

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“IDENTIFICACIÓN DE PROPELENTES Y RESIDUOS DE
DISPARO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA
RAMAN E INFRARROJA”**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN
CIENCIAS EN QUÍMICA

ELABORADA POR:

VÍCTOR FRANCO BADAJOZ GUZMÁN

ASESOR:

Dr. ADOLFO LA ROSA - TORO GÓMEZ

LIMA – PERÚ

2022

DEDICATORIA

Esta Tesis se la dedico a mis padres por haberme formado como la persona que soy, me dieron siempre el aliento y la confianza en mis decisiones; por ello mucho de mis logros se lo debo a ustedes.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer al financiamiento otorgado por el convenio CONV-00028-2015-FONDECYT-MINEDU, con ello ha sido posible la realización del presente trabajo de investigación.

A mi asesor de tesis el Dr. Adolfo La Rosa-Toro Gómez por guiarme en todo momento en la realización de mi trabajo, por todos los aportes y conocimientos transmitidos.

Un agradecimiento muy especial a mi asesora de la UAH la Dra. Carmen García Ruiz por haberme recibido e integrado en su grupo de investigación (CINQUIFOR), sus conocimientos y aportes fueron importantes para el desarrollo de la presente tesis.

Al Dr. Félix Zapata Arráez con quien trabajé directamente durante mi estancia en la UAH, sus capacitaciones, consejos y apoyo incondicional me ayudaron mucho a direccionar mi trabajo de investigación.

A todos mis compañeros del grupo CINQUIFOR y GIEA por todos los consejos, palabras de aliento y motivación durante el periodo de mi maestría.

Agradecer también a los peritos del departamento de Ingeniería Forense de la DIRCRI-PNP., por toda la información y capacitación prestada. En especial a mi Comandante PNP Lily Miranda Huarcahuari por su paciencia y aportes en cuanto a temas relacionados con municiones y residuos de disparos.

A mis amigos de la Maestría en Ciencias con Mención en Química por estar siempre cuando más los necesité. A José Morales, Rocío Ramírez y Silvia Canchari por ser mis compañeros y amigos de grupo, la Maestría se tornó divertida con Uds. Los aprecio mucho.

Finalmente quisiera agradecer a mis padres por haber estado presente en toda mi trayectoria profesional, apoyándome en todo momento tanto en las buenas como en las malas, soy lo que soy gracias a ellos. A mi hermano que siempre estuvo presente celebrando todos mis logros, haciendo una sola fuerza y sacándome una sonrisa aun cuando yo estaba mal. Infinitamente agradecido por todo familia.

INDICE

DEDICATORIA	II
AGRADECIMIENTOS	III
INDICE	IV
LISTA DE TABLAS	VI
LISTA DE FIGURAS	VII
ABREVIATURAS	XI
RESUMEN	XIII
ABSTRACT	XIV
CAPITULO I	15
INTRODUCCION	15
1.1 GENERALIDADES	15
1.2 JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	17
1.3 HIPÓTESIS	18
1.4 OBJETIVOS	19
1.4.1 Objetivo General	19
1.4.2 Objetivos específicos	19
CAPITULO II	20
FUNDAMENTO TEÓRICO	20
2.1 ESTADO DEL ARTE	20
2.2 MARCO TEÓRICO	23
2.2.1 Propelentes, munición y residuos de disparo	23
2.1.1.1. Historia y evolución de los propelentes	23
2.1.1.2. Composición de una munición	26
2.1.1.3. Residuos de disparos (GSR)	27
2.2.2 Espectroscopía	27
2.2.2.1 Radiación electromagnética	28
2.2.2.2 Espectroscopía infrarroja	30
2.2.2.3 Espectroscopía Raman	39
2.2.2.4 Espectroscopía Raman de superficie mejorada (SERS)	43
2.2.2.5 Espectroscopia IR vs Raman	44
2.2.3 Análisis multivariante	46
CAPITULO III	49
PARTE EXPERIMENTAL	49

3.1	METODOLOGÍA	49
	3.1.1 Estándares y Muestras	49
	3.1.2 Instrumentación	51
3.2	PROCEDIMIENTO	53
	CAPITULO IV	65
	DISCUSION DE RESULTADOS	65
4.1	PREPARACIÓN DEL SUSTRATO SERS DE ORO RUGOSO	65
	4.1.1 Electrodeposición de níquel en cobre	65
	4.1.2 Electrodeposición de oro en la superficie de níquel	65
4.2	CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE DE ORO	66
4.3	CARACTERIZACIÓN RAMAN DE CELULOSA, NITROCELULOSA, Y PROPELENTES.	66
4.4	CARACTERIZACIÓN ESPECTRAL SERS DE LOS PROPELENTES	70
4.5	CARACTERIZACIÓN FTIR DE CELULOSA, NITROCELULOSA, Y PROPELENTES.	75
4.6	IDENTIFICACIÓN DE LOS RESIDUOS DE DISPARO MEDIANTE FTIR Y PCA.	80
	CONCLUSIONES	89
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90

LISTA DE TABLAS

Tabla 1:	Rango de las constantes de fuerza para los 3 tipos de enlace ³⁵	31
Tabla 2:	Fuentes de radiación y zona de trabajo en el infrarrojo ³³	34
Tabla 3:	Detectores más utilizados para la espectroscopía infrarroja ³³	35
Tabla 4:	Materiales cristalinos comúnmente utilizados en el ATR ³⁵	38
Tabla 6:	Tipos de sustratos utilizados en SERS ^{38,39}	44
Tabla 7:	Tipos de vibraciones IR vs Raman ^{40,41}	45
Tabla 8:	Componentes para la deposición de níquel en cobre.	54
Tabla 9:	Esquema de niquelado electrolítico.	54
Tabla 10:	Esquema de preparación de la solución cianurada de oro.....	55
Tabla 11:	Municiones empleadas en el análisis de propelentes por espectroscopía Raman y ATR-FTIR.....	58
Tabla 12:	Asignación de bandas de los espectros Raman la nitrocelulosa y los propelentes C1, C2, C3, C4 y C5.....	67
Tabla 13:	Comparación de las bandas correspondientes a los espectros Raman de los propelentes no tratados C1, C2, C3, C4 y C5 con el espectro de NC..	68
Tabla 14:	Asignación de bandas de los espectros FTIR de Celulosa, nitrocelulosa y los propelentes C1, C2, C3, C4 y C5 no tratados	76
Tabla 15:	Comparación de las bandas correspondientes a las vibraciones en el IR de los propelentes sin tratamiento C1, C2, C3, C4 y C5 con el espectro de Nitrocelulosa.....	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Clasificación de los explosivos de acuerdo a su composición y rendimiento ²⁶	24
Figura 2:	Partes de una munición ²⁹	26
Figura 3:	Onda electromagnética. Se indican la longitud de onda y la frecuencia ³⁴ .	28
Figura 4:	Regiones del espectro electromagnético y los cambios que produce al interactuar con la materia. Traducido y adaptado de Stuart ³³	29
Figura 5:	Cambios energéticos producidos por la radiación electromagnética ³⁵ .	29
Figura 6:	Modos normales de vibración del agua ³⁵	30
Figura 7:	Modos normales de vibración del CO ₂ . ³⁵	30
Figura 8:	Representación de la oscilación de dos esferas unidas por un muelle elástico ³⁵	31
Figura 9:	Absorción en el infrarrojo de una molécula. (a) la molécula es impactada por la radiación, (b) solo hvs produce un cambio energético permitido (c) espectro infrarrojo de la molécula ³⁶	32
Figura 10:	Interferómetro de Michelson. Traducido y adaptado de Stuart ³³	33
Figura 11:	Interferogramas obtenidos (a) para radiación monocromática (b) para radiación policromática ³³	34
Figura 12:	Celda para analizar gases en el infrarrojo ³³	36
Figura 13:	Espectro infrarrojo del fluorolube (línea punteada) y nujol (línea sólida), ambos diluyentes para la preparación de muestras sólidas ³⁵	36
Figura 14:	Esquema de la reflexión en la técnica de ATR ³⁵	37
Figura 15:	Proceso de reflexión difusa ³³	38
Figura 16:	Procesos de dispersión Raman-Stokes, Raman anti-Stokes y Rayleigh. Traducido y adaptado de Larkin ³⁵	40
Figura 17:	Sistema de colección (a) a 90° y (b) a 180° ³⁵	41
Figura 18:	Interferómetro utilizado en la espectroscopía Raman ³⁵	42
Figura 19:	Esquema de un detector CCD ³⁸	42
Figura 20:	Espectros obtenidos con o sin SERS de la Rhodamina 6G ³⁹	44
Figura 21:	Comparación de espectros Raman (rojo) e IR (negro) para la nitrocelulosa. Notación: st, estiramiento; st asim, estiramiento asimétrico; st sim, estiramiento simétrico; Yw, aleteo fuera del plano; σ, tijera en el plano....	46
Figura 22:	Representación gráfica de los datos obtenidos por PCA ⁴⁴	47
Figura 23:	Representación de score/score en PCA ⁴⁶	48
Figura 24:	Imagen de los propelentes pertenecientes a las municiones Remington – Peter (C1), Federal Special (C2), Winchester (C3), Compañía Brasileira	

de Catuchos (C4) y Sellier y Bellot (C5) de izquierda a derecha respectivamente	49
Figura 25: (a) Imagen de las telas con Residuos de disparo a distancias de 10 y (b) 20 cm (GSR 10 y GSR 20).	50
Figura 26: Espectrómetro Horiba Scientific xplora one confocal Raman Microscopy.	51
Figura 27: Espectrómetro Raman Thermo Scientific DXR Raman microscope.....	52
Figura 28: Espectrómetro FTIR Thermo Scientific Nicolet is10.	52
Figura 29: Soporte metálico de cobre 3x3x1cm; 7,5mm de diámetro y 5mm de profundidad.	53
Figura 30: Esquema de electrodeposición de níquel.	54
Figura 31: Esquema de electrodeposición de oro.....	56
Figura 32: Diagrama de extracción de los componentes orgánicos de los propelentes pertenecientes a las distintas municiones.....	57
Figura 33: a) superficie de cuarzo, b) <i>screem printer</i> , c) superficie rugosa de oro.	59
Figura 34: Matriz de datos de los espectros FTIR en la región de (3000-2800 cm^{-1}) y (1700-600 cm^{-1}) para el uso del PCA.....	61
Figura 35: Espectro de absorción IR sin procesar de los propelentes C1, C2, C3, C4, C5, NC y los GSR a 10 y 20 cm de distancias de disparos.....	62
Figura 36: Espectros de absorción IR procesados a la región de interés.....	63
Figura 37: Espectros de absorción IR procesados a la región CH (3000-2800 cm^{-1}).	63
Figura 38: Espectros de absorción IR procesados a la región NO_2 (1700-600 cm^{-1})..	64
Figura 39: Electrodeposición de níquel en cobre	65
Figura 40: Electrodeposición de oro en níquel.....	65
Figura 41: Superficie de oro vista desde el microscopio Raman con aumento 10x....	66
Figura 42: Superficie de oro vista desde el microscopio Raman aumento 50x	66
Figura 43: Espectros Raman de celulosa y nitrocelulosa puras medidas en el laboratorio para tener un registro de ambos estándares en el espectrofotómetro Raman y bajo las condiciones utilizadas. Condiciones Raman: laser de 785 nm, 12 mW, 50 X de aumento, ranura confocal de 50 μm . Tiempo de exposición 3 s y 20 acumulaciones.	66
Figura 44: Comparación de los espectros Raman de propelentes C1, C2 y C4 con el espectro de la nitrocelulosa. Condiciones Raman: láser de 785 nm, 12 mW, 50 X de aumento, 50 μm de la ranura confocal. Tiempo de exposición 3 y 20 acumulaciones.....	69
Figura 45: Espectros Raman de propelentes C3 y C5. Condiciones Raman: laser de 785 nm, 12 mW, 50 X de aumento, 50 μm de la ranura confocal. Tiempo de exposición 3s y 20 acumulaciones.....	69

Figura 46: Espectros Raman del propelente C1 perteneciente a la munición Remington Peter extraído con Mek y analizados sobre tres superficies diferentes: a) Cuarzo b) Scream printer c) Oro rugoso. Condiciones Raman: laser de 785 nm, 100%, 50 X de aumento, Tiempo de exposición 7s y 10 de acumulaciones	70
Figura 47: Espectros Raman del propelente C1 perteneciente a la munición Remington Peter extraído con Mek y analizados sobre tres superficies diferentes: a) Cuarzo b) Scream printer c) Oro rugoso. Condiciones Raman: laser de 638 nm, 50%, 50 X de aumento, Tiempo de exposición 7s y 10 acumulaciones	71
Figura 48: Comparación del espectro Raman del propelente C1 extraído con Mek, perteneciente a la munición Remington Peter con el espectro de la nitrocelulosa. Condiciones Raman: laser de 638 nm, 50% potencia, 50 X de aumento. Tiempo de exposición 7s y 10 acumulaciones.	72
Figura 49: Espectros Raman del propelente C2 perteneciente a la munición Federal Special extraído con Mek y analizados sobre tres superficies diferentes: a) Cuarzo b) scream printer c) Oro rugoso. Condiciones Raman: laser de 785 nm, 100%, 50 X de aumento, Tiempo de exposición 7s y 10 acumulaciones.....	73
Figura 50: Espectros Raman del propelente C2 perteneciente a la munición Federal Special extraído con Mek y analizados sobre tres superficies diferentes: a) Cuarzo b) <i>Scream printer</i> c) Oro Rugoso. Condiciones Raman: láser de 638 nm, 50%, 50X de aumento, Tiempo de exposición 7s y 10 de acumulaciones.....	74
Figura 51: Espectros FTIR de la celulosa y nitrocelulosa puras medidas en el laboratorio para tener un registro de ambos estándares en el espectrofotómetro ATR-FTIR y bajo las condiciones utilizadas. Condiciones IR: resolución de 4, total de barridos de 20.....	76
Figura 52: Comparación de los Espectros por FTIR de los propelentes no extraídos C1, C2, C3, C4 y C5 con el espectro de la nitrocelulosa. Condiciones IR: resolución de 4, total de barridos de 20, y una duración de exposición de 29.80 s. Rango espectral: 2400-3400 cm^{-1}	78
Figura 53: Comparación de los Espectros por FTIR de los propelentes extraídos C1, C2, C3, C4 y C5 con el espectro de la nitrocelulosa. Condiciones IR: resolución de 4, total de barridos de 20, y una duración de exposición de 29.80 s. Rango espectral: 600-1800 cm^{-1}	79

Figura 54: Comparación de los espectros FTIR de los GSR impregnados en la tela polystel con el espectro de nitrocelulosa. Condiciones IR: resolución de 4, total de barridos de 20, y una duración de exposición de 29.80 s. Rango espectral: 600-1800 cm^{-1}	80
Figura 55: Comparación de los espectros FTIR de los GSR impregnados en la tela de algodón con el espectro de nitrocelulosa. Condiciones IR: resolución de 4, total de barridos de 20 y una duración de exposición de 29.80s. Rango espectral: 600-1800 cm^{-1}	81
Figura 56: Espectros FTIR de los GSR separados de la tela polystel de distintas distancias de disparo. Condiciones IR: resolución de 4, total de barridos de 20. Rango espectral: 3500-2400 cm^{-1}	82
Figura 57: Espectros FTIR de los GSR separados de la tela polystel de distintas distancias de disparo. Condiciones IR: resolución de 4, total de barridos de 20. Rango espectral: 2000-600 cm^{-1}	82
Figura 58: PCA de los espectros IR de cada uno de los propelentes y GSR analizadas en la región de interés 3000-2800 y 1700-600.....	83
Figura 59: Loadings de los PC1 (a) y PC2 (b) pertenecientes al PCA de los espectros IR de cada uno de los propelentes y GSR analizados conjuntamente en las regiones 3000-2800 cm^{-1} y 1700-600 cm^{-1}	85
Figura 60: PCA 1D de los espectros IR de cada uno de los propelentes y GSR analizadas en la región 3000-2800 cm^{-1}	85
Figura 61: Loadings de los PC1 pertenecientes al PCA de los espectros IR de cada uno de los propelentes y GSR analizados en la región 3000-2800 cm^{-1} ..	86
Figura 62: PCA de los espectros IR de cada uno de los propelentes y GSR analizadas en la región 1700-600 cm^{-1}	87
Figura 63: Loadings de los PC1 (a) y PC2 (b) pertenecientes al PCA de los espectros IR de cada uno de los propelentes y GSR analizados en la región 1700-600 cm^{-1}	88

ABREVIATURAS

$\bar{\nu}$	Número de Onda.
θ_c	Ángulo Crítico.
AA	Absorción Atómica.
ATR	Reflectancia Total Atenuada.
c	Velocidad de la Luz.
C	Concentración.
CCD	Dispositivo de Carga Acoplada.
d_p	Profundidad de Penetración Efectiva.
DRIFT	Reflectancia Difusa.
E	Energía.
EDS	Energía Dispersiva de Rayos X.
E_{ele}	Energía Electrónica.
E_{rot}	Energía Rotacional.
E_{vib}	Energía Vibracional.
FTIR	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier.
GC	Cromatografía de Gases.
GSR	Residuo de Disparo.
h	Constante de Planck.
HPLC	Cromatografía Líquida de Alto Rendimiento.
IR	Infrarrojo.
IRE	Elemento de Reflexión Interna.
k	Coeficiente Molar de Absorción.
K	Constante de Fuerza.
MEK	Etilmetilcetona.
MS	Espectrometría de Masas.
N	Newton.

n	Número de Átomos.
n₁	Índice de Refracción del Cristal.
n₂	Índice de Refracción de la Muestra.
N_a	Número de Avogadro.
NC	Nitrocelulosa.
NG	Nitroglicerina.
NQ	Nitroguanidina.
n_{sp}	Ratio de n_2/n_1 .
P	Momento Dipolar Eléctrico Inducido.
PCA	Análisis de Componentes Principales.
PLS	Mínimos Cuadrados Parciales.
PVP	Polivinilpirrolidona.
R	Reflectancia Absoluta.
R6G	Rodamina 6G.
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido.
SERS	Espectroscopía Raman de Superficie Mejorada.
v	Velocidad.
α	Polarizabilidad
δ	Dominio de Desplazamiento.
λ	Longitud de Onda.
E	Campo Electromagnético.
ν	Frecuencia.

RESUMEN

En los últimos años se viene incrementando progresivamente el uso de armas de fuego con fines delictivos en el Perú, generando daños en las personas y aumentando el índice de mortandad. Los Residuos de disparo (GSR) son de interés forense, debido a que nos dan información de orificios de entrada, distancias de disparo y el tipo de munición empleada, por ese motivo es muy importante desarrollar estudios que mejoren su identificación no-destructiva.

Este trabajo muestra los estudios de 5 tipos de municiones: 4 de ellas de calibre 9 mm usado para pistola y una munición de calibre 380 AUTO usado para revólver.

Estas municiones se estudiaron a través del propelente y en función del contenido de nitrocelulosa (NC), el cual es uno de los componentes principales de los propelentes empleados en las municiones. La NC pura fue estudiada por espectroscopía Raman e infrarroja (FTIR) y fueron identificadas las bandas características de la NC (1633, 1273, 823, 746 y 680 cm^{-1}).

Posteriormente, se analizaron los propelentes por espectroscopía Raman y FTIR. La espectroscopía Raman permitió identificar tres de los cinco propelentes estudiados, quedando dos propelentes sin identificar mediante esta técnica debido a que estos presentaron fluorescencia. Por otro lado, la espectroscopía infrarroja permitió identificar los cinco propelentes y los GSR, al presentar las bandas características de la NC.

Finalmente se realizó el análisis multivariante por análisis de componentes principales (PCA) para discriminar los propelentes y GSR entre sí. Los resultados por PCA evidenciaron que los GSR se agrupan junto a los scores del propelente con el que había sido disparado. Por tanto, se puede concluir que la espectroscopía FTIR es útil para identificar distintos propelentes y correlacionar los GSR con el propelente original mediante el uso del análisis multivariante.

Palabra claves: Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), Residuos de disparo (GSR), Nitrocelulosa (NC), Análisis de componentes principales (PCA), Propelentes, Espectroscopía Raman.

ABSTRACT

In recent years, the use of firearms for criminal purposes in Peru has progressively increased, causing damage to people and increasing the death rate. Gunshot residues (GSR) present a great forensic interest, because they give us information of input holes, firing distances and the type of ammunition used in the firing, for that reason it is very important to develop studies that improve their non-destructive identification.

This work shows the studies of 5 types of ammunition: 4 of them of 9 mm caliber used for guns (the most used caliber), and an ammunition of 380 AUTO caliber used for revolver.

These ammunitions were studied based on the nitrocellulose (NC) content, which is one of the main components of the propellants used in ammunition. The pure NC and the propellants of all ammunitions were analyzed without any treatment by Raman and Infrared spectroscopy (FTIR) and the characteristic bands of the NC were identified (1633, 1273, 823, 746 y 680 cm^{-1}).

Subsequently, the propellants were analyzed by Raman spectroscopy and FTIR. Raman spectroscopy allowed to identify three of the five propellants studied, leaving two propellants unidentified by this technique because they showed fluorescence. On the other hand, infrared spectroscopy allowed to identify the five propellants and the GSR, all of them presented the characteristic bands of the NC

Finally, multivariate analysis was performed by principal component analysis (PCA) to discriminate propellants and GSR among each other. The results by PCA showed that the GSR are grouped together with the scores of the propellant with which it had been fired. Therefore, it can be concluded that FTIR spectroscopy is useful for identifying different propellants and correlating GSRs with the original propellant by using multivariate analysis

Keywords: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Gunshot residues (GSR), Nitrocellulose (NC), Principal components analysis (PCA), Propellants, Raman spectroscopy

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 GENERALIDADES

En los últimos años se viene incrementando progresivamente el uso de armas de fuego con fines delictivos en el Perú, en los cuales la cantidad de pistolas y revólveres incautados ocupan el primer y segundo lugar respectivamente. Además, en cuanto a las pistolas incautadas, se advierte una tendencia creciente en los últimos años, con 41% (1536) en el año 2014, 42% (1669) en el año 2015 y 45% (1688) en el año 2016¹.

Un estudio realizado por el Instituto Nacional de Estadística e Informática (INEI) de noviembre del 2016 a abril del 2017, revela que en el ámbito urbano el 26,4% de la población con más de quince años han sido víctimas de un hecho delictivo, de los cuales el 10,4% de las víctimas mencionadas anteriormente fueron atacadas con arma de fuego, siendo ello un indicador de aumento en 3 puntos porcentuales respecto al año anterior^{1,2}.

Ante este problema, y con el fin de esclarecer un hecho delictivo se vienen desarrollando métodos analíticos que permitan identificar un residuo de disparo (GSR), esto debido a que provee valiosa información forense para estimar distancias de disparo, identificar orificios de balas y determinar si una persona ha estado en contacto con una superficie expuesta a GSR³.

Los estudios de GSR para fines forenses abarcan una serie de tareas relacionadas con el uso de un arma de fuego. Los exámenes físicos y químicos de los GSR dan lugar a la solución de una serie de problemas, uno de ellos establece la recolección de los GSR tomados de un sospechoso o de la víctima y lo relaciona con cierto tipo y calibre de munición y por lo tanto de un determinado tipo de arma de fuego⁴. Un GSR es una mezcla compleja de residuos orgánicos que se originan del propelente y lubricantes del arma, tomando la forma de partículas del propelente quemadas y parcialmente quemadas y algunos subproductos de combustión. Además de los inorgánicos como los nitritos, nitratos y partículas metálicas originadas del fulminante, como la carcasa del proyectil y también del propio cañón del arma⁵⁻⁷.

Durante muchos años se ha estudiado y establecido la identificación de los componentes inorgánicos del fulminante (Ba, Sb y Pb) a partir de un GSR, siendo el

microscopio electrónico de barrido junto con la espectrometría de energía dispersiva de rayos x (SEM-EDS) el más aceptado, enfocando el estudio en la morfología de las partículas y su composición química porcentual, siendo este tipo de análisis no destructivo de la muestra⁸⁻¹⁰. Sin embargo, en la formulación actual y futura se vienen elaborando municiones “verdes” (libres de Pb) y como el valor probatorio de los GSR se basan en la identificación de los tres elementos (Pb, Sb y Ba), estos estudios podrían empezar a reportar falsos negativos con este tipo de municiones^{3,9,11-15}. Para hacer frente a ese problema la comunidad científica ha enfocado el estudio de la parte orgánica de los GSR, centrándose en el análisis de los componentes del propelente^{3,12,14}.

¿Qué es un propelente?

El propelente, también conocido como pólvora sin humo, es una mezcla de varios componentes de los cuales la Nitrocelulosa (NC) es uno de los principales. Son comúnmente usados en municiones de uso militar y civil, clasificándose en pólvoras de base simple (contiene NC principalmente), pólvora de base doble (contiene NC y Nitroglicerina (NG)) y pólvora de base triple (contiene NC, NG y Nitroguanidina (NQ))^{9,15,16}. Estos propelentes también contienen estabilizantes como difenilamina, etilcentralita y metilcentralita, plastificantes y grafito entre otros componentes^{16,17}.

Las técnicas empleadas en el estudio del propelente como la cromatografía de líquidos junto con la espectrometría de masas son muy útiles para identificar componentes orgánicos^{9,18}. Lamentablemente estos métodos resultan ser destructivos con la muestra y no se pueden realizar estudios posteriores^{11,12}.

Ante ello se ha reportado recientemente la aplicación de la espectroscopía Raman junto con avances estadísticos en el análisis y diferenciación de GSR basado en los propelentes, enfocando el análisis en las partículas de color claro, debido a que las partículas oscuras generan una fuerte fluorescencia. Esta técnica es no destructiva de la muestra, donde requiere mínima o nula preparación de la misma, brindando información inmediata y útil, constituyéndose una técnica complementaria a las actuales para GSR^{3,11,19}.

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) con reflectancia total atenuada (ATR) es otra técnica no destructiva, rápida, fácil de usar y relativamente de bajo costo, además que requiere poca cantidad de muestra para el análisis⁷. En cuanto a los estudios relacionados con los GSR por FTIR se basan en la composición química cualitativa y determinación de distancias de disparo⁶. Adicionalmente estudios recientes han elaborado métodos de identificación y diferenciación de GSR obteniendo

información de los espectros FTIR, a través de las bandas relacionadas con las vibraciones de los grupos nitro (NO) característicos de la NC. Estos estudios se desarrollaron a partir del análisis de las partículas de propelentes y GSR sin importar la morfología, el color, contribución de fluorescencia, siendo ello una ventaja a los análisis realizados mediante espectroscopía Raman¹⁹.

1.2 JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

Las técnicas usadas actualmente para el análisis de GSR como la Absorción atómica y microscopía electrónica de barrido acoplado con energía dispersiva de rayos X (SEM / EDX), donde se determina la morfología, estructura y cantidad de los elementos inorgánicos presentes en los GSR tales como Pb, Sb y Ba; son técnicas elementales y presentan dificultades con la incorporación de municiones no tóxicas o libres de plomo.

Aunque en el Perú estas municiones aún no son frecuentes, en un futuro sería un inconveniente porque al no tener la presencia de plomo, en los análisis actuales podrían reportar falsos negativos.

La cromatografía de gases cromatografía de gases (GC) y cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) acoplados a espectrometría de masas (MS), se usa también en la investigación forense con el fin de complementar los estudios de GSR, haciendo un análisis de los componentes orgánicos. Sin embargo, esta técnica resulta ser destructiva con la muestra porque requieren que los componentes orgánicos sean volátiles o que estén disueltos y que se ionicen fácilmente.

Asimismo, para los procesos judiciales es necesario hacer los estudios de GSR, de tal forma que sean resultados confiables y en el menor tiempo posible.

Ante este problema de investigación, la espectroscopía Raman resulta ser una técnica complementaria, debido a que es posible identificar los componentes orgánicos de los GSR y por sus características pueden ser relacionados mediante el análisis multivariante con la munición de origen, motivo por el cual la espectroscopía Raman sería un gran aporte a la inclusión de elementos no tóxicos o libres de plomo; siendo una técnica no destructiva en la que solo se requiere hacer la recolección de la muestra, desarrollar el tratamiento de extracción adecuada y realizar el análisis.

Sin embargo, uno de los problemas que presenta la espectroscopía Raman es el análisis de los componentes muy grafitados como es el caso de algunos propelentes de las municiones además de los diferentes aditivos que presentan de acuerdo con la marca

de las municiones. Esto conlleva habitualmente la obtención de ruido y fluorescencia en sus espectros Raman. Por ese motivo para llevar a cabo los estudios de GSR con espectroscopía Raman, es necesario realizar una extracción del grafito antes de realizar los análisis.

Ante este inconveniente la espectroscopía infrarroja es una ventaja cuando se desea analizar los propelentes y GSR, porque no es necesario realizar un tratamiento a las muestras debido a que el grafito no es activo en el infrarrojo, con lo cual el contenido de grafito de las municiones y de los GSR no es un problema. Por ello la espectroscopía Infrarroja, además de ser una técnica no destructiva de muestra, de análisis rápido y de bajo costo, presenta esta ventaja en comparación con Raman.

Finalmente, el análisis multivariante por PCA es el primer análisis exploratorio que se realiza de los datos obtenidos y permite discriminar los propelentes y GSR a través de la comparación estadística de sus respectivos espectros FTIR, y relacionarlos en función al contenido de NC que presentan los diferentes propelentes, ya que el análisis estadístico permite encontrar pequeñas pero significativas diferencias espectrales, que muchas veces no son considerados en el cotejo mediante el examen visual.

1.3 HIPÓTESIS

Dado que las espectroscopías Raman y FTIR permiten detectar compuestos químicos orgánicos como la NC y NG, entre otros, por medio de sus vibraciones moleculares, y dado que la NC es uno de los componentes principales en los propelentes con vibraciones características de sus grupos nitro (NO) y C-H; nuestra hipótesis es que propelentes con pequeñas diferencias en su composición química proporcionarán ligeras diferencias en sus espectros Raman y/o FTIR, lo que permitirá identificar y discriminar los propelentes entre sí, incluso a pesar de que todos ellos estén compuestos mayoritariamente por NC. La presencia o ausencia de algún componente minoritario (como estabilizantes, etc.) y/o la diferente proporción de NC en los propelentes, que puede variar entre el 85 y el 98 % en propelentes de simple y doble base, es probable que produzca pequeños cambios en los espectros IR y Raman. Estas diferencias en los espectros, a veces son difíciles de detectar a simple vista, pero se espera que sean detectables aplicando un análisis multivariante como PCA.

Por último, sabiendo que los GSR presentan trazas de partículas quemadas y no quemadas del propelente original (con su composición química característica), nuestra hipótesis es que el uso de las técnicas vibracionales en combinación con el análisis

multivariante, permitirá identificar los GSR y correlacionarlos con el propelente original, mejorando así la metodología de la investigación criminalística.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo General

- ✓ Desarrollar un método de Identificación no destructivo de propelentes y residuos de disparo de municiones empleadas en el 90% de los hechos delictivos de Perú, empleando técnicas espectroscópicas Raman e Infrarroja.

1.4.2 Objetivos específicos

- ✓ Identificar propelentes por espectroscopía Raman y SERS, por medio de su comparación y validación con un estándar de nitrocelulosa pura.
- ✓ Identificar propelentes por espectroscopía IR sin tratamiento de muestra, por medio de su comparación y validación con un estándar de nitrocelulosa pura.
- ✓ Identificar residuos de disparo impregnados en telas, en disparos realizados con una munición y a dos distancias de disparo diferentes.
- ✓ Evaluar la correlación entre los GSR y la munición empleada por medio de análisis multivariante por PCA.

CAPITULO II

FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 ESTADO DEL ARTE

Durante muchos años, se vienen realizando análisis de residuos de disparo (GSR) a causa de los incidentes relacionados con la descarga de arma de fuego, con el fin de esclarecer los hechos delictivos.

López menciona que el uso de técnicas de análisis para la detección e identificación de GSR se ha convertido en una práctica común en investigación de la escena del crimen moderno³.

Varias técnicas analíticas se han desarrollado para confirmar la presencia de GSR mediante la búsqueda específica de metales pesados dejados por los componentes de la munición²⁰.

Actualmente se han desarrollado métodos de análisis basados en los componentes inorgánicos (plomo, antimonio y bario) provenientes del fulminante de una munición, la microscopía electrónica de barrido junto a energía dispersiva de rayos x, son los comúnmente usados desde finales de 1970. La principal forma de analizar GSR es identificando los componentes inorgánicos, junto con la morfología de las partículas individuales¹¹.

Sin embargo, este método presenta sus limitaciones a causa de los problemas mencionados anteriormente, centrándose las nuevas investigaciones en los componentes orgánicos de las municiones y sus respectivos GSR a fin de complementar los estudios ya establecidos.

Crawford¹¹ indica que el componente orgánico de los GSR no se ha utilizado durante el análisis hasta ahora. La cromatografía con espectrometría de masas se ha propuesto como una forma de identificar los componentes orgánicos, pero esto resulta ser una técnica destructiva, por lo que no habría manera de identificar si los componentes inorgánicos están presentes después de este examen^{11,17,21}.

A continuación, se hace una revisión de estudios actuales relacionados con la espectroscopía Raman e Infrarroja como métodos no destructivos de muestra, siendo capaz de identificar componentes orgánicos y producir un espectro característico de cada uno.

López-López³ analizó mediante espectroscopía Raman dos tipos de propelentes de composición diferentes, donde pudo determinar que las diferencias entre ambos estaban en función del contenido de estabilizante. Un grupo contenía etilcentralita en su composición principal, mientras que el otro contenía difenilamina.

Así mismo demostró que los propelentes y los GSR analizados presentaron una gran similitud en los espectros Raman diferenciándose únicamente en el contenido del estabilizante. Aunque se observaron algunas diferencias en cuanto a las intensidades de algunas bandas, probablemente debidas a los distintos parámetros como la recolección de la muestra, grado de quemadura de algunas partículas producto del disparo, homogeneidad en los granos de los propelentes, los GSR conservan la identidad de la munición con la cual se disparó el arma³.

Demostró también que es posible discriminar un GSR de otros componentes que podrían encontrarse en la escena del crimen tales como: tinta negra de lapicero, partículas de arena y sangre seca. Todos ellos fueron analizados por espectroscopía Raman y comparados con los GSR, obteniendo como resultado que los GSR presentan todas las bandas características de la NC (componente principal de todas las municiones) y es totalmente diferente a las otras sustancias analizadas³.

Por lo que la espectroscopía Raman representa una técnica interesante debido a que a partir de los componentes de los GSR encontrados en la escena del crimen se podría determinar el origen de la munición con la que se realizó el disparo, demostrando también que los propelentes y sus respectivos GSR conservan su identidad, por lo que la espectroscopía Raman se convierte en una herramienta poderosa cuando se quiere desarrollar un análisis rápido donde se requiere poca o ninguna preparación de la muestra para el análisis de GSR³.

Sin embargo en un escenario real, el efecto memoria de un arma de fuego juega un rol importante cuando se desea comparar un GSR con la munición de origen, debido a que el arma podría estar contaminada con disparos previos haciendo uso de diferentes municiones¹⁴.

Ante este problema López investigó dos tipos de municiones con composición diferente las cuales se diferencian por el contenido de etilcentralita y difenilamina¹⁴.

Luego de que se realizaran una serie de 20 disparos, analizó los GSR en los tiros 1, 3, 9 y 20 que fueron disparados con la munición que contenía etilcentralita; y usó difenilamina en los tiros intermedios para generar un escenario real y de esa manera

ver la contribución de la difenilamina sobre las municiones con etilcentralita por la banda 1342 característica¹⁴.

Al ser analizados por espectroscopía Raman los propelentes sin disparar y los GSR, y haciendo uso de un análisis discriminante se pudo determinar que solo un GSR del noveno tiro fue identificado como la munición que contenía difenilamina, mientras que los demás conservaban sus características con la munición empleada en el disparo. Por otro lado la varianza de los espectros demuestra que aunque había una pequeña contaminación por parte de los disparos previos con la munición que contenía difenilamina, se considera que el efecto memoria de un arma de fuego no tiene influencia significativa cuando se analiza por espectroscopía Raman un GSR y se relaciona con la munición de origen¹⁴.

Los GSR se encuentran a concentraciones pequeñas y podría haber ciertos parámetros que interfieren en las intensidades de los espectros Raman³; además de que la espectroscopía Raman manifiesta un problema con la intensidad de la señal que llega a la muestra. A fin de mejorar estos inconvenientes, la dispersión Raman de superficie mejorada (SERS) nace como una alternativa para hacer frente a este problema.

Stiles²² describe un mecanismo de radiación electromagnética donde explica que las superficies rugosas o las nanoesferas de los metales pueden causar una mejora de las intensidades espectrales ya que la nube de electrones de cada uno de los átomos que forman parte de esa superficie interactúan con la radiación producida por el láser del Raman y genera un campo eléctrico más intenso que la radiación incidente, motivo por el cual la polarizabilidad de las moléculas gana amplitud y con ello aumentan las intensidades de los espectros Raman.

Lu²³ sintetizó nanopartículas de plata con forma de flor mediante la reducción de nitrato de plata (AgNO_3) con ácido ascórbico como reductor, polivinilpirrolidona (PVP) como agente estabilizante, con agitación vigorosa; dichas nanopartículas fueron ensayadas como sustratos para la dispersión SERS, logrando una alta sensibilidad para la detección de Rodamina 6G (R6G), incluso a una concentración tan baja como 10^{-7} mol / L, lo cual indica que las nanopartículas de plata en forma de flor pueden actuar como sustratos SERS para una detección ultrasensible.

Crawford¹¹ mencionó que la espectroscopía Raman es una técnica que resulta ser no destructiva ya que, concluido el análisis, la muestra puede ser recuperada para otros tratamientos complementarios a la investigación. Las recientes mejoras en la espectroscopía Raman incluyen detectores para el aumento de las funciones de sensibilidad y software de mapas que son capaces de escanear una muestra e

identificar los materiales sobre una gran área de superficie mejorada. Estas habilidades ayudan a superar los problemas mencionados anteriormente.

Por otro lado, Bueno¹⁹ realizó estudios de GSR haciendo uso de la espectroscopía FTIR con accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR), para análisis e identificación de GSR producidos por tres armas y municiones diferentes. La identificación de los GSR fue posible en base a las bandas características de la NC en la región de vibraciones de los grupos nitro ($400-1800\text{ cm}^{-1}$).

Sin embargo, de acuerdo con el tipo de munición, el contenido de NC y demás componentes, el espectro podía variar, pudiéndose manifestar algunas ligeras diferencias en cuanto a la intensidad relativa de las bandas y desplazamientos. Esas diferencias pudieron ser representadas mediante el uso del análisis discriminante de mínimos cuadrados parciales (PLS) de acuerdo a la agrupación de los datos producidos por los espectros reportados de los GSR¹⁹. Mediante estos estudios pudieron ser mostradas las diferencias espectrales de acuerdo con las tres municiones de distinto calibre¹⁹.

Así, las recientes investigaciones muestran cómo se han venido desarrollando los estudios de GSR utilizando técnicas no destructivas, como son la espectroscopía Raman e Infrarroja; así como estudios de análisis multivariante para la discriminación de los propelentes y GSR.

2.2 MARCO TEÓRICO

A continuación, se describen los fundamentos en el campo de los propelentes, residuos de disparos, las técnicas de espectroscopía infrarroja, espectroscopía Raman y el análisis multivariante. Asimismo, se hace una breve introducción a la teoría electromagnética de la luz.

2.2.1 Propelentes, munición y residuos de disparo

2.1.1.1. Historia y evolución de los propelentes

En la actualidad existe una gran variedad de propelentes dependiendo del uso que se les dé. Sin embargo hace unos siglos solo se contaba con la pólvora negra como único explosivo, pólvora que ahora se usa en pirotecnia^{24,25}. Tanto los propelentes como los pirotécnicos se encuentran clasificados dentro de la familia de los explosivos como explosivos bajos o de baja energía (Figura 1)²⁶. A continuación, se detallan conceptos importantes de la pólvora, los propelentes y finalmente de los residuos de disparos.

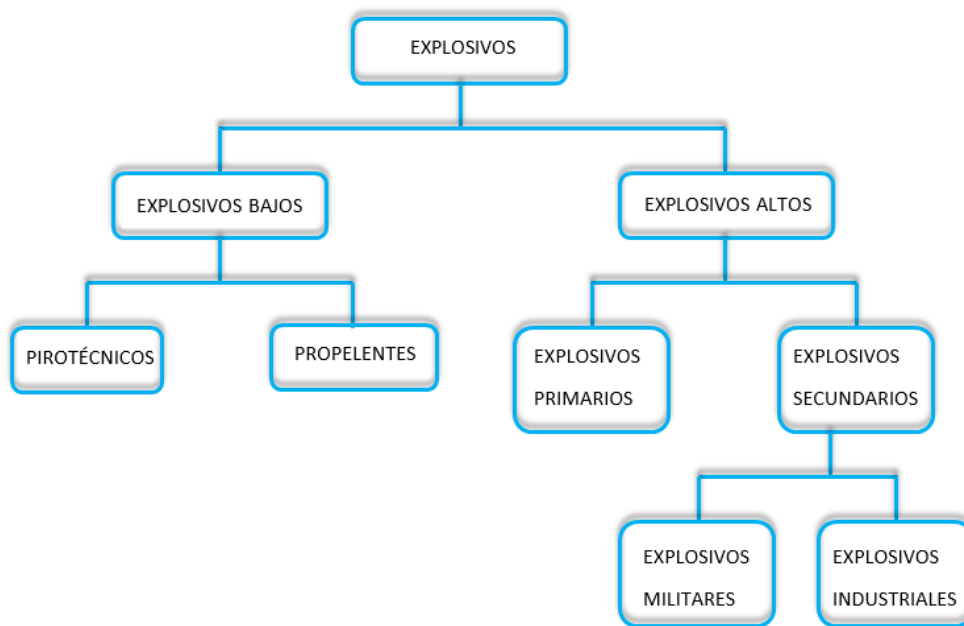


Figura 1: Clasificación de los explosivos de acuerdo a su composición y rendimiento²⁶.

➤ **Pólvora negra**

Cuando se habla de pólvora se suele referir a la pólvora negra. Fue el primer explosivo que se descubrió, a mediados del siglo IX, cuando los alquimistas chinos realizaban experimentos con el objetivo de crear oro y el elixir de la vida. Desde ese entonces, se ha utilizado la pólvora negra en la fabricación de los petardos para fuegos artificiales y señales chinos^{24,25}.

Según la literatura este explosivo se sintetizó como una mezcla de azufre, carbón vegetal y nitrato de potasio, con una composición de 10, 15 y 75% en peso respectivamente²⁷. Posteriormente este conocimiento se extendió por Asia y Europa donde se desarrollaron diversas modificaciones en las concentraciones con la finalidad de aumentar su poder explosivo. Es por eso que desde el siglo XIII hasta el siglo XIX se usó también la pólvora negra como propulsor de cañones y armas de fuego en todo el mundo. Este tipo de pólvora produce un humo excesivo con residuos sólidos que ensucian el cañón del arma, pudiendo obturarla^{24,25}.

En la actualidad su uso se centra principalmente en mezclas pirotécnicas, fuegos artificiales y como propulsor en algunas armas de fuego antiguas^{24,25}.

➤ Propelentes

Los propelentes, también conocidos como pólvora sin humo, se desarrollaron a finales del siglo XIX para reemplazar a la pólvora negra. El término “sin humo” se refiere al residuo mínimo que queda en el cañón del arma después de su uso^{27,28}.

El reemplazo de la pólvora negra se dio con el descubrimiento del ácido sulfúrico y ácido nítrico. Con estas dos sustancias era posible nitrar muchos compuestos, creando otros nuevos, que con frecuencia eran muy inestables y explotaban²⁸.

En el año 1846 se descubrió la Nitrocelulosa (NC), cuando Christian Friedrich Schönbein (1799-1868) derrama accidentalmente ácido sulfúrico con ácido nítrico sobre la mesa, mientras se encontraba trabajando con ambos ácidos. Inmediatamente limpió la mesa con un trapo de algodón y lo dejó secar cerca del horno. Después de un tiempo, la plataforma se encendió espontáneamente.

Schönbein había preparado fortuitamente NC mediante la nitración de la celulosa (compuesto químico que se encuentra > 90% en la tela de algodón)²⁴.

Posteriormente se desarrollaron diferentes composiciones explosivas a base de NC y fue en el año 1884 cuando Paul Marie Eugène Vieille (1854-1934) inventa la primera pólvora sin humo para armas de fuego a base de NC. Esta era más potente que la pólvora negra y no dejaba residuos sólidos ni humo durante su combustión²⁴.

En 1847 Ascanio Sobrero (1812-1888) descubrió la nitroglicerina (NG) cuando realizaba estudios con su maestro T. J. Pelouze sobre la transformación de la celulosa con ácido nítrico, probó el ácido nítrico con diferentes compuestos orgánicos, incluido la glicerina, y así obtuvo la NG²⁴. En 1861 Alfred Nobel construyó una pequeña planta para la fabricación de Nitroglicerina, un líquido de naturaleza explosiva, extremadamente sensible capaz de detonar con el menor estímulo^{24,28}.

La NC y la NG son las bases energéticas para los propelentes, sin embargo, la NC se encuentra en todas las mezclas: propelente de base simple (contiene NC), mientras que un propelente de base doble (contiene NC y NG). La nitroguanidina (NQ) también se puede incluir como una tercera base, siendo un propelente de base triple aquel que contiene en su composición a estos tres componentes (NC, NG y NQ)^{24,25,28}.

Luego, los científicos de todo el mundo desarrollaron otras sustancias explosivas importantes, como el trinitrotolueno y el nitrato de amonio²⁸.

Debido a la gran variedad de explosivos desarrollados se hizo necesario clasificarlos por grupos: Explosivos primarios, Explosivos secundarios y las pólvoras (pólvora negra

y propelentes). Estos explosivos se encuentran clasificados de acuerdo a sus propiedades (combustión, estabilidad, rendimiento y uso), tal como se ha mostrado anteriormente en la Figura 1^{25,28}.

2.1.1.2. Composición de una munición

Las municiones que se estudian en el presente trabajo son de base doble (contiene NC y NG) como componentes principales, además de aditivos y estabilizantes dependiendo de la marca. Están compuestas por el proyectil o bala, el casquillo o vaina, el propelente, y el fulminante, así como se muestra a continuación en la Figura 2.

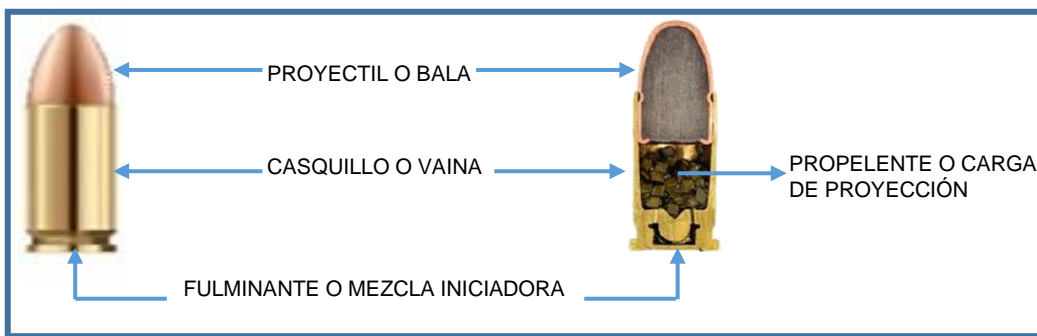


Figura 2: Partes de una munición²⁹

- **PROYECTIL O BALA:** Es el material que dispara un arma de fuego y está compuesto por plomo o una aleación con antimonio recubierto de una aleación cobre/zinc o una aleación de cobre/níquel o acero (aleación de hierro y carbono)³⁰.
- **CASQUILLO O VAINA:** Es el material cuya parte metálica suele ser de latón (70% cobre y 30% zinc, aproximadamente) aunque también puede ser de acero o aluminio. Recubre al propelente, aloja en la parte inferior al fulminante y en la superior sujeta a la bala^{29,30}.
- **FULMINANTE:** Se encuentra en el interior del anillo o culote (parte inferior de la munición) y tiene como función iniciar la reacción explosiva, cuando recibe un golpe de la aguja percutora. Este fulminante proporciona la energía necesaria para encender el propelente y está compuesta por a) El sensibilizador, aumenta la sensibilidad del fulminante al choque o efecto mecánico con la aguja percutora, b) El combustible, se encarga de regular la longitud de la llama durante un tiempo necesario para que el propelente se encienda, d) oxidante, suministra el oxígeno necesario para facilitar la combustión, siendo los más comunes el nitrato de bario, el nitrato de plomo,

clorato potásico y el dióxido de potasio^{29,30}.

➤ **PROPELENTE:** también llamados pólvora si humo o basadas en nitrocelulosa. Se encuentra en el interior de la vaina y es el que ocupa la mayor parte. Está compuesto solo de material orgánico capaz de encenderse, produciendo gases como: dióxido y monóxido de carbono (CO_2 , CO), hidrógeno (H_2), nitrógeno (N_2) y vapor de agua que generan la presión necesaria para la expulsión de la bala hacia el objetivo^{29,30}.

2.1.1.3. Residuos de disparos (GSR)

Cuando se dispara un arma de fuego suceden una serie de reacciones fisicoquímicas cuyos resultados se conocen como GSR³¹. Este mecanismo comienza apretando el gatillo, que provoca un movimiento de la aguja percutora haciendo que golpee el fulminante, se enciende una llama que activa al propelente generando gases de combustión a alta presión desencadenando un proceso irreversible que hará que la bala salga por el cañón del arma a gran velocidad²⁹. Junto con la bala viajan partículas quemadas y no quemadas que provienen del fulminante, del casquillo, de la bala y del cañón del arma que pueden transferirse al tirador, al arma, a la víctima y/o al entorno²⁹⁻³¹.

Los GSR son una mezcla compleja de compuestos orgánicos e inorgánicos. Los inorgánicos están formados por nitritos, nitratos y partículas metálicas que provienen de los componentes de la munición (fulminante, propelente, casquillo y bala) y del cañón del arma. Los residuos orgánicos provienen del propelente y los lubricantes del arma, están constituidas por partículas del propelente no quemadas o parcialmente quemadas (partículas de propelente estudiadas en el presente trabajo)^{29,30}.

2.2.2 Espectroscopía

La espectroscopía es la ciencia que estudia las interacciones de la radiación con la materia, el resultado de esta interacción depende del tipo de materia y radiación involucrada. La espectroscopía que estudia la interacción de la radiación electromagnética con los átomos se llama espectroscopía atómica, mientras que la interacción de la radiación electromagnética con las moléculas se llama espectroscopía molecular^{24,32}.

El trabajo se centra en las interacciones de la radiación electromagnética con los modos de vibración molecular, especialmente de la nitrocelulosa.

2.2.2.1 Radiación electromagnética

La radiación electromagnética es la oscilación de un campo eléctrico y magnético, que se encuentran perpendiculares entre sí, y que se propaga en el espacio en forma de onda; la cual se puede caracterizar o definir mediante los siguientes parámetros³³:

Frecuencia (ν): Número de oscilación por segundo. Unidades: s^{-1} o Hertz.

Longitud de onda (λ): Distancia entre dos picos o valles. Unidades de longitud.

La muestra una onda electromagnética indicándose los parámetros que la caracterizan.

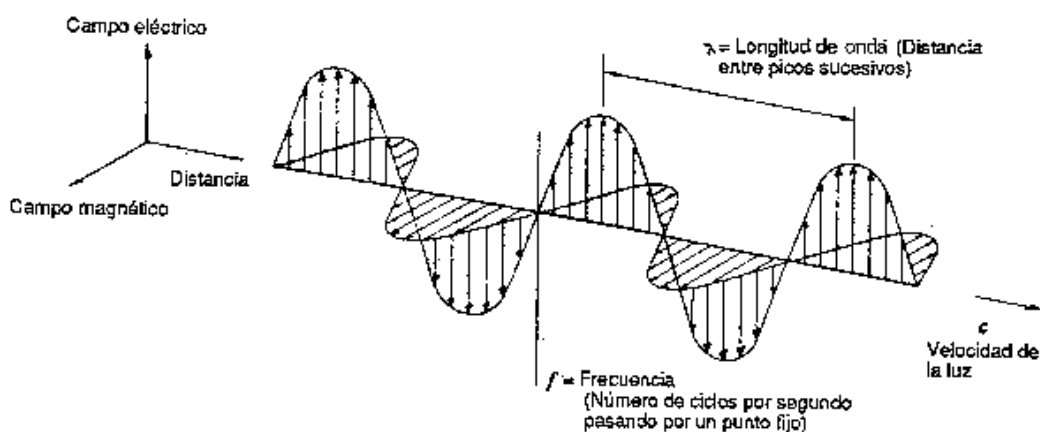


Figura 3: Onda electromagnética. Se indican la longitud de onda y la frecuencia³⁴.

La velocidad (v) de una onda electromagnética queda definida por la Ecuación 1:

$$v = \lambda \nu \quad \text{Ecuación 1}$$

Cuando la onda electromagnética se propaga en el vacío, la velocidad corresponde a la velocidad de la luz (c), la cual tiene un valor de $2,997925 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$.

La muestra las distintas regiones del espectro electromagnético y los cambios que pueden producir en la materia, así como las energías asociadas a cada tipo de radiación.

Cambios de espín	Cambios de Orientación	Cambios de Configuración	Cambios de distribución electrónica	Cambios de distribución electrónica	Cambios de configuración nuclear
Ondas de Radio	Microondas	infrarrojo	Ultravioleta y visible	Rayos X	Rayos γ
	10	10^3	10^5	10^7	10^9
Energía (J mol ⁻¹)					

Figura 4: Regiones del espectro electromagnético y los cambios que produce al interactuar con la materia. Traducido y adaptado de Stuart33.

De la teoría cuántica de la radiación electromagnética se obtiene la Ecuación 2:

$$E = h\nu \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde E es la energía, h es la constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J s) y ν es la frecuencia ³³.

De esta relación se observa que la energía varía de modo directo con la frecuencia, es decir, cuanto mayor sea la frecuencia de la onda electromagnética, mayor será su energía.

La absorción de la radiación electromagnética por la materia puede producir cambios energéticos en esta última, tal como se muestra en la Figura 5.

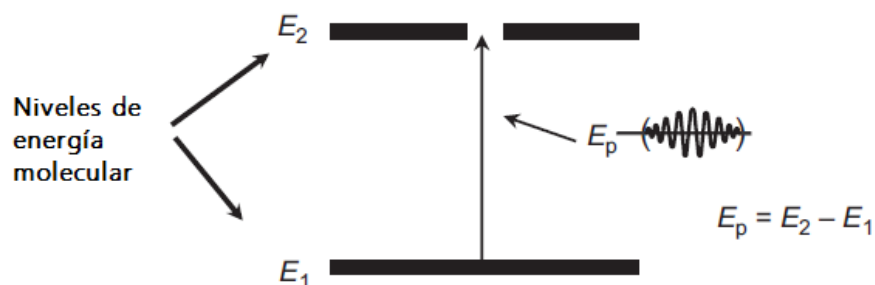


Figura 5: Cambios energéticos producidos por la radiación electromagnética ³⁵.

En la Figura 5, E_1 corresponde a un nivel bajo de energía, y cuando interactúa con la radiación electromagnética, la molécula pasa a un nivel E_2 el cual es más energético. La interacción y la diferencia de los estados $E_2 - E_1$ representa un cambio de energía rotacional (E_{rot}), vibracional (E_{vib}) y/o electrónica (E_{ele})³⁵.

Para el caso de la radiación infrarroja solo consideramos, en el caso de fases condensadas, los cambios de energía vibracionales (E_{vib}) mientras que para fase gaseosa consideraremos cambios de energía vibracionales (E_{vib}) y rotacionales (E_{rot})³⁵.

2.2.2.2 Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja es una técnica utilizada para la caracterización estructural de moléculas³⁵. Está basada en la interacción de la radiación infrarroja con la materia, provocando la vibración de los átomos en las moléculas que la constituyen³³.

➤ Grados de Libertad

Una molécula tiene una serie de movimientos vibracionales según el número de átomos que la constituyan y de la geometría que tengan; a estos modos vibracionales se les denomina grados de libertad³⁵. Las moléculas lineales, como por ejemplo los gases diatómicos O₂, N₂ u otros gases como el CO₂, tienen $3n-5$ grados de libertad, donde n es el número de átomos en la molécula, mientras que moléculas no lineales como el agua (H₂O) tienen $3n-6$ grados de libertad^{33,35}.

Por ejemplo, la Figura 6 muestra los modos normales de vibración del agua. En la figura, los dos primeros movimientos corresponden al movimiento de estiramiento desfasado (anti simétrico) y en fase (simétrico) y el último corresponde a la vibración de deformación³⁵.

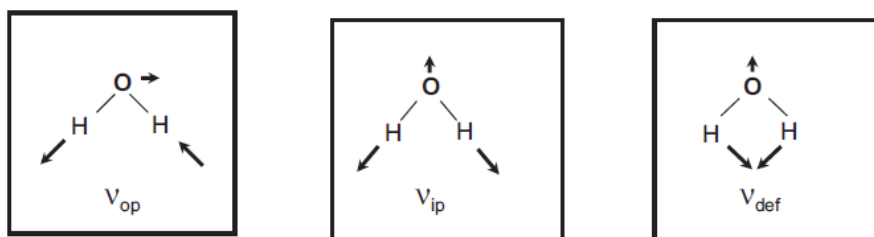


Figura 6: Modos normales de vibración del agua³⁵.

La Figura 7 muestra los modos normales de vibración del CO₂. Los dos primeros corresponden a los modos de estiramiento en fase (simétrico) y desfasado (anti simétrico), mientras que los dos últimos a la vibración de deformación perpendicular³⁵.

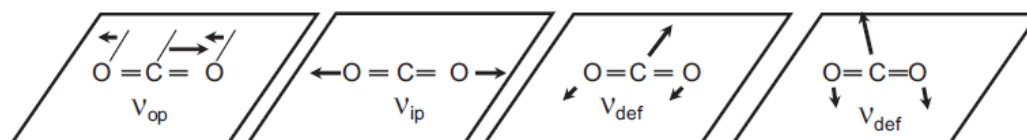


Figura 7: Modos normales de vibración del CO₂.³⁵

➤ Modelo del Oscilador Armónico Simple

La vibración de las moléculas puede estudiarse utilizando como modelo el oscilador armónico simple, de tal forma que el movimiento de vibración puede representarse de

modo gráfico como dos esferas unidas por un muelle elástico; esto puede observarse en la Figura 8.



Figura 8: Representación de la oscilación de dos esferas unidas por un muelle elástico³⁵.

La frecuencia de vibración (ν) para este sistema queda expresada en la Ecuación 3.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{K \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde K es la constante de fuerza en $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$, m_1 y m_2 las masas en gramos y ν la frecuencia en ciclos s^{-1} ^{33,35,36}.

Aunque en espectroscopía infrarroja se prefiere utilizar el número de onda ($\bar{\nu}$) pues este varía de modo proporcional a la energía. Por lo tanto, se tiene la Ecuación 4

$$\bar{\nu} = \frac{(N_a \times 10^5)^{1/2}}{2\pi c} \sqrt{K \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde N_a es el número de Avogadro y c es la velocidad de la luz.

La Tabla 1, muestra los rangos aproximados para los valores de K , según el tipo de enlace.

Tabla 1: Rango de las constantes de fuerza para los 3 tipos de enlace³⁵.

Tipo de Enlace	K (milidinas Angstrom ⁻¹)
Simple	3-6
Doble	10-12
Triple	15-18

Por otro lado, se sabe también que, de acuerdo con los principios de la mecánica cuántica, la energía se encuentra cuantizada. La Ecuación 5 relaciona la energía con cada estado que puede tomar la molécula.

$$E_i = \left(v_i + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde $v_i=0, 1, 2, \dots$

Solo se permiten transiciones entre estados donde $\Delta v = \pm 1$, el resto de transiciones diferentes se denominan prohibidas o sobretonos. El estado energético donde $v=0$ se denomina energía de punto cero (ZPE de sus siglas en inglés).

FUNDAMENTOS DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Proceso de Absorción

El proceso de absorción en el infrarrojo depende de dos componentes fundamentales, la frecuencia de la radiación infrarroja y el momento dipolar de la molécula^{33,35}.

Para que una molécula pueda absorber la radiación infrarroja, la frecuencia de vibración de esta última debe estar en resonancia con la frecuencia de vibración de la molécula. Esto se observa en la , la molécula solo absorbe la radiación que se encuentra en resonancia con su vibración, produciéndose el cambio de estado energético. Finalmente se obtiene el espectro infrarrojo de la molécula, donde se observa la banda donde ha absorbido la radiación.

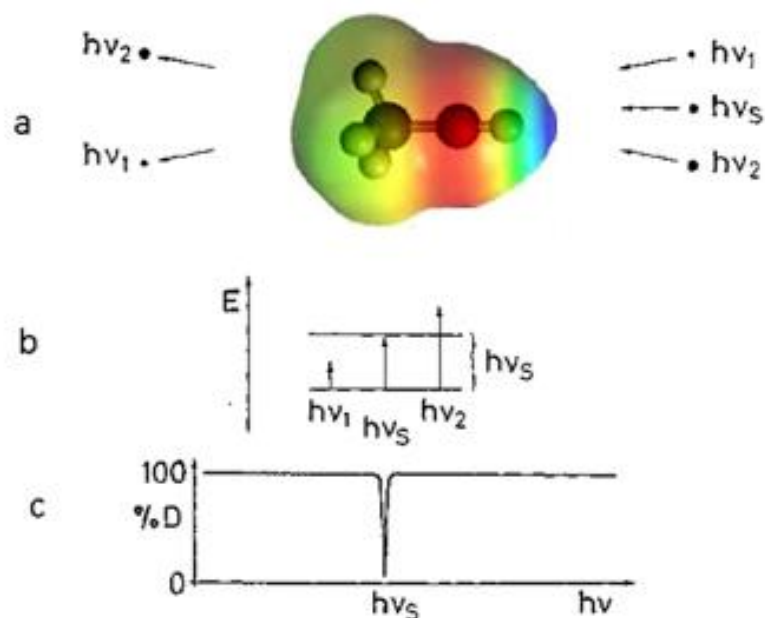


Figura 9: Absorción en el infrarrojo de una molécula. (a) la molécula es impactada por la radiación, (b) solo $h\nu_S$ produce un cambio energético permitido (c) espectro infrarrojo de la molécula³⁶.

Cuando la molécula ha absorbido la energía y se produce un cambio en su momento dipolar, se dice que la molécula es activa en el infrarrojo ^{33,35,36}. Esto nos lleva a decir que moléculas como el O₂ no son activas en el infrarrojo, pues el cambio en su momento dipolar es cero³⁵.

Componentes de un espectrofotómetro infrarrojo

En esta parte se explican los componentes de un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR de sus siglas en inglés). El FTIR es uno de los equipos más utilizados en la actualidad por ello se dará una mayor explicación a este tipo de equipo.

El principio de la espectroscopía por FTIR está basado en el uso de un interferómetro para obtener la radiación deseada y medir su desplazamiento luego del proceso de absorción. El haz pasa a través de la muestra y un detector registra el cambio de la intensidad, para finalmente interpretar y transformar la señal del dominio de distancia al dominio de frecuencia mediante una función matemática denominada transformada de Fourier, obteniendo así el espectro infrarrojo³⁶.

a. Interferómetro

El interferómetro más utilizado para la espectroscopía infrarroja es el denominado interferómetro de Michelson. Consiste en un arreglo de espejos, a través de los cuales se hace pasar la fuente de luz de radiación que será modulada y pasará a través de la muestra. Un esquema del interferómetro de Michelson se muestra en la Figura 10.

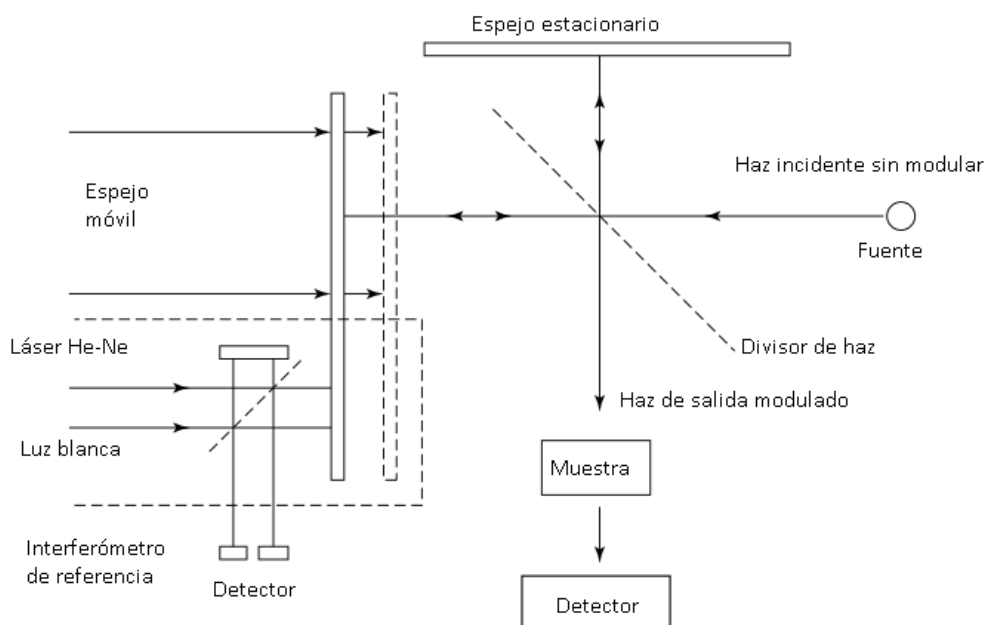


Figura 10: Interferómetro de Michelson. Traducido y adaptado de Stuart³³.

Luego de que el haz haya pasado a través de la muestra y haya llegado al detector, se obtiene un interferograma, como se muestra en la Figura 11.

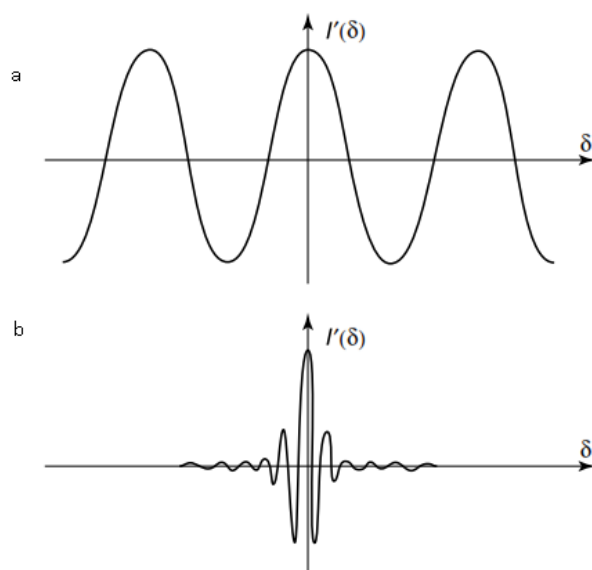


Figura 11: Interferogramas obtenidos (a) para radiación monocromática (b) para radiación policromática³³.

El interferograma luego se convierte al dominio de la frecuencia y se obtiene el espectro infrarrojo. La función de transformada de Fourier expresada en la Ecuación 6 y Ecuación 7 permite convertir la señal del dominio de desplazamiento (δ) al dominio de la frecuencia (o número de onda, $\bar{\nu}$).

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\bar{\nu} \quad \text{Ecuación 6}$$

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\delta \quad \text{Ecuación 7}$$

b. Fuentes de Radiación y Detectores

En la Tabla 2 se listan una serie de fuentes de radiación empleadas para la espectroscopía infrarroja. El tipo de fuente dependerá del rango donde se quiere trabajar.

Tabla 2: Fuentes de radiación y zona de trabajo en el infrarrojo³³.

Tipo de Fuente	Zona del Infrarrojo
Globo o Nernst	Medio
Lámpara de mercurio a alta presión	Lejano
Lámpara de Tungsteno-Halógeno	Cercano

Por otro lado, en la Tabla 3 se listan los tipos de detectores más comunes para las distintas zonas de trabajo en el infrarrojo.

Tabla 3: Detectores más utilizados para la espectroscopía infrarroja³³.

Zona del Infrarrojo	Tipo de detector
Medio	- Sulfato de triglicina deuterada/Ventana de haluro alcalino. - Teluro de cadmio mercurio / Necesita ser enfriado con nitrógeno líquido.
Lejano	- Germanio o Indio-antimonio / Necesita ser enfriado con helio líquido.
Cercano	- Fotoconductores de sulfuro de plomo

c. Espejo Móvil

Es considerado una parte fundamental del interferómetro, debido a que debe recorrer dos distancias cuya diferencia sea un valor conocido además que debe estar perfectamente alineado. Asimismo la resolución de un espectrofotómetro está limitada por la máxima diferencia en los caminos ópticos de los dos haces de luz, por ejemplo para una resolución de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ sería necesario una diferencia de paso de 10 cm. Debido a limitaciones en la óptica y movimiento se dificulta alcanzar este tipo de resolución ³³.

MÉTODOS EN EL INFRARROJO

Método por Transmisión

El método por transmisión es muy utilizado en espectroscopía infrarroja. Según el tipo de muestra (sólida, líquida o gaseosa) que se desea analizar, se deberá utilizar un equipo o preparación previa.

Para muestras líquidas comúnmente se coloca la muestra entre dos ventanas de un material inactivo en infrarrojo, comúnmente un haluro alcalino, como puede ser el cloruro de sodio o bromuro de potasio^{33,35}.

Si se analizan gases se debe tener una celda especial que permita contener el gas, y en sus extremos debe tener ventanas del haluro alcalino^{33,35}. Un ejemplo de esta celda se muestra en la Figura 12. En sus extremos, esta celda tiene ventanas de un haluro alcalino.

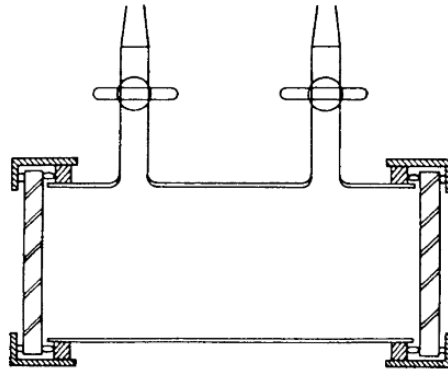


Figura 12: Celda para analizar gases en el infrarrojo³³.

Para el caso de los sólidos, es común preparar una pastilla con un haluro como el bromuro de potasio, el cual actúa como un agente diluyente. La muestra (5 mg aproximadamente) se mezcla con el KBr (500 mg aproximadamente) en un mortero de ágata. Luego se somete a la alta presión (2-8 toneladas) de una prensa de tal forma que se obtenga una pastilla. Esta será colocada en un porta muestra de tal manera que el haz de radiación pueda pasar a través de ella³⁵. En otros casos se utiliza una parafina líquida como el nujol. Sin embargo este último tiene ciertas bandas características que interfieren en el espectro infrarrojo^{33,35}. Esto se puede observar en la Figura 13, donde se muestran los espectros de infrarrojo de dos diluyentes como el fluorolube y el nujol. Se observa que el nujol tiene bandas de absorción intensas cercanas a los 3000 cm^{-1} , mientras que el fluorolube tiene fuerte absorción desde 1200 cm^{-1} hacia abajo³⁵.

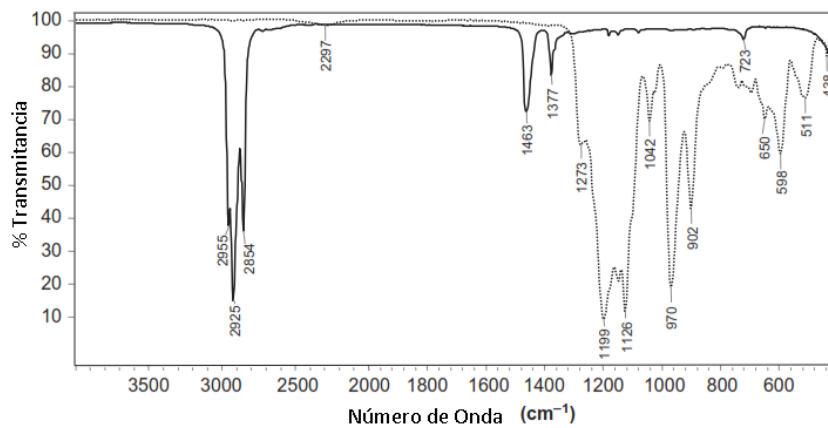


Figura 13: Espectro infrarrojo del fluorolube (línea punteada) y nujol (línea sólida), ambos diluyentes para la preparación de muestras sólidas³⁵.

Métodos de reflexión

Existen dos métodos por reflexión importantes en los que se mide la reflectancia: reflectancia total atenuada (ATR de sus siglas en inglés) y espectroscopía de transformada de Fourier por reflectancia difusa (DRIFTS de sus siglas en inglés).

a. ATR (Reflexión Total Atenuada)

En esta técnica, la muestra debe estar en contacto con una superficie de alto índice de refracción y buena transmisión de la radiación infrarroja.

El proceso de reflexión ocurre según lo mostrado en la Figura 14. Se observa que la radiación sufre un proceso de reflexión interna cuando llega al límite entre la superficie del cristal o elemento de reflexión interna (IRE de sus siglas en inglés) con la superficie de la muestra. La reflexión interna ocurre cuando el ángulo de incidencia supera el valor del ángulo crítico, siendo este último una función de los índices de refracción de la muestra y del IRE, tal como se expresa en la Ecuación 8³⁵.

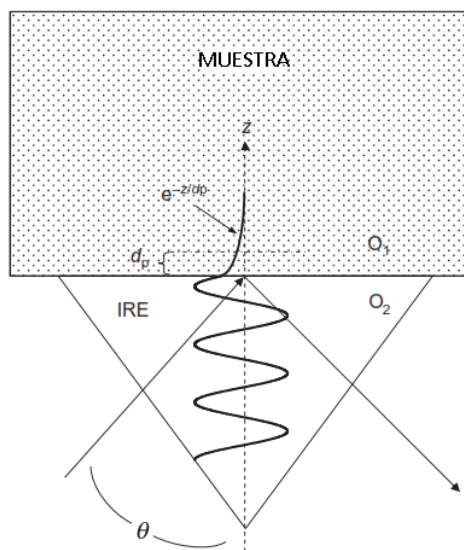


Figura 14: Esquema de la reflexión en la técnica de ATR³⁵.

$$\theta_c = \text{sen}^{-1} \left(\frac{n_2}{n_1} \right)$$

Ecuación 8

En la Ecuación 8, n_2 y n_1 son los índices de refracción de la muestra y del cristal respectivamente, mientras que θ_c es el ángulo crítico.

Otra ecuación importante, es la de la profundidad de penetración efectiva (d_p), la cual se muestra en la Ecuación 9, donde n_p es el índice de refracción del cristal y n_{sp} es el ratio de n_2/n_1 .

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_p (\sin^2 \theta - n_{sp}^2)^{1/2}}$$

Ecuación 9

La Tabla 4 describe los rangos de trabajo, índices de refracción y algunas características de los materiales utilizados como cristales en el ATR.

Tabla 4: Materiales cristalinos comúnmente utilizados en el ATR³⁵.

Material	Rango de Número de onda (cm ⁻¹)	Índice de Refracción	Características
Germanio	5000-850	4	Duro y brillante, pero sensible a la temperatura
KRS-5	5000-275	2,38	Insoluble en agua, relativamente blando y reacciona con agentes complejantes
ZnSe	5000-550	2,41	Insoluble en agua, duro, brillante y atacado por ácidos y álcalis fuertes
Diamante	4500-2500 1800-200	2,4	Muy duro, inerte, usado como film protector para el ZnSe
Silicio	8300-1500	3,4	Rango limitado, inerte, duro y brillante.

b. Reflectancia Difusa (DRIFT)

Esta técnica está basada en la reflexión no especular del haz incidente sobre la muestra. El proceso de la reflexión difusa se muestra en la Figura 15

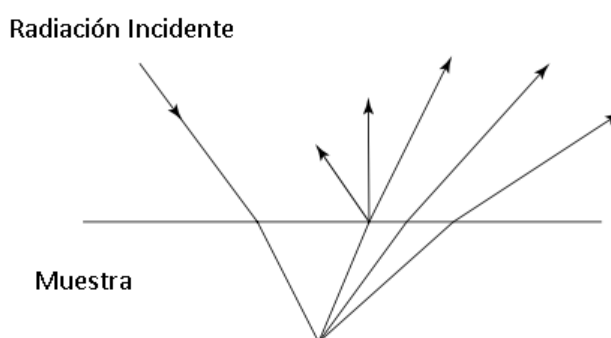


Figura 15: Proceso de reflexión difusa³³.

La ecuación de Kubelka-Munk describe el proceso de la reflexión difusa^{33,35}. Esta se muestra en la Ecuación 10.

$$\frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{C}{k} \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde R es la reflectancia absoluta, C es la concentración y k es el coeficiente molar de absorción.

Algunas consideraciones que deben ser tenidas en cuenta para esta técnica son³⁵:

- El tamaño de las partículas de la muestra debe ser pequeño y uniforme.

- En algunos casos la muestra puede ser mezclada con una matriz de KBr o KCl y esta debe ser aproximadamente el 5 % respecto a la matriz de KBr o KCl utilizada y debe ser homogenizada.

-La muestra no debe estar muy compacta en el portamuestra, para asegurar una buena penetración del haz.

2.2.2.3 Espectroscopía Raman

FUNDAMENTOS DE LA ESPECTROSCOPIA RAMAN

La espectroscopía Raman se basa en el estudio de la dispersión inelástica resultado de la interacción de los fotones de la radiación con la materia. Esta dispersión inelástica provoca un cambio en la frecuencia, el cual está relacionado con la naturaleza química y estado físico de la muestra³⁷. Este fenómeno fue descubierto por el físico Chandrasekhara Venkata Raman en 1928³⁸.

El proceso se puede explicar de la siguiente manera³⁷. Cuando interacciona un fotón de determinada frecuencia (ν) con la nube electrónica de la molécula, pueden ocurrir tres situaciones: (1) el fotón choca elásticamente, es decir no pierde ni gana energía, por lo tanto la frecuencia de la radiación incidente no cambia, a este proceso se le denomina dispersión Rayleigh; (2) el fotón choca de modo inelástico llevando a la molécula a un estado excitado, luego esta emite un fotón pero de menor frecuencia, por lo tanto regresa a un estado de energía superior al inicial, a este proceso se le denominada dispersión Raman-Stokes y (3) el fotón choca de modo inelástico, la molécula emite un fotón de mayor frecuencia, lo que significa que al inicio la molécula no estaba en su estado fundamental, a este proceso se le denomina dispersión Raman Anti-Stokes.

Los tres procesos descritos en el párrafo anterior se muestran gráficamente en la Figura 16. La dispersión Rayleigh no proporciona información sobre la naturaleza de la muestra.

Mediante la espectroscopía Raman se puede obtener información sobre los modos vibracionales y rotacionales de las moléculas, que sean activos en Raman, pudiendo ser también activos o inactivos en espectroscopía de infrarrojo. Ambas técnicas son complementarias.

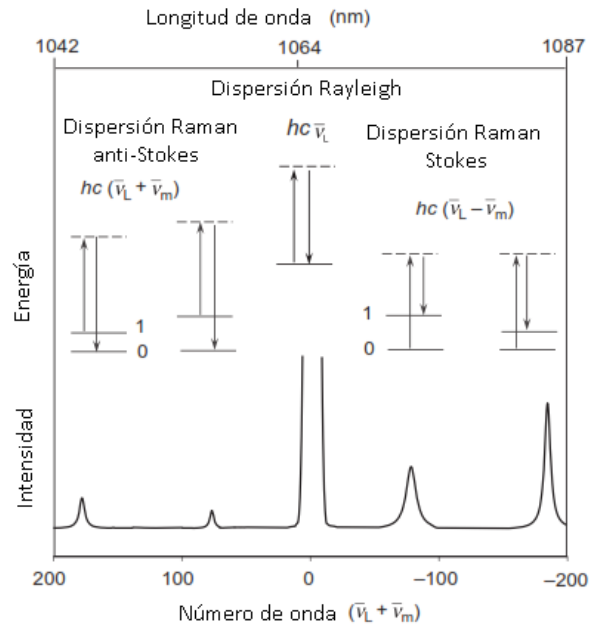


Figura 16: Procesos de dispersión Raman-Stokes, Raman anti-Stokes y Rayleigh. Traducido y adaptado de Larkin³⁵.

Componentes de un espectrofotómetro Raman

Un espectrofotómetro Raman consiste básicamente en³⁵:

- Fuente de excitación tipo láser.
- Sistema óptico de colección.
- Analizador espectral (monocromador o interferómetro)
- Detector.

a. Fuentes de Excitación Tipo Láser

Los láseres más utilizados en espectroscopía Raman son los listados en la . El tipo de láser a utilizar también dependerá del tipo de detector con el cual se cuente y de las características de la muestra a analizar.

Tabla 5: Tipos de láser utilizados en espectroscopía Raman³⁷.

Láser	Longitud de onda (nm)
He-Ne	632,8
Ar	514,4
Semiconductor IR	785

b. Sistema Óptico de Colección

A continuación, la Figura 17 muestra los dos tipos de arreglos del sistema óptico para la colección o iluminación de la muestra. El arreglo a 180° es actualmente muy utilizado en espectrofotometría FT-Raman.

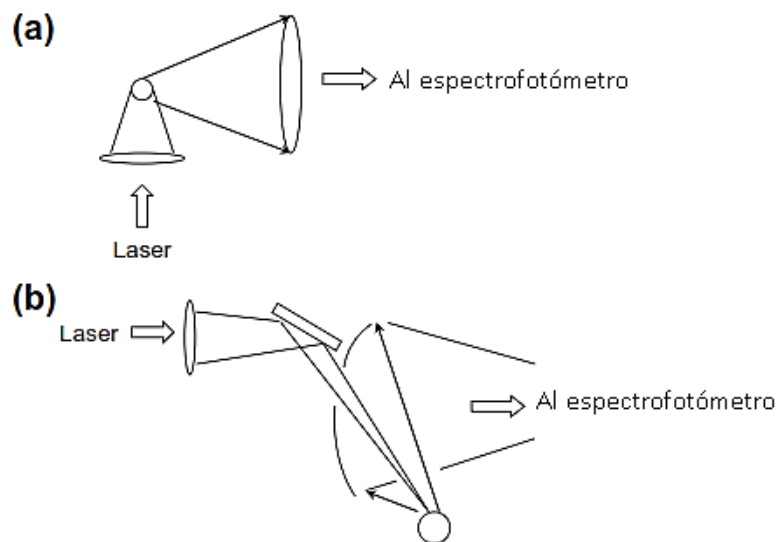


Figura 17: Sistema de colección (a) a 90° y (b) a 180° ³⁵.

c. Analizador Espectral

El tipo de analizador espectral más utilizado es el del tipo interferométrico, el cual se muestra en la Figura 18. Este tipo de interferómetro es del tipo Michelson, el cual también es empleado en espectroscopía IR.

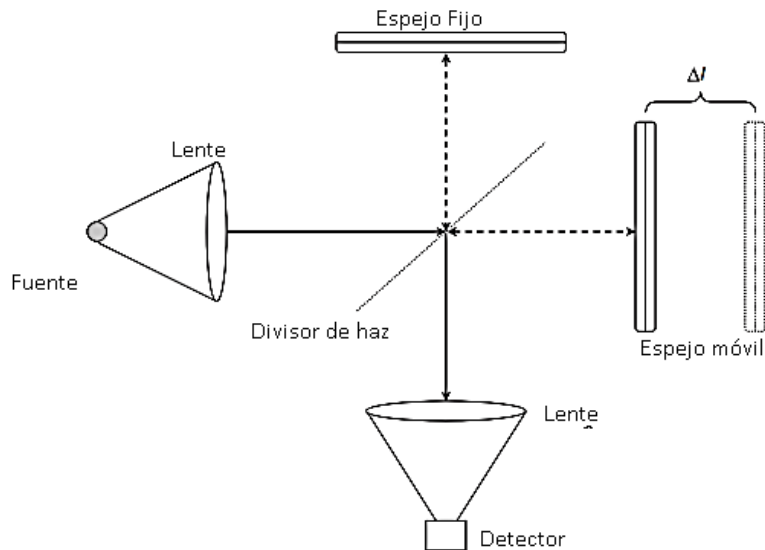


Figura 18: Interferómetro utilizado en la espectroscopía Raman³⁵.

d. Detector

Uno de los detectores más empleado en la actualidad, en espectroscopía Raman, es el denominado dispositivo de carga acoplada (CCD de sus siglas en inglés)^{37,38}. Un esquema de este detector se muestra en la Figura 19.

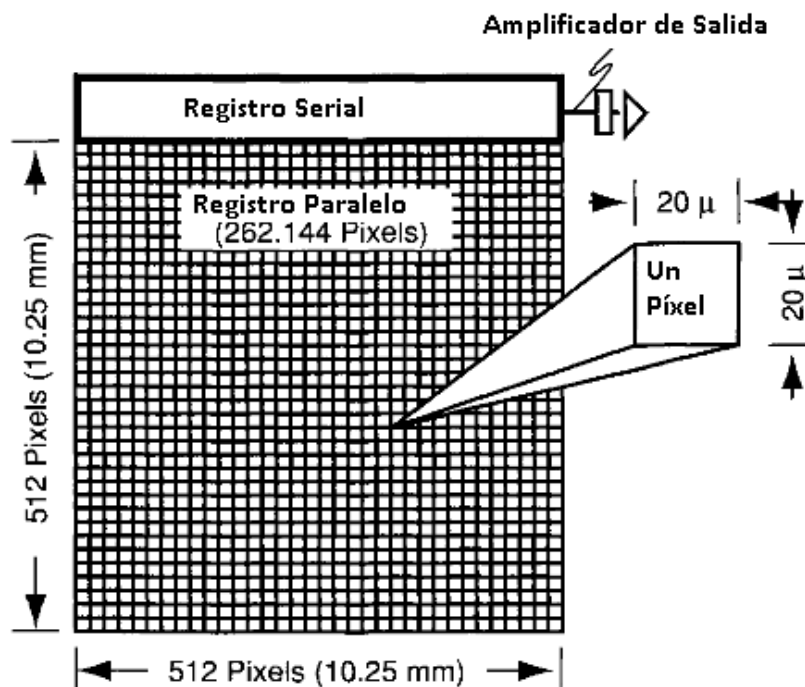


Figura 19: Esquema de un detector CCD³⁸.

Otros detectores empleados en equipos más antiguos son los tubos fotomultiplicadores y los de arreglos de fotodiodos³⁸.

Las principales ventajas del detector CCD es la baja señal del ruido de salida, así como la alta eficiencia cuántica y la sensibilidad en un amplio rango de longitudes de onda³⁸.

2.2.2.4 Espectroscopía Raman de superficie mejorada (SERS)

El método SERS consiste en el incremento de la señal Raman debido a la interacción de las moléculas de la muestra con la superficie de un metal, debido a la amplificación del láser a través de la resonancia de plasmón superficial³⁹.

La Ecuación 11, permite explicar el principio de mejora de esta técnica³⁸.

$$P = \alpha E$$

Ecuación 11

Donde P es el momento dipolar eléctrico inducido, α es la polarizabilidad y E el campo electromagnético.

Un incremento de la polarizabilidad o del campo eléctrico permite incrementar P , el cual está relacionado con la intensidad de la señal Raman. Por lo tanto cuando el láser impacta sobre la superficie rugosa del metal sustrato en SERS, provoca la resonancia de plasmón superficial, la cual incrementa P ³⁸. Por otro lado, α se incrementa también cuando ocurre la formación de enlaces entre el metal sustrato con la muestra³⁸.

La Figura 20 muestra la importante mejora que se puede obtener para un espectro por SERS, en este caso para la molécula de Rhodamina 6G. Se debe tener en cuentas que las moléculas que pueden ser analizadas mediante SERS deben ser activas en Raman y además deben tener una buena adsorción con el sustrato³⁹.

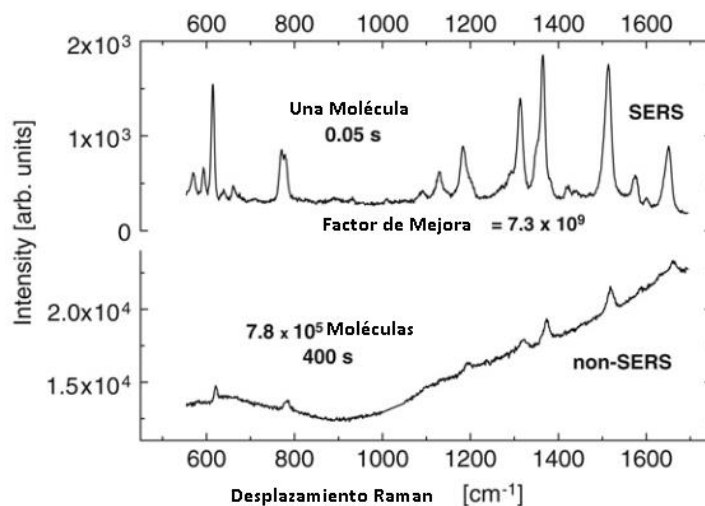


Figura 20: Espectros obtenidos con o sin SERS de la Rhodamina 6G³⁹.

➤ **Sustratos para SERS**

La Tabla 6 muestra algunos sustratos utilizados para SERS.

Tabla 6: Tipos de sustratos utilizados en SERS^{38,39}.

Tipos de Sustrato	Ejemplos
Partículas metálicas	Nanopartículas en solución, nanopartículas de oro, plata, etc.
Estructuras metálicas planares	Nanopartículas metálicas en superficies planas
Electrodos	Electrodos de superficie rugosa de plata

En SERS, se prefiere el uso de materiales como el oro y la plata, pues estos ofrecen un mayor incremento de la señal Raman³⁹.

2.2.2.5 Espectroscopia IR vs Raman

La espectroscopía IR y la espectroscopía Raman son técnicas vibracionales complementarias; ya que presentan diferentes reglas de selección. Mientras que las vibraciones activas en el IR son aquellas que provocan un cambio en el monto dipolar de la molécula, las vibraciones activas en Raman son aquellas que provocan un cambio en la polarizabilidad de la molécula. Por ejemplo, las moléculas diatómicas (simétricas) que no son activas en el IR, muestran señales intensas en Raman, debido a la alta polarizabilidad del enlace. Por otro lado, las vibraciones asociadas a los enlaces polares (asimétricas) que son muy intensas en el IR, son poco intensas en Raman. En ese sentido, la espectroscopía Raman es útil para trabajar en soluciones acuosas, a diferencia de la espectroscopía IR^{24,32}.

En consecuencia, los espectros Raman e infrarrojo son el resultado de distintos modos de vibración dentro de una molécula. De hecho, en el caso de las moléculas que no son simétricas, una gran parte de sus modos de vibración serán activos tanto en Raman como en IR, como en el caso de la molécula de dióxido de azufre, en la que todos los modos de vibración producen bandas en ambos espectros (Raman e IR)³².

En la Tabla 7 se muestra un resumen de los modos de vibración más intensos en IR, en Raman y en ambos.

Tabla 7: Tipos de vibraciones IR vs Raman^{40,41}

Débil en IR, intenso en Raman	Intenso en IR, débil en Raman	Intenso en ambos
C≡C st	C-F st	-C≡C st
C=C st	O-H st	>C=O st
N=N st	N-H st	C-Cl st
S-H st	C-H σ fuera del plano	-NO ₂ st
C=S st	-NO ₂ Υ_w fuera del plano	
C-S st	-NO ₂ σ en el plano	
S-S st		
CH₂ Υ_t y Υ_w		

A modo de ejemplo en la Figura 21, se muestran los espectros IR y Raman y los modos vibracionales de los grupos funcionales principales de la nitrocelulosa, que es el objeto de estudio del presente trabajo de investigación.

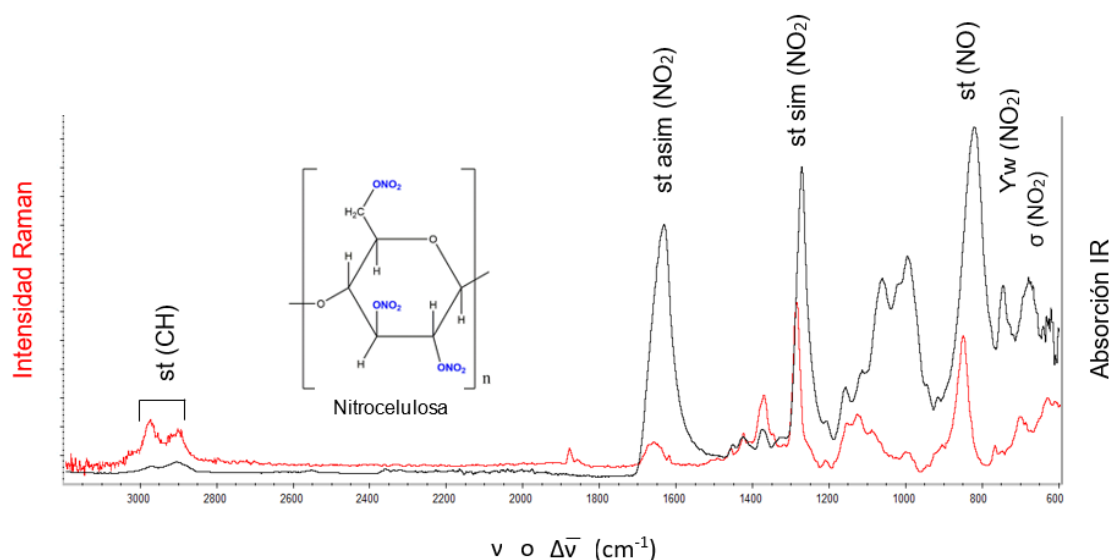


Figura 21: Comparación de espectros Raman (rojo) e IR (negro) para la nitrocelulosa. Notación: st, estiramiento; st asim, estiramiento asimétrico; st sim, estiramiento simétrico; Yw, aleteo fuera del plano; σ , tijera en el plano. (Elaboración propia)

2.2.3 Análisis multivariante

El método matemático que existe para relacionar los grupos de las variables: X (variable independiente) e Y (variable dependiente) es la regresión. Esta puede ser univariante si solamente se relacionan ambas o multivariante si la regresión relaciona la variable dependiente con múltiples variables independientes^{42,43}.

Por lo tanto, el análisis multivariante considera la contribución de múltiples factores. Su aplicación en el análisis de espectros es fundamental ya que permite procesar todos los valores de cada uno de los espectros en su totalidad⁴².

Una de las técnicas más utilizadas para la comparación de espectros es el análisis de componentes principales (PCA)⁴².

El análisis de componentes principales o PCA (de sus siglas en inglés), es una técnica de análisis multivariante, en la cual se reducen las múltiples variables que se tienen en estudio, a unas cuantas variables que pueden ser expresadas como combinaciones lineales de las variables iniciales⁴⁴. Estas nuevas variables calculadas, solo serán resultado de las variables iniciales que influyen en gran porcentaje en la variabilidad. Estas nuevas variables se denominan componentes principales⁴⁴. El primero de estos componentes principales aporta una mayor información^{44,45}. La Ecuación 12 muestra la combinación lineal de las variables iniciales (X_1, \dots, X_n) para obtener las nuevas variables (C_1, \dots, C_n).

$$\begin{aligned}
C_1 &= a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n \\
&\vdots \\
C_n &= a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \dots + a_{nn}x_n
\end{aligned}$$

Ecuación 12

La representación gráfica de los componentes principales puede ser en un sistema bidimensional (si se tienen 2 componentes principales) o N-dimensional (si se tienen más de 2 componentes principales) ⁴⁴. Estas representaciones se muestran en la Figura 22.

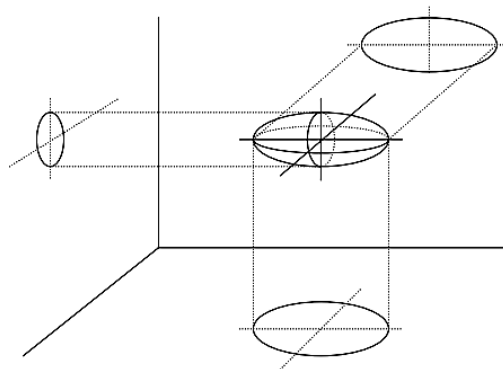


Figura 22: Representación gráfica de los datos obtenidos por PCA⁴⁴.

Para la representación gráfica se deben de tener, al menos, dos componentes principales. Los denominados *scores* o puntos se encontrarán distribuidos alrededor de los ejes, que representan a los componentes principales^{44,45} pero para su correcta interpretación se debe tener en cuenta el *loading*, el cual representa el peso o importancia de cada variable original cuando se calcula el componente principal⁴⁶.

La Figura 23 muestra un ejemplo de representación de los scores alrededor de los ejes (componentes principales).

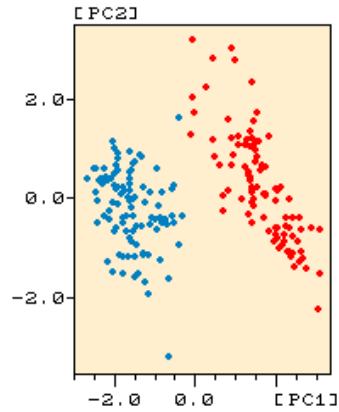


Figura 23: Representación de score/score en PCA46.

Mediante análisis de componentes principales se puede describir, de forma sintética, la estructura e interrelaciones que existen entre las variables originales en el fenómeno estudiado, mediante el uso de los componentes obtenidos; los cuales deben ser interpretados y nombrados⁴⁴.

Para realizar el PCA se debe disponer de una muestra de tamaño n , sobre p variables X_1, X_2, \dots, X_n correlacionadas, a partir de las cuales se obtendrán un número de $k \leq p$ variables incorrelacionadas Z_1, Z_2, \dots, Z_n las cuales serán una combinación lineal de las variables iniciales y permitirán explicar la mayor parte de su variabilidad^{44,47}.

La elección de las nuevas k variables, se realiza mediante pruebas de hipótesis como por ejemplo el criterio de la media aritmética, contraste de raíces características no retenidas, prueba de Anderson, prueba de Lebart y Fenelón, prueba del bastón roto de Frontier y prueba de e de Ibañez⁴⁴.

El PCA es utilizado como paso previo para otros análisis multivariantes en los que se sustituye el conjunto de variables originales por los nuevos componentes obtenidos⁴⁴.

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 METODOLOGÍA

3.1.1 Estándares y Muestras

En el presente trabajo se analizaron los estándares de celulosa y nitrocelulosa. La primera fue comprada de Sigama- Aldrich (Zwijndrecht, Países Bajos), y la nitrocelulosa fue obtenida de acuerdo un protocolo de aislamiento⁴⁸.

Posteriormente se analizaron cinco propelentes pertenecientes a diferentes marcas de municiones las cuales fueron suministradas en la Dirección Ejecutiva de Criminalística; departamento de Balística Forense, Lima, Perú.

Los Cinco propelentes fueron denominados como C1, C2, C3, C4, C5 tal y como se muestra en la Figura 24. Todos ellos fueron analizados directamente y sin tratamiento alguno por espectroscopía Raman e infrarrojo en el Laboratorio CINQUIFOR del área de química analítica de la Universidad de Alcalá, Madrid-España.



Figura 24: Imagen de los propelentes pertenecientes a las municiones Remington –Peter (C1), Federal Special (C2), Winchester (C3), Companhia Brasileira de Catuchos (C4) y Sellier y Bellot (C5) de izquierda a derecha respectivamente.

Se han empleado 3 tipos de materiales usados como portaobjetos para el equipo Raman: cuarzo, *screem printer* y una superficie rugosa de oro preparada en el Laboratorio de Electroquímica Aplicada, Facultad de ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería Lima-Perú, para ver la influencia que tienen cada uno de estos materiales en la resolución de los espectros Raman.

La superficie rugosa de oro fue preparada a partir de un soporte de cobre preparado adecuadamente para la modificación de su superficie, empleando soluciones de sulfato de níquel (NiSO_4) y ácido bórico (H_3BO_3) para el niquelado de la superficie de cobre.

En cuanto a la electrodeposición de oro sobre la superficie de cobre ya niquelado, se empleó una disolución de cianuro de oro y potasio ($\text{KAu}(\text{CN})_4$) preparado a partir de una lámina de oro (Au) tratado con agua regia ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$) para su respectiva disolución, acomplejado luego con cianuro de potasio (KCN) en medio básico de hidróxido de potasio (KOH).

Tanto en el niquelado como en la electrodeposición de oro se empleó un electrodo de platino (Pt) usado como ánodo, siendo todos los materiales y solventes empleados en ambos casos suministrados por el Laboratorio de electroquímica aplicada, Facultad de ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería Lima-Perú.

A los propelentes C1 y C2 se les realizó tratamiento de extracción de los componentes orgánicos con el solvente etilmetilcentona (MEK), este solvente fue obtenido por Sigma Aldrich (Lima-Perú) a fin de separar el grafito y reducir la fluorescencia para los análisis Raman correspondientes. Con ello se estudió la influencia de los diferentes materiales usados como portaobjetos en las resoluciones espectrales y fueron analizados por espectroscopía Raman en el Laboratorio de Electroquímica Aplicada, Facultad de ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería Lima-Perú.

También se ha analizado una tela impregnada con residuos de disparo con distancias de disparo de 10 y 20 cm (GSR 10 y GSR 20) (Figura 25), las cuales fueron proporcionadas por la Dirección Ejecutiva de Criminalística; departamento de Balística Forense, Lima, Perú.

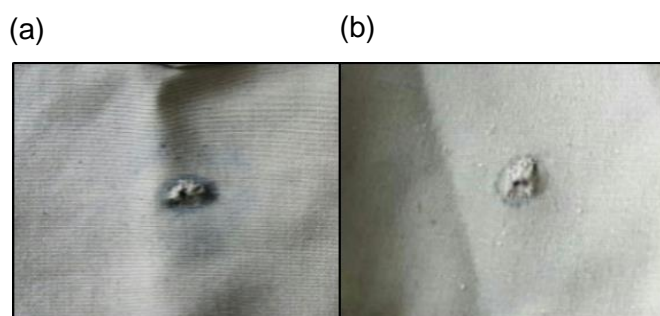


Figura 25: (a) Imagen de las telas con Residuos de disparo a distancias de 10 y (b) 20 cm (GSR 10 y GSR 20).

3.1.2 Instrumentación

El niquelado de la superficie de cobre se realizó con un potenciostato Sytoppower STP 3010 (Figura 30) ajustado a potencial constante de -2,5 v por un tiempo de 15 min.

La electrodeposición de oro en níquel se realizó con un galvanostato controlado a un rango de corriente entre 2-200 mA llevándolo a una corriente constante de 2 mA por un tiempo de 10 min (Figura 31).

Los Análisis por espectroscopía Raman se realizaron con un espectrómetro Horiba Scientific xplora one confocal Raman Microscopy (Figura 26), con una emisión de láser de 638 y 785 nm, una red de difracción de 1200 l/mm. La potencia del láser en la muestra fue de 50% para el láser de 638 nm y 100% para el de 785 nm. Se utilizó el microscopio con un aumento de 50X. Se hicieron 10 acumulaciones de 7 s de tiempo de exposición cada una. Los espectros Raman fueron reportados tal cual. Las muestras fueron colocadas en los tres diferentes sustratos SERS mencionados anteriormente, depositando alrededor de 3 gotas para ser analizadas luego de la evaporación del solvente.

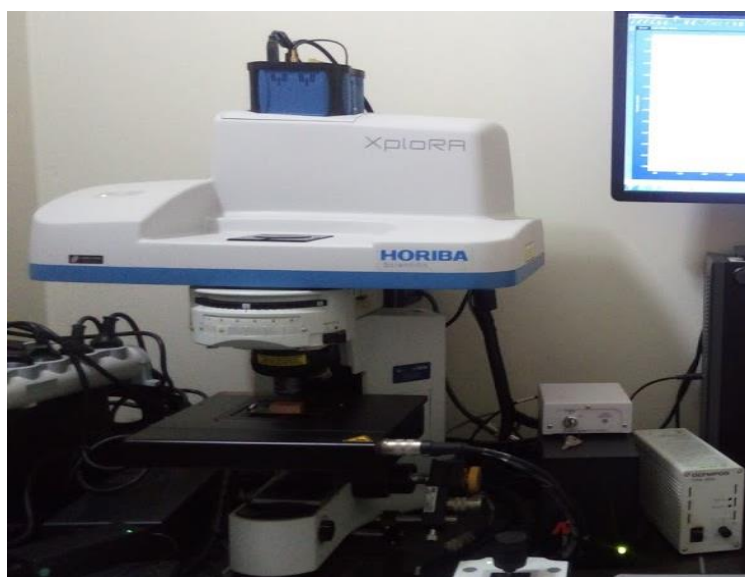


Figura 26: Espectrómetro Horiba Scientific xplora one confocal Raman Microscopy.

El instrumento fue controlado y operado por el software LabSpect.

Este instrumento fue usado para las mediciones de los propelentes C1 y C2 en los distintos sustratos mencionados en líneas arriba ensayadas en el laboratorio de Electroquímica Aplicada, Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería Lima, Perú.

Así mismo mediciones adicionales se realizaron en un espectrómetro Raman Thermo Scientific DXR Raman microscope (Whatman, MA) en el laboratorio de Química Forense de la Universidad de Alcalá en España (Figura 27). Las medidas fueron tomadas usando un láser de 785 nm, la potencia del láser en la muestra fue de 12 mW y la medida de la ranura confocal fue de 50 μm (slit). El microscopio se ajustó a 50X de aumento. Se hicieron 20 acumulaciones de 3 segundos de tiempo de exposición cada una. A los espectros Raman se les realizó la corrección de la línea base automática y luego suavizado automático con el programa Omnic que incorpora el equipo para el análisis de los propelentes no tratados C1, C2, C3, C4 y C5.



Figura 27: Espectrómetro Raman Thermo Scientific DXR Raman microscope.

El instrumento fue controlado y operado por el software Thermo Scientific Omnic for dispersive Raman versión 8.1.

Los análisis de espectroscopía de absorción molecular IR se realizaron en un espectrómetro IR Nicolet iS 10 con un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) Smart ID: 089-5213848 (Figura 28) en el laboratorio de Química Forense de la Universidad de Alcalá en España.



Figura 28: Espectrómetro FTIR Thermo Scientific Nicolet is10.

El espectro de absorción fue tomado desde 600 a 3500 cm^{-1} con una resolución espectral de 4 (espaciado de datos de 0.48 cm^{-1}). Para todas las mediciones el sistema realizó 20 barridos.

Las muestras se depositaron sobre el cristal de diamante y se presionaron con ayuda de una prensa metálica del equipo.

El instrumento fue controlado y operado por el software Thermo Scientific Omnic for IR spectroscopy 9 (Waltham, MA, EEUU).

3.2 PROCEDIMIENTO

Modificación de superficies para producir el efecto SERS-Raman.

Las nanopartículas o superficies rugosas de metales nobles tales como oro, plata y platino mejoran las intensidades de las bandas en los espectros Raman.

En el presente trabajo se busca intensificar las bandas correspondientes a las vibraciones de la nitrocelulosa que forma parte de la composición de los propelentes.

En la preparación de la superficie rugosa se usará como soporte una barra de cobre de 3x2x1 cm y una cavidad en el centro de la barra de 7,5 mm de diámetro y 5 mm de profundidad siendo este el soporte para la incorporación de la superficie de oro (Figura 29).

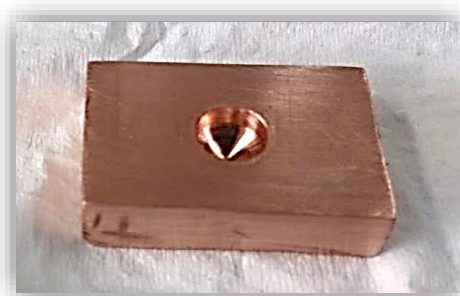


Figura 29: Soporte metálico de cobre 3x3x1cm; 7,5mm de diámetro y 5mm de profundidad.

Niquelado en cobre

El niquelado del soporte de cobre se hizo por el método watts, donde se usó una solución de sulfato de níquel en medio ácido bórico en cantidades tal como se muestra en la Tabla 8 obteniéndose un pH de 3,94⁴⁹.

Tabla 8: Componentes para la deposición de níquel en cobre.

REACTIVOS	CANTIDAD
NiSO ₄ .6H ₂ O	150g/L
H ₃ BO ₃	24g/L

Para la deposición de níquel se usó como cátodo una barra de cobre previamente lijada y limpiada con ayuda de un baño de ultrasonidos en isopropanol y ácido acético 95:5. Se colocaron unos mililitros de la solución de sulfato de níquel en la cavidad del soporte de cobre hasta el nivel del oring para luego sumergir en la solución un electrodo de platino que fue usado como ánodo y conectándose a una fuente de alimentación Sytoppower STP 3010 (Figura 30) ajustado a potencial constante de -2,5 v por un tiempo de 15 min (Tabla 9).

Tabla 9: Esquema de niquelado electrolítico.

Cátodo	Ánodo	Fuente de alimentación	Potencial
Soporte de cobre	Electrodo de platino	Sytoppower STP 3010	-2,5 V

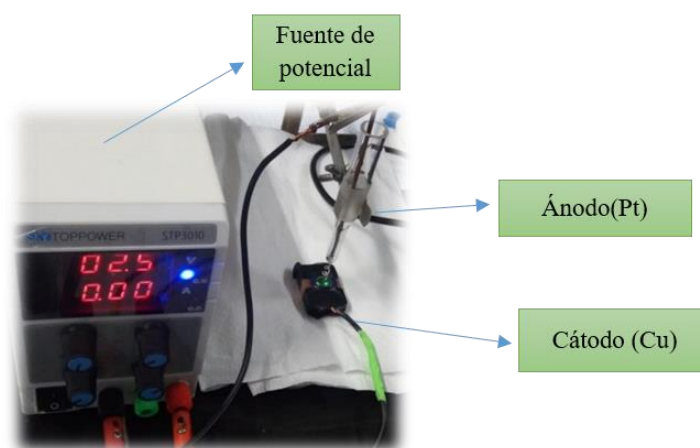
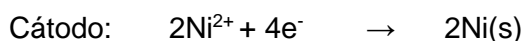


Figura 30: Esquema de electrodeposición de níquel.

Las reacciones involucradas durante el proceso son⁴⁹:



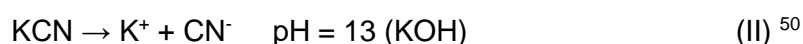
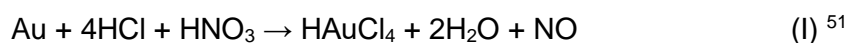
Electrodeposición de oro en níquel

En la electrodeposición de oro se preparó una solución cianurada de oro controlado a pH 13 en un medio de hidróxido de potasio, partiendo de una concentración de oro de 2 g/L⁵⁰(Tabla 10).

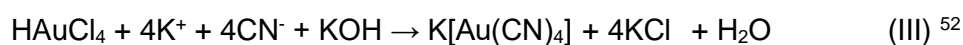
Tabla 10: Esquema de preparación de la solución cianurada de oro.

REACTIVOS	CANTIDAD
Au	2 g/L
KOH	Hasta pH = 13
KCN	0.5 g

Reacciones involucradas en el proceso de cianuración del oro:



De I y II:



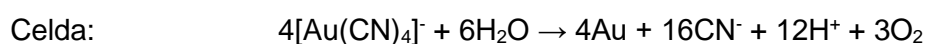
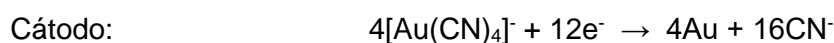
Se colocaron unos mililitros de esta solución en la cavidad del soporte niquelado (cátodo) previamente limpiado y desengrasado en los ultrasonidos con isopropanol y ácido acético (95:5).

Finalmente se sumergió en la solución un electrodo de platino (ánodo). Se conectaron ambos electrodos a un galvanostato como fuente de alimentación a un rango de corriente entre 2-200 mA llevándolo a una corriente constante de 2 mA por un tiempo de 10 min⁵⁰ (Figura 31).



Figura 31: Esquema de electrodeposición de oro.

Las reacciones involucradas durante el proceso fueron^{50,52}:



Preparación de muestras

El propelente de una munición está formado principalmente por componentes orgánicos como es la nitrocelulosa (NC) que sirven de patrones, para la comparación con los residuos de disparos (GSR).

Para las municiones adquiridas, se separó el casquillo de la bala para así obtener los propelentes de estudio.

Para el estudio se cogieron entre 5 a 10 partículas de cada propelente (propelente no tratado), para luego ser analizados por Raman e IR. Por otro lado, se extrajeron con disolvente los componentes orgánicos del propelente (propelentes tratados) tal como se muestra en la Figura 32 para luego ser analizados por Raman.

La extracción de los componentes orgánicos con MEK se realizó según la metodología propuesta por López¹⁴. Se disolvieron 30 mg del propelente en 1.5 mL de etilmetilcetona (MEK). Las muestras fueron colocadas en un baño de ultrasonidos por 30 min a 35°C. La separación de los componentes no solubles en MEK como el grafito fueron separadas por centrifugación a 3500 g por 5 min. Se obtuvieron como resultado las muestras líquidas de los componentes orgánicos del propelente, siendo la de mayor interés la NC (Figura 32).

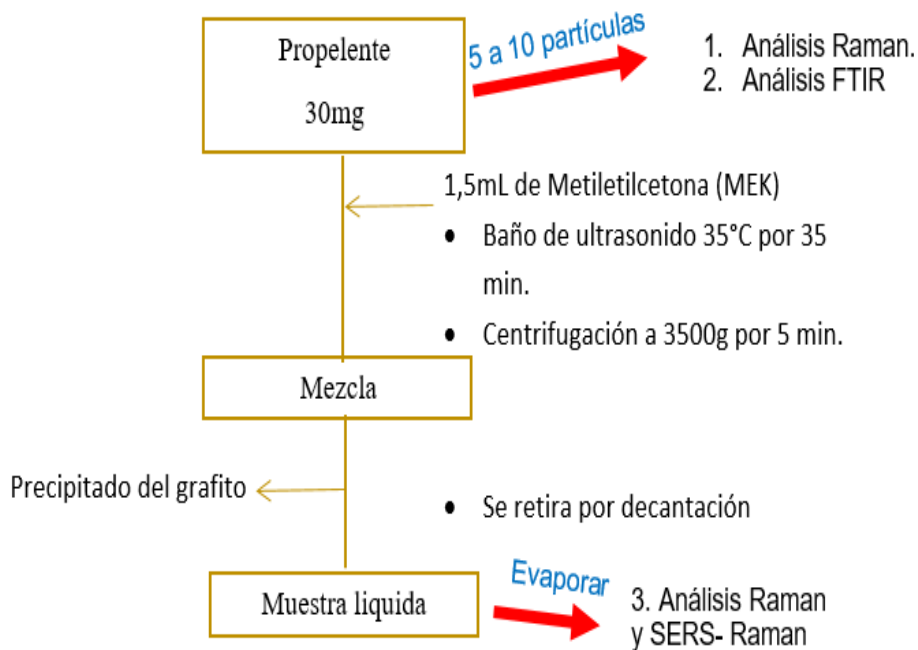












Figura 32: Diagrama de extracción de los componentes orgánicos de los propelentes pertenecientes a las distintas municiones.

Análisis de las Muestras

En el análisis de las muestras (Tabla 11) se utilizaron dos técnicas vibracionales tales como la espectroscopía Raman, que tiene como fundamento dispersar la luz cuando una determinada radiación interactúa con la materia las moléculas apolares o simétricas se modifican de tal modo que adquieren una polarizabilidad según los tipos de enlaces que tenga. Además, el espectrómetro Raman tiene un microscopio de tal modo que se puede focalizar la radiación sobre las muestras con el fin de obtener una mayor intensidad y una mejor lectura del espectro.

La espectroscopía ATR-FTIR tiene como fundamento medir la reflectancia provocada cuando una radiación en el rango IR interactúa con una molécula que tiene cierta polaridad absorbiendo parte de esa energía y registrándose en términos de absorbancia.

Tabla 11: Municiones empleadas en el análisis de propelentes por espectroscopía Raman y ATR-FTIR.

CÓDIGO DE LAS MUNICIONES	CALIBRE	FABRICANTE	PAÍS PROCEDENTE	PROPELENTE
C1  RP 380 AUTO	9mm	Remington-Peters	USA	
C2  FEDERAL SPECIAL 38	38	Federal Special	USA	
C3  WIN 380 AUTO	9mm	Winchester	USA	
C4  CBC 380 AUTO	9mm	Compañía Brasileira de Cartuchos	BRASIL	
C5  S&B 9mm BrC	9mm	Sellier y Bellot	República Checa	

Análisis de los propelentes no tratados por espectroscopía Raman.

Los propelentes C1, C2, C3, C4 y C5 fueron analizados directamente y sin tratamiento alguno en el espectrómetro Raman Thermo Scientific DXR Raman microscope (Whatman, MA). Alrededor de 5-10 partículas de los propelentes fueron depositados sobre el porta-objetos del Raman.

Se incidió el láser sobre 5 puntos diferentes de la zona más brillante con el fin de analizar las partículas menos grafitadas posibles, para luego reportar la media espectral de estos cinco puntos de análisis.

Análisis de los propelentes tratados por espectroscopía Raman.

Los propelentes extraídos C1 y C2 correspondientes a las municiones señaladas en la Tabla 11, fueron estudiadas y analizadas con el espectrómetro Raman Horiba Scientific xplora one confocal Raman Microscopy. Se usaron 3 tipos de materiales (cuarzo, *screem printer* y oro rugoso) como portaobjetos en el equipo Raman para estudiar el efecto SERS, tal y como se muestra en la Figura 33.

Alrededor de 3 gotas de la muestra líquida se depositaron sobre cada uno de los sustratos dejando evaporar antes de realizar las mediciones.



Figura 33: a) superficie de cuarzo, b) *screem printer*, c) superficie rugosa de oro.

Análisis de los propelentes no tratados por espectroscopía IR

Los propelentes C1, C2, C3, C4 y C5 fueron estudiados y analizados con el espectrómetro Thermo Scientific FTIR con un accesorio de reflexión total atenuada (ATR). Alrededor de 5-10 partículas de los propelentes fueron depositados sobre la superficie del diamante, para luego ser presionadas con la prensa de metal que incorpora el equipo y que asegura un buen contacto entre muestra y diamante. Con ayuda de una espátula se movió la muestra y luego volvió a ser analizada, haciendo lo mismo por 5 veces (5 réplicas) para cada una de las muestras. Finalmente se reportó la media espectral de las cinco réplicas de cada muestra.

Análisis de los residuos de disparo a 10 cm de distancia de disparo en tela de polystel (GSR 10 + tela polystel) y algodón (GSR 10 + tela algodón) por espectroscopía IR.

Se analizaron poniendo la tela con GSR directamente sobre el cristal tratando de hacer contacto el cristal con la tela haciendo cinco repeticiones del análisis sobre cinco zonas diferentes y situadas a 1 cm del orificio de entrada y reportando la media de todos los espectros.

Análisis de los residuos de disparo a 10 y 20 cm de distancia de disparo separados de la tela (GSR 10 y GSR 20) y analizados por espectroscopía IR.

Se tomaron de la tela algunas partículas de GSR con ayuda de una espátula y se depositaron sobre el cristal ATR; y se tomaron 5 réplicas. Finalmente se reporta la media de los cinco espectros analizados.

Tratamiento de datos

Para el tratamiento de los espectros Raman, primero se organizaron los espectros en función de los propelentes sin tratamiento y la NC; haciendo la media de todos ellos obteniendo en total 6 espectros. Luego se organizaron los espectros Raman en función de los propelentes tratados, haciendo la media de cada uno de ellos y expresándolos en función del tipo de sustrato SERS usado (Cuarzo, *screem printer*, superficie rugosa de oro). La corrección de la línea base consistió en la rectificación de la línea base a un valor fijo mínimo. El suavizado automático consistió en la aplicación de un polinomio para reducir el ruido espectral. Las transformaciones correspondientes se realizaron con el programa Thermo Scientific Omnic for dispersive Raman 8.3 (Waltham, MA, EEUU).

En cuanto a los espectros IR, primero se organizaron todos los espectros de celulosa y nitrocelulosa para luego sacar la media espectral de todos ellos quedando en total 2 espectros. Para la caracterización espectral de los propelentes en primer lugar se recortaron los espectros en el rango de $3400-2800\text{ cm}^{-1}$ y $2000-600\text{ cm}^{-1}$ (correspondiente a las vibraciones CH y a las de los grupo Nitro respectivamente); eliminando de esta manera la banda correspondiente del CO_2 (que se localiza a 2300 cm^{-1}), sacando luego la media de todos los espectros de los propelentes junto con la NC, mostrando en total 6 espectros en dos imágenes por separado a fin de comparar ambas zonas del espectro.

En cuanto a la identificación FTIR de los GSR en las telas de polystel y algodón a 10 cm, se agruparon los espectros y se sacó la media de todos ellos junto con el espectro de la tela de polystel o algodón y la NC quedando en total seis espectros. Todas estas transformaciones se realizaron con el programa Thermo Scientific Omnic for dispersive Raman 8.3 (Waltham, MA, EEUU).

El siguiente y último paso a fin de discriminar cada uno de los propelentes y relacionarlos con los GSR se realizó mediante el software The Unscrambler X 10.1 (Oslo, Noruega), al que se importaron los espectros desde OMNIC en forma de matriz de datos (Figura 34)

En la matriz de datos de la figura anterior (Figura 34) cada fila pertenece a un espectro de propelente, GSR a 10 y 20 cm de distancia de disparo, mientras que cada columna contiene el valor de un número de onda del espectro, comprendidos en el rango 600-3500 cm^{-1} y separados entre ellos 0.4822 cm^{-1} , así como se muestra en la Figura 35.

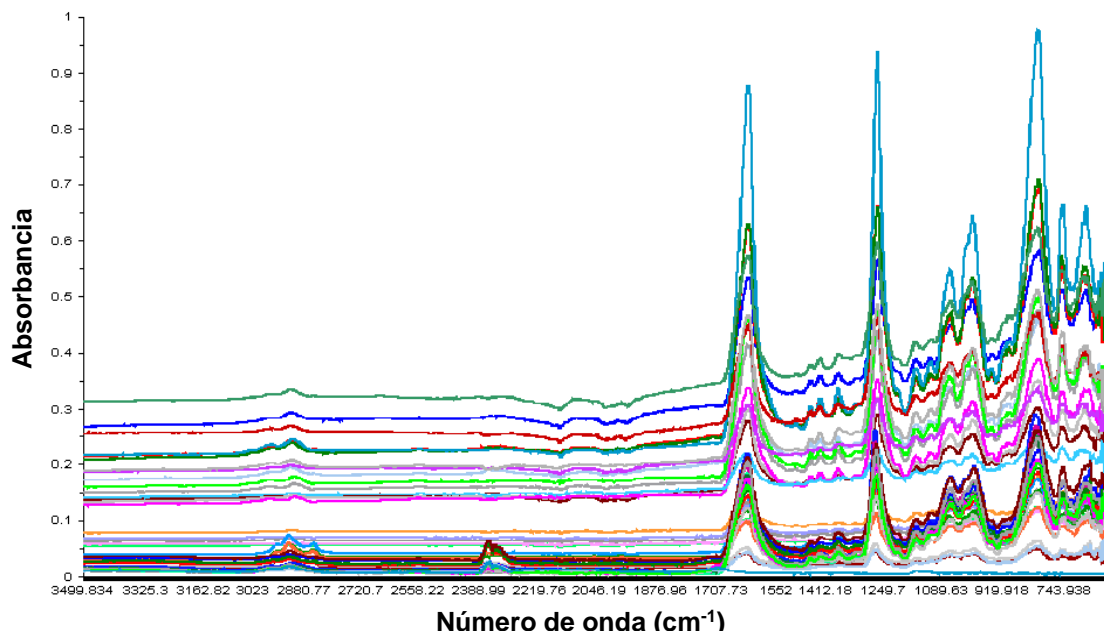


Figura 35: Espectro de absorción IR sin procesar de los propelentes C1, C2, C3, C4, C5, NC y los GSR a 10 y 20 cm de distancias de disparos.

Finalmente, la matriz de datos de los espectros fue recortada y separada en la región de interés (3000-2800 cm^{-1}) y (1700-600 cm^{-1}) como se indica en la Figura 34, siendo estas regiones donde aparecen las bandas características de la NC y de los C-H, eliminando las regiones de no interés como el ruido y la banda del CO_2 . Después de ello los espectros quedaron tal y como se muestran en la Figura 36.

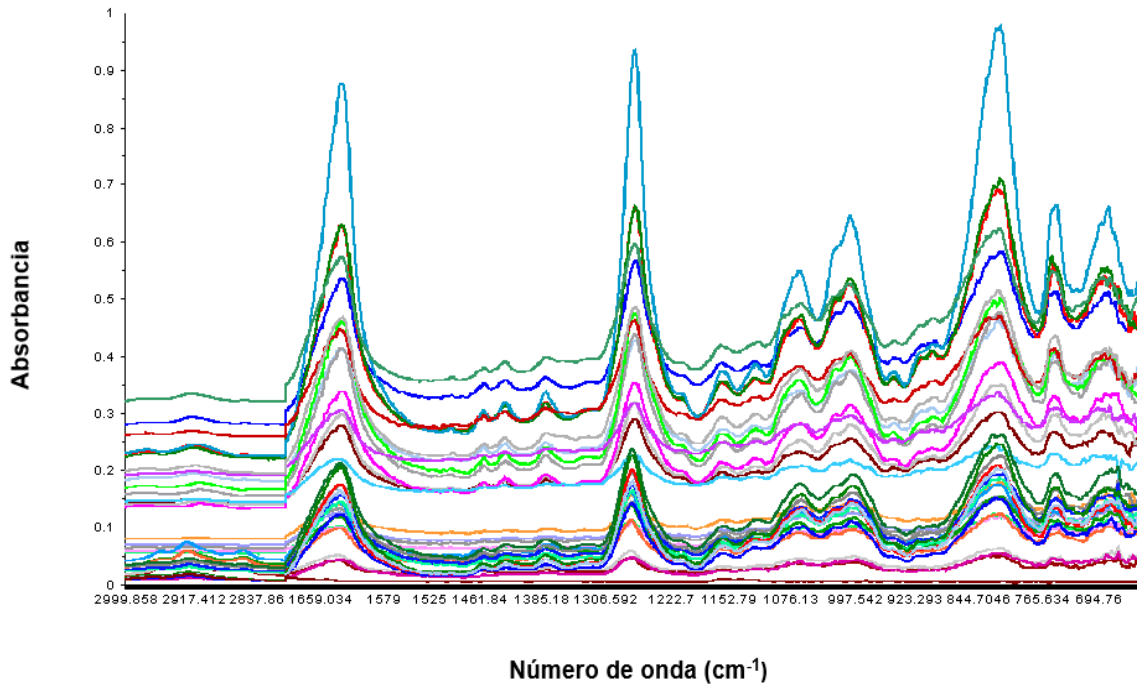


Figura 36: Espectros de absorción IR procesados a la región de interés.

Luego, con el fin de ver las influencias de las bandas CH y la de los grupos Nitro en las comparativas de los propelentes con los GSR, los espectros fueron separados en dos regiones; (3000-2800 cm^{-1}) y (1700-600 cm^{-1}), quedando los espectros tal y como se muestran en la Figura 37 y Figura 38.

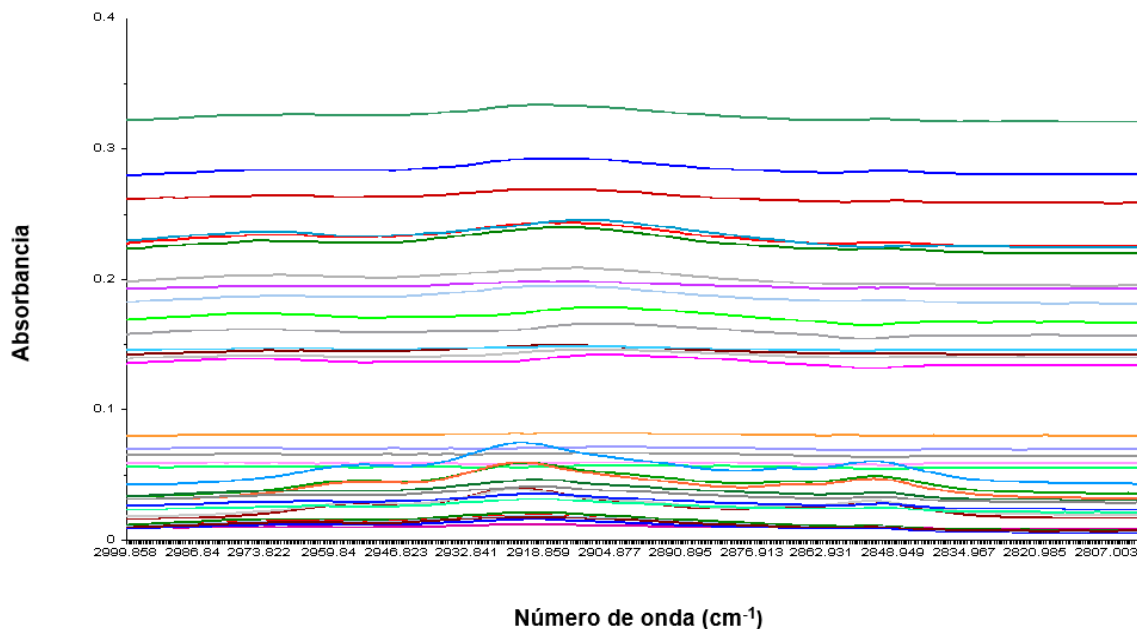


Figura 37: Espectros de absorción IR procesados a la región CH (3000-2800 cm^{-1}).

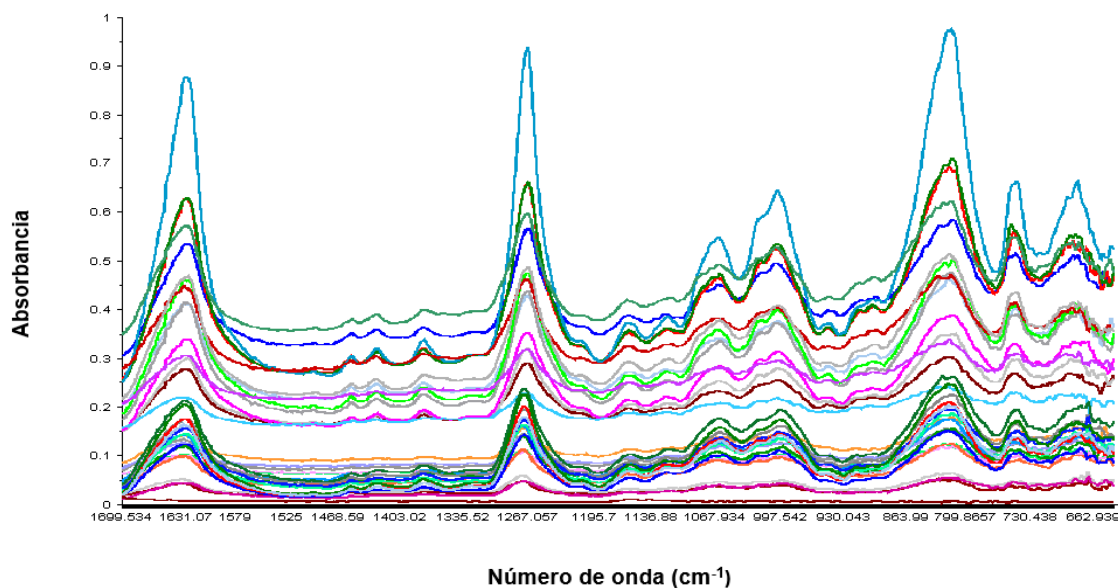


Figura 38: Espectros de absorción IR procesados a la región NO₂ (1700-600 cm⁻¹).

Finalmente, con este mismo software se realizó el análisis PCA mediante el método NIPALS (Non-linear Iterative Partial Least Squares algorithm).

Los grupos a explorar fueron: C1, C2, C3, C4, C5, GSR 10 y GSR 20.

Se establecieron 7 componentes principales utilizando la estandarización 1/SDev, obteniendo de esta forma las gráficas PCA que se interpretarán en la sección de resultados y discusiones.

CAPITULO IV

DISCUSION DE RESULTADOS

4.1 PREPARACIÓN DEL SUSTRATO SERS DE ORO RUGOSO

4.1.1 Electrodeposición de níquel en cobre

El níquelado resulta ser una superficie estable a pH altos comparado con el cobre favoreciendo así la electrodeposición de la solución cianurada de oro de pH =13 ().

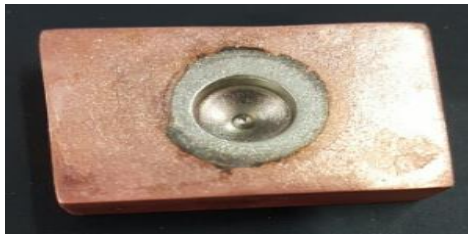


Figura 39: Electrodeposición de níquel en cobre.

4.1.2 Electrodeposición de oro en la superficie de níquel

En la electrodeposición de oro, el pH 13 favorece la formación de oro cianurado; así obtenemos la mayor cantidad de deposición partiendo de una concentración de 2 g/L a la densidad de corriente constante de 2 mA⁵⁰.

Al aplicar una corriente constante la electrodeposición de oro no será uniforme debido a que se va generando un incremento en el potencial de la celda y con ello la deposición no uniforme de oro favorece la formación de la rugosidad (Figura 40).

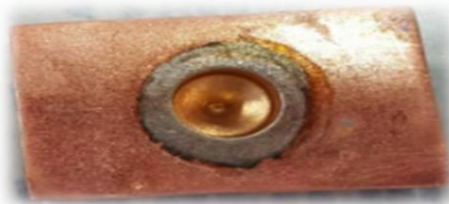


Figura 40: Electrodeposición de oro en níquel.

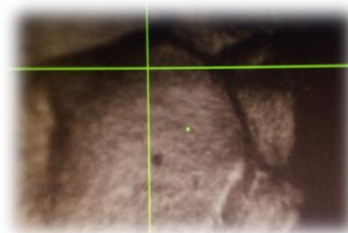
4.2 CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE DE ORO

Focalizando el sustrato con ayuda del microscopio Raman con un aumento 50x y 10x se puede observar la formación de una superficie de oro no homogénea (y).

Figura 41: Superficie de oro vista desde el microscopio Raman con aumento 10x



Figura 42: Superficie de oro vista desde el microscopio Raman aumento 50x



4.3 CARACTERIZACIÓN RAMAN DE CELULOSA, NITROCELULOSA, Y PROPELENTES.

En la Figura 43 se muestran los espectros Raman de celulosa y nitrocelulosa; donde se han indicado las bandas que difieren y que principalmente se deben a los grupos nitro: 1660 cm^{-1} (estiramiento asimétrico NO_2), 1287 cm^{-1} (estiramiento simétrico NO_2) y 851 cm^{-1} (estiramiento NO).

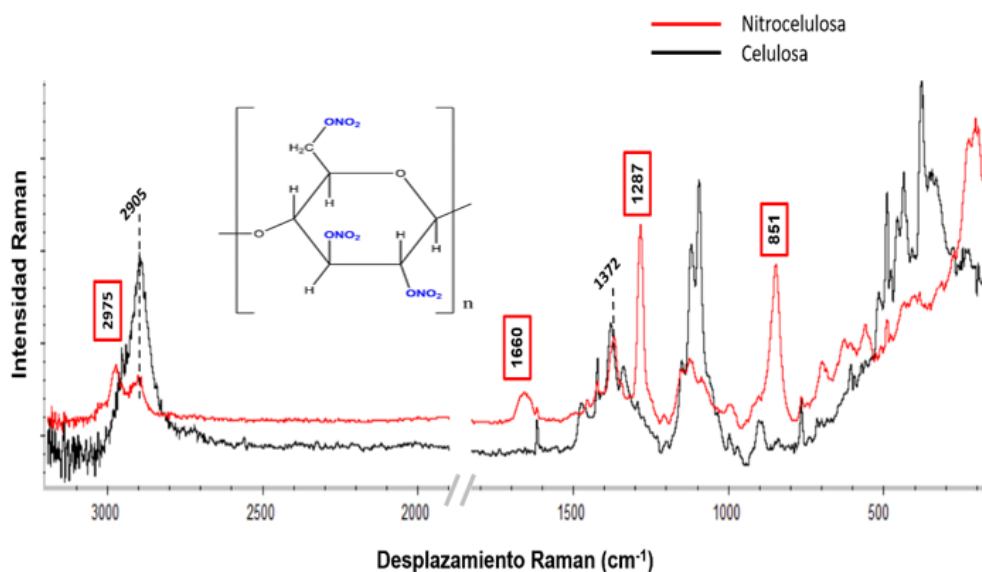


Figura 43: Espectros Raman de celulosa y nitrocelulosa puras medidas en el laboratorio para tener un registro de ambos estándares en el espectrofotómetro Raman y bajo las condiciones

utilizadas. Condiciones Raman: laser de 785 nm, 12 mW, 50 X de aumento, ranura confocal de 50 μm . Tiempo de exposición 3 s y 20 acumulaciones. (Elaboración propia)

En la Tabla 12 se indica la asignación específica de cada banda con su vibración correspondiente. En consecuencia, los espectros se relacionan bien con la pureza de los insumos químicos analizados.

Tabla 12: Asignación de bandas de los espectros Raman la nitrocelulosa y los propelentes C1, C2, C3, C4 y C5.

Compuesto	Banda (cm^{-1})	Banda referencia (cm^{-1})	Vibración	Referencia	
Nitrocelulosa	2975	2960	CH st	53,54	
	2905	2905	CH st	53,54	
	1660	1661	NO_2 st asim	53,54	
	1458	1456	$\text{CH}_2\delta$	53	
	1425	1425	C-OH δ	53	
	1372	1373	CH δ	53	
	1287	1272	NO_2 st sim	53,54	
	1155	1162	C-O st asim pyranose	53	
	1128	1126	C-O st asim pyranose	53	
	1002	992	CO st	53	
C1	851	842	NO st	3,53	
	2978	2960	CH st	53,54	
	2902	2905	CH st	53,54	
	1671	1661	NO_2 st asim	53,54	
	1426	1425	C-OH δ	53	
	1373	1373	CH δ	53	
	1290	1272	NO_2 st sim	53,54	
	850	842	NO st	3,53	
	C2	2968	2960	CH st	53,54
		2904	2905	CH st	53,54
1671		1661	NO_2 st asim	53,54	
1426		1425	C-OH δ	53	
1288		1272	NO_2 st sim	53,54	
848		842	NO st	3,53	
C3	-----	-----	-----	-----	
C4	2975	2960	CH st	53,54	
	2910	2905	CH st	53,54	
	1660	1661	NO_2 st asim	53,54	

	1371	1373	CH δ	53
	1288	1272	NO ₂ st sim	53,54
	1155	1162	C-O st asim pyranose	53
	1127	1126	C-O st asim pyranose	53
	1005	992	CO st	53
	848	848	NO st	3,53
C5	1670	1661	NO ₂ st asim	53,54
	1375	1373	CH δ	53
	1284	1272	NO ₂ st sim	53,54
	847	848	NO st	3,53

De los cinco propelentes estudiados, los espectros Raman de tres de ellos (C1, C2 y C4) mostraron bandas características de la nitrocelulosa, así como se muestra en la Figura 44 y se recoge en la Tabla 13.

Tabla 13: Comparación de las bandas correspondientes a los espectros Raman de los propelentes no tratados C1, C2, C3, C4 y C5 con el espectro de NC.

Compuesto	Bandas de vibración (cm⁻¹)				
NC	2975	2905	1660	1287	851
C1	2978	2902	1671	1290	850
C2	2968	2904	1671	1288	848
C4	2975	2910	1660	1288	848

El resto de bandas (menos intensas) que se aprecian en los espectros de la Figura 44 no recogidas en la Tabla 13 podrían estar atribuidas a otros componentes como la nitroglicerina o estabilizantes como las centralitas, nitrodifenilaminas o los nitrotoluenos que si bien es cierto se encuentran en un porcentaje tanto menor respecto a la NC.

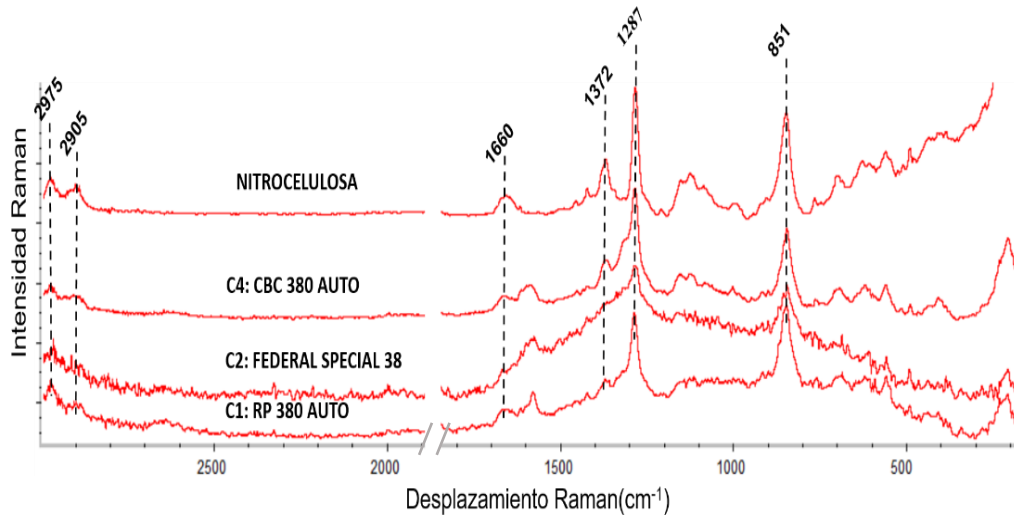


Figura 44: Comparación de los espectros Raman de propelentes C1, C2 y C4 con el espectro de la nitrocelulosa. Condiciones Raman: láser de 785 nm, 12 mW, 50 X de aumento, 50 μm de la ranura confocal. Tiempo de exposición 3 y 20 acumulaciones.

En cuanto a los espectros Raman de los propelentes C3 y C5, representados en la Figura 45, no se observaron con claridad las bandas características de la NC por problemas de fluorescencia. La composición de este tipo de propelentes parece ser muy grafitada, lo cual imposibilita el análisis por la fluorescencia que proporciona el grafito en Raman, además de contener distintos aditivos que provocan aparición y desplazamiento de bandas; motivo por el cual la espectroscopía Raman no es favorable para analizar este tipo de propelentes tan grafitados.

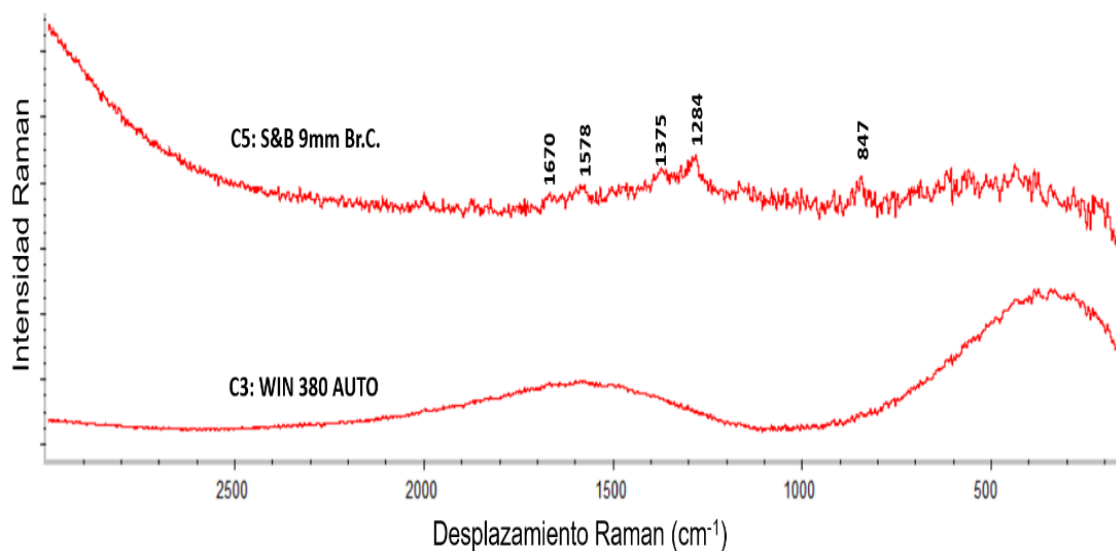


Figura 45: Espectros Raman de propelentes C3 y C5. Condiciones Raman: laser de 785 nm, 12 mW, 50 X de aumento, 50 μm de la ranura confocal. Tiempo de exposición 3s y 20 acumulaciones.

Sin embargo, la Espectroscopía Raman puede ser mejorada empleando el método SERS, que consiste en colocar las muestras en superficie rugosa que permita la mayor interacción de moléculas; con el cual se espera una mejor señal.

4.4 CARACTERIZACIÓN ESPECTRAL SERS DE LOS PROPELENTES

Como es sabido uno de los problemas que se puede encontrar con Raman es que la intensidad de la señal que llega al detector es muy baja y eso provoca que los espectros tengan poca intensidad. Para mejorar este problema se planteó usar sustratos SERS de oro rugoso que permitan amplificar la señal y mejorar las intensidades de las bandas. Así mismo, los propelentes tienen un alto contenido de grafito en proporción variable además de distintos aditivos, los cuales nos dificultan los análisis por Raman, ya que el C-C es muy activo por su nula polaridad. Por ello se realizó el tratamiento para extraer el grafito y así centrarnos en el análisis de los componentes orgánicos como es la NC.

Se realizaron los análisis Raman de ambos propelentes a las mismas condiciones, variando solo la energía de irradiación a la muestra.

En un principio se trabajó con el láser menos energético (785 nm), donde las intensidades de las bandas no son muy intensas en los 3 tipos de materiales que se usaron como sustratos SERS. En la Figura 46 se puede visualizar que los análisis realizados en los tres tipos de superficies generan mucha fluorescencia siendo el sustrato SERS de oro rugoso (c) la que genera mayor intensidad de bandas.

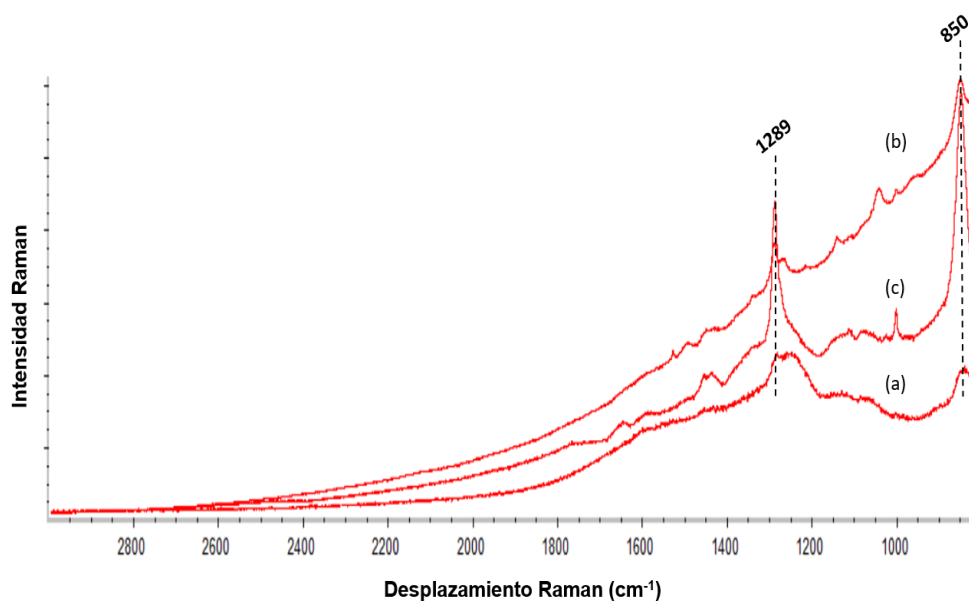


Figura 46: Espectros Raman del propelente C1 perteneciente a la munición Remington Peter extraído con Mek y analizados sobre tres superficies diferentes: a) Cuarzo b) Screen printer c) Oro rugoso. Condiciones Raman: láser de 785 nm, 100%, 50 X de aumento, Tiempo de exposición 7s y 10 de acumulaciones.

En este caso se observaron únicamente las bandas más intensas, a 1289 cm^{-1} (estiramiento simétrico del NO_2) y 850 cm^{-1} (estiramiento del NO), bandas correspondientes a la nitrocelulosa⁵³, aunque no son del todo representativas.

A fin de mejorar la relación señal/ruido de las bandas y obtener un espectro característico que se pueda relacionar con la nitrocelulosa, se aumentó la energía del láser (638 nm) de tal manera que la muestra absorba una mayor cantidad de energía y como consecuencia más moléculas puedan alcanzar el estado electrónico excitado obteniendo así una mayor intensidad de las bandas al haber una mayor interacción energía-materia.

En la Figura 47 se muestran los espectros analizados en los diferentes sustratos (a), (b) y (c) sin corrección alguna, para lo cual vemos una mejor definición de las bandas, aunque con el problema aún de la fluorescencia.

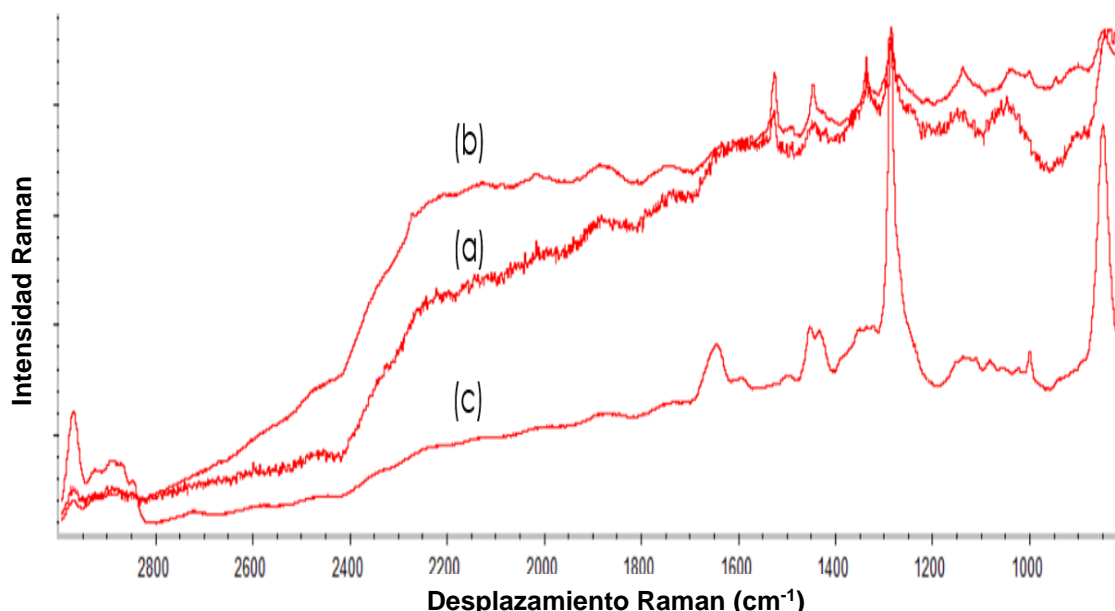


Figura 47: Espectros Raman del propelente C1 perteneciente a la munición Remington Peter extraído con Mek y analizados sobre tres superficies diferentes: a) Cuarzo b) Scream printer c) Oro rugoso. Condiciones Raman: láser de 638 nm, 50%, 50 X de aumento, Tiempo de exposición 7s y 10 acumulaciones.

Podemos observar que:

(a) las intensidades de bandas no están muy definidas, el material genera mucha fluorescencia y ruido.

(b) hay una mejora en las intensidades de bandas, aunque la fluorescencia sigue siendo un problema.

(c) Es el mejor espectro que se puede obtener para este tipo de propelente, lo cual es una ventaja para el análisis cuando el propelente es poco grafitado; obteniendo las siguientes bandas características de la NC: 2973 cm^{-1} (estiramiento CH), 1649 cm^{-1} (tensión CH_2), 1288 cm^{-1} (estiramiento simétrico del NO_2) y 851 cm^{-1} (estiramiento del NO)⁵³, aquellas que se representan a continuación.

El espectro mostrado en la Figura 47 (C) fue comparado con el espectro de nitrocelulosa estándar tal y como se muestra en la Figura 48, donde podemos ver una similitud de ambos en las bandas 2975 , 2905 , 2660 , 1287 y 851 cm^{-1} , siendo estas representativas de la nitrocelulosa.

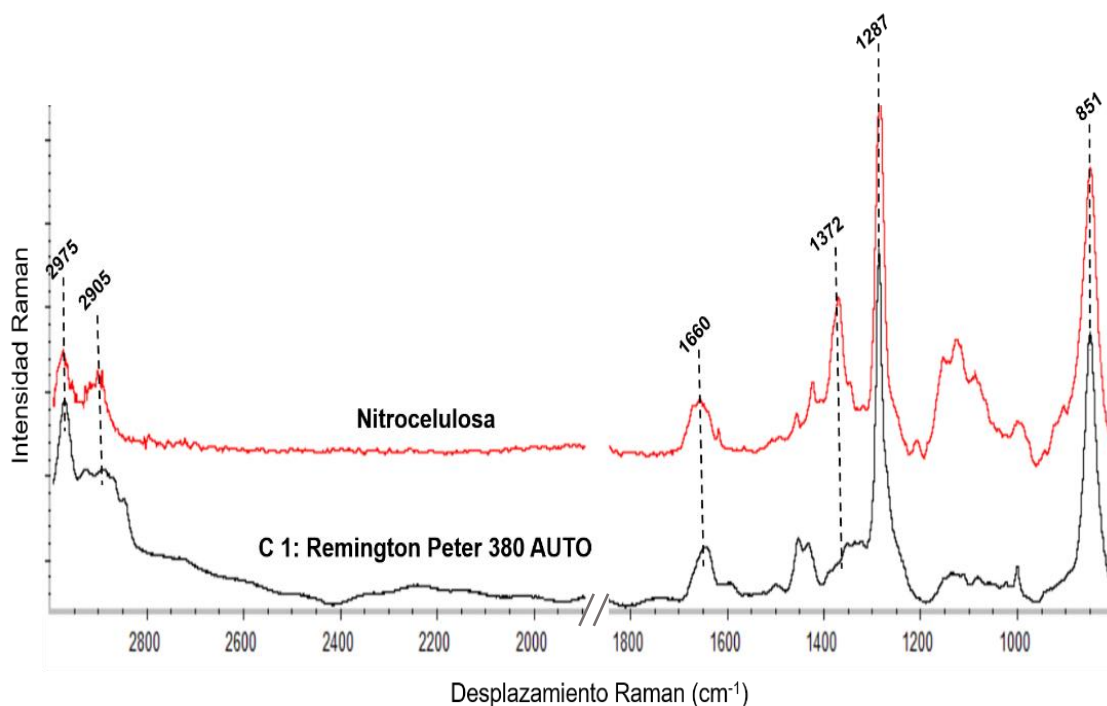


Figura 48: Comparación del espectro Raman del propelente C1 extraído con Mek, perteneciente a la munición Remington Peter con el espectro de la nitrocelulosa. Condiciones Raman: láser de 638 nm, 50% potencia, 50 X de aumento. Tiempo de exposición 7s y 10 acumulaciones.

A fin de ver la contribución que podría tener la superficie rugosa de oro en otro tipo de propelente, se realizaron también los análisis para el propelente C2, de igual forma también usando el láser menos energético (785 nm) obteniendo mucha fluorescencia con una mejora para el análisis en el espectro (c), tal y como se muestra en la Figura 49.

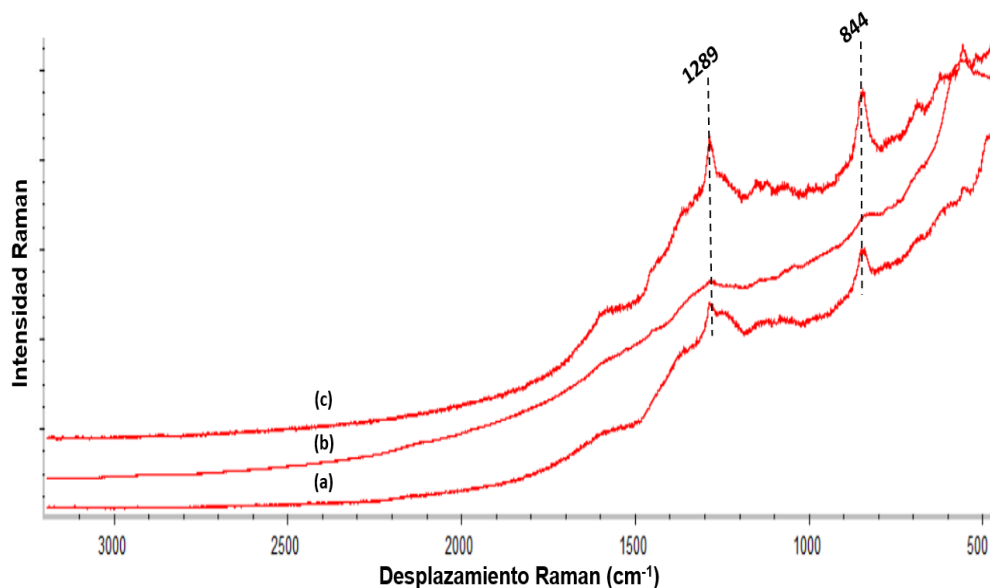


Figura 49: Espectros Raman del propelente C2 perteneciente a la munición Federal Special extraído con Mek y analizados sobre tres superficies diferentes: a) Cuarzo b) screen printer c) Oro rugoso. Condiciones Raman: laser de 785 nm, 100%, 50 X de aumento, Tiempo de exposición 7s y 10 acumulaciones.

Asimismo también se puede observar bandas características de la nitrocelulosa en la región de 1289 cm^{-1} y 844 cm^{-1} , relacionados con el estiramiento simétrico del NO_2 y el modo de estiramiento del NO respectivamente⁵⁴. También se observa una banda a 1583 cm^{-1} la cual nos da información de algún otro componente que pueda tener este tipo de propelente pero que no está relacionada con la NC.

Como se sabe, la energía de la radiación que llega a la muestra se puede aumentar sustituyendo el láser por uno de longitud de onda más corta, ya que se mejora la polarizabilidad de la molécula sobre todo de las que son simétricas y densidad electrónica nula, como es el caso de las vibraciones C-H y de los N-O de la NC.

En consecuencia, al aumentar la energía del láser de 785 a 638 nm se mejoraron las intensidades de las bandas de la NC del propelente C2 y se logró la reducción de la fluorescencia cuando se utiliza la superficie rugosa de oro mostrada en la Figura 50 (c) y cuyas vibraciones correspondientes se detallan a continuación.

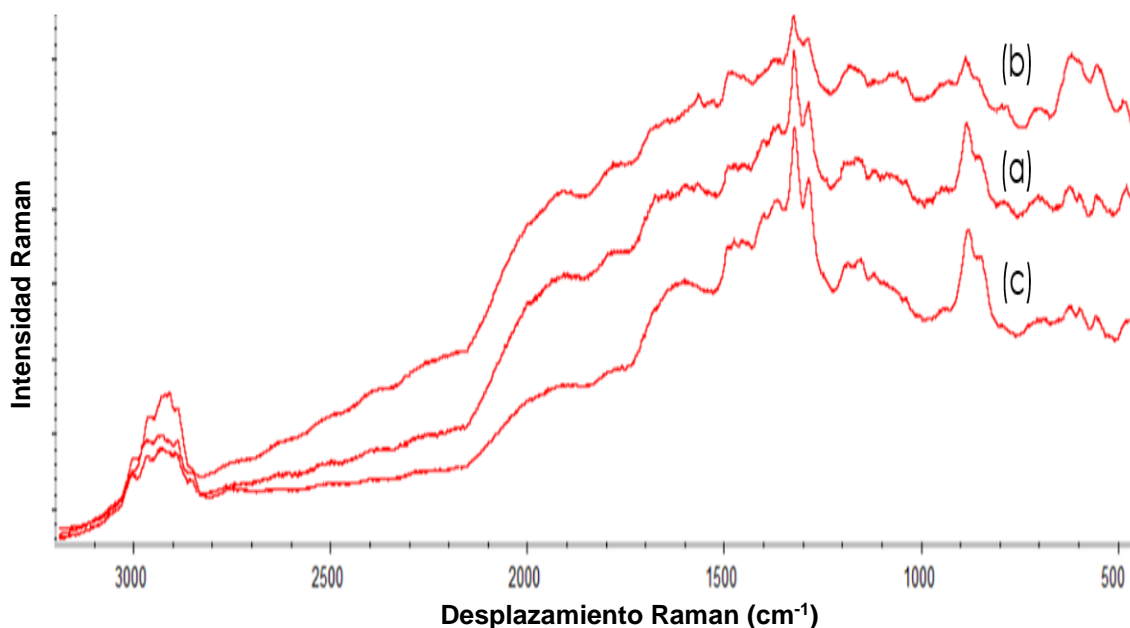


Figura 50: Espectros Raman del propelente C2 perteneciente a la munición Federal Special extraído con Mek y analizados sobre tres superficies diferentes: a) Cuarzo b) *Screem printer* c) Oro Rugoso. Condiciones Raman: láser de 638 nm, 50%, 50X de aumento, Tiempo de exposición 7s y 10 de acumulaciones.

La muestra depositada sobre el oro rugoso (c) presenta una mayor intensidad de bandas, pero con mucha fluorescencia aún, donde solo se mejora la resolución del espectro y la aparición de bandas relacionadas con el estiramiento CH aunque no tan definidas, por lo que parece que SERS no es demasiado útil para identificar este tipo de propelentes debido a que cuando un propelente es muy grafitado (como el que se ha analizado), el grafito siempre será un problema porque cuando se requiere intensificar la señal también lo haremos para el grafito dado que, el enlace C-C al ser simétrica es muy activo en Raman, lo cual dificulta el análisis.

Solo se pudo ver bandas muy desplazadas en el rango de 2966 y 2919 cm^{-1} (estiramientos CH), 1290 cm^{-1} (estiramiento simétrico del NO_2) y 883 cm^{-1} (estiramiento del NO), todas ellas referenciadas en la Tabla 12 a excepción de 1325 cm^{-1} que se debe a algún otro componente que pudiera tener este tipo de propelente en su composición aparte de la NC.

Así mismo se realizó la extracción con MEK de los demás propelentes (C3, C4 y C5) y se analizaron mediante Raman y SERS; no siendo posible obtener bandas representativas de la nitrocelulosa, encontrando solo fluorescencia y ruido, con lo que no fue posible utilizar SERS para mejorar la identificación de los propelentes ya que estos son muy grafitados. El grafito dificulta el análisis y la superficie rugosa de oro ofrece más superficie de contacto y esto hace que interaccionen más moléculas, por lo

tanto, se intensifica también la vibración producida por el grafito y aditivos que podrían tener estos tipos de propelentes, generando con ello mucha fluorescencia.

Si bien es cierto que este método de extracción y análisis en Raman no es destructivo, sí que altera la muestra pues estamos extrayendo y separando componentes con lo que lo extraído ya no es exactamente igual que la muestra original, lo que supone una desventaja en los análisis forenses, donde es aconsejable conservar intacta la muestra a fin de realizar otros estudios.

En conclusión, el método más efectivo para identificar propelentes por espectroscopía Raman es el de analizar directamente y sin tratamiento alguno con el láser menos energético (785 nm) y tratando en todo momento de incidir el láser en las zonas más brillantes (menos grafitadas) del propelente. Esto permitió identificar los propelentes C1, C2 y C4 lo que demuestra que es una técnica complementaria para identificar algunos propelentes. Sin embargo, para los GSR no es recomendable el uso de la espectroscopía Raman porque al ser muestras combustionadas contienen más grafito lo cual dificulta el análisis a causa de la fluorescencia.

4.5 CARACTERIZACIÓN FTIR DE CELULOSA, NITROCELULOSA, Y PROPELENTES.

Para analizar los cinco propelentes por FTIR, basando el estudio en el espectro de NC, es importante también conocer la huella dactilar IR del espectro de NC y las bandas características de las vibraciones del grupo nitro.

En la Figura 51 se muestran los espectros FTIR de celulosa y nitrocelulosa; donde se puede ver la influencia de los grupos nitro a 1633 cm^{-1} (estiramiento asimétrico NO_2), 1273 cm^{-1} (estiramiento simétrico NO_2) y 823 cm^{-1} (estiramiento NO), además de las bandas características a 2972, 2907, 1452, 1426, 1377, 1158, 1062, 997, 823, 746 y 823 cm^{-1} (Tabla 14).

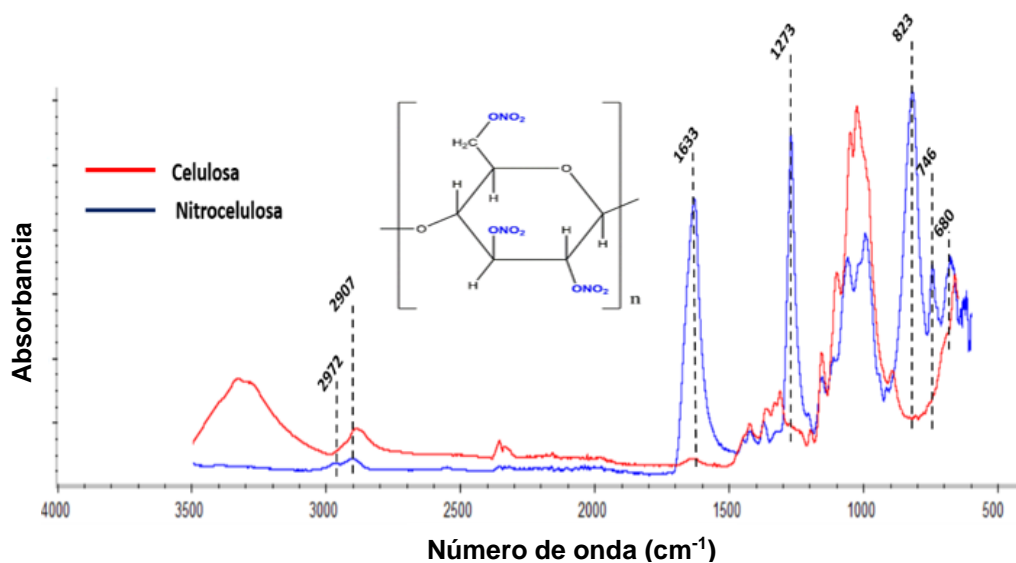


Figura 51: Espectros FTIR de la celulosa y nitrocelulosa puras medidas en el laboratorio para tener un registro de ambos estándares en el espectrofotómetro ATR-FTIR y bajo las condiciones utilizadas. Condiciones IR: resolución de 4, total de barridos de 20. (Elaboración propia)

En la Tabla 14 se indica la asignación específica de cada banda con su vibración correspondiente de la NC y de los propelentes.

Tabla 14: Asignación de bandas de los espectros FTIR de Celulosa, nitrocelulosa y los propelentes C1, C2, C3, C4 y C5 no tratados.

Compuesto	Banda (cm ⁻¹)	Banda referencia (cm ⁻¹)	Vibración	Referencia
Nitrocelulosa	2972	2972	CH st	53,54
	2907	2924	CH st	53,54
	1633	1660	NO ₂ st asim	53,54
	1452	1454	CH ₂ δ	53
	1426	1426	C-OH δ	53
	1377	1382	CH δ	53
	1273	1280	NO ₂ st sim	53,54
	1158	1162	C-O st asim pyranose	53
	1128	1117	C-O st asim pyranose	53
	1062	1073	C-O st asim pyranose	53
	997	1000	CO st	53
	823	843	NO st	3,53
	746	747	NO ₂ ν_w	53
	680	688	NO ₂ ν_r	53
C1	2967	2972	CH st	53,54

	2914	2924	CH st	53,54
	1633	1660	NO ₂ st asim	53,54
	1273	1280	NO ₂ st sim	54
	1062	1073	C-O st asim pyranose	53
	1000	1000	CO st	53
	823	843	NO st	3,53
	746	747	NO ₂ γ_w	53
	680	688	NO ₂ γ_r	53
C2	2972	2972	CH st	53,54
	2907	2924	CH st	53,54
	1632	1660	NO ₂ st asim	53,54
	1267	1280	NO ₂ st sim	54
	1062	1073	C-O st asim pyranose	53
	1000	1000	CO st	53
	815	843	NO st	3,53
	745	747	NO ₂ γ_w	53
	680	688	NO ₂ γ_r	53
C3	2967	2972	CH st	53,54
	2912	2924	CH st	53,54
	1632	1660	NO ₂ st asim	53,54
	1267	1280	NO ₂ st sim	54
	1062	1073	C-O st asim pyranose	53
	1000	1000	CO st	53
	816	843	NO st	3,53
	746	747	NO ₂ γ_w	53
	676	688	NO ₂ γ_r	53
C4	2977	2972	CH st	53,54
	2907	2924	CH st	53,54
	1634	1660	NO ₂ st asim	53,54
	1271	1280	NO ₂ st sim	54
	1059	1073	C-O st asim pyranose	53
	997	1000	CO st	53
	815	843	NO st	3,53
	745	747	NO ₂ γ_w	53
	683	688	NO ₂ γ_r	53
C5	2954	2972	CH st	53,54

2922, 2853	2924	CH st	53,54
1633	1660	NO ₂ st asim	53,54
1271	1280	NO ₂ st sim	54
1065	1073	C-O st asim pyranose	53
996	1000	CO st	53
814	843	NO st	3,53
750	747	NO ₂ ν_w	53
676	688	NO ₂ ν_r	53

En espectroscopía IR los enlaces C-C del grafito no son activos ya que son apolares, motivo por el cual no hubo ninguna señal del grafito que interfiriera en el espectro y no fue necesario realizar el tratamiento de extracción con MEK. Se analizaron los cinco propelentes sin tratamiento alguno y los espectros obtenidos se compararon con el espectro de NC pura, como se muestra en la Figura 52 y Figura 53.

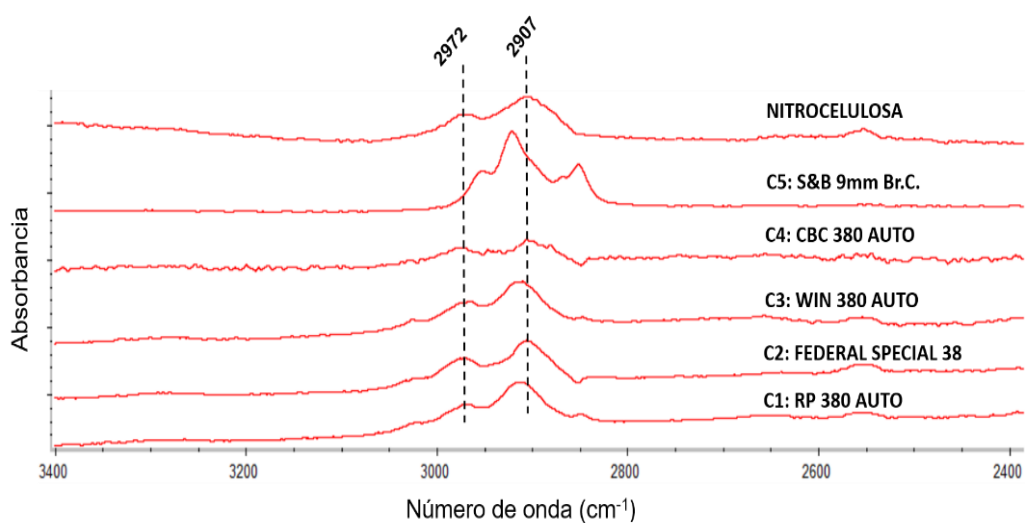


Figura 52: Comparación de los Espectros por FTIR de los propelentes no extraídos C1, C2, C3, C4 y C5 con el espectro de la nitrocelulosa. Condiciones IR: resolución de 4, total de barridos de 20, y una duración de exposición de 29.80 s. Rango espectral: 2400-3400 cm⁻¹.

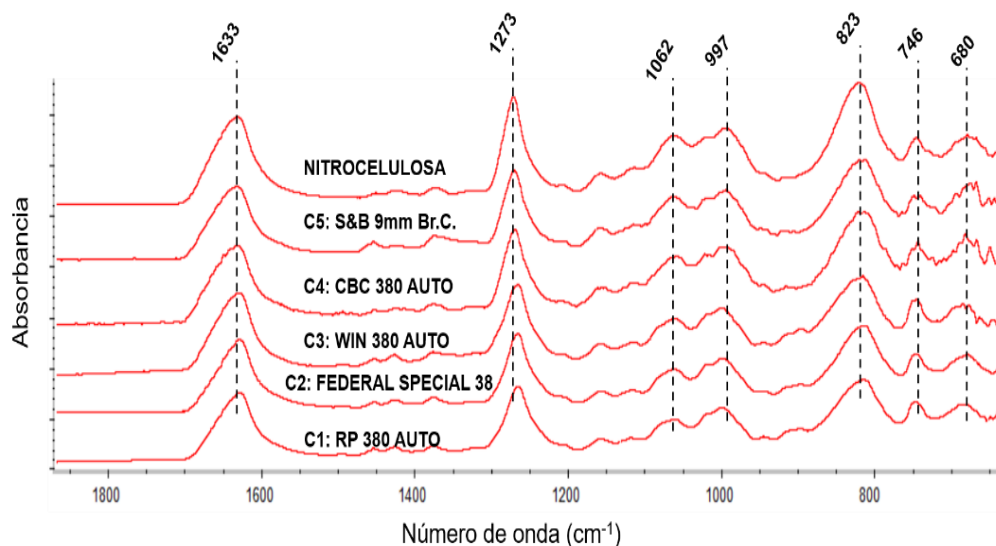


Figura 53: Comparación de los Espectros por FTIR de los propelentes extraídos C1, C2, C3, C4 y C5 con el espectro de la nitrocelulosa. Condiciones IR: resolución de 4, total de barridos de 20, y una duración de exposición de 29.80 s. Rango espectral: 600-1800 cm^{-1} .

Las vibraciones correspondientes a la NC y a los propelentes no tratados se comparan en la Tabla 15, donde se puede ver que cada uno de los propelentes presenta todas las bandas características de la NC, observando también que el propelente C5 presenta una ligera diferencia en cuanto a las vibraciones correspondientes al estiramiento CH (2954, 2922, 2853 cm^{-1}), pero que varían si las comparamos con las bandas CH correspondientes a la NC (2972 y 2907 cm^{-1}). Dicha variación y aparición de la banda 2853 podría deberse a la presencia de otros componentes que presenta este tipo de propelente, analizando de esta manera las bandas CH correspondientes a la NC.

Tabla 15: Comparación de las bandas correspondientes a las vibraciones en el IR de los propelentes sin tratamiento C1, C2, C3, C4 y C5 con el espectro de Nitrocelulosa.

Compuesto	Bandas de vibración (cm^{-1})								
NC	2972	2907	1633	1273	1062	997	823	746	680
C1	2967	2914	1629	1266	1062	1000	815	749	686
C2	2972	2907	1932	1267	1062	1000	815	745	680
C3	2967	2912	1632	1267	1062	1000	816	746	686
C4	2977	2907	1634	1271	1059	997	815	745	683
C5	2954	2922, 2853	1633	1271	1065	996	814	750	676

4.6 IDENTIFICACIÓN DE LOS RESIDUOS DE DISPARO MEDIANTE FTIR Y PCA.

En el estudio de los propelentes, el análisis por FTIR ha sido el que mejor resultado ha proporcionado, debido a que no hay fluorescencia y con ello podemos hacer la identificación de propelentes relacionándolo con el espectro de la NC, además de ser un método no destructivo, rápido y que no altera la muestra.

En el estudio de los GSR en telas, primero se analizaron directamente sobre la misma tela para ver el efecto que estas tenían en cuanto a la contribución de la tela respecto de los GSR (NC) y comprobar si era posible correlacionarlo con la distancia de disparo. Se estudió si había un incremento de la intensidad relativa de los GSR en la tela respecto a la NC pura o viceversa según la mayor o menor dispersión de residuos con la distancia de disparo.

En la Figura 54 se muestran los espectros IR de la tela polystel y la tela contaminada con GSR en comparación con el espectro de NC. No se observan las bandas de la NC debidas a las vibraciones de los grupos nitro (1633 , 1273 y 823 cm^{-1}) en la tela contaminada de GSR. Al contrario, se observa que la tela con GSR presenta a simple vista el mismo espectro FTIR de la tela Polystel limpia (Figura 54), debido a las contribuciones de la propia tela, las cuales ocultan las bandas características de la NC, dificultando la posibilidad de identificar el GSR y correlacionarlo con la distancia de disparo.

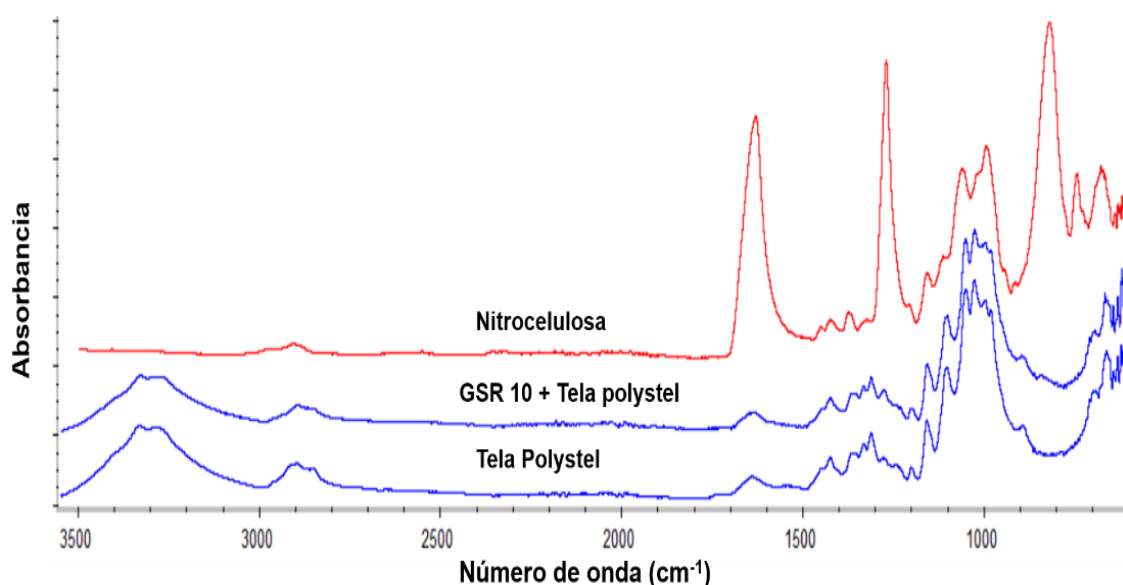


Figura 54: Comparación de los espectros FTIR de los GSR impregnados en la tela polystel con el espectro de nitrocelulosa. Condiciones IR: resolución de 4, total de barridos de 20, y una duración de exposición de 29.80 s. Rango espectral: 600 - 1800 cm^{-1} .

De la misma manera, con el fin de comprobar el estudio de la influencia de las telas en el análisis de GSR por espectroscopía IR, se realizó el mismo análisis en otro tipo de tela (tela de algodón) a fin de ver la contribución de esta tela con el espectro de la nitrocelulosa.

La comparación de los espectros se puede ver en la Figura 55, donde tanto la tela de algodón como la tela contaminada con GSR presentan a simple vista el mismo espectro.

Al buscar las bandas características de los modos de vibración de los grupos nitro, no se encuentran debido a que la tela interfiere en la identificación de los GSR, por tanto, no va a ser posible identificar las bandas FTIR de los GSR en telas debido a que se detecta únicamente el espectro de la tela (background) y no el de los GSR (NC).

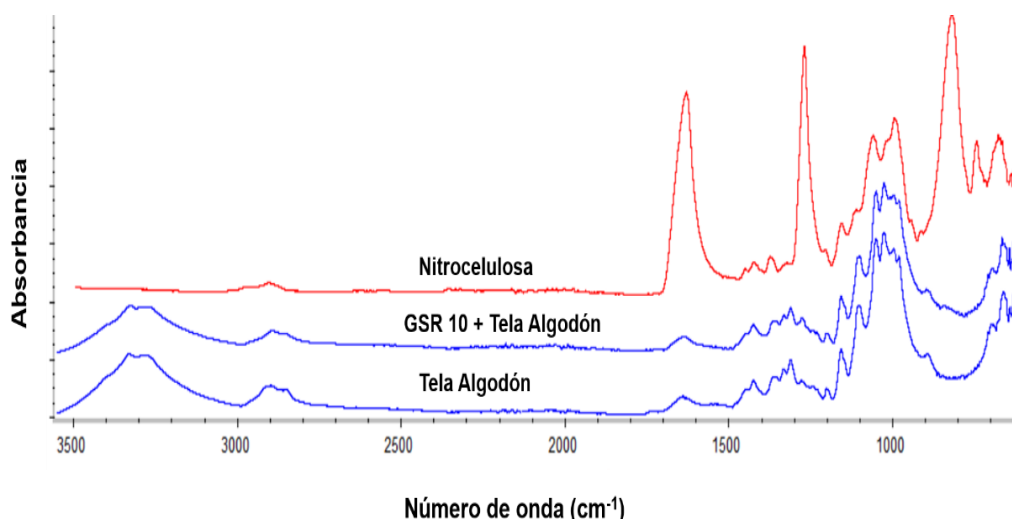


Figura 55: Comparación de los espectros FTIR de los GSR impregnados en la tela de algodón con el espectro de nitrocelulosa. Condiciones IR: resolución de 4, total de barridos de 20 y una duración de exposición de 29.80s. Rango espectral: 600-1800 cm^{-1} .

Analizar los GSR y estimar distancias de disparo en telas directamente por espectroscopía IR no es posible debido a las contribuciones que ejercen las telas sobre el espectro IR, imposibilitando ver las bandas características de la NC. Por ese motivo lo que se hizo fue separar algunas partículas visibles impregnadas en las telas y depositarlas directamente sobre el cristal de diamante ATR para ser analizadas, dando como resultado los espectros mostrados en la Figura 56 y Figura 57; espectros que muestran similitud con el espectro de NC. Como resultado se ve que es posible identificar mediante FTIR GSR en telas, siempre que se separen las partículas de la tela

(para evitar la contribución de la tela), mejorando así la intensidad y sensibilidad y demostrando que la NC siempre estuvo presente en los GSR. La identificación se dificulta cuando están los GSR sobre la tela, pero se mejora cuando son separadas.

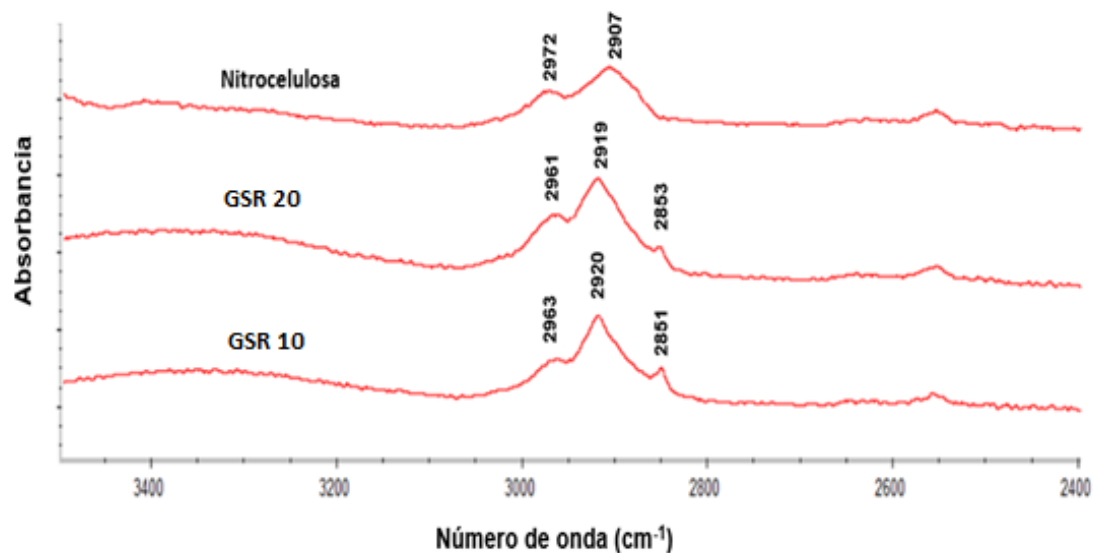


Figura 56: Espectros FTIR de los GSR separados de la tela polystel de distintas distancias de disparo. Condiciones IR: resolución de 4, total de barridos de 20. Rango espectral: 3500-2400 cm^{-1}

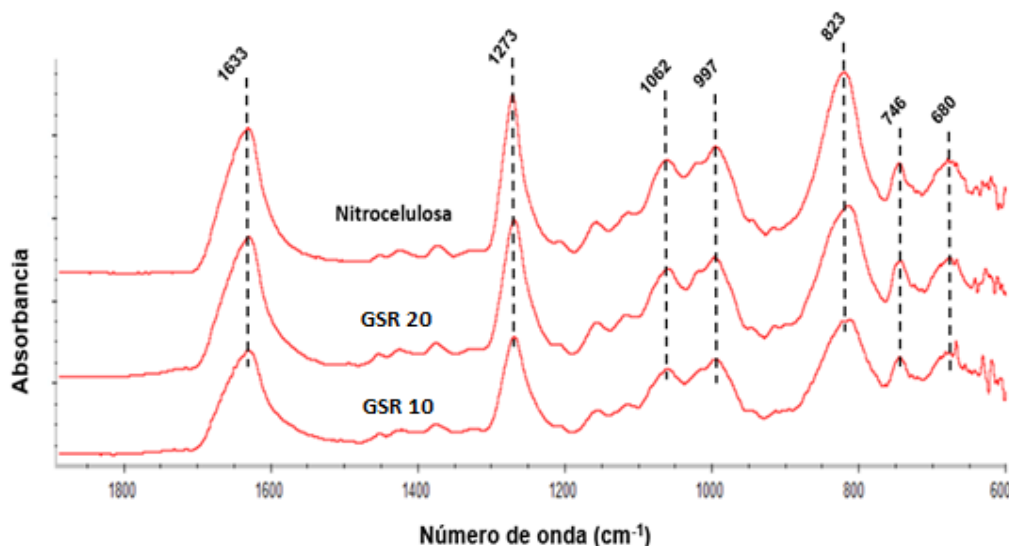


Figura 57: Espectros FTIR de los GSR separados de la tela polystel de distintas distancias de disparo. Condiciones IR: resolución de 4, total de barridos de 20. Rango espectral: 2000-600 cm^{-1} .

Por espectroscopía de absorción IR se pudo conocer que tanto los propelentes como los GSR contenían NC en su composición principal. Como es de saber, los propelentes

contienen además distintos estabilizantes y una concentración de NC variable. Por ello, a fin de diferenciar cada uno de los propelentes y compararlos con los GSR se hizo el análisis multivariante de componentes principales analizando los espectros de todos los propelentes junto con los GSR 10 y GSR 20 tras separarlos de las telas (un total de 35 espectros), en función de las intensidades de bandas y su respectivo número de onda asignado a cada vibración.

Para ello se llevó a cabo el análisis PCA de los espectros tratados, analizando en primer lugar la región de todo el espectro $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ y $1700-600\text{ cm}^{-1}$; separándose sus scores en grupos (Figura 58) donde va a depender de la munición a la cual pertenecen los propelentes teniendo: C1, C2, C3, C4, C5, GSR 10, GSR 20.

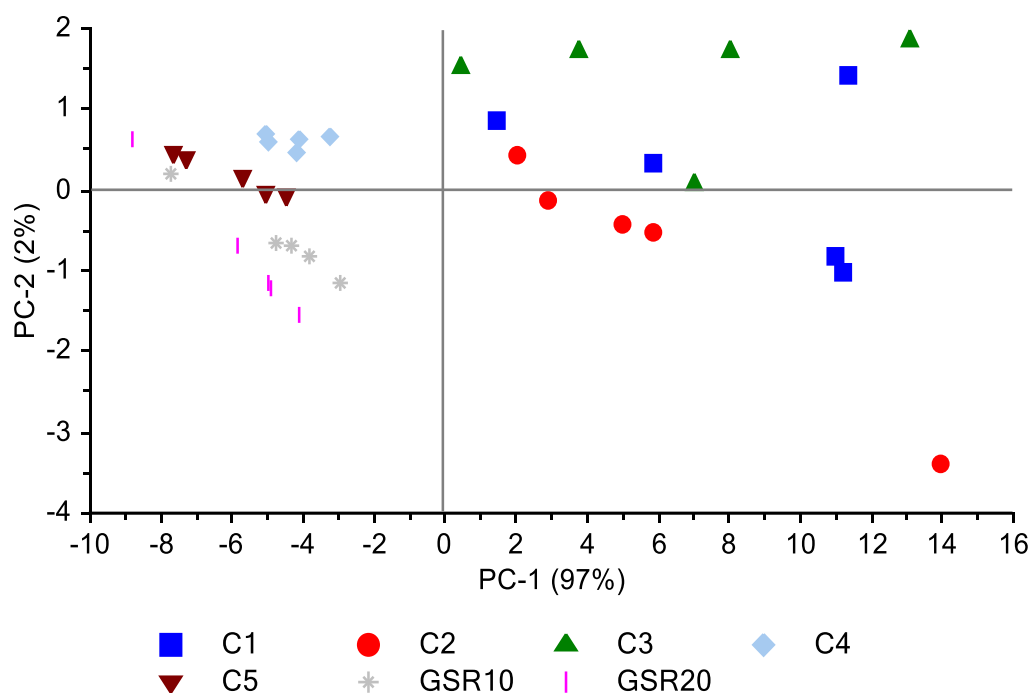


Figura 58: PCA de los espectros IR de cada uno de los propelentes y GSR analizadas en la región de interés $3000-2800$ y $1700-600$.

La Figura 58 representa la imagen 2 D que es la que mejor información nos deja a un 97% para el PC1, diferenciando de esta manera los propelentes C1, C2 y C3 (que se encuentran en la zona positiva del PC1) de los C4, C5 y los GSR (que están en la zona negativa del PC1).

La relación que guardan los GSR 10 y GSR 20 son muy similares como es de esperar debido a que en ambos casos fueron disparados con la misma marca de munición,

además de que se separaron las partículas de GSR de la tela, motivo por el cual la distancia de disparo es indiferente, por ello la diferencia entre ambos es mínima.

En cuanto a la información que nos deja el PC2 (con un 2% de explicabilidad) es que entre los C4 y C5 en comparación con los GSR, es el propelente C5 el que más se aproxima hacia los GSR; por lo tanto, si queremos comparar el GSR con el propelente usado antes del disparo, el análisis multivariante nos permite conocer esa información, ya que el propelente utilizado para hacer los disparos de GSR 10 y GSR 20 fue, en efecto, el propelente C5.

A continuación, se muestran los loading para explicar mejor los scores mostrados en la figura anterior. Según los loading mostrados para el PC1 (Figura 59 a), donde muestra el aporte de un 97% de toda la información, se pueden ver tres bandas principales muy intensas (que son las características de los grupos nitro de la NC) y que se encuentran en la zona más positiva, para lo cual se puede decir que estas bandas están en relación directa con todos los propelentes que se encuentran en la zona positiva (Figura 58) para el PC1 como lo es C1, C2 y C3. También se puede observar que hay bandas alrededor de 2853 que se encuentran en la zona menos positiva las cuales estarían relacionados con los propelentes C4 y C5 y los GSR 10 y GSR 20. Aunque sabemos que el espectro IR del propelente C4 no se aprecian bien las bandas, conocemos que el propelente C5 tiene diferencias respecto a los demás propelentes en esa región del espectro.

De acuerdo con los loading mostrados en la Figura 59 (b) aunque solo aporta un 2%, nos da información de que todas las bandas que se encuentran por debajo de cero tienen relación con los GSR 10 y GSR 20 aunque en ambos casos uno de ellos se encuentra en la zona menos positiva y muy cerca del cero. Por otro lado, dos de los C5 se encuentran en la zona negativa mientras que los demás están en la zona menos positiva y cercana del cero. Todos los C4 se encuentran alejados del cero fuera de la zona negativa, para lo cual de acuerdo a los loading mostrados y su relación con la zona negativa (Figura 59), son los propelentes C5 los que más se aproximan a los GSR.

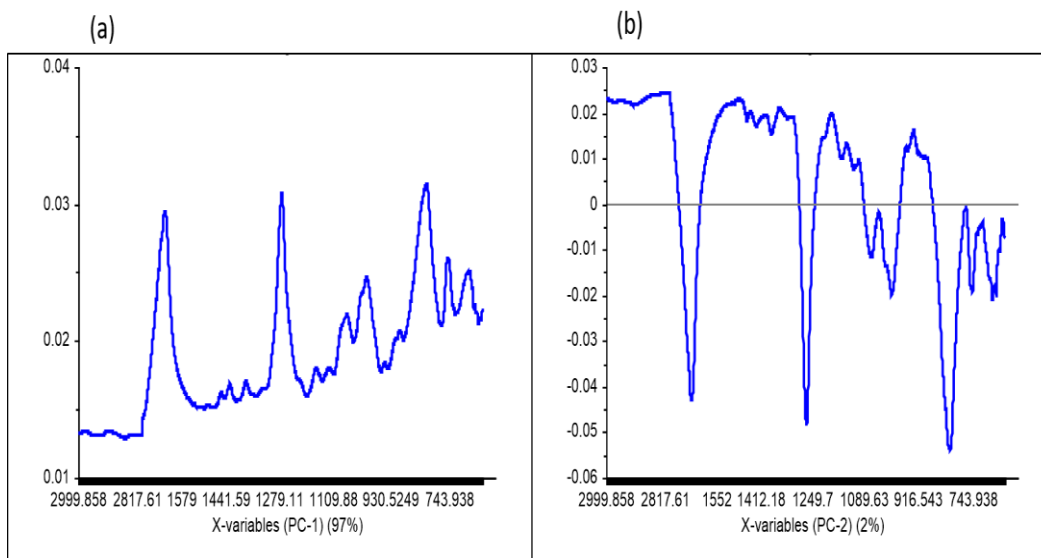


Figura 59: Loadings de los PC1 (a) y PC2 (b) pertenecientes al PCA de los espectros IR de cada uno de los propelentes y GSR analizados conjuntamente en las regiones 3000-2800 cm^{-1} y 1700-600 cm^{-1} .

Por otro lado, para ver, por separado, la influencia de las bandas en la región 3000-2800 cm^{-1} (CH) y 1700-600 cm^{-1} (NO_2) en la discriminación de los propelentes y la comparación con el GSR correspondiente, se realizaron análisis PCA por separado para cada una de las regiones señaladas.

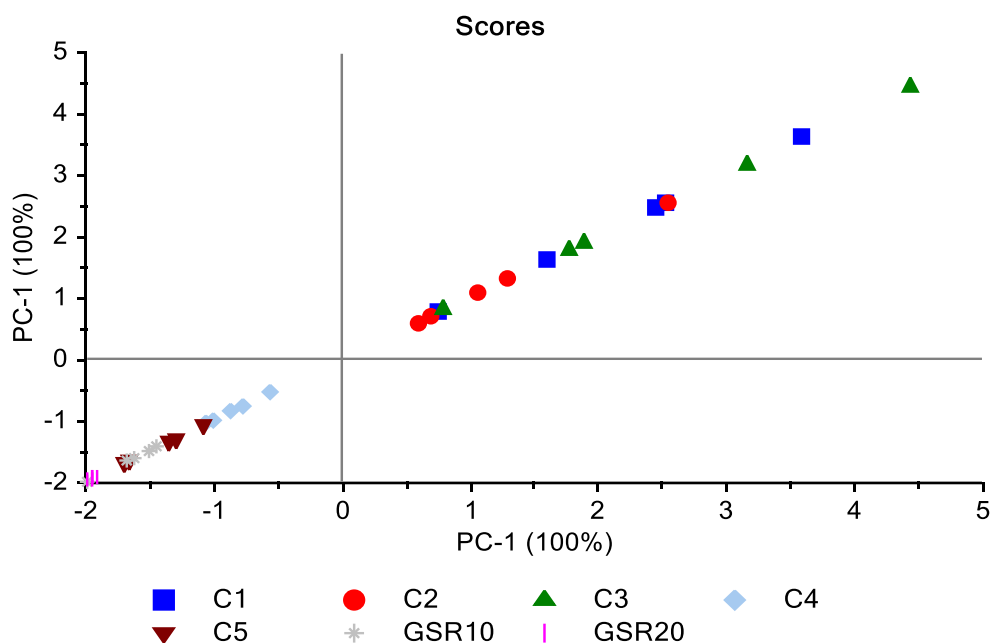


Figura 60: PCA 1D de los espectros IR de cada uno de los propelentes y GSR analizadas en la región 3000-2800 cm^{-1} .

En la Figura 60 tenemos una imagen 1D del PC1 correspondiente a un 100%, para lo cual la información que nos brinda es que los propelentes C1, C2 y C3 están muy alejados de los GSR, siendo ellos muy similares y encontrándose en la región positiva para el PC1.

En cuanto a los propelentes C4 y C5, se puede observar que ambos son muy similares y totalmente diferentes a los propelentes C1, C2 y C3; encontrándose ambos propelentes en la región negativa junto con los GSR; observando también que entre C4 y C5 el propelente C5 es el que mayor aproximación tiene hacia los GSR.

En la Figura 61 se muestra el loading correspondiente de los scores mostrados en la figura anterior (Figura 60).

Se puede observar dos bandas que se encuentran por encima de 0.049 la cual muestra la región positiva, relacionada con los propelentes (C1, C2 y C3) que se encuentran en la región positiva de acuerdo a la Figura 60; así mismo también se muestran tres bandas que se encuentran por debajo del 0.049 las cuales aproximadamente son las bandas 2950, 2926 y 2852 cm^{-1} que están muy relacionadas con los C5 que presentan tres bandas características similares en esta región del espectro así como también ocurre con los GSR, en los cuales, esta zona es la región menos positiva, relacionada según los scores a los C4, C5 y los GSR que, de acuerdo con la Figura 60, se encuentran en la región negativa.

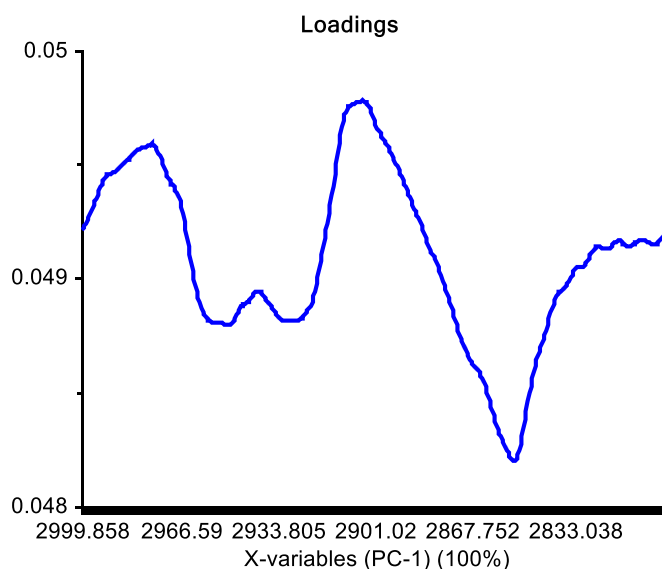


Figura 61: Loadings de los PC1 pertenecientes al PCA de los espectros IR de cada uno de los propelentes y GSR analizados en la región 3000-2800 cm^{-1} .

En la Figura 62 se muestra la imagen 2D, que es la que mejor representa, un 97% para el PC1 y un 2% para el PC2, en la región 1700-600 cm^{-1} . Se observa que los propelentes C1, C2 y C3 se encuentran muy alejados de los GSR encontrándose en la región positiva para los PC1; mientras que los propelentes C4 y C5 son los que más se aproximan a los GSR, encontrándose todos ellos agrupados en la región negativa, pudiendo discriminar claramente a los propelentes C1, C2 y C3 de los GSR.

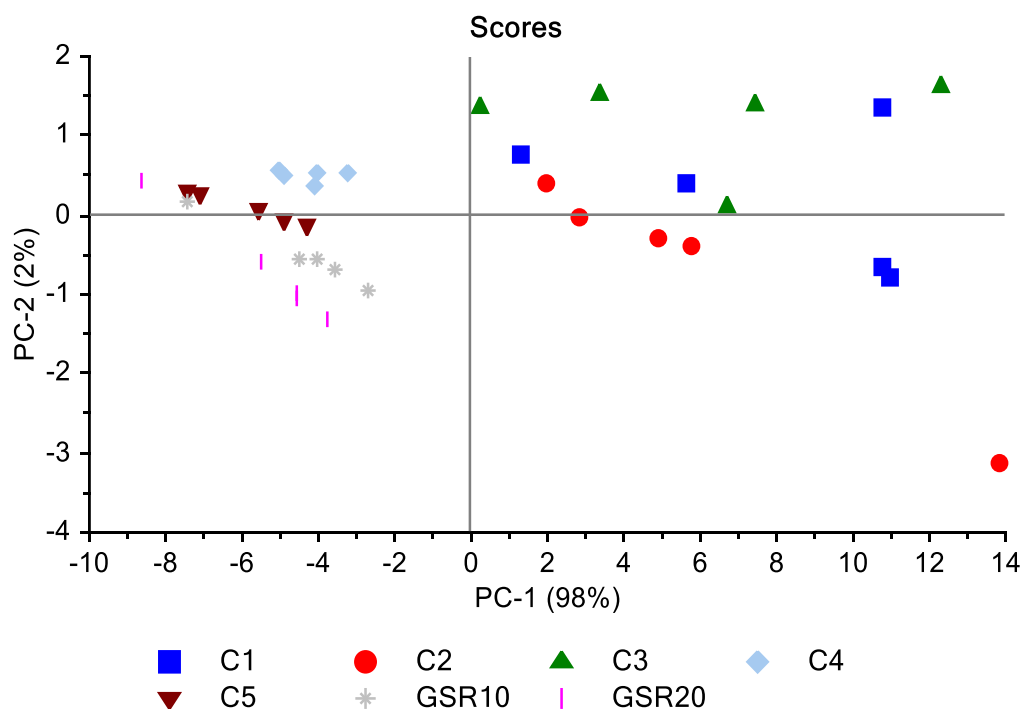


Figura 62: PCA de los espectros IR de cada uno de los propelentes y GSR analizadas en la región 1700-600 cm^{-1} .

Para poder diferenciar C4 de C5 y relacionarlo con el GSR, el PC2 nos muestra una ligera diferencia, aunque en un 2%, donde se puede ver que el C5 es el que mejor aproximación tiene hacia los GSR, encontrándose en la región menos positiva similar a los GSR.

Por último y como es de esperar tanto el GSR 10 como el GSR 20 presentan características similares para todas las regiones analizadas del espectro IR, encontrándose siempre agrupados, esto es debido a que se separaron las partículas GSR de la tela y fueron analizadas en el IR, para lo cual las distancias de disparo dejaron de tenerse en cuenta en el análisis multivariante empleado.

A continuación, en la Figura 63 se muestra el loading correspondiente de los scores mostrados en la figura anterior (Figura 62), la cual nos brinda el 98% de la información total para el PC 1 y 2% para el PC2.

En la Figura 63 (a) se muestra el loading correspondiente al PC1 con el 98% de la información total donde se observan tres bandas muy intensas que se encuentran por encima del 0.01 (zona positiva) que están relacionados con los propelentes C1, C2 y C3, además de algunas bandas con baja intensidad por debajo del 0.02 que corresponde a la zona menos positiva según los loading y que guarda relación con los C4, C5 y los GSR que están ubicados en la región negativa (Figura 62).

Finalmente, en la Figura 63 (b) se muestra el loading del PC2 con el 2 % de la información total donde se puede ver como las bandas que están por debajo del cero están relacionados con la zona negativa según los scores mostrados anteriormente (Figura 62) donde se encuentran los GSR 10 y GSR 20 salvo uno de cada GSR que se encuentra muy cercano a cero en proximidades a la región negativa. De la misma manera tenemos tres de los cinco propelentes C5 analizados que se encuentran también en la región negativa muy próximo con los GSR, mientras que dos de ellos están próximos al cero.

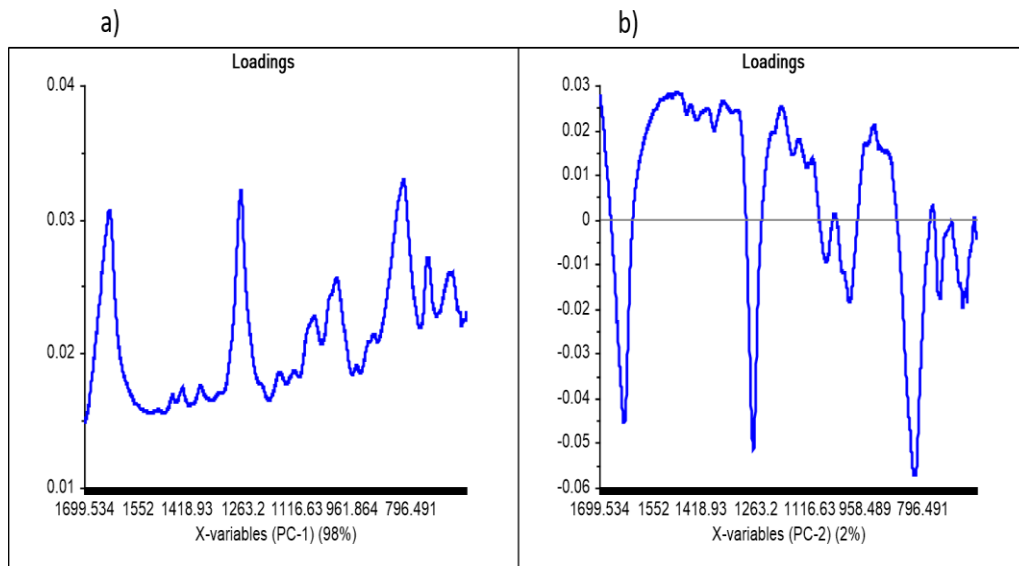


Figura 63: Loadings de los PC1 (a) y PC2 (b) pertenecientes al PCA de los espectros IR de cada uno de los propelentes y GSR analizados en la región 1700-600 cm^{-1} .

CONCLUSIONES

Del presente trabajo se concluye que mediante la espectroscopía Raman se pueden identificar 3 de los 5 propelentes estudiados (C1, C2 y C3), mientras que con SERS-Raman solo uno. Esto se debe en gran medida a la fluorescencia provocada por la composición diferente de los otros dos propelentes con mayor proporción de estabilizantes y/o grafito. Del mismo modo, se dificulta la identificación de los GSR mediante Raman debido a que estos al estar combustionados contienen mayor material grafitado.

En la identificación de los propelentes por FTIR, se obtuvieron para los cinco propelentes espectros similares en el rango de vibración de los C-H y de los grupo nitro correspondientes a la NC, dejando como conclusión que los análisis por espectroscopía IR para la identificación de los propelentes es lo más adecuado, ya que no es necesario realizar un tratamiento de extracción y separación de grafito, además de ser una técnica no destructiva e invasiva donde demanda también poco tiempo de análisis.

Para poder identificar los GSR en telas, fue necesario separar los GSR de las telas y analizarlos independientemente. Así se obtuvieron todas las bandas características de la NC, lo que convierte a la espectroscopía FTIR en la técnica más adecuada de las estudiadas para identificar GSR; siendo además no destructiva y la que menos tiempo de análisis requiere.

Además de identificar propelentes y residuos de disparos por espectroscopía infrarroja, el análisis PCA de estos espectros permitió discriminar cada uno de los propelentes diferenciándolos y correlacionándolos con el GSR correspondiente. Esto se debe a que el GSR conserva partículas no quemadas del propelente con el que fue disparado. De esta manera a partir de un GSR se puede conocer el origen del propelente utilizado en un disparo (como es de saber cada propelente estudiado está asignado a una munición en particular). Esto permitiría aplicar la espectroscopía IR a casos reales. En una escena de un crimen al encontrar una prenda impregnada con GSR se podría conocer la munición empleada, lo cual facilitaría mucho las investigaciones forenses ya que se podría relacionar la munición empleada con el tipo de arma utilizada. Para ello, los resultados preliminares evidenciados en este trabajo con 2 disparos y 5 tipos de propelentes deberían ampliarse a un mayor número de disparos y mayor número de propelentes con el fin de verificar que la identificación del propelente a partir de sus GSR mediante IR es posible para cualquier tipo de propelente.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) SUCAMEC. *Armas Incautadas - Reporte 2016*, 1a ed., no.; Lima- Perú, 2016.
- (2) Aguilar, A. S.; Hidalgo calle, N.; Condori Huahuachampi, L.; Quispe Huamaní, G. E.; Quispe Durand, K. P.; Carhuachin Ale, G. D.; Peña Carhuapoma, J. V.; Durand Carrión, D.; Hilario Campos, V.; Peña Aldazabal, R. H.; et al. *Estadísticas de Seguridad Ciudadana*; Lima- Perú, 2017; Vol. 3.
- (3) López-López, M.; Delgado, J. J.; García-Ruiz, C. Ammunition Identification by Means of the Organic Analysis of Gunshot Residues Using Raman Spectroscopy. *Anal. Chem.* **2012**, *84* (8), 3581–3585.
- (4) Aksoy, Ç.; Bora, T.; Şenocak, N.; Aydin, F. A New Method to Reduce False Positives Due to Antimony in Detection of Gunshot Residues. *Forensic Sci. Int.* **2015**, *250*, 87–90.
- (5) Brozek-Mucha, Z. Comparison of Cartridge Case and Airborne GSR — a Study of the Elemental Composition and Morphology by Means of SEM-EDX. **2007**, 398–407.
- (6) Zapata, F.; López-López, M.; Amigo, J. M.; García-Ruiz, C. Multi-Spectral Imaging for the Estimation of Shooting Distances. *Forensic Sci. Int.* **2018**, *282*, 80–85.
- (7) Bueno, J.; Lednev, I. K. Attenuated Total Reflectance-FT-IR Imaging for Rapid and Automated Detection of Gunshot Residue. *Anal. Chem.* **2014**, *86* (7), 3389–3396.
- (8) Lopez-Lopez, M.; De La Ossa, M. A. F.; Garcia-Ruiz, C. Fast Analysis of Complete Macroscopic Gunshot Residues on Substrates Using Raman Imaging. *Appl. Spectrosc.* **2015**, *69* (7), 889–893.
- (9) Redouté Minzière, V.; Werner, D.; Schneider, D.; Manganelli, M.; Jung, B.; Weyermann, C.; Gassner, A. L. Combined Collection and Analysis of Inorganic and Organic Gunshot Residues. *J. Forensic Sci.* **2020**, *65* (4), 1102–1113.
- (10) Bell, S.; Seitzinger, L. From Binary Presumptive Assays to Probabilistic Assessments: Differentiation of Shooters from Non-Shooters Using IMS, OGSR, Neural Networks, and Likelihood Ratios. *Forensic Sci. Int.* **2016**, *263*, 176–185.

- (11) Crawford, K.; Wayne, L.; Swanepoel, J.; Richards-Waugh, L. L. Detection of Organic Components of Gunshot Residue on Carbon SEM Stubs by Raman Spectroscopy. *Forensic Sci.* **2010**, *55*, 924–943.
- (12) Taudte, R. V.; Roux, C.; Bishop, D.; Blanes, L.; Doble, P.; Beavis, A. Development of a UHPLC Method for the Detection of Organic Gunshot Residues Using Artificial Neural Networks. *Anal. Methods* **2015**, *7* (18), 7447–7454.
- (13) Bueno, J.; Lednev, I. K. Raman Microspectroscopic Chemical Mapping and Chemometric Classification for the Identification of Gunshot Residue on Adhesive Tape. *Anal. Bioanal. Chem.* **2014**, *406* (19), 4595–4599.
- (14) López-López, M.; Delgado, J. J.; García-Ruiz, C. Analysis of Macroscopic Gunshot Residues by Raman Spectroscopy to Assess the Weapon Memory Effect. *Forensic Sci. Int.* **2013**, *231*, 1–5.
- (15) Benito, S.; Abrego, Z.; Sánchez, A.; Unceta, N.; Goicolea, M. A.; Barrio, R. J. Characterization of Organic Gunshot Residues in Lead-Free Ammunition Using a New Sample Collection Device for Liquid Chromatography-Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Forensic Sci. Int.* **2015**, *246*, 79–85.
- (16) Álvarez, Á.; Yáñez, J.; Contreras, D.; Saavedra, R.; Sáez, P.; Amarasiriwardena, D. Propellant's Differentiation Using FTIR-Photoacoustic Detection for Forensic Studies of Improvised Explosive Devices. *Forensic Sci. Int.* **2017**, *280*, 169–175.
- (17) Dalby, O.; Butler, D.; Birkett, J. W. Analysis of Gunshot Residue and Associated Materials — A Review. **2010**, *55* (4), 924–943.
- (18) Gassner, A. L.; Weyermann, C. LC-MS Method Development and Comparison of Sampling Materials for the Analysis of Organic Gunshot Residues. *Forensic Sci. Int.* **2016**, *264*, 47–55.
- (19) Bueno, J.; Sikirzhyski, V.; Lednev, I. K. Attenuated Total Reflectance-FT-IR Spectroscopy for Gunshot Residue Analysis: Potential for Ammunition Determination. *Anal. Chem.* **2013**, *85* (15), 7287–7294.
- (20) Ditrich, H. Distribution of Gunshot Residues – The Influence of Weapon Type. *Forensic Sci. Int.* **2012**, *220* (1–3), 85–90.
- (21) Vollebregt, S. Influence of the Growth Temperature on the First and Second-Order Raman Band Ratios and Widths of Carbon Nanotubes and Fibers. *Carbon N. Y.* **2012**, *50* (10), 3542–3554.

- (22) Stiles, P. L.; Dieringer, J. A.; Shah, N. C.; Duyn, R. P. Van. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. **2008**.
- (23) Lu, Y.; Zhang, C. Y.; Zhang, D. J.; Hao, R.; Hao, Y. W.; Liu, Y. Q. Fabrication of Flower-like Silver Nanoparticles for Surface-Enhanced Raman Scattering. *Chinese Chem. Lett.* **2016**, 27 (5), 689–692.
- (24) Zapata, F. *Vibrational Spectroscopy for the Characterization of Explosive Residues and Body Fluids*, 2018.
- (25) López, M. *Infrared and Raman Spectroscopy for the Identification of Explosives and Related Compounds*, Alcalá UNiversity, 2013.
- (26) Singh, S. *Sensors — An Effective Approach for the Detection of Explosives*. *file:///C:/Users/Franco/Desktop/EJERCITO/proyecto Explos. Sci. Found. Effic. use canines.pdf* **2007**, 144, 15–28.
- (27) Hobbs, M. L.; Kaneshige, M. J. Cookoff of Black Powder and Smokeless Powder. *Propellants, Explos. Pyrotech.* **2021**, 46 (3), 484–493.
- (28) Botelho, F. D.; Galante, E. B. F.; Mendes, Á. J. B. Characteristics and Manufacture of Spherical Smokeless Powders. *J. Aerosp. Technol. Manag.* **2015**, 7 (4), 398–403.
- (29) Redondo, J. M. RESIDUOS DE DISPARO EN CASOS DE SUICIDIO: ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS E INTERPRETACIÓN, Universidad de Alcalá, 2016.
- (30) García-Ruiz, C. *INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA FORENSE*; García-Ruiz, C., Ed.; BOSCH EDITOR, 2021.
- (31) Hernández, B. A. M.; Larico-Laura, ; Iván W. Determinación de Residuos de Disparo Por Arma de Fuego Mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica. *Rev Mex Med Forense* **2018**, 3 (1), 40–48.
- (32) Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Principios de Análisis Instrumental*, Séptima ed.; Vega, A., Ed.; Cengage, 2019.
- (33) Stuart, B. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*; Jhon Wiley & Sons, 2004.
- (34) FAO. FUENTES DE ENERGIA E INTERACCIONES.
- (35) Larkin, P. J. *IR and Raman Spectroscopy*, Elsevier, 2011.
- (36) Schrader, B. *Infrared and Raman Spectroscopy*, 1995.

- (37) Otero, J.; Gutierrez, V. *Espectroscopía Raman: Fundamento y Aplicaciones*; 2014.
- (38) Ferraro, J.; Nakamoto, K.; Brown, C. W. *Introductory Raman Spectroscopy*, Second.; Elsevier Science, 2003.
- (39) Le Ru, E.; Etchegoin, P. *Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy*, 2009th ed.; Elsevier: Gran Bretaña, 2009.
- (40) Mayo, D. W.; Miller, F. A.; Hannah, R. W. *Course Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spectra*. Dana W. Mayo, Foil A. Miller and Robert W. Hannah. *John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2004, Pp. 567*; Jhon Wiley & Sons: New Jersey, 2005; Vol. 36.
- (41) Lin-Vien, D.; Colthup, N. B.; Fateley, W. G.; Grassello, J. G. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*; 1970; Vol. 42.
- (42) Zapata Arráez, F. Identificación Forense de Fluidos Biológicos Mediante Herramientass Espectroscópicass y Quimiométricas. **2014**, 38–40.
- (43) CAMO. Software the Unscrambler X 10.1. Oslo, Noruega 2009.
- (44) Pérez, C. *Técnicas de Análisis Multivariante de Datos*; Pearson: Madrid, 2004.
- (45) Timm, N. H. *Applied Multivariate Analysis*; Springer-Verlag New York, 2002.
- (46) Lohninger, H. *Fundamentals of Statistics*.
- (47) Rencher, A. *Methods of Multivariate Analysis*, Second.; Jhon Wiley & Sons, 2002.
- (48) López-López, M.; de la Ossa, M. Á. F.; Galindo, J. S.; Ferrando, J. L.; Vega, A.; Torre, M.; García-Ruiz, C. New Protocol for the Isolation of Nitrocellulose from Gunpowders: Utility in Their Identification. *Talanta* **2010**, *81* (4–5), 1742–1749.
- (49) Gallego, J. D.; Yebes, O. De. Deposición Electrolítica de Níquel. **2015**.
- (50) Kohl, P. A. Electrodeposition of Gold. In *Modern Electroplating: Fifth Edition*; 2011; pp 115–130.
- (51) Acid, A. A Procedure for Volumetric Determination of Gold By Means of Potassium Iodide and Arsenious Acid. **2013**, No. 8.
- (52) Fletcher, A.; Moriarty, W. GOLD ELECTROPLATING BATH AND METHOD OF MAKING THE SAME, 1979.

- (53) Moore, D. S.; Mcgrane, S. D. Comparative Infrared and Raman Spectroscopy of Energetic Polymers. **2003**, 662 (2), 561–566.
- (54) Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Badertscher, M. *Structure Determination of Organic Compounds*, Fourth, Re.; Springer: Berlin Heidelberg, 2009.