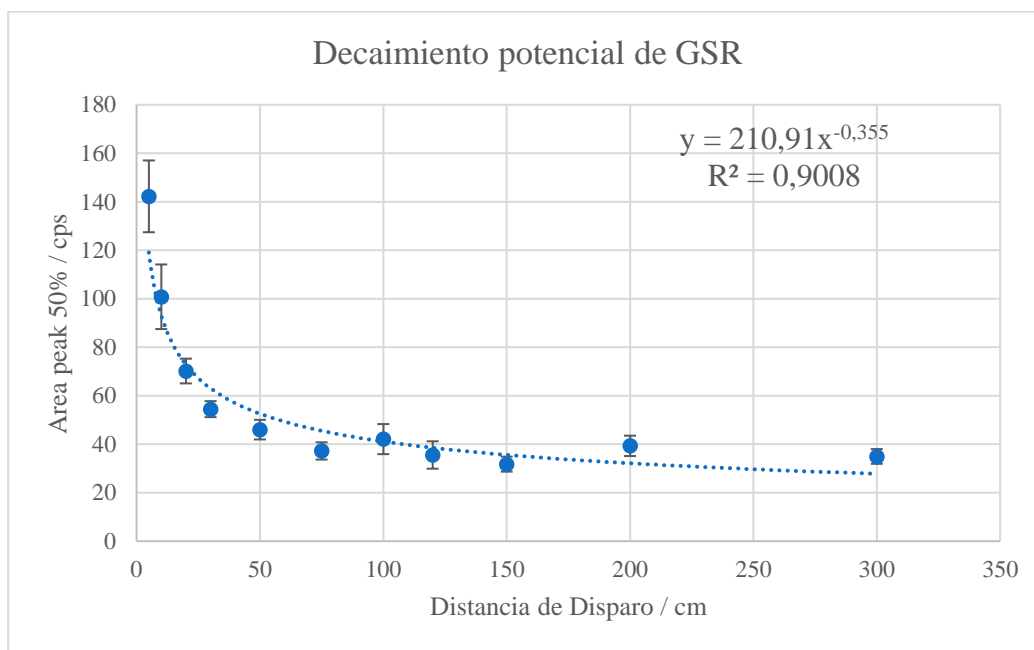


Figura 54: Decaimiento potencial de GSR entre 5 y 300 cm.

7.4.4.2 Análisis Multivariado de GSR

Para llevar a cabo el análisis multivariado se utilizaron como herramientas quimiométricas de calibración multivariada PLS y OPLS, con el fin de correlacionar la cantidad de GSR encontrados en la tela mediante XRD con la distancia de disparo, utilizando el difractograma completo entre 28° y 90°. De las dos herramientas utilizadas, PLS es la que mejor resultados generó.

7.4.4.2.1 Mínimos cuadrados parciales (PLS)

Los estudios se realizaron con dos armas distintas, pero con la misma munición CBC .38. Cuando se estudiaron todos los datos en conjunto, se obtuvo una gran variabilidad en las distancias predichas, además de un coeficiente de determinación (R^2) no muy alto, de alrededor de 0.90, razón por la cual se decidió separar en dos los modelos. El primer modelo, correspondiente al arma 1. Se estudiaron 11 distancias, entre 5 y 300 cm, utilizando 8 variables latentes, las cuales fueron sugeridas por el software, donde se obtenía el RMSE mínimo de la validación cruzada. Este modelo presentó un coeficiente de determinación de 0.98, siendo este el que se presenta en la Figura 55.

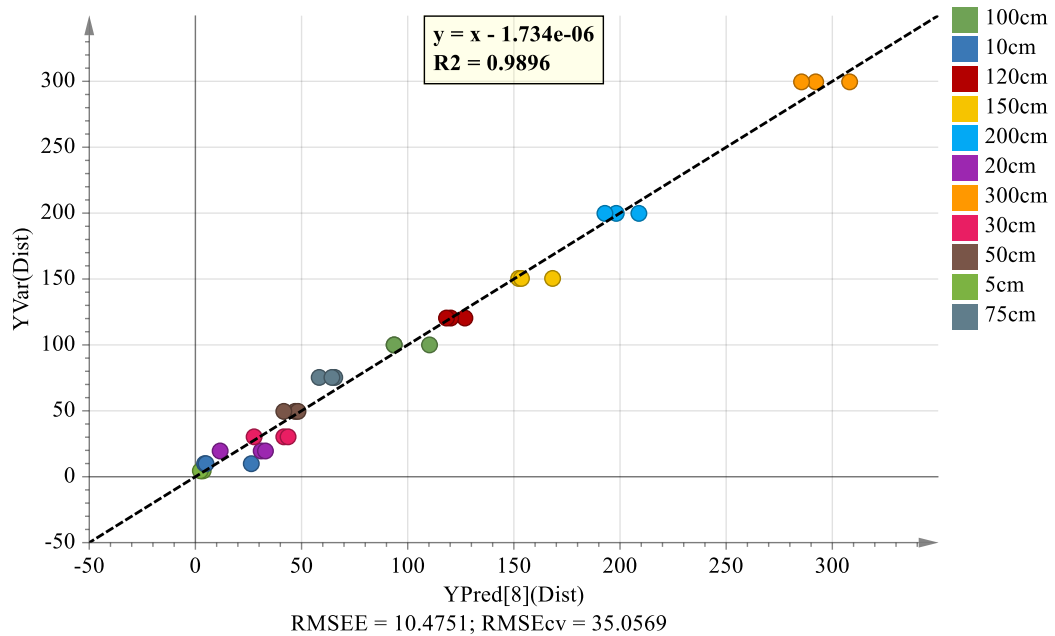


Figura 55: Modelo PLS de calibración multivariada. Y predichos versus Y verdaderos obtenidos para el arma 1.

El segundo modelo se realizó con el arma 2, el cual también se realizó con 8 variables latentes, obteniéndose un coeficiente de correlación de 0.99. Los resultados de este modelo se encuentran en la Figura 56.

En ambos modelos planteados se obtiene una muy buena correlación, siendo posible predecir la distancia de disparo en un amplio rango de distancias, desde las distancias cortas, consideradas hasta los 80 cm, hasta largas distancias, como lo es 300 cm, con un error de entre un 7 y 14%, siendo esta última las más difíciles de predecir ya que la cantidad de residuos encontrada es escasa.

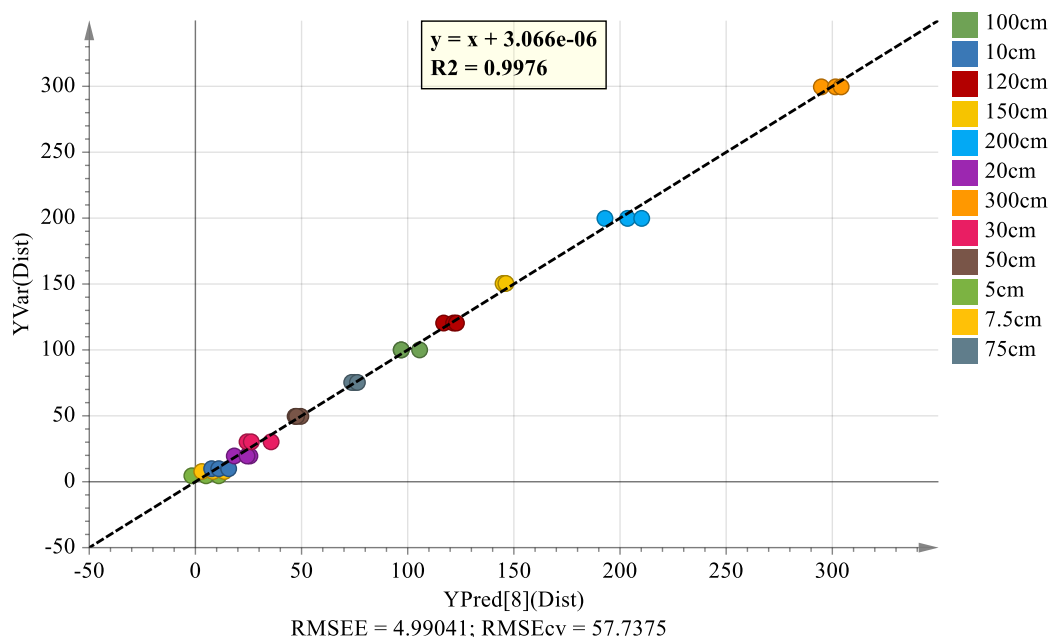


Figura 56: Modelo PLS de calibración multivariada. Y predichos versus Y verdaderos obtenidos para el arma 2.

En resumen, el trabajo desarrollado en este capítulo permitió:

- Incorporar técnicas analíticas nuevas para el análisis de GSR, como lo son XRD y FTIR–PAS, siendo estas no registradas antes en la literatura para estas matrices.
- Se establecieron los parámetros adecuados para llevar a cabo los análisis conforme a la técnica analítica aplicada.
- Se pudo determinar las herramientas quimiométricas adecuadas (PCA, LDA y OPLS–DA) dependiendo de la técnica aplicada y matriz utilizada.

Los resultados obtenidos en este capítulo, permitirán en el corto plazo la implementación de técnicas novedosas y prometedoras, sobre todo considerando el uso de XRD, para la determinación de distancia de disparo, y el potenciamiento para la determinación de procedencia de municiones incorporando los análisis de pólvora y primer, que a la fecha no son analizadas, y residuos de disparo, siendo el uso de herramientas quimiométricas esencial para la interpretación de las técnicas analíticas.

En el caso de la determinación de la distancia de disparo mediante XRD, este trabajo marca el primer precedente para el análisis de municiones convencionales y con proyectil no encamisado, siendo de gran importancia en el ámbito forense por ser una metodología más objetiva en comparación a las técnicas convencionales.

7.5 Conclusiones análisis de residuos de disparo

En este estudio fueron considerados tres elementos a analizar, la pólvora, el primer y los residuos de disparo como tales. Los tres elementos fueron usados para diferenciar municiones. Además, los residuos de disparo también se utilizaron para determinar la distancia de disparo.

Para el caso de los primers y pólvora, se utilizó como técnica analítica FTIR–PAS, sin registros de haber sido usada antes para este fin, demostrando su gran potencial en el análisis de estos tipos de evidencia, no solo por la rapidez, sino que por el poder discriminante que tienen al ser acopladas a herramientas quimiométricas.

Para el análisis de GSR se utilizó la técnica de SEM–EDX, mediante espectros de dispersión de rayos X. Con respecto a esto, se logró la discriminación entre marcas y tipos de municiones, tanto en municiones convencionales, como no convencionales o libres de plomo y de fogeo.

En el caso de los GSR analizados para la estimación de distancia de disparo utilizando la técnica XRD, permitió establecer en forma objetiva la distancia de disparo a partir de distancias cortas de 5 cm y hasta largas distancias de 3 metros, siendo esta técnica nunca antes utilizada con este objetivo.

En cuanto a las herramientas quimiométricas de calibración, PLS permitió obtener una buena determinación de la distancia de disparo.

En el análisis de residuos de disparo se utilizaron técnicas analíticas y herramientas quimiométricas que demostraron ser efectivas para la diferenciación de municiones y determinación de distancia de disparo, las que actualmente no son utilizadas, y que por lo tanto son un aporte directo a la labor pericial e investigativa de la PDI.

8. Bibliografía.

- ✓ Abrego Z, Ugarte A, Unceta N, Fernández-Isla A, Goicolea M, Barrio R. Unambiguous characterization of gunshot residue particles using scanning laser ablation and inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 2012, 84: 2402-2409.
- ✓ Aguilera-Herrador E, Valcárcel M. Información (bio)química de calidad. *Anales de Química* 2011, 107: 58 – 68.
- ✓ Almirall J, Trejos T. Advances in the forensic analysis of glass fragments with a focus on refractive index and elemental analysis. *Forensic Science Review* 2006, 18: 74 – 95.
- ✓ Almirall J, Naes B, Cahoon E, Trejos T. Elemental analysis of glass by SEM–EDS, μ XRF, LIBS and ICP–MS. Technical Report. 2012.
- ✓ American Society for Testing and Materials (ASTM). Standard test method for determination of trace elements in glass samples using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP–MS). Designation: E 2330 – 04. 2004.
- ✓ American Society for Testing and Materials (ASTM). Standard practice for gunshot residue analysis by scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometry. Designation: E 1588 – 17. 2017.
- ✓ Bajic S, Aeschliman D, Saetveit N, Baldwin D, Houk R. Analysis of glass fragments by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry and principal component analysis. *Journal of Forensic Science* 2005, 50: 1123 – 1127.
- ✓ Becker S, Gunaratnam L, Hicks T, Stoecklein W, Warman G. The differentiation of float glass using refractive index and elemental analysis. Comparisons of techniques. *Problems of Forensic Science* 2001, 47: 80–92.
- ✓ Bell S, Nawrocki H, Morris K. Forensic discrimination of glass using cathodoluminescence and CIE LAB color coordinates: A feasibility study. *Forensic Science International* 2009, 189: 93 – 99.
- ✓ Beijer R. Experiences with Zincon, a useful reagent for the determination of firing range with respect to leadfree ammunition. *Journal of Forensic Science* 1994, 39: 981 – 987.

- ✓ Benito S, Abrego Z, Sánchez A, Unceta N, Goicolea M, Barrio R. Characterisation of organic gunshot residues in lead-free ammunition using a new sample collection device for liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Forensic Science International* 2015, 246: 79 – 85.
- ✓ Bernal E, Revilla A. Simultaneous determination of inorganic and organic gunshot residues by capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A* 2004, 1061: 225 – 233.
- ✓ Breiman L. *Classification and regression trees*. Editorial Routledge. New York, 2017.
- ✓ Brožek-Mucha Z, Zadora G. Comparative study of glass microtraces in the case of breaking into a car. *Problems of Forensic Science* 1999, 39: 122 – 132.
- ✓ Brožek-Mucha Z. X-ray microanalysis of glass for forensic purposes – research on the persistence of glass fragments on clothing. *X-ray Spectrometry* 2008, 38: 58 – 67.
- ✓ Bueno J, Halámková L, Rzhetskii A, Lednev I. Raman microspectroscopic mapping as a tool for detection of gunshot residue on adhesive tape. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2018, 410: 7295 – 7303.
- ✓ Bueno J y Lednev I. Attenuated total reflectance-FT-IR imaging for rapid and automated detection of gunshot residue. *Analytical Chemistry* 2014, 86: 3389 – 3396.
- ✓ Bueno J, Sikirzhyski V, Lednev I. Raman spectroscopic analysis of gunshot residue offering great potential for caliber differentiation. *Analytical Chemistry* 2012, 84: 4334 – 4339.
- ✓ Buscaglia J. Elemental analysis of small glass fragments in forensic science. *Analytica Chimica Acta* 1994, 288: 17 – 24.
- ✓ Bustamante L, Paiva L, Sáez P, Soto P, Torres F. Aplicación de microscopía electrónica de doble haz, presión variable y detección de energía de rayos X (ESEM-FIB-EDX) en la investigación forense. *Revista Ciencia Forense* 2012, Año 2, num 2, 9 – 22.
- ✓ Buzzini P, Massonnet G, Monard F. The micro Raman analysis of paint evidence in criminalistics: case studies. *Journal of Raman Spectroscopy* 2006, 37: 922 – 931.

- ✓ Caddy B. Forensic examination of glass and paint: Analysis and interpretation. Taylor and Francis; London, New York, 2001.
- ✓ Camo software AS. The Unscrambler X. User manual. Norway, 2014.
- ✓ Capannesi G, Ciavola C, Sedda A. Determination of firing distance and firing angle by neutron activation analysis in a case involving gunshot wounds. *Forensic Science International* 1993, 61: 75 – 84.
- ✓ Centro de Experimentación y Seguridad Vial MAPFRE (CESVIMAP). Preparación de Superficies. El proceso de pintado de vehículos. 2010.
- ✓ Cetó X, O'Mahony A, Samek I, Windmiller J, del Valle M, Wang J. Rapid Field Identification of subjects involved in firearm-related crimes based on electroanalysis coupled with advanced chemometric data treatment. *Analytical Chemistry* 2012; 84: 10306-10314.
- ✓ Coenen T, Haegel N. Cathodoluminescence for the 21st century: Learning more from light. *Applied Physics Reviews* 2017, 4: 031103-1 – 031103-14.
- ✓ Dalby O, Butler D, Birkett J. Analysis of gunshot residue and associated materials – a review. *Journal of Forensic Sciences* 2010, 55: 924 – 943.
- ✓ De Forest P, Rourke L, Sargeant M, Pizzola P. Direct detection of gunshot residue on target: fine lead cloud deposit. *Journal of Forensic Identification* 2008; 58: 265 – 276.
- ✓ De Nolf W, Janssens K. Micro X-ray diffraction and fluorescence tomography for the study of multilayered automotive paints. *Surface and Interface Analysis* 2010, 42: 411 – 418.
- ✓ Dillon J.H. The modified Griess test: a chemically specific chromophoric test for nitrite compounds in gunshot residues. *The Association of Firearm and Tool Mark Examiners* 1990a, 22: 243 – 250.
- ✓ Dillon J.H. The sodium rhodizonate test: a chemically specific chromophoric test for lead in gunshot residues. *The Association of Firearm and Tool Mark Examiners* 1990b, 22: 251 – 256.
- ✓ Duarte A, Silva L, de Souza C, Stori E, Bouffleur L, Amaral L, Diaz J. Elemental quantification of large gunshot residues. *Nuclear instruments and methods in Physics research section B: Beam interactions with materials and atoms* 2015, 348: 170 – 173.

- ✓ Duckworth D, Morton S, Bayne C, Koons R, Montero S, Almirall R. Forensic glass analysis by ICP–MS: a multi-element assessment of discriminating power via analysis of variance and pairwise comparisons. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2002, 17: 662 – 668.
- ✓ El-Deftar M, Speers N, Eggins S, Foster S, Robertson J, Lennard C. Assessment and forensic application of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for the discrimination of Australian windows glass. *Forensic Science International* 2014, 241: 46 – 54.
- ✓ Fernández J.M. *El vidrio*. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Editorial Artegraf. España, 2003.
- ✓ Ferreira K, Oliveira A, Gonçalves A, Gomes J. Evaluation of hyperspectral imaging visible/near infrared spectroscopy as a forensic tool for automotive paint distinction. *Forensic Chemistry* 2017, 5: 46 – 52.
- ✓ Gemperline P. *Practical Guide to Chemometrics*. Editorial Taylor and Francis. New York, 2006.
- ✓ Ghosh J, Ghattas A. Bayesian variable selection under collinearity. *The American Statistician* 2015, 69: 165 – 173.
- ✓ Govaert F, Bernard M. Discriminating red spray paints by optical microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray fluorescence. *Forensic Science International* 2004, 140: 61 – 70.
- ✓ Hammond C. *The Basic of Crystallography and Diffraction*. Oxford University Press. New York. 2009
- ✓ Harrison H, Gilroy R. Firearms discharge GSRs. *Journal of Forensic Sciences* 1959; 4: 184 – 199.
- ✓ Hicks T, Monard Sermier F, Goldmann T, Brunelle A, Champod C, Margot P. The classification and discrimination of glass fragments using non destructive energy dispersive X-ray μ -fluorescence. *Forensic Science International*. 2003; 137: 107 – 118.
- ✓ Hinrichs R, Frank P.R, Vasconcellos M. Short range shooting distance estimation using variable pressure SEM images of the surroundings of bullet holes in textiles. *Forensic Science International* 2017, 272: 28 – 36.

- ✓ Hofer R, Graf S, Christen S. The use of unburned propellant powder for shooting-distance determination. Part I: Infrared luminiscence. *Forensic Science International* 2017, 273: 10 – 19.
- ✓ Howden C.R, Dudley R.J, Smalldon K.W. The analysis of small glass fragments using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Forensic Science Society* 1978, 18: 99 – 112.
- ✓ Innox-X System, Inc. Innov-X systems alpha series X-ray fluorescence spectrometers. Instruction manual. 2005.
- ✓ Kwofie F, Perera U, Allen M, Lavine K. Transmission infrared imaging microscopy and multivariate curve resolution applied to the forensic examination of automotive paints. *Talanta* 2018, 186: 662 – 669.
- ✓ Lambert D, Muehlethaler C, Gueissaz L, Massonet G. Raman analysis of multilayer automotive paints in forensic science: measurement variability and depth profile. *Journal of Raman Spectroscopy* 2014, 45: 1285 – 1292.
- ✓ Lambert D, Muehlethaler C, Esseiva P, Massonet G. Combining spectroscopic data in the forensic analysis of paint: application of multiblock technique as chemometric tool. *Forensic Science International* 2016.
- ✓ Larkin P.J. IR and Raman Spectroscopy. Principles and Spectral Interpretation. Editorial Elsevier. USA. 2011.
- ✓ Latkoczy C, Becker S, Dücking M, Günther D, Hoogewerff J, Almirall J, Buscaglia J, Dobney, Koons R, Montero S, Van der Peijl G, Stoecklein W, Trejo, Watling J, Zdanowicz V. Development and evaluation of a standard method for the quantitative determination of elements in float glass samples by LA-ICP-MS. *Journal of Forensic Science* 2005, 50: 1327 – 1341.
- ✓ Lewis I.R and Edwards H.G. Handbook of Raman Spectroscopy. Taylor and Francis. Ney York. 2001.
- ✓ Lirquen.cl/flotado.
<<http://www.lirquen.cl/el-vidrio/proceso-de-flotado/>>
[Consulta: 06 Febrero 2015]
- ✓ López P y Gómez P. Investigación criminal y criminalística. Editorial Temis S.A. Bogotá – Colombia. 2006.

- ✓ López-López M, Delgado J, García-Ruiz C. Analysis of macroscopic gunshot residues by Raman spectroscopy to assess the weapon memory effect. *Forensic Science International* 2013, 231: 1 – 5.
- ✓ Luo J, Smith N, Pantano C, Kim S. Complex refractive index of silica, silicate, borosilicate, boroaluminosilicate glasses – Analysis of glass network vibration modes with specular-reflection IR spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2018, 494: 94 – 103.
- ✓ Maleki M, Mouazen A, Ramon H, De Baerdemaeker J. Multiplicative Scatter Correction during on-line measurement with Near Infrared Spectroscopy. *Biosystems Engineering* 2007, 96: 427 – 433.
- ✓ May C, Watling J. A comparison of the use of refractive index (RI) and laser ablation inductively coupled plasma mass (LA–ICP–MS) for the provenance establishment of glass bottles. *Forensic Science Medicine and Pathology* 2009, 5: 66 – 76.
- ✓ McClelland J, Jones R, Bajic S. *Handbook of vibrational spectroscopy. FT–IR photoacoustic spectroscopy*. Editorial John Wiley & Sons Ltd. 2002.
- ✓ Melo L, Martiny A, Pinto A. Nano characterization of gunshot residues from Brazilian ammunition. *Forensic Science International* 2014, 240: 69 – 79.
- ✓ Morelato M, Beavis A, Ogle A, Doble P, Kirkbride P, Roux C. Screening of gunshot residues using desorption electrospray ionization–mass spectrometry (DESI–MS). *Forensic Science International* 2012, 217: 101 – 106.
- ✓ Moreno R. *Manual de introducción a la criminalística*. Editorial Porrúa S.A. México. 1977.
- ✓ Mou Y, Lakadwar J, Rabalais W. Evaluation of shooting distance by AFM and FTIR/ATR analysis of GSR. *Journal of Forensic Science* 2008, 56: 1381 – 1386.
- ✓ Muehlethaler C, Massonnet G, Esseiva P. The application of chemometrics on infrared and Raman spectra as a tool for the forensic analysis of paints. *Forensic Science International* 2011, 209: 173 – 182.
- ✓ Muehlethaler C, Massonnet G, Esseiva P. Discrimination and classification of FTIR spectra of red, blue and green spray paints using a multivariate statistical approach. *Forensic Science International* 2014, 244: 170 – 178.

- ✓ Naciones Unidas. Situación de la delincuencia y la justicia penal en el mundo. 12° Congreso de las Naciones Unidas sobre Prevención del Delito y Justicia Penal 2010.
- ✓ Napier G, Nobile A, Neocleous T. An online application for the classification and evidence evaluation of forensic glass fragments. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 2015, 145: 418 – 425.
- ✓ Neri M, Turillazi E, Riezzo I, Fineschi V. The determination of firing distance applying a microscopic quantitative method and confocal laser scanning microscopy for detection of gunshot residue particles. *International Journal of Legal Medicine* 2007, 121: 287 – 292.
- ✓ Nieznańska J, Zięba-Palus J, Kościelniak P. Physico-chemical study of car paints coats. *Problems of Forensic Science* 1999, 39: 77 – 89.
- ✓ Niewöhner L, Barth M, Neimke D, Latzel S, Stamouli A, Nys B, Gunaratnam L, Fries K, Uhlig S, Baldauf H. Development, design, and realization of a proficiency test for the Forensic Determination of Shooting distances – FSDS 2015. *Forensic Chemistry* 2016, 1: 22 – 33
- ✓ O'Donnel C, Fagan C, Cullen P. *Process Analytical Technology for the Food Industry*. Springer. 2014.
- ✓ Ojena S y De Forest P. Precise refractive index determination by the immersion method, using phase contrast microscopy and the Mettler Hot Stage. *Journal of Forensic Science Society* 1972, 12: 315 – 329.
- ✓ Olivieri A, Rivas G. La química analítica en el siglo XXI. *Revista Ciencia hoy* 2011, 21: 51 – 56.
- ✓ Oommen Z, Pierce S. Lead-Free Primer Residues: A qualitative characterization of Winchester WinClean™, Remington/UMC LeadLess™, Federal BallistiClean™, and Speer Lawman CleanFire™ Handgun Ammunition. *Journal of Forensic Science* 2006, 15: 509 – 519.
- ✓ Pilkington.com/solarcontrol/
<<http://www.pilkington.com/south-america/chile/spanish/products/bp/bybenefit/solarcontrol/solare/default.htm>>
[Consulta: 23 Octubre 2018]
- ✓ Rashid N, Hussain W, Ahmad A, Abdullah F. Performance of classification analysis: A comparative study between PLS-DA and integrating PCA+LDA. *Mathematics and Statistics* 2019, 7: 24 – 28.

- ✓ Reid L, Chahna K, Bond J, Almond M, Black S. Stubs versus swabs? A comparison of gunshot residue collection techniques. *Journal of Forensic Sciences* 2010, 55: 753 – 756.
- ✓ Rómolo F, Margot P. Identification of gunshot residue: a critical review. *Forensic Science International* 2001, 119: 195 – 211.
- ✓ Rosenberg M, Dockery C. Determining the lifetime of detectable amounts of gunshot residue on the hands of a shooter using laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Spectroscopy* 2008, 62: 1238-1241.
- ✓ Santos A, Ramos P, Fernandes L, Magalhães T, Almeida A, Sousa A. Firing distance estimation base on the analysis of GSR distribution on the tarjet surface using ICP–MS – An experimental study with a 7.65mm x 17mm Browning pistol (.32 ACP). *Forensic Science International* 2015, 247: 62 – 68.
- ✓ Sarraguça J, Lima C, Machado F, Lopes J, Almeida A, Fernandes L, Magalhães, Santos A. A FT–NIR spectroscopy methodology to estimate firing distance based on the direct analysis of the bullet impact surface. *Analyst* 2016, 141: 4410 – 4416.
- ✓ Schanda J. *Colorimetry. Understanding the CIE system.* John Wiley & Sons Inc. New Jersey. 2007.
- ✓ Scherrer N, Stefan Z, Francoise D, Annete F, Renate K. Synthetic organic pigments of the 20th and 21st century relevant to artist's paints: Raman spectra reference collection. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2009, 73: 505 – 524.
- ✓ Screenivasulu V, Upender G, Swapna, V Vamsi Priya, V. Chandra Moulli, M Prasad. Raman, DSC, ESR and optical properties of lithium cadmium zinc tellurite glass. *Physica B* 2014, 454: 60 – 66.
- ✓ Sharma S.P, Lahiri S.C. A preliminary investigation into the use of FTIR microscopy as a probe for the identification of bullet entrance holes and the distance of firing. *Science and Justice* 2009, 49: 197 – 204.
- ✓ Schumacher R, Barth M, Neimke D, Niewöhner L. Investigation of gunshot residue patterns using milli-XRF-techniques: first experiences in casework. *Proc. SPIE 7729, Scanning Microscopy* 2010, 772917.
- ✓ Souza J, Neto P, Viebig S, Durrant S. Measurements of gunshot residues by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry – Further studies with pistols. *Forensic Science International* 2007, 172: 63 – 66.

- ✓ Suryanarayana C and Grant Norton M. X-Ray Difracción. A practical approach. Springer Science + Business Media. New York. 1998.
- ✓ Szyrkowska M, Parczewski A, Szajdak K, Rogowski J. Examination of gunshot residues transfer using ToF-SIMS. *Surface and Interface Analysis* 2012, 45: 596 – 600.
- ✓ Talavera I y Rodríguez J. Estado del Arte del reconocimiento de patrones en la quimiometría. Reporte Técnico, 2008.
- ✓ Trejos T, Koons R, Weis P, Becker S, Berman T, Dalpe C, Duecking M, Buscaglia J, Eckert-Lumsdon T, Ernst T, Hanlon C, Heydon A, Mooney K, Nelson R, Olsson K, Schenk E, Palenik C, Pollock EC, Rudell D, Ryland S, Tarifa A, Valadez M, Van Es A, Zdanowicz V, Almirall J. Forensic analysis of glass by μ -XRF, SN-ICP-MS, LA-ICP-MS and LA-ICP-OES: evaluation of the performance of different criteria for comparing elemental composition. *Journal Analytical Atomic Spectrometry* 2013, 28: 1270 – 1282.
- ✓ Trejos T, Vander Pyl C, Menking-Hoggatt K, Alvarado A, Arroyo L. Fast identification of inorganic and organic gunshot residues by LIBS and electrochemical methods. *Forensic Chemistry* 2018, 8: 146 – 156.
- ✓ Trygg J. and Wold S. Orthogonal projections to latent structures (O-PLS). *Journal of Chemometrics* 2002, 16: 110 – 128.
- ✓ Trzcińska B, Zięba-Palus J, Kościelniak P. Application of microspectrometry in the visible range to differentiation of car paints for forensic purposes. *Journal of Molecular Structure* 2009, 924 – 926: 393 – 399.
- ✓ Tocaia E, Souza J, Rodrigues C, Neto O, Viebig S. Identificação de resíduos de disparos de armas de fogo por meio da técnica de espectrometria de massas de alta resolução com fonte de plasma indutivo. *Química Nova* 2004, 27: 409 – 413.
- ✓ Tong Y, Wu Z, Yang C, Yu J, Zhang X, Yang S, Deng X, Xu Y, Wen Y. Determination of diphenylamine stabilizer and its nitrated derivatives in smokeless gunpowder using a tandem MS method. *The Analyst* 2001, 126: 480 – 484.

- ✓ Turillazzi E, Di Peri G, Nieddu A, Bello S, Monaci F, Neri M, Pomara C, Rabozzi R, Riezzo I, Fineschi V. Forensud. Analytical and quantitative concentration of gunshot residues (Pb, Sb, Ba) to estimate entrance hole and shooting-distance using confocal laser microscopy and inductively coupled plasma atomic emission spectrometer analysis: an experimental study. *Forensic Science International* 2013, 231:142 – 149.
- ✓ Umetrics a MKS Company. User guide to SIMCA 13. Malmö – Suecia. 2012.
- ✓ Van Es A, Wiarda W, Hordijk M, Alberink I, Vergeer P. Implementation and assessment of a likelihood ratio approach for the evaluation of LA–ICP–MS evidence in forensic glass analysis. *Science and Justice* 2017, 57: 181 – 192.
- ✓ Vanini G, Destefani C, Merlo B, Carneiro M, Filgueiras P, Poppi R, Romão W. Forensic ballistics by inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy: Quantification of gunshot residues and prediction of the number of shots using different firearms. *Microchemical Journal* 2015, 118: 19 – 25.
- ✓ Verma H.R. Atomic and Nuclear Analytical Methods. XRF, Mössbauer, XPS, NAA and Ion-Beam Spectroscopic Techniques. Springer, Berlin. 2007.
- ✓ Wise B, Gallagher N, Bro R, Shaver J, Windig W, Koch R. PLS_Toolbox Version 4.0 for use with MATLAB. Eigenvector Research Inc. USA. 2006
- ✓ Wilkinson J, Locke J, Laing D. The Examination of paints as thin sections using visible microspectrophotometry and fourier transform infrared microscopy. *Forensic Science International* 1988, 88: 43 – 52.
- ✓ Wu Z, Tong Y, Yu J, Zhang X, Pan C, Deng X, Xu Y, Wen Y. Detection of N,N'-diphenyl-N,N'-dimethylurea (methylcentralite) in gunshot residues using MS-MS method. *The Analyst* 1999, 124: 1563 – 1567.
- ✓ Zadora G, Brożek-Mucha Z. The use of chosen methods of statistical and chemometric analysis in forensic examinations of glass. *Problems of Forensic Science* 1999, 40: 33 – 71.
- ✓ Zadora G, Brożek-Mucha Z, Parczewski A. A classification of glass microtraces. *Problems of Forensic Science* 2001a, 47: 137 – 143.
- ✓ Zadora G, Brożek-Mucha Z, Parczewski A. A differentiation of glass microtraces of the same qualitative composition. *Problems of Forensic Science* 2001b, 47: 144 – 146.

- ✓ Zadora G. Glass analysis for forensic purposes – a comparison of classification methods. *Journal of Chemometrics* 2007; 21: 174 – 186.
- ✓ Zapata F, López-López M, Amigo J, García-Ruiz C. Multi-spectral imaging for the estimation of shooting distances. *Forensic Science International* 2018, 282: 80 – 85.
- ✓ Zeichner A, Eldar B, Glattstein B, Koffman A, Tamiri T, Muller D. Vacuum collection of gunpowder residues from clothing worn by shooting suspects, and their analysis by GC/TEA, IMS, and GC/MS. *Journal of Forensic Science* 2003, 48: 961 – 972.
- ✓ Zięba-Palus J, Trzcńska B. Paint as an evidence – selected cases. *Problems of Forensic Science* 2004, 57: 124 – 138.
- ✓ Zięba-Palus J, Borosiewicz R. Examination of multilayer paint coats by the use of infrared, Raman and XRF spectrometry for forensic purposes. *Journal of Molecular Structure* 2006, 792 – 793: 286 – 292.
- ✓ Zięba-Palus J, Trzcńska B, Kościelniak P. Comparative analysis of car paint traces in terms of color by vis microspectrometry for forensic needs. *Analytical Letters* 2010, 43: 436 – 445.
- ✓ Zięba-Palus J, Michalska A, Weselucha-Birczyńska. Characterization of paint samples by infrared and Raman spectroscopy for criminalistics purposes. *Journal of Molecular Structure* 2011, 993: 134 – 141.
- ✓ Zięba-Palus J, Trzcńska B. Study of pigment composition in paint traces by microspectrometric techniques. *Problems of Forensic Science* 2012, 89: 5 – 16.

9. Anexo 1

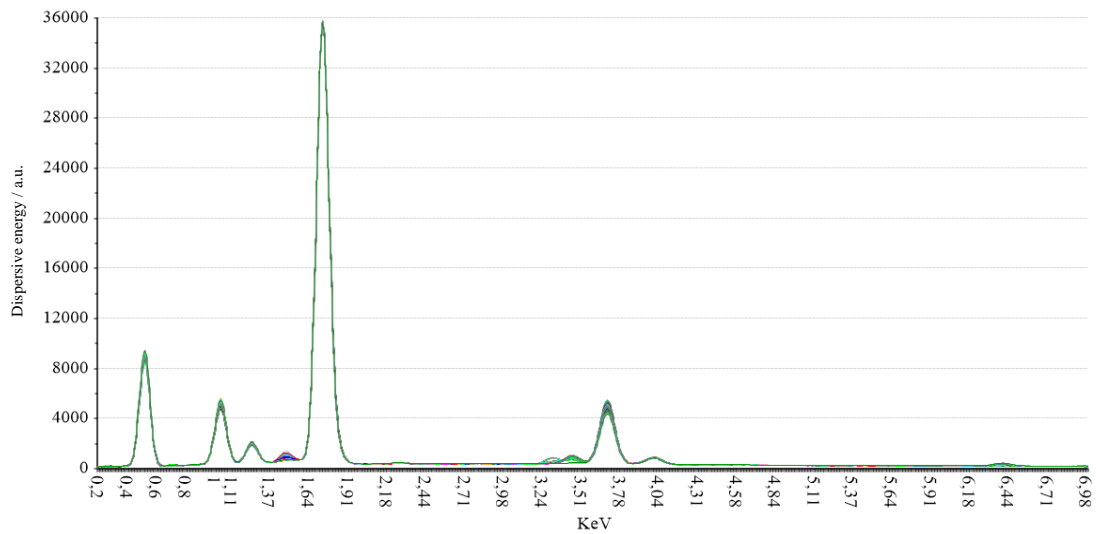


Figura 57: Espectros de energía dispersiva de rayos X corregidos mediante MSC y SGS, en el intervalo de 0.2 – 7.0 KeV de las 160 muestras de vidrio diferenciadas por color.

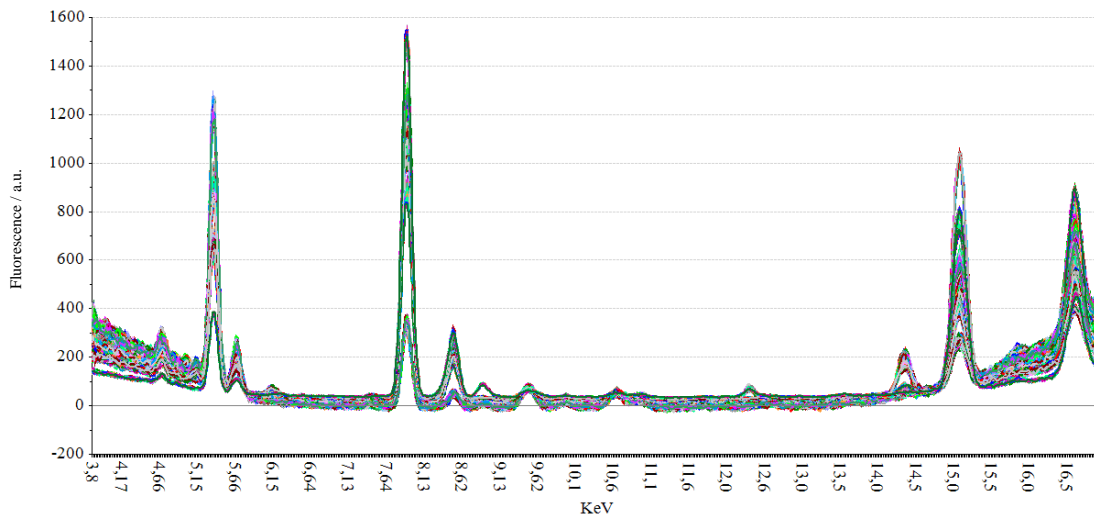


Figura 58: Espectros de fluorescencia de rayos X corregidos mediante MSC y SGS, en el intervalo de 3.8 y 17 KeV de las 160 muestras de vidrio diferenciadas por color.

Tabla 69: Tabla de clasificación de LDA ejecutado sobre los 10 primeros componentes principales de PCA realizado sobre los espectros de fluorescencia de rayos X corregidos de los vidrios para el set de calibración

Set de Calibración											
Clases	Clases Predichas										Total
Actuales	CLK155	CLK440	CLK445	CLK755	CLS136	CLS120	RFVE	EAAB	EABG	EABZ	Total
CLK155	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6
CLK440	0	5	1	0	0	0	0	0	0	0	6
CLK445	0	1	5	0	0	0	0	0	0	0	6
CLK755	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0	6
CLS136	0	0	0	0	5	1	0	0	0	0	6
CLS120	0	0	0	0	1	5	0	0	0	0	6
RFVE	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0	6
EAAB	0	0	0	0	0	0	0	6	0	0	6
EABG	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0	6
EABZ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	6
Clases	Clases Predichas										Total
Actuales	EACL	EAEG	EALE	FLVC	CTST	SEBG	SEEG	STAB	STEG	STSG	Total
EACL	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6
EAEG	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	6
EALE	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0	6
FLVC	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0	6
CTST	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0	6
SEBG	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0	6
SEEG	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0	6
STAB	0	0	0	0	0	0	0	6	0	0	6
STEG	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0	6
STSG	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	6

Tabla 70: Tabla de clasificación de PLS-DA ejecutado sobre los espectros de fluorescencia de rayos X corregidos de los vidrios del set de calibración.

Set de Calibración											
Clases	Clases Predichas										Total
Actuales	CLK155	CLK440	CLK445	CLK755	CLS136	CLS120	RFVE	EAAB	EABG	EABZ	Total
CLK155	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6
CLK440	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	6
CLK445	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0	6
CLK755	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0	6
CLS136	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0	6
CLS120	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0	6
RFVE	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0	6
EAAB	0	0	0	0	0	0	0	6	0	0	6
EABG	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0	6
EABZ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	6

Clases	Clases Predichas										Total
Actuales	EACL	EAEG	EALE	FLVC	CTST	SEBG	SEEG	STAB	STEG	STSG	Total
EACL	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6
EAEG	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	6
EALE	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0	6
FLVC	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0	6
CTST	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0	6
SEBG	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0	6
SEEG	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	5
STAB	0	0	0	0	0	0	0	6	0	0	6
STEG	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0	6
STSG	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	6

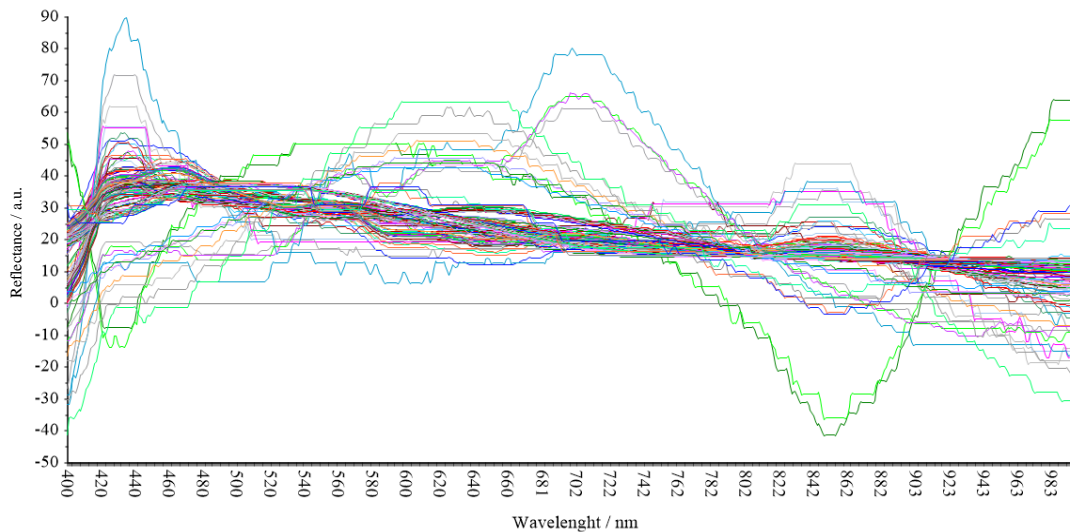


Figura 59: Espectros de reflectancia corregidos mediante MSC y SGS, en el intervalo de luz visible, entre 400 y 700 nm.

Tabla 71: Tabla de clasificación de LDA ejecutado sobre los 10 primeros componentes principales de PCA realizado sobre los espectros de reflectancia corregidos de los vidrios para el set de calibración.

Set de Calibración											
Clases	Clases Predichas										
Actuales	CLK155	CLK440	CLK445	CLK755	CLS136	CLS120	RFVE	EAAB	EABG	EABZ	Total
CLK155	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5
CLK440	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	6
CLK445	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0	6
CLK755	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0	6
CLS136	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0	6
CLS120	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0	6
RFVE	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0	6
EAAB	0	0	0	0	0	0	0	6	0	0	6
EABG	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0	6
EABZ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	6
Clases	Clases Predichas										
Actuales	EACL	EAEG	EALE	FLVC	CTST	SEBG	SEEG	STAB	STEG	STSG	Total
EACL	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6
EAEG	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	6
EALE	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0	6
FLVC	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0	6
CTST	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0	6
SEBG	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0	6
SEEG	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0	6
STAB	0	0	0	0	0	0	0	6	0	0	6
STEG	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0	6
STSG	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	6

Tabla 72: Tabla de clasificación de PLS–DA realizado sobre los espectros de reflectancia corregidos de los vidrios para el set de calibración.

Set de Calibración											
Clases	Clases Predichas ⁰										Total
Actuales	CLK155	CLK440	CLK445	CLK755	CLS136	CLS120	RFVE	EAAB	EABG	EABZ	Total
CLK155	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6
CLK440	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	6
CLK445	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0	6
CLK755	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0	6
CLS136	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0	6
CLS120	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0	6
RFVE	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0	6
EAAB	0	0	0	0	0	0	0	6	0	0	6
EABG	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0	6
EABZ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	6
Clases	Clases Predichas										Total
Actuales	EACL	EAEG	EALE	FLVC	CTST	SEBG	SEEG	STAB	STEG	STSG	Total
EACL	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6
EAEG	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	6
EALE	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0	6
FLVC	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0	6
CTST	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0	6
SEBG	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0	6
SEEG	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0	6
STAB	0	0	0	0	0	0	0	6	0	0	6
STEG	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0	6
STSG	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	6

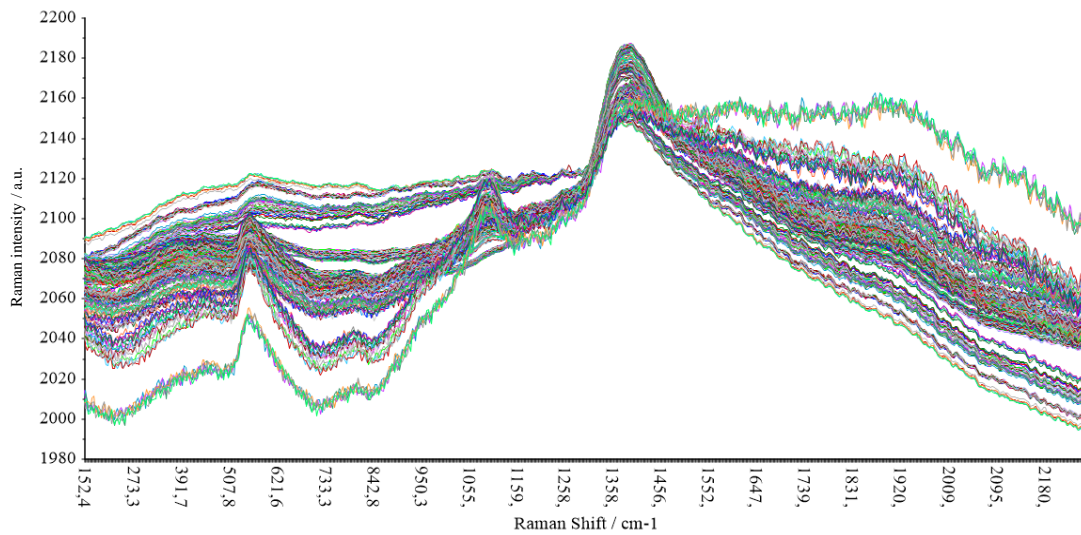


Figura 60: Espectros Raman corregidos mediante MSC y SGS, en el intervalo de 150 – 2250 cm^{-1} de las 160 muestras de vidrio diferenciadas por color.

Tabla 73: Tabla de clasificación de LDA ejecutado sobre los 10 primeros componentes principales de PCA realizado sobre los espectros Raman corregidos de los vidrios para el set de calibración.

Set de Calibración											
Clases	Clases Predichas0										Total
Actuales	CLK155	CLK440	CLK445	CLK755	CLS136	CLS120	RFVE	EAAB	EABG	EABZ	Total
CLK155	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5
CLK440	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	6
CLK445	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0	6
CLK755	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0	6
CLS136	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0	6
CLS120	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0	6
RFVE	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0	6
EAAB	0	0	0	0	0	0	0	6	0	0	6
EABG	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0	6
EABZ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	6

Clases Predichas											
Clases	EAEL	EAEG	EALC	FLVC	CTST	SEBG	SEEG	STAB	STEG	STSG	Total
Actuales	EAEL	EAEG	EALC	FLVC	CTST	SEBG	SEEG	STAB	STEG	STSG	Total
EAEL	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6
EAEG	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	6
EALC	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0	6
FLVC	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0	6
CTST	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0	6
SEBG	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0	6
SEEG	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0	6
STAB	0	0	0	0	0	0	0	6	0	0	6
STEG	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0	6
STSG	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	6

Tabla 74: Tabla de clasificación de PLS-DA realizado sobre los espectros Raman corregidos de 119 muestras de vidrio para el set de calibración.

Set de Calibración											
Clases	Clases Predichas										
Actuales	CLK155	CLK440	CLK445	CLK755	CLS136	CLS120	RFVE	EAAB	EABG	EABZ	Total
CLK155	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6
CLK440	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	6
CLK445	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0	6
CLK755	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0	6
CLS136	0	0	0	0	6	1	0	0	0	0	6
CLS120	0	0	0	0	1	6	0	0	0	0	6
RFVE	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0	6
EAAB	0	0	0	0	0	0	0	6	0	0	6
EABG	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0	6
EABZ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	6
Clases	Clases Predichas										
Actuales	EACL	EAEG	EALE	FLVC	CTST	SEBG	SEEG	STAB	STEG	STSG	Total
EACL	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6
EAEG	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	6
EALE	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0	6
FLVC	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0	6
CTST	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0	6
SEBG	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0	6
SEEG	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0	6
STAB	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	5
STEG	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0	6
STSG	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	6

10. Anexo 2.

Tabla 75: Porcentajes de clasificación del set de validación utilizando OPLS-DA sobre espectros Raman en pinturas automorices de color gris.

Set de Validación		Clases Predichas													
Clases Actuales		Hd G91	Hd NH6	Hy KO	Hy SG	Mz 24E	Ns K45	Pg ETH	Ty IC3	Ty ID2	Vw L47M	Vw LA1W	Vw LB7Z	Vw LY7M	Vw LY7T
HdG91		90%													
HdNH6			25%												
HyKO				38%											
HySG															19%
Mz24E						49%									
NsK45							21%								
PgETH								79%							
TyIC3									24%						
TyID2										102%					
VwL47M											42%				
VwLA1W												35%			
VwLB7Z													57%		
VwLY7M														47%	
VwLY7T															21%

Tabla 76: Porcentajes de clasificación del set de validación utilizando OPLS-DA sobre espectros Raman en pinturas automorices de color rojo.

Set de Validación							
Clases	Clases Predichas						
Actuales	Fd2251	HyHB	NsAG2	NsAG2.2	PgEKB	Ty3E5	VwLY3D
Fd2251	66%	-	-	-	-	-	-
HdHB	-	65%	-	-	-	-	-
NsAG2	-	-	113%	-	-	-	-
NsAG2.2	-	-	-	48%	-	-	-
PgEKB	-	-	-	-	40%	-	-
Ty3E5	-	-	-	-	-	106%	-
VwLY3D	-	-	-	-	-	-	80%

Tabla 77: Porcentajes de clasificación del set de validación utilizando OPLS–DA sobre espectros infrarrojo fotoacústicos en pinturas automorices de color gris.

Clases Actuales		Set de Validación													
		Clases Predichas													
		Hd G91	Hd NH6	Hy KO	Hy SG	Mz 24E	Ns K45	Pg ETH	Ty1 C3	Ty ID2	Vw L47M	Vw LAIW	Vw LB7Z	Vw LY7M	Vw LY7T
HdG91		38%													
HdNH6			18%												
HyKO				31%											
HySG								44%							
Mz24E													22%		
NsK45							29%								
PgETH								28%							
Ty1C3									53%						
Ty1D2															36%
VwL47M											17%				
WvLAIW												84%			
VwLB7Z													31%		
VwLY7M														67%	
VwLY7T															61%

Tabla 78: Porcentajes de clasificación del set de validación utilizando OPLS–DA sobre espectros infrarrojo fotoacústicos en pinturas automorices de color rojo.

Set de Validación								
Clases	Clases Predichas							
Actuales	Fd2251	HyHB	NsAG2	NsAG2.2	PgEKB	Ty3E5	VwLY3D	
Fd2251	52%	-	-	-	-	-	-	
HdHB	-	65%	-	-	-	-	-	
NsAG2	-	-	54%	-	-	-	-	
NsAG2.2	-	-	-	49%	-	-	-	
PgEKB	-	-	-	-	30%	-	-	
Ty3E5	-	-	-	-	-	99%	-	
VwLY3D	-	-	-	-	-	-	64%	

Tabla 79: Porcentajes de clasificación del set de validación utilizando OPLS–DA sobre espectros infrarrojo de reflectancia total en pinturas automorices de color gris.

Set de Validación		Clases Predichas													
		Hd G91	Hd NH6	Hy KO	Hy SG	Mz 24E	Ns K45	Pg ETH	Ty IC3	Ty ID2	Vw L47M	Vw LA1W	Vw LB7Z	Vw LY7M	Vw LY7T
Clases Actuales	Hd G91	98%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Hd NH6	-	15%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Hy KO	-	-	23%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Hy SG	-	-	-	27%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Mz 24E	-	-	-	-	13%	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ns K45	-	-	-	-	-	45%	-	-	-	-	-	-	-	-
	Pg ETH	-	-	-	-	-	-	13%	-	-	-	-	-	-	-
	Ty IC3	-	-	-	-	-	-	-	43%	-	-	-	-	-	-
	Ty ID2	-	-	-	-	-	-	-	-	38%	-	-	-	-	-
	Vw L47M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13%	-	-	-	-
	Vw LA1W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	52%	-	-	-
	Vw LB7Z	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18%	-	-
	Vw LY7M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	65%	-
	Vw LY7T	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	38%

Tabla 80: Porcentajes de clasificación del set de validación utilizando OPLS–DA sobre espectros infrarrojo de reflectancia total en pinturas automorices de color rojo.

Set de Validación							
Clases	Clases Predichas						
Actuales	Fd2251	HyHB	NsAG2	NsAG2.2	PgEKB	Ty3E5	VwLY3D
Fd2251	59%	-	-	-	-	-	-
HdHB	-	59%	-	-	-	-	-
NsAG2	-	-	97%	-	-	-	-
NsAG2.2	-	-	-	73%	-	-	-
PgEKB	-	-	-	-	53%	-	-
Ty3E5	-	-	-	-	-	95%	-
VwLY3D	-	-	-	-	-	-	57%

Tabla 81: Porcentajes de clasificación del set de validación utilizando OPLS-DA sobre espectros de fluorescencia de rayos X en pinturas automoricas de color gris.

Set de Validación		Clases Predichas													
		Hd G91	Hd NH6	Hy KO	Hy SG	Mz 24E	Ns K45	Pg ETH	Ty 1C3	Ty ID2	Vw L47M	Vw LA1W	Vw LB7Z	Vw LY7M	Vw LY7T
Clases Actuales	Hd G91	89%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Hd NH6	-	28%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Hy KO	-	-	92%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Hy SG	-	-	-	12%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Mz 24E	-	-	-	-	15%	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ns K45	-	-	-	-	-	16%	-	-	-	-	-	-	-	-
	Pg ETH	-	-	-	-	-	-	45%	-	-	-	-	-	-	-
	Ty 1C3	-	-	-	-	-	-	-	29%	-	-	-	-	-	-
	Ty ID2	-	-	-	-	-	-	-	-	17%	-	-	-	-	-
	Vw L47M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	48%	-	-	-	-
	Wv LA1W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	52%	-	-	-
	Vw LB7Z	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18%	-	-
	Vw LY7M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	65%	-
	Vw LY7T	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15%

Tabla 82: Porcentajes de clasificación del set de validación utilizando OPLS-DA sobre espectros de fluorescencia de rayos X en pinturas automorices de color rojo.

Set de Validación							
Clases	Clases Predichas						
Actuales	Fd2251	HyHB	NsAG2	NsAG2.2	PgEKB	Ty3E5	VwLY3D
Fd2251	81%	-	-	-	-	-	-
HdHB	-	38%	-	-	-	-	-
NsAG2	-	-	90%	-	-	-	-
NsAG2.2	-	-	-	78%	-	-	-
PgEKB	-	-	-	-	45%	-	-
Ty3E5	-	-	-	-	-	63%	-
VwLY3D	-	-	-	-	-	-	94%

Tabla 83: Porcentajes de clasificación del set de validación utilizando OPLS-DA sobre difractogramas en pinturas automrices de color gris.

Set de Validación		Clases Predichas													
Clases Actuales		Hd G91	Hd NH6	Hy KO	Hy SG	Mz 24E	Ns K45	Pg ETH	Ty 1C3	Ty 1D2	Vw L47M	Vw LA1W	Vw LB7Z	Vw LY7M	Vw LY7T
HdG91		24%													
HdNH6			26%												
HyKO				90%											
HySG					14%										
Mz24E						42%									
NsK45							14%								
PgETH								21%							
Ty1C3									51%						
Ty1D2										21%					
VwL47M											38%				
WvLA1W												28%			
VwLB7Z													71%		
VwLY7M														37%	
VwLY7T															20%

Tabla 84: Porcentajes de clasificación del set de validación utilizando OPLS–DA sobre difractogramas en pinturas automorices de color rojo.

Set de Validación							
Clases	Clases Predichas						
Actuales	Fd2251	HyHB	NsAG2	NsAG2.2	PgEKB	Ty3E5	VwLY3D
Fd2251	85%	-	-	-	-	-	-
HdHB	-	33%	-	-	-	-	-
NsAG2	-	-	91%	-	-	-	-
NsAG2.2	-	-	-	81%	-	-	-
PgEKB	-	-	-	-	32%	-	-
Ty3E5	-	-	-	-	-	75%	-
VwLY3D	-	-	-	-	-	-	84%

Tabla 85: Porcentajes de clasificación del set de validación utilizando OPLS–DA sobre la fusión de datos Raman – ATR-FTIR en pinturas automorices de color gris.

Set de Validación		Clases Predichas												
Clases Actuales	Hd G91	Hd NH6	Hy KO	Hy SG	Mz 24E	Ns K45	Pg ETH	Ty IC3	Ty ID2	Vw L47M	Vw LA1W	Vw LB7Z	Vw LY7M	Vw LY7T
HdG91	100%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HdNH6	-	38%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HyKO	-	-	47%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HySG	-	-	-	26%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mz24E	-	-	-	-	47%	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NsK45	-	-	-	-	-	48%	-	-	-	-	-	-	-	-
PgETH	-	-	-	-	-	-	28%	-	-	-	-	-	-	-
TyIC3	-	-	-	-	-	-	-	39%	-	-	-	-	-	-
TyID2	-	-	-	-	-	-	-	-	68%	-	-	-	-	-
VwL47M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	39%	-	-	-	-
VwLA1W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	64%	-	-	-
VwLB7Z	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	44%	-	-
VwLY7M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	54%	-
VwLY7T	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	57%

Tabla 86: Porcentajes de clasificación del set de validación utilizando OPLS–DA sobre la fusión de datos Raman – ATR-FTIR en pinturas automorices de color rojo.

Set de Validación							
Clases	Clases Predichas						
Actuales	Fd2251	HyHB	NsAG2	NsAG2.2	PgEKB	Ty3E5	VwLY3D
Fd2251	96%	-	-	-	-	-	-
HdHB	-	66%	-	-	-	-	-
NsAG2	-	-	104%	-	-	-	-
NsAG2.2	-	-	-	95%	-	-	-
PgEKB	-	-	-	-	85%	-	-
Ty3E5	-	-	-	-	-	97%	-
VwLY3D	-	-	-	-	-	-	77%

Tabla 87: Porcentajes de clasificación del set de validación utilizando OPLS–DA sobre la fusión de datos XRD – XRF en pinturas automrices de color gris.

Set de Validación		Clases Predichas													
Clases Actuales	Clases Predichas														
	Hd G91	Hd NH6	Hy KO	Hy SG	Mz 24E	Ns K45	Pg ETH	Ty IC3	Ty ID2	Vw L47M	Vw LA1W	Vw LB7Z	Vw LY7M	Vw LY7T	
HdG91	74%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
HdNH6	-	34%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
HyKO	-	-	86%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
HySG	-	-	-	34%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Mz24E	-	-	-	-	37%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
NsK45	-	-	-	-	-	16%	-	-	-	-	-	-	-	-	
PgETH	-	-	-	-	-	-	26%	-	-	-	-	-	-	-	
TyIC3	-	-	-	-	-	-	-	64%	-	-	-	-	-	-	
TyID2	-	-	-	-	-	-	-	-	20%	-	-	-	-	-	
VwL47M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40%	-	-	-	-	
WwLA1W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	45%	-	-	-	
VwLB7Z	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	61%	-	-	
VwLY7M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	45%	-	
VwLY7T	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	26%	

Tabla 88: Porcentajes de clasificación del set de validación utilizando OPLS–DA sobre la fusión de datos XRD – XRF en pinturas automorices de color rojo.

Set de Validación								
Clases	Clases Predichas							
Actuales	Fd2251	HyHB	NsAG2	NsAG2.2	PgEKB	Ty3E5	VwLY3D	
Fd2251	76%	-	-	-	-	-	-	
HdHB	-	42%	-	-	-	-	-	
NsAG2	-	-	92%	-	-	-	-	
NsAG2.2	-	-	-	56%	-	-	-	
PgEKB	-	-	-	-	50%	-	-	
Ty3E5	-	-	-	-	-	53%	-	
VwLY3D	-	-	-	-	-	-	92%	

11. Anexo 3

Tabla 89: Porcentajes de clasificación del set de validación utilizando OPLS–DA sobre espectros de FTIR-PAS en pólvora de municiones .38.

Set de Validación							
Clases Actuales	Clases Predichas						
	CBC	FAMAE	HP	RP	S&B	SAKO	WIN
CBC	95%	0	0	0	0	0	0
FAMAE	0	60%	0	0	0	0	0
HP	0	0	87%	0	0	0	0
RP	0	0	0	95%	0	0	0
S&B	0	0	0	0	88%	0	0
SAKO	0	0	0	0	0	39%	0
WIN	0	0	0	0	0	0	68%

Tabla 90: Porcentajes de clasificación del set de validación utilizando OPLS–DA sobre espectros de FTIR-PAS en pólvora de municiones 9 mm.

Set de Calibración									
Clases Actuales	Clases Predichas								
	CBC	FAMAE	GECO	LAPUA	RP	RPLF	S&B	SPEER	WIN
CBC	55-83%	0	0	0	0	0	0	0	0
FAMAE	1	59-72%	0	0	0	0	0	0	0
GECO	0	0	82-99%	0	0	0	0	0	0
LAPUA	0	0	0	40%	0	0	0	0	0
RP	0	0	0	0	67%	0	0	0	0
RPLF	0	0	0	0	0	70-99%	0	0	0
S&B	0	0	0	0	0	0	45%	0	0
SPEER	0	0	0	0	0	0	0	46-102	0
WIN	0	0	0	0	0	0	0	0	58-81%