

Uso de la espectroscopia Raman en el análisis de fragmentos de pintura automotriz como evidencia forense

Analysis of automotive paint fragments used as forensic evidence by Raman spectroscopy

Dionisio Gutiérrez-Fallas¹, Ernesto Montero-Zeledón²,
Natalia Murillo-Quirós³, Laura Rojas-Rojas⁴

Fecha de recepción: 15 de abril de 2016
Fecha de aprobación: 23 de junio de 2016

Gutiérrez-Fallas, D; Montero-Zeledón, E; Murillo-Quirós, N; Rojas-Rojas, L. Uso de la espectroscopia Raman en el análisis de fragmentos de pintura automotriz como evidencia forense. *Tecnología en Marcha*. Encuentro de Investigación y Extensión 2016. Pág 57-66.
DOI: 10.18845/tm.v29i8.2985



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

Palabras clave

Pintura automotriz; evidencia forense; espectroscopia Raman.

Resumen

En muchos accidentes de tránsito es difícil establecer la responsabilidad por los daños materiales, las lesiones a las personas o las muertes, debido a que los conductores de los vehículos responsables abandonan el lugar de los hechos. Por eso, es fundamental, como parte de la recolección de la evidencia, intentar recuperar fragmentos de pintura automotriz. El estudio de las características físicas de estos fragmentos puede permitir la identificación del vehículo del que provienen. Sin embargo, con frecuencia, esta evidencia presenta un tamaño reducido, del orden de milímetros cuadrados o menor, lo cual requiere que el análisis de las diferentes propiedades físicas no ofrezca riesgo de alteración de la muestra. Para ello, resulta conveniente utilizar métodos como los que ofrecen las técnicas microscópicas y espectroscópicas. En el presente trabajo se muestran los resultados de los análisis de varios fragmentos de pintura automotriz, realizados con microscopio óptico y microscopía Raman, que podrían ser utilizados como evidencia forense.

Keywords

Automotive paint; forensic evidence; Raman spectroscopy.

Abstract

Frequently, in many traffic accidents it is difficult to establish responsibilities for material damages, people injuries or death, because people that have been involved in the accident leave the crime scene. Because of that, it is very important to find automotive evidence, like paint fragments, as forensic proof that could help authorities reconstruct the incident. The study of physical characteristics of the fragments could help simplify the identification of the vehicle they come from. Commonly, the fragments are very small, in millimeter order size; therefore, it is essential to examine the samples without risk of destruction, usually by microscopic and spectroscopic techniques.

In this work, optical microscopic and Raman spectroscopy analysis of some automotive paint fragments are shown, especially to introduce the Raman spectroscopy as a complementary analytical technique to obtain forensic evidence.

Introducción

En Costa Rica, los accidentes de tránsito son una de las principales causas de pérdidas materiales y de vidas humanas (Programa Estado de la Nación, 2015). Sin embargo, no siempre se llega a la elucidación de los hechos ni a la identificación de los responsables, debido a que frecuentemente uno de los vehículos involucrados huye del lugar del accidente. Para resolver esta situación, se realizan estudios periciales que establecen, mediante el uso de otras evidencias, la identidad de los responsables. El análisis de fragmentos de pintura, que se obtienen en la escena del accidente, es uno de los estudios complementarios frecuentemente utilizados en Ciencias Forenses, pues normalmente se encuentran estos fragmentos en accidentes donde intervienen vehículos automotores (McIntee, 2008).

Para utilizar los fragmentos como evidencia forense en un juicio, existen distintos tipos de técnicas analíticas como la microscopía óptica, la espectroscopía óptica, la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y la microscopía electrónica de barrido (McIntee, 2008; Tracton, 2005; Hobbs & Almirall, 2003). Con algunas de estas técnicas se han elaborado, validado y estandarizado protocolos de análisis que permiten el uso judicial de los resultados. En el Laboratorio de Pericias Físicas del OIJ y en la Escuela de Física del ITCR existe un microscopio confocal acoplado a un espectroscopio Raman, que permite el análisis cualitativo, no destructivo, de los constituyentes de muchos tipos de materiales. Esta técnica analítica se utiliza también en un número creciente de aplicaciones forenses: estudio de alteración de documentos (Tague, Wang & Leona, 2010), identificación de tintas (Geiman, Leona & Lombaradi, 2009), análisis de fibras (Miller & Bartick, 2002), identificación de trazas de explosivos (López López & García Ruiz, 2014) y análisis de drogas y compuestos químicos (Vankeirsbilck *et ál.*, 2002), entre otras. Con este instrumento se puede realizar el análisis de los pequeños fragmentos de pintura que se obtienen como evidencia en los accidentes de tránsito. La versatilidad, la especificidad y la sensibilidad, la convierten en una técnica analítica idónea en los laboratorios de Ciencias Forenses. Esta es la técnica que se utilizó en el presente trabajo, con la finalidad de evaluar su eficacia en la identificación de los vehículos involucrados, mediante la caracterización de los fragmentos de pintura.

La pintura de los automóviles está formada fundamentalmente por tres capas, aunque el número puede variar según el modelo y la marca. Estas son la capa base o *primer*, que se coloca inmediatamente sobre el metal de la carrocería; la capa de color, que se coloca sobre la capa base, y la capa de barniz o laca, que es la capa exterior, la cual protege la pintura de las inclemencias del tiempo y de leves rasguños. Además, esta capa externa otorga gran brillo, lo que resalta el color y mejora el acabado de la carrocería. De la misma manera, estas capas están formadas por cuatro componentes principales: un polímero que actúa como aglutinante, el pigmento que da el color, el disolvente para facilitar la aplicación y contribuir al secado, y otros aditivos que se usan para lograr ciertos efectos visuales o proporcionan ciertas propiedades reológicas a la pintura líquida (McIntee, 2008; Van Alphen, 1998).

Cuando se analizan muestras de vehículos sospechosos de distinta marca, las diferencias entre sus capas de pintura suelen ser evidentes. No es así en vehículos de la misma marca y modelo, en donde solo se producen variaciones importantes si la pintura original del vehículo ha sido alterada como resultado de un cambio de color total o parcial. Habitualmente, estas alteraciones de la pintura original crean una combinación de capas que resulta única por la combinación de los colores, la secuencia, los grosores y la composición de ellas. Cuando esta situación se presenta, suele ser más simple establecer la relación entre un fragmento y un vehículo sospechoso, pues resulta muy improbable encontrar la misma combinación de capas en otro vehículo.

En otros países, la técnica de espectroscopía Raman se ha venido utilizado en los últimos años como una técnica complementaria, en el análisis de la pintura de los vehículos automotores (Skenderovska, 2008; De Gelder, Vandenabeele, Govaert & Moens, 2005). En Costa Rica, el uso de esta técnica como una herramienta adicional en el análisis de las evidencias en el área de las Ciencias Forenses es todavía incipiente. Para admitir la posibilidad de aplicación de esta técnica en la identificación de fragmentos de pintura, es necesaria la caracterización de estos mediante varias técnicas convencionales, para luego establecer la correspondencia entre los análisis y los resultados obtenidos con otras técnicas aceptadas, como la espectroscopía infrarroja. Posteriormente, se debe realizar la validación del método para incorporar la espectroscopía Raman dentro de las técnicas de análisis. En el presente trabajo los fragmentos de pintura se caracterizaron mediante las técnicas microscópicas tradicionales y mediante la espectroscopía Raman.

Materiales y métodos

Muestras de pintura

Las muestras de pintura automotriz fueron extraídas de vehículos que se encontraban decomisados en el Laboratorio de Ciencias Forenses del Organismo de Investigación Judicial. Estas muestras se obtuvieron mediante raspado directo, utilizando una hoja metálica afilada con el propósito de desprender la muestra desde la capa base adherida al metal. Este procedimiento asegura la integridad de las capas, pues mediante otros, se pueden causar deformaciones en su espesor o, inclusive, el desprendimiento de alguna de ellas.

Caracterización por el método visual

El número de capas que conforman la pintura automotriz afecta directamente sus características visuales, como la opacidad, el color y el brillo. El número de capas presentes también se relaciona con otras propiedades como la textura, la adhesión al sustrato y la durabilidad mecánica y física de la pintura. Mediante el estudio del grosor, el color y la secuencia de las capas, es posible obtener, en una primera aproximación, la correspondencia entre dos fragmentos de pintura automotriz. En muestras de un mismo vehículo pueden producirse pequeñas variaciones del grosor de las capas, aún de una misma zona, pero en general, el color y la distribución serán los mismos. Cuando el grosor, la distribución y el color de las capas son iguales, es la composición de las capas la característica que permite diferenciar las pinturas o establecer una mejor correspondencia entre ellas.

Distinguir el número de capas de una muestra es un proceso que requiere de varias mediciones y de experiencia por parte del observador, pues en ocasiones no es fácil identificar el límite entre estas. Para determinar las características de las capas es necesario que la posición del corte de la viruta sea paralela al plano focal; además, las medidas se deben repetir con otros cortes de la muestra en distintas secciones, ya que en el proceso es posible que la muestra se astille y sean eliminadas involuntariamente algunas capas. Es importante procurar que esta tarea se lleve a cabo bajo las mismas condiciones de iluminación y humedad. En algunos casos, la muestra presenta diferente número de capas, dependiendo de la sección fotografiada; además, se aprecian diferencias entre los grosores de las capas.

Una vez identificadas las capas de una muestra, estas se miden y se determina su color por comparación con un patrón de referencia (cuadro 1). Este es el procedimiento habitual para caracterizar de forma visual las muestras de pintura automotriz. La caracterización por color y grosor promedio tiene la ventaja de ser muy rápida.

Medición del espesor

El espesor de los fragmentos se midió mediante el análisis de fotografías de la sección transversal de las muestras que fueron preparadas para la espectroscopia Raman. Se utilizó un software de análisis de imágenes para el que se requirió una calibración de la longitud mediante la fotografía de una escala micrométrica, al mismo aumento que las fotografías por analizar. Una vez calibrado el sistema, la medida del espesor se realizó en diferentes secciones, con el propósito de determinar el valor promedio y su incertidumbre estándar.

Determinación del color

El color de los fragmentos de pintura se determinó mediante la comparación visual de la pintura con una escala de patrones de tonalidades de color (*pantone*). El color de cada fragmento correspondió al que por mayoría de un grupo de cuatro personas, le fue asignado; la comparación se repitió en momentos diferentes. Para las mediciones se utilizó una lente de

aumento y luz blanca de 5500 K. Para evitar un posible sesgo en el análisis de los fragmentos, se realizaron pruebas estandarizadas de daltonismo entre los participantes.

Muestras de pintura para la espectroscopia Raman

Con el propósito de eliminar la grasa, los fragmentos de pintura por analizar fueron lavados previamente con agua jabonosa y posteriormente enjuagados varias veces con agua destilada en baño ultrasónico. De estos fragmentos, mediante una hoja metálica afilada, se realizaron cortes longitudinales de pequeñas virutas, de las que se tomó la muestra, que se colocó sobre un vidrio portaobjetos. Los cortes se realizaron sin apoyo de una superficie, para no favorecer esfuerzos que deformaran el espesor de las capas de pintura.

Caracterización mediante el efecto Raman

Para obtener el espectro Raman de una muestra, es necesario iluminarla con un láser. La mayoría de los láseres que se utilizan están en la región visible del espectro; pero también se pueden utilizar otros de regiones cercanas (ultravioleta e infrarroja). Durante la interacción de los fotones del láser con la muestra, la mayor parte de las moléculas son llevadas a un estado energético no permitido; pero luego vuelven al estado energético original (dispersión Rayleigh). Sin embargo, una pequeña fracción de los fotones son dispersados con otra energía (dispersión inelástica). Los fotones dispersados inelásticamente brindan información relacionada con los enlaces moleculares de los componentes de la muestra y de estos se obtiene, precisamente, el espectro Raman de la muestra.

Resultados y discusión

Las muestras de pintura automotriz que se utilizaron en estos ensayos corresponden a pequeños fragmentos. La figura 1 presenta algunos ejemplos de las muestras utilizadas, variables en tamaño, forma y color. Algunos son similares a un polígono de aproximadamente 1 cm² y otros son más pequeños, largos y delgados.



Figura 1. Fragmentos de pintura automotriz utilizados. De izquierda a derecha, corresponden a dos muestras color gris claro, dos muestras color negro y dos muestras color verde.

Para realizar los análisis visual y espectroscópico de las pinturas, primero se limpiaron las muestras y posteriormente, se cortaron pequeñas virutas para exponer la sección transversal. Con el fin de mantenerlas en la posición correcta, las virutas fueron fijadas con plastilina sobre un portaobjetos (figura 2). Se encontró que el tipo de corte que brinda los mejores resultados es el realizado “al aire”, o sea, sin apoyo sobre una superficie, puesto que se producen menores esfuerzos paralelos a la superficie y, por lo tanto, menor deformación de la pintura.

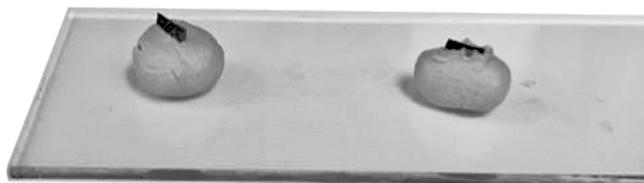
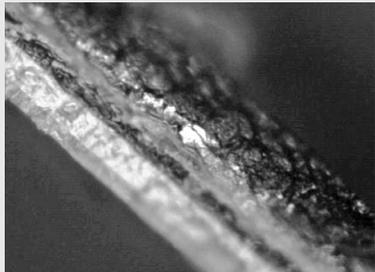


Figura 2. Portaobjetos donde se observa la muestra cortada y en posición para observación y medición bajo el microscopio

En el estudio realizado, se encontraron grosores dentro de un amplio intervalo de valores, desde 5 μm hasta 150 μm . Posiblemente, las capas más gruesas fueran consecuencia de retoques realizados de forma artesanal.

Cuadro 1. Muestra de pintura automotriz color negro, mediciones de su grosor e identificación del color de las capas que la conforman

	Capa	Color	Grosor promedio ($\pm 2 \text{ mm}$)
	1	Gris	23
	2	Gris claro	48
	3	Negro	30
	4	Gris oscuro	30
	5	Negro	33
	6	Negro	80

Las capas que brindan color a la pintura están formadas por mezclas de pigmentos y aditivos. Los pigmentos son compuestos orgánicos o inorgánicos que proveen el color deseado. Es posible obtener un cierto color utilizando un único pigmento o diversas combinaciones de ellos. Generalmente, cada fabricante de pinturas utiliza su propia fórmula para generar un color. El número de capas con pigmentos y su distribución no afecta necesariamente el color final de la muestra. Por ejemplo, la figura 3 presenta fragmentos que corresponden al mismo color exterior de la pintura, negro en este caso, aunque la distribución de las capas internas es diferente. Además, de la diferente distribución del color, las muestras presentan diferente número de capas, 4, 3 y 4, respectivamente.

Una pintura constituida por una serie de capas con una secuencia particular de colores y grosores puede facilitar la identificación del fragmento de pintura de un vehículo. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, no siempre resulta sencillo distinguir los colores ni el número de capas de una muestra.

La espectroscopia Raman es una técnica relativamente reciente en el estudio de la composición de las capas que conforman la pintura. Los espectros Raman son característicos de los compuestos que constituyen la pintura, por esta razón es una poderosa técnica de caracterización, porque es semejante a una "huella dactilar" de una pintura específica. La composición de cada capa genera un espectro con un perfil particular, que incluye la presencia de bandas de determinada energía. Con este espectro es posible la identificación del material por medio de la comparación con un material de referencia, lo que a su vez, posibilita la caracterización química de la muestra.

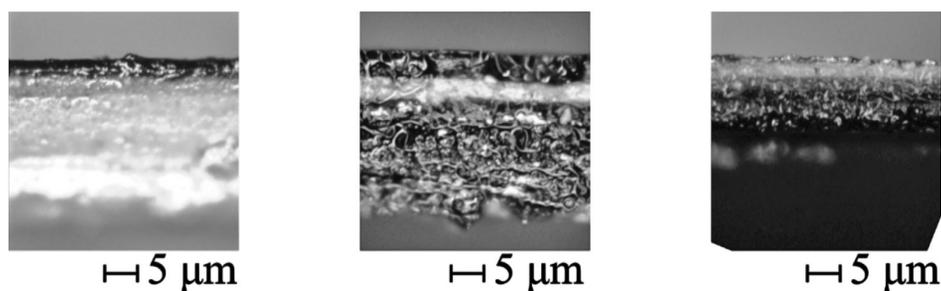
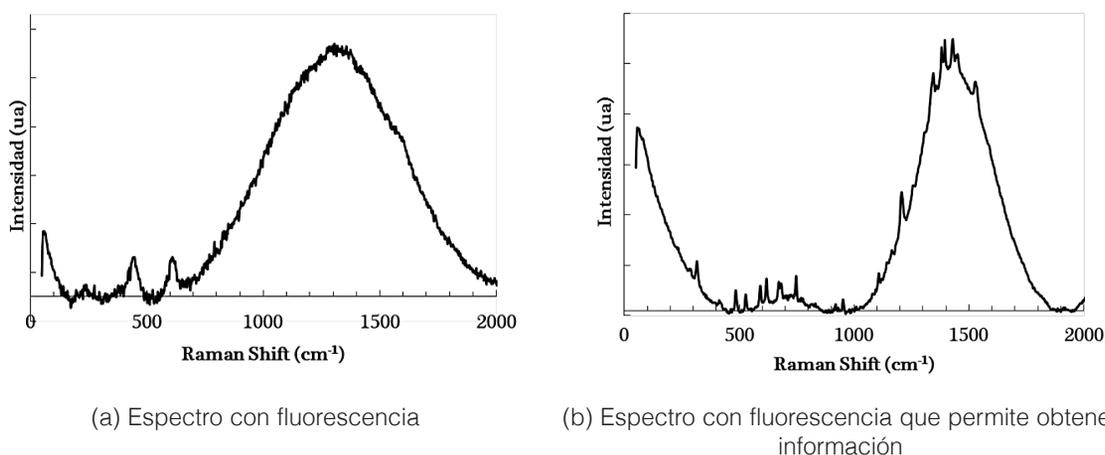


Figura 3. Cortes transversales de tres muestras

No obstante, en muchas ocasiones, la fluorescencia puede enmascarar la señal Raman en los espectros; este efecto puede verse en la figura 4. En la figura 4(a) la intensidad de la fluorescencia es mucho mayor que la señal Raman, de manera que hace imposible el análisis de este espectro; sin embargo, este no siempre es el caso. En la figura 4(b), la fluorescencia es evidente, pero su menor intensidad permite observar algunas líneas del espectro, de manera que es posible hacer un análisis de caracterización a pesar de la fluorescencia.



(a) Espectro con fluorescencia

(b) Espectro con fluorescencia que permite obtener información

Figura 4. Espectros de muestras de pintura, que presentan fluorescencia.

No obstante, es posible minimizar el efecto de la fluorescencia que aparece en un espectro eligiendo correctamente la longitud de onda del láser incidente, controlando el tiempo de exposición de la muestra y disminuyendo la potencia del láser. Existen otros métodos para mejorar los espectros Raman, como los que requieren el uso de nanopartículas de oro o plata. Estos últimos se conocen como *SERS* (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*).

En el caso de la pintura automotriz que fue analizada en este estudio, las muestras que fue más difícil examinar mediante esta técnica debido a la fluorescencia o a efectos térmicos, fueron las de colores oscuros -negro, azul y gris oscuro-, como también las que tenían gran cantidad de componente perlado en su acabado.

La pintura de automóviles de color claro pudo ser estudiada con la técnica Raman y fue posible su identificación, al comparar las muestras con un fragmento de los vehículos de donde provenían; además, fue posible la identificación de algunos de los constituyentes de la pintura (figura 5).

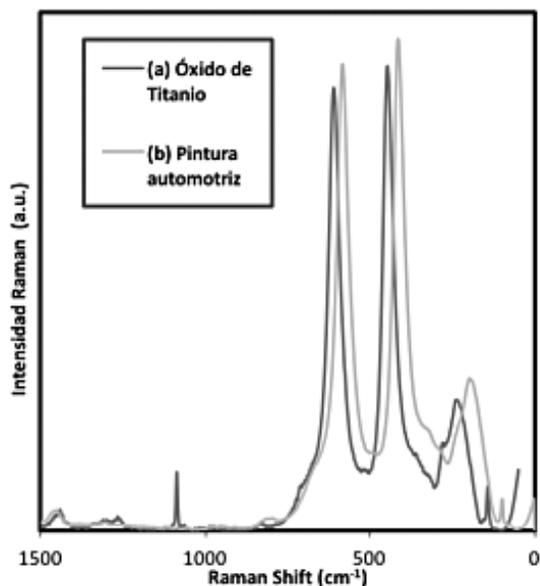


Figura 5. Superposición del espectro Raman de una muestra de pintura blanca de automóvil y el espectro del óxido de titanio.

La figura 5 muestra la superposición de dos espectros, el (a) es el espectro del óxido de titanio, el pigmento utilizado comúnmente para obtener el color blanco; el (b) es de una muestra de pintura de un automóvil blanco. El ligero corrimiento que se aprecia posiblemente se debe a pequeños cambios en la estructura del óxido de titanio utilizado como referencia, con respecto al que contiene la muestra de pintura, sin embargo la diferencia de posición entre picos es constante y la intensidad de los picos es la correcta. Al comparar ambos espectros es posible afirmar que se ha detectado la presencia del óxido de titanio en la muestra analizada, pues hay una clara correspondencia en los picos de ambos espectros.

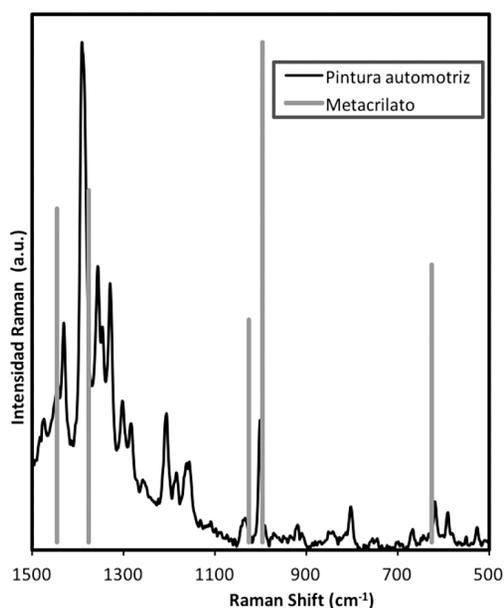


Figura 6. Espectro de pintura automotriz

La figura 6 presenta el espectro de una de las muestras de pintura analizadas y los picos característicos del metacrilato, uno de los aditivos de la pintura automotriz (De Gelder *et al.*, 2005). Es posible observar similitudes en los picos, tanto en su posición como en su relación de intensidad, por tanto, se puede corroborar la presencia de metacrilato.

Conclusiones

En este trabajo, se ha demostrado cómo las características físicas de las muestras de pintura automotriz, como el color, el espesor de las capas, el número y la secuencia de las capas aportan información que en muchas ocasiones permite establecer la coincidencia entre dos muestras, o sea, asegurar que su procedencia es la misma. Sin embargo, para sustentar la evidencia, es necesario complementar estos resultados con otras técnicas analíticas como la espectroscopia infrarroja o, en el caso estudiado, la espectroscopia Raman.

En el análisis de las muestras por espectroscopia Raman, se observó que es posible obtener el espectro de muestras muy pequeñas, aún de las capas individuales que conforman los fragmentos. Sin embargo, por las características de algunas de las muestras, los efectos térmicos o de fluorescencia no permitieron obtener el espectro de ciertas capas, principalmente aquellas de colores oscuros.

El espectro Raman es característico de la composición de las pinturas para automóviles, por lo que puede ser suficiente la correspondencia entre dos espectros de muestras diferentes para establecer que provienen de la misma fuente. Además, si el análisis lo requiere, también es posible identificar algunos de los constituyentes, lo que permite reconocer la eficacia de esta técnica complementaria en la obtención de resultados de mayor solidez en el análisis de la evidencia forense, para el esclarecimiento de los casos.

Agradecimientos

Agradecemos el apoyo del Consejo de la Escuela de Física y el respaldo y financiamiento de la Vicerrectoría de Investigación y Extensión del Instituto Tecnológico de Costa Rica. También agradecemos la colaboración del Lic. Max Méndez, del Departamento de Pericias Físicas del Laboratorio de Ciencias Forenses del OIJ, por su ayuda en el suministro de las muestras de pintura y en la explicación de las técnicas de caracterización visual de los fragmentos de pintura automotriz. Finalmente, agradecemos a los estudiantes del TEC que participaron como asistentes en este proyecto, por su valiosa colaboración.

Bibliografía

- De Gelder, J.; Vandenabeele, P.; Govaert, F., & Moens, L. (2005). Forensic analysis of automotive paints by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 36(11), 1059-1067.
- Geiman, I.; Leona, M., & Lombardi, J. R. (2009). Application of Raman spectroscopy and surface enhanced Raman scattering to the analysis of synthetic dyes found in ballpoint pen inks. *Journal of Forensic Sciences*, 54(4), 947-952.
- Hobbs, A. L. & Almirall, J. R. (2003). Trace elemental analysis of automotive paints by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 376(8), 1265-1271.
- López López, M., & García Ruiz, C. (2014). Infrared and Raman spectroscopy techniques applied to identification of explosives. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 54, 36-44.
- McIntee, E. M. (2008). *Forensic Analysis of Automobile Paints by Atomic and Molecular Spectroscopic Methods and Statistical Data Analyses* (Doctoral dissertation). University of Central Florida Orlando, Florida.

- Miller, J. V. & Bartick, E. G. (2002). Forensic analysis of single fibers by Raman spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 56(1), 1729-1732.
- Programa Estado de la Nación en Desarrollo Humano Sostenible (2015). *Vigésimo Primer Informe Estado de la Nación en Desarrollo Humano Sostenible*. San José, Costa Rica, p. 311.
- Skenderovska, M.; Minčeva-Šukarova, B., & Andreeva, L. (2008). Application of micro-Raman and FT-IR spectroscopy in forensic analysis of automotive topcoats in the Republic of Macedonia. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 27(1), 9-17.
- Tague, T.; Wang, P., & Leona M. (2010) Forensic analysis of documents using Raman spectroscopy. Application Note (N.º 522). Consultado en Bruker Optics: www.bruker.com/optics.
- Tracton, A. A. (Ed.) (2005). *Coatings technology handbook* (capítulo 8). Boca Ratón, Florida: CRC Press.
- Van Alphen, M. (1998). Paint Film Components. *National environmental health forum monographs, general series* (N.º 2).
- Vankeirsbilck, T; Vercauteren, A.; Baeyens, W.; Van der Weken, G.; Verpoort, F.; Vergote, G., & Remon, J. P. (2002). Applications of Raman spectroscopy in pharmaceutical analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21(12), 869-877.