

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA

**CARATTERIZZAZIONE DI TRACCE E RESIDUI DELLO SPARO:
UN CONTRIBUTO CHIMICO ALLA BALISTICA FORENSE**

Relatore: Prof. Valerio Causin

Laureando: Andrea Baschiera
(1194614)

Anno Accademico: 2020/2021

INTRODUZIONE	4
1. BALISTICA	4
1.1 <i>Le armi da fuoco</i>	5
1.2 <i>Le componenti della munizione e la formazione dei residui</i>	6
2. ANALISI DEI RESIDUI DELLO SPARO	8
2.1 <i>Composizione e classificazione</i>	8
2.2 <i>Tecniche di campionamento</i>	11
2.3 <i>Metodologie chimico-fisiche di analisi dei residui dello sparo</i>	14
2.3.1 <i>Microscopia elettronica a scansione (SEM)</i>	15
3. RISULTATI E DISCUSSIONE	16
3.1 <i>Procedura sperimentale</i>	16
3.2 <i>Risultati ottenuti</i>	17
3.2.1 <i>Analisi qualitativa dei residui</i>	17
3.2.2 <i>Quantificazione dei residui dello sparo</i>	19
4. CONCLUSIONI	23
BIBLIOGRAFIA	24

INTRODUZIONE

Nei casi di omicidio commesso con armi da fuoco, risulta spesso fondamentale la rilevazione e l'analisi dei residui dello sparo (GSR, gun shot residues) allo scopo di verificare l'esistenza di una correlazione tra uno specifico soggetto e una specifica arma da fuoco che gli organi giudiziari ritengono abbia utilizzato.

L'elemento fondamentale da ricercare per stabilire se un determinato individuo ha utilizzato un'arma da fuoco è rappresentato dai residui di combustione della polvere propellente e dell'innesco.

I residui dell'innesco sono generalmente composti da metalli pesanti che si diffondono nell'ambiente circostante depositandosi sul corpo e sui vestiti di chi ha impiegato l'arma.

In questo lavoro di tesi verrà studiata la variazione dei residui dello sparo in funzione dell'orientamento e della carica delle cartucce di due tipologie di arma corta, una semiautomatica e un revolver.

Lo scopo dello studio è duplice: comprendere come e se questi fattori possono influire sulla distribuzione dei residui dello sparo, e sperimentare l'utilizzo di stub costruiti con materiali ordinari per il campionamento.

Prima di affrontare il tema dell'analisi dei residui dello sparo, è però necessario richiamare alcuni concetti di balistica e di come si formano questi residui.

1. BALISTICA

La balistica è il ramo della fisica meccanica che studia il moto dei proiettili e degli strumenti che provvedono al loro lancio. Si possono distinguere due tipologie di studio balistico:

- 1) La balistica terminale, che riguarda il moto dei proiettili all'interno del bersaglio che essi colpiscono;
- 2) La balistica esterna, che studia il movimento dei proiettili tra la bocca dell'arma ed il bersaglio.

In questo studio non ci occuperemo di questi argomenti, che coinvolgono per il primo la medicina legale e per il secondo la fisica in particolare, ma ci concentreremo sullo studio delle armi, del loro funzionamento e degli elementi della munizione che possono avere implicazioni nella ricerca dei residui dello sparo.

1.1 Le armi da fuoco

Le armi da fuoco sono strumenti che permettono di lanciare un proiettile mediante l'utilizzo di particolari sostanze chimiche: le polveri da sparo, dette anche polveri propellenti.

Lo sparo si ottiene a partire dall'azionamento del grilletto, che mette in moto il percussore (Fig. 2), il quale andrà a colpire la capsula d'innesco.

Quando il percussore colpisce la capsula d'innesco, l'esplosivo in essa contenuto deflagra provocando una fiammata (Fig.1) che viene indirizzata tramite il foro di vampa e va ad accendere la polvere propellente portando ad un aumento di temperatura e pressione sempre maggiore che trova come unica via di uscita l'apertura del bossolo occlusa dal proiettile, che verrà quindi accelerato fino alla volata.

A questo punto, appena uscito il proiettile, i gas disperdono la loro energia di spinta verso tutte le direzioni (in parte anche verso l'interno della canna), la loro pressione residua viene utilizzata nelle armi semiautomatiche per espellere il bossolo tramite l'apertura dell'otturatore e permettere l'introduzione in canna di una nuova cartuccia.

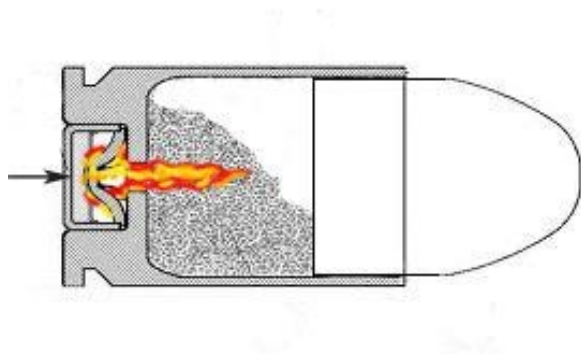


Figura 1. Fiammata dell'innesco attraverso foro di vampa.



Figura 2. Percussore di un'arma semiautomatica.

1.2 Le componenti della munizione e la formazione dei residui

Prima di considerare le modalità di prelievo e di rivelazione dei residui dello sparo, prendiamo in esame i diversi componenti della munizione che contribuiscono alla loro formazione.

Una munizione, o cartuccia, è costituita dai seguenti elementi (Fig. 3):

- 1) Proiettile
- 2) Bossolo
- 3) Polvere propellente
- 4) Base o fondello
- 5) Capsula d'innesco

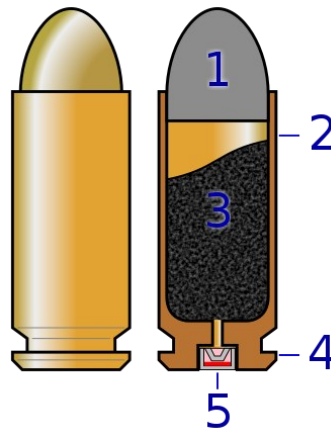


Figura 3. Diagramma di una cartuccia.

Di seguito si prendono in esame le principali caratteristiche dei componenti più significativi della cartuccia al fine di comprendere la loro funzione nel fenomeno dello sparo e la conseguente formazione dei residui:

- Proiettile

Il proiettile viene classificato in base a caratteristiche statiche (calibro, peso, materiale costituente) e a caratteristiche dinamiche (stati di moto acquisiti all'interno della canna dell'arma). È generalmente costituito da leghe di piombo/antimonio dove quest'ultimo è in concentrazioni variabili al variare del produttore e dell'arma a cui è destinato.

Il proiettile può essere in piombo nudo oppure in piombo rivestito da uno strato di teflon o di metalli diversi come nichel, ottone o lega di nichel-zinco i quali costituiscono l'incamiciatura, la quale è usata per impedire un eccessivo deposito di piombo sulle rigature della canna dell'arma e per ridurre la deformabilità del proiettile all'impatto;

- Bossolo

È il contenitore inerte della polvere propellente, generalmente in ottone, e può assumere diverse conformazioni in funzione del tipo di arma a cui è destinato;

- Polvere propellente

È il composto chimico che bruciando sviluppa calore e gas che permettono l'espulsione del proiettile attraverso la canna dell'arma. Le polveri propellenti attualmente impiegate nel caricamento delle cartucce destinate ad armi da fuoco portatili sono del tipo "senza fumo". Tali miscele, infatti, non producono residui solidi come avveniva per le polveri "nere" utilizzate in passato a base di carbone, zolfo e nitrato di potassio.

- Capsula d'innescò

L'innescò, o primer, è una piccola capsula che viene inserita nel fondello del bossolo della cartuccia in un'apposita cavità comunicante con la camera di combustione attraverso il foro di vampa. Costituisce quindi il dispositivo meccanico-chimico per l'inizio del processo propulsivo attraverso la detonazione di miscele di composti chimici sensibili all'urto.

Dopo la deposizione della miscela di innescò, la capsula viene completata con l'inserimento dell'incudine che svolge azione di contrasto a quella del percussore.

Tutti questi componenti contribuiscono a vario titolo alla formazione dei residui dello sparo che fuoriescono dall'arma.

Infatti, a causa delle elevate pressioni che si sviluppano all'interno della canna, i prodotti di combustione dei propellenti, insieme a sostanze derivanti dall'innescò ed a minuti frammenti della pallottola erosi dall'attrito con la canna, fuoriescono allo stato gassoso in grande quantità dalla bocca dell'arma e, in minor misura, dai meccanismi di funzionamento dell'arma stessa ^[1], ^[2].

I gas ad alta temperatura, uscendo dall'arma, subiscono un rapido raffreddamento che porta alla formazione di goccioline liquide che successivamente si solidificano in particelle generalmente caratterizzate da dimensioni comprese tra 0,5 μm e 10 μm di diametro ma che possono arrivare anche a 30 μm , 50 μm o 100 μm ^[3], ^[4].

I residui di nostro interesse sono quelli che si depositano sulle mani del tiratore fuoriuscendo dai punti di discontinuità tra tamburo e canna (nel caso di armi revolver), dall'apertura dell'otturatore per l'espulsione del bossolo (nel caso di armi semiautomatiche) e dalla culatta dell'arma.



Figura 4. Sparo di un revolver a canna corta.



Figura 5. Sparo di una semiautomatica.

Nelle figure 4 e 5 si può notare come la lunghezza della canna e la tipologia di arma influiscano sulla morfologia delle nubi di residui e perciò sulla diversa proiezione di essi nell'ambiente circostante.

2. ANALISI DEI RESIDUI DELLO SPARO

2.1 Composizione e classificazione

I residui dello sparo possono essere distinti in residui inorganici (IGSR) e residui organici (OGSR).

Le componenti inorganiche derivano principalmente dalla miscela dell'innescò e dalla combustione della carica propulsiva combinata con gas e calore.

Le miscele dell'innescò possono essere costituite da diversi materiali a seconda della formulazione utilizzata che varia da produttore a produttore ma vi sono delle particelle caratteristiche e che vengono comunemente associate ai residui dello sparo. Esse sono: piombo, bario e antimonio che derivano rispettivamente da stoffato di piombo, nitrato di bario e solfuro di antimonio ^[2].

Le particelle di residui inorganici possono essere suddivise in due categorie suggerite da Wolten e da Nesbitt: le particelle provenienti dall'innescò e le particelle provenienti dal proiettile. È stato dimostrato che le particelle dell'innescò contengono solfuri, ossidi o altri sali come il meta-antimoniato di bario e la lanarkite (solfato di piombo basico).

Essendo le componenti dell'innesco inizialmente dei composti, essi saranno difficilmente ridotti ad elementi nell'ambiente ossidante dell'accensione dell'innesco e quindi si suppone che le particelle elementari provengano dal materiale del proiettile ^[5].

Un'altra distinzione per le particelle dei residui inorganici proveniente dall'innesco può essere effettuata in base al loro comportamento durante lo sparo. Basu ha identificato tre categorie definite da numeri romani.

La categoria I include le particelle di dimensioni tra 2 µm e 10 µm di diametro, che si formano prima dell'accensione della polvere propellente e si depositano solitamente sulle mani del tiratore dopo aver attraversato velocemente il fronte di detonazione.

Sono costituite da una miscela omogenea di piombo (Pb), bario (Ba) ed antimonio (Sb) e costituiscono circa il 68% dei residui inorganici con piombo.

Le categorie II e III comprendono invece particelle di dimensioni maggiori, che perciò viaggiano più lentamente attraverso il fronte di accensione della polvere propellente.

Esse sono soggette ad un secondo e maggiore aumento della temperatura e della pressione, che provoca il passaggio attraverso diversi stati metastabili prima di raggiungere una forma stabile.

In particolare, la categoria II comprende il 25% di tutte le particelle trovate e sono costituite da una distribuzione disomogenea e discontinua di piombo (Pb), bario (Ba) ed antimonio (Sb) e caratterizzate da cavità interne che si formano durante la loro solidificazione.

La categoria III comprende le particelle meno comuni, ovvero quelle costituite da un nucleo di bario (Ba) e antimonio (Sb), che in fase di solidificazione catturano sulla superficie i vapori di piombo (Pb) derivanti dall'incisione del proiettile da parte della canna dell'arma e dai residui bruciati.

Le tre categorie corrispondono a tre modalità di formazione nelle quali la temperatura della miscela di gas di detonazione del composto di innesco rimane costante, cresce o diminuisce, portando ad un aumento progressivo delle dimensioni causato dall'aggregazione di altre goccioline più piccole prima della solidificazione ^[6].

Ulteriori residui inorganici possono derivare dal bossolo, che produce in genere particelle sferiche lisce di rame (Cu) e zinco (Zn) di dimensioni comprese tra 1 µm e 6 µm con possibili tracce di zolfo (S).

Lo sviluppo di tipologie di munizioni alternative per il mercato commerciale del tiro a segno e della caccia ha portato alla comparsa di particelle meno caratteristiche anche senza piombo.

Si rileva frequentemente la presenza di titanio polverizzato, alluminio, siliciuro di calcio e boro amorfo come combustibili mentre come ossidanti si possono trovare perossido di zinco, nitrato di potassio e nitrato di stronzio ^{[7]. [8]}.

Le componenti organiche derivano principalmente dalle polveri senza fumo, che sono costituite da composti esplosivi e da additivi che conferiscono proprietà specifiche alla polvere propellente come plastificanti, stabilizzanti, refrigeranti, inibitori di flash, lubrificanti di superficie, coloranti, opacizzanti, moderanti e additivi antiusura.

Le polveri possono essere distinte in base al loro contenuto esplosivo e sono classificate a base singola se contengono solo nitrocellulosa, a base doppia se è aggiunta nitroglicerina o a base tripla se presentano anche nitroguanidina, con un progressivo aumento del potenziale energetico [3], [9].

Essendoci una così elevata disponibilità di sostanze utilizzabili (Fig. 6) e una continua evoluzione nelle combinazioni di esse, al fine di ottenere miscele sempre più performanti, è più difficile, ma necessario, individuare tecniche e strumenti adeguati a riconoscere le varie caratteristiche ed eventuali firme dei diversi produttori.

GUNPOWDER – Smokeless powder		PRIMER MIXTURE
Compounds	Role	
Nitrocellulose (NC)	Primary explosive	Sinoxid® Compounds Role Lead styphnate Primary explosive Barium nitrate Antimony sulfate Sensitisers Tetrazene Calcium silicate Lead peroxide Pyrotechnic system Lead dioxide Glass powder Sintox® (Lead free) Diazole (2-diazo-4, 6-dinitrophenol) Primary explosive Tetrazene Sensitisers Zinc peroxide Pyrotechnic system Titanium chloride
Nitroglycerine (NG)	Different powder types: Single base: NC Double base: NC+NG Triple base: NC+NG+NGU	
Nitroguanidine (NGU)		
Diphenylamine (DPA)		
Ethylcentralite (EC)		
Methylcentralite (MC)		
Resorcinol	Stabilisers	
Akardite I (AKI)		
Akardite II (AKII)		
Akardite III (AKIII)		
Dibutylphthalate (DBP)		
Dimethylephthalate (DMP)	Plasticisers	
Diethylphthalate (DEP)	Gelatinisers	
Glycerol triacetate		
Dinitrotoluene (DNT)	Flash inhibitor	

Figura 6. Rappresentazione di una delle possibili composizioni delle munizioni per armi da fuoco, con confronto tra un primer con e senza piombo. [25]

2.2 Tecniche di campionamento

La rilevazione e l'identificazione dei residui dello sparo, fondamentali nella ricostruzione delle dinamiche del delitto, necessitano di metodi strumentali aggiornati al continuo progresso tecnologico dello sviluppo delle munizioni.

Sulla scena del crimine si possono trovare residui organici o inorganici, che richiedono modalità di raccolta differenti a seconda della loro natura. L'accuratezza delle analisi dipende in primo luogo dall'efficienza della raccolta dei campioni, un prelievo eseguito non correttamente può portare al mancato repertamento dei residui presenti o può determinare contaminazioni indesiderate portando così alla formulazione di giudizi falsamente negativi o falsamente positivi, motivo per cui è importante selezionare la tecnica più appropriata per garantirne la massima efficienza.

I metodi di raccolta possono essere a secco utilizzando cera fusa, acetato di cellulosa, fibra di nylon, fogli di cellophane, nastri e fogli adesivi, oppure metodi a umido servendosi di acido acetico diluito, acido cloridrico e acqua distillata^[11].

Uno dei metodi a secco è il guanto di paraffina: uno strato di paraffina viene disposto sulla mano del sospettato per intrappolare i residui dello sparo. È stato un metodo a lungo utilizzato per la sua facilità di esecuzione in tempi brevi, ma è piuttosto complesso e con una notevole percentuale di falsi positivi ed è quindi stato abbandonato^[12].

Il metodo maggiormente utilizzato per la raccolta di residui inorganici dalle superfici di interesse, compresi pelle e capelli, è quello degli stub, in cui si utilizza un nastro adesivo o biadesivo per raccogliere e intrappolare le particelle.

Si possono utilizzare nastri trasparenti e acrilici, ma il substrato di raccolta primario è un adesivo a base di carbonio, che raccoglie sia i composti organici sia il particolato inorganico grazie alla superficie piatta e porosa ed è il più adatto a rispondere ai requisiti del microscopio elettronico a scansione (SEM).

Per diminuire la contaminazione e la perdita del campione, il nastro è attaccato ad uno stub di alluminio su un supporto con cappuccio, per ridurre l'interazione tra il collettore ed il campione.

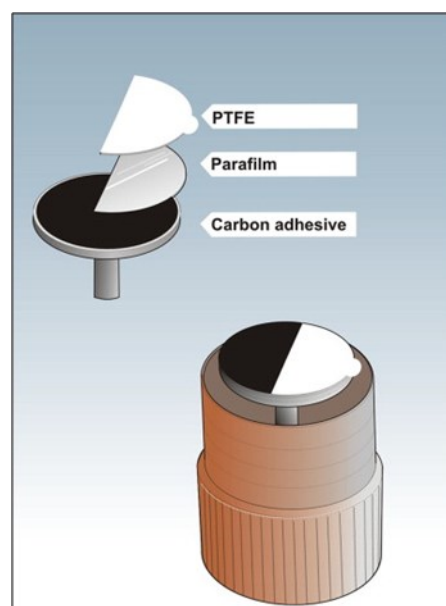


Figura 7. Stub al carbonio modificato con strato di PTFE e Parafilm®.^[26]

I nastri commercializzati sono inoltre modificati con uno strato di politetrafluoroetilene (PTFE) di 0,2 mm di spessore, che ricopre l'adesivo al carbonio, per assicurare la raccolta dei residui dello sparo, in particolare quelli organici, e per ridurre al minimo la presenza di composti interferenti durante l'estrazione del campione con solvente.

Per facilitare la rimozione dello strato di PTFE viene inserito anche uno strato di Parafilm® tra l'adesivo al carbonio e il PTFE.

Il nastro adesivo permette un'analisi sequenziale su un singolo campione utilizzando test non distruttivi e con la più alta efficienza di raccolta, sia per i residui organici sia per i residui inorganici, per il solo campionamento superficiale.

Quando le superfici trattate sono dei vestiti, durante la raccolta è più probabile che vengano inclusi materiali come detriti o fibre, che possono portare a eccessi di carica durante l'analisi nel SEM, rendendo necessario un rivestimento in carbonio o in oro dello stub. Vi sono inoltre posizioni controverse sull'idoneità del campionamento sui capelli, in quanto è necessario un numero elevato di tocchi, fino anche a 300^{[13], [14], [15]}.

Un altro metodo efficace è il metodo di raccolta con della colla particolare, che viene versata sulle mani, lasciata asciugare ed in seguito lo strato ottenuto viene sollevato ricavando un grande quantità di materiale con meno particelle interferenti in quanto sono necessari meno tocchi sulla pelle. Questo metodo permette inoltre una maggiore rapidità di analisi nel SEM ma la colla risulta meno appiccicosa del nastro e potrebbe non sollevare delle particelle, soprattutto per campioni sui vestiti^[3].

Un metodo per evitare la raccolta dei detriti e risolvere il problema della perdita di adesività è il metodo con il film, che consiste nell'utilizzo di una pellicola adesiva tagliata appositamente per ricoprire contemporaneamente un'intera area con un singolo tamponamento. Risulta efficace anche per eseguire test colorimetrici per le indagini sulla distanza di tiro, ma l'elevata estensione della superficie può rendere difficile e lunga l'analisi dei residui^[13].

A causa dell'elevata variabilità intrinseca dovuta alla composizione elementare, alla morfologia delle particelle e ai complessi meccanismi di trasferimento e persistenza, la procedura di campionamento dovrebbe essere la più semplice e robusta possibile per evitare distorsioni legate a questo passaggio. È importante inoltre riuscire a rilevare sia i residui organici sia quelli inorganici, poiché i componenti organici sono meno diffusi nell'ambiente rispetto a quelli inorganici, e sono più persistenti nel tempo. Di conseguenza, con il rilevamento combinato e completo di residui organici e inorganici si riducono i falsi positivi e i falsi negativi, con una conseguente maggiore affidabilità dei risultati. Gli stub sono dunque più interessanti per scopi pratici in quanto forniscono la possibilità di raccogliere entrambi i tipi di residui

contemporaneamente, anche se i tamponi hanno il vantaggio di raccogliere meno frammenti di pelle e produrre meno interferenze rispetto ai nastri durante l'estrazione con solvente^[9].

Nei casi reali, è di grande importanza poter individuare i residui di sparo sulle mani di un sospettato anche qualche tempo dopo l'evento, ma è noto che la loro quantità diminuisce rapidamente col passare del tempo nel caso di attività normale. Quando il prelievo viene effettuato su un individuo deceduto, compresi i casi di suicidio, tale problema in genere non sussiste in quanto, nei normali tempi di intervento delle autorità, i residui di sparo non interagiscono con i fluidi organici cadaverici e non subiscono altre forme di alterazione.

La persistenza dei residui (Fig. 8) è stata approfonditamente studiata con il SEM e con altri metodi.

Le particelle vengono perse dalla superficie della pelle e dal vestiario in un modo estremamente rapido a causa delle normali attività lavorative, relazionali e dell'uso delle mani che vengono a contatto con diversi oggetti.

Le particelle vengono rimosse completamente lavando le mani o anche detergendole con un panno asciutto. Come mostrato in figura 9 le particelle più grandi (~ 10 µm), cioè quelle più facili da trovare durante la ricerca, vengono perse per prime cosicché tre o quattro ore dopo lo sparo rimangono solo piccole quantità di particelle di dimensioni minori (< 3 µm)^[20].

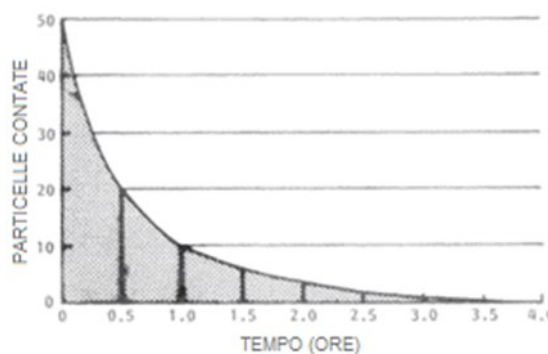


Figura 8. Numero di particelle trovate nel tempo.^[20]

PARTICELLE TROVARE IN 2 ORE DI LAVORO

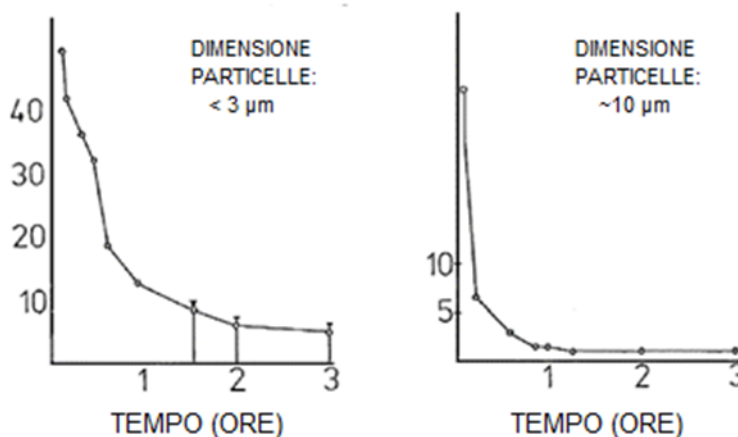


Figura 9. Numero di particelle trovate nel tempo in base alla loro dimensione.^[20]

La presenza di particelle attribuibili a residui di sparo dopo tale tempo è quindi probabilmente dovuta ad altre fonti esterne.

È stata inoltre accertata la possibilità di individuare dei residui dello sparo nel muco nasale dove le particelle derivanti dalla deflagrazione della cartuccia vengono trattenute a seguito

della respirazione, per tempi superiori (anche dopo 48 ore) a quelli di permanenza sulla cute delle mani. Si può quindi far soffiare il naso al sospettato raccogliendo il muco su di un fazzoletto di carta sul quale si procederà poi all'analisi e alla ricerca dei residui dello sparo^{[21], [22]}.

2.3 Metodologie chimico-fisiche di analisi dei residui dello sparo

Per analizzare qualitativamente e quantitativamente le componenti dei residui dello sparo sono state sviluppate tecniche in grado di dare risultati con quantità di campione estremamente piccole.

Esistono test colorimetrici, che servono a determinare la presenza di alcuni componenti nei residui, ma necessitano di notevoli quantità di campione e sono distruttivi. Inoltre, non sono specifici per i residui dello sparo e tendono quindi a dare facilmente falsi positivi.

Questi test sono stati superati da tecniche strumentali che presentano risultati più affidabili, richiedono quantità minori di campione e non sono distruttive.

L'analisi dei residui inorganici risulta essere la parte di maggior interesse nello studio dei residui dello sparo e può essere effettuata tramite tecniche di spettrometria di massa (MS), analisi per attivazione neutronica (NAA), spettroscopia di assorbimento atomico (AAS), spettrometria di massa con plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS) e l'analisi con il microscopio elettronico a scansione combinato con la microanalisi a raggi X a dispersione di energia (SEM/EdX)^{[3], [11]}.

Quest'ultima tecnica di analisi è la più usata per la sua efficacia e compatibilità con le diverse tipologie di campionamento dei residui, è stata utilizzata nello studio svolto e nel prossimo paragrafo andremo a vedere meglio come funziona.

L'analisi dei residui organici invece, permette di ottenere informazioni complementari e aggiuntive che possono rafforzare il valore probatorio di un campione con strumenti che permettono di differenziare i residui dello sparo da quelli di origine ambientale^[23].

Le tecniche utilizzate per questi residui possono essere l'analisi per gas cromatografia accoppiata con diversi rivelatori (GC) o con uno spettrometro di massa (GC-MS), per cromatografia liquida ad alte prestazioni (HPLC) e tramite elettroforesi capillare (CE).

2.3.1 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

Il microscopio elettronico sfrutta l'interazione che si instaura tra un fascio di elettroni e gli atomi che compongono un campione. Questa tecnica risulta essere di fondamentale importanza in quanto permette di ottenere immagini con risoluzione e ingrandimenti molto elevati.

In generale, nell'ambito della microscopia non è possibile risolvere due punti la cui distanza è inferiore rispetto alla lunghezza d'onda della sonda utilizzata, ovvero la lunghezza d'onda della luce nel caso della spettroscopia ottica, che si limita a grandezze dell'ordine dei micron nel *range* del visibile. L'utilizzo di un fascio di elettroni come sonda permette, invece, di aumentare notevolmente il limite risolutivo del microscopio in quanto la lunghezza d'onda del fascio di elettroni, che dipende dalla velocità con cui vengono accelerati, può essere minore anche di tre ordini di grandezza rispetto a quella della luce visibile [24].

Le componenti principali di un microscopio elettronico (Fig. 10) sono:

- Una sorgente di elettroni, di solito un filamento di tungsteno;
- Un sistema di lenti magnetiche per diminuire il diametro del fascio e per orientarlo;
- Una serie di rivelatori che raccolgono il segnale generato a seguito dell'interazione tra il fascio e il campione e permettono di ricostruire l'immagine.

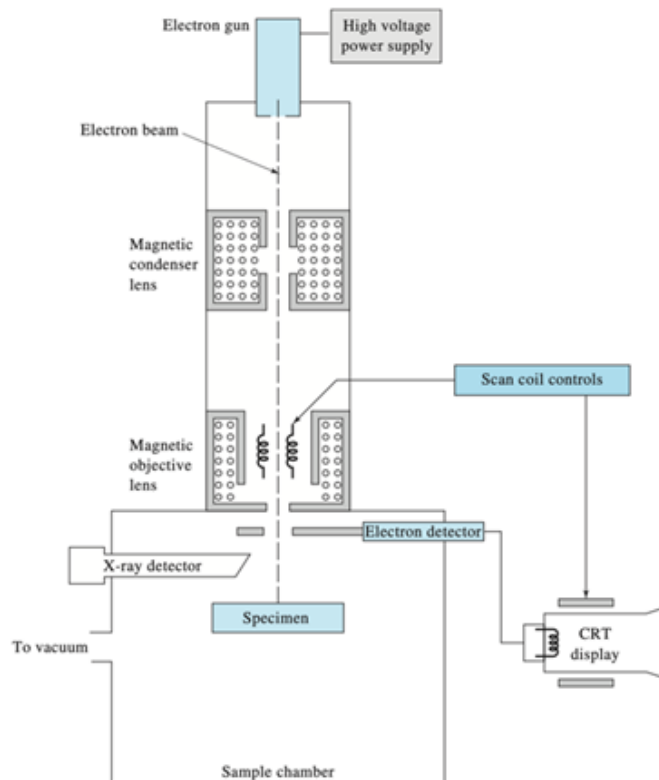


Figura 10. Schema di un SEM dotato di detector per gli elettroni e per i raggi X. [24]

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Procedura sperimentale

Lo studio riguardo l'orientamento è stato svolto con due armi a canna corta: un revolver .38 special Smith & Wesson (Fig. 11) ed una pistola semiautomatica Beretta 92fs (Fig. 12).



Figura 11. Revolver .38 special Smith & Wesson 637.



Figura 12. Beretta 92fs cal. 9 mm.

Sono stati sparati cinque colpi in orizzontale, cinque colpi in verticale verso l'alto e cinque colpi in verticale verso il basso con entrambe le armi.

Il repertamento dei residui è stato effettuato con degli stub artigianali costruiti con un bullone a cui è stata attaccata alla testa, tramite un sottile strato di biadesivo, una rondella come supporto per un altro strato di biadesivo più spesso per la raccolta dei residui.

Le mani del tiratore sono state tamponate subito dopo ogni serie di colpi e tra una serie e l'altra il soggetto, dopo la raccolta dei campioni, si è lavato le mani accuratamente con un detergente. Ogni repertamento è stato effettuato nella stessa area della mano del tiratore con un numero analogo di tamponamenti.

Lo studio sulla carica della cartuccia, invece, è stato eseguito solamente con la Beretta 92fs (Fig. 12). A partire dai proiettili commerciali le cartucce sono state depotenziate rimuovendo specifiche quantità di polvere propellente, questa procedura è stata effettuata utilizzando una bilancia di precisione e seguendo le norme di sicurezza che impongono di non rimuovere più della metà della polvere presente all'interno del bossolo.

Sono state così ottenute ed utilizzate tre tipologie di munizioni: cinque munizioni commerciali con 5.8 gr e dieci depotenziate di cui cinque con 4.9 gr e cinque con 2.9 gr.

Con gr si indica la carica di polvere in grani utilizzata, un grano è pari 0.0648 grammi.

I campioni prelevati sono stati conservati all'interno di contenitori chiusi e successivamente analizzati, senza alcun pretrattamento, tramite microscopio elettronico a scansione modello

FEI Quanta 200, di cui è dotato il Centro CEASC del dipartimento di scienze chimiche dell'Università di Padova.

3.2 Risultati ottenuti

3.2.1 Analisi qualitativa dei residui

I residui sono stati sottoposti ad analisi qualitativa tramite il SEM, questa procedura non è stata svolta per tutti i residui presenti ma per un campione tale da permetterci di affermare che tutte le particelle simili a quelle analizzate potevano essere considerate residui dello sparo.

I residui analizzati sono stati scelti tra quelli che risultavano più luminosi in quanto, grazie al rivelatore di elettroni retro diffusi, la luminosità delle particelle dipende dal numero atomico degli atomi che le compongono.

Qui di seguito viene riportata una delle analisi svolte (Fig. 13-16) come rappresentazione di tutte le altre da cui sono stati ottenuti dati simili o uguali per quanto riguarda la presenza di almeno uno degli elementi indagati (piombo, bario ed antimonio).

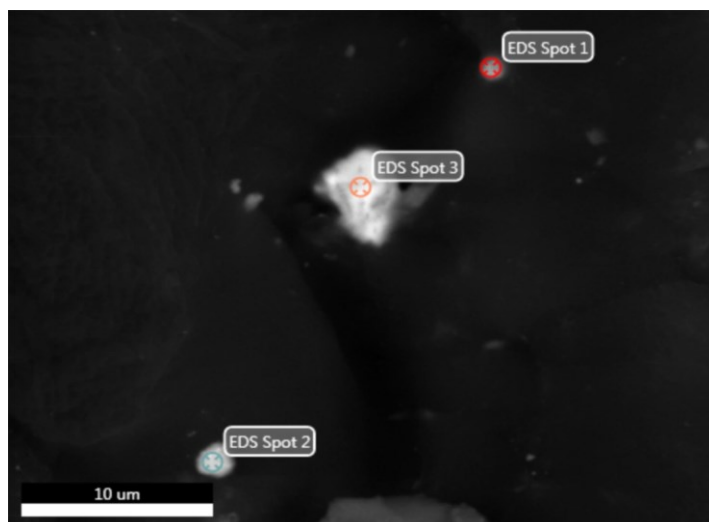
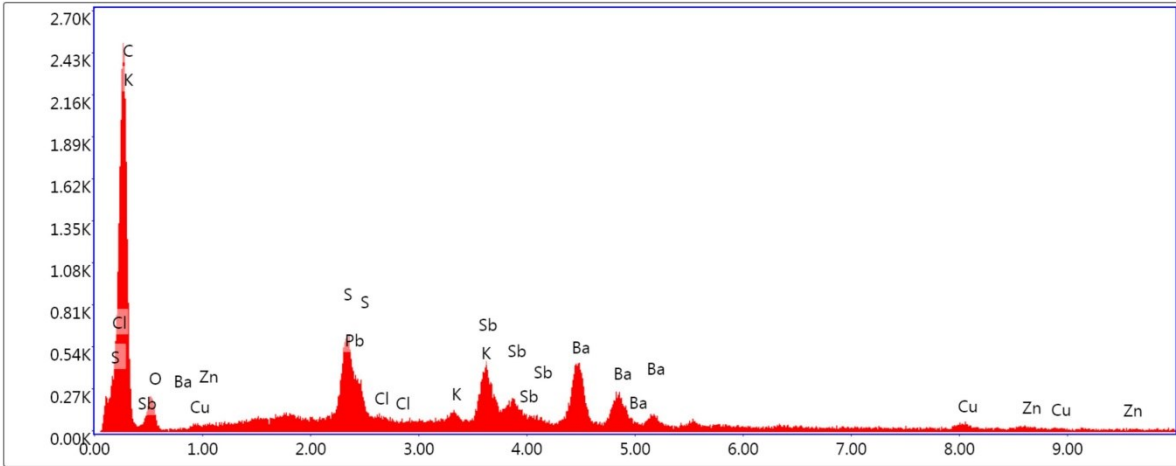
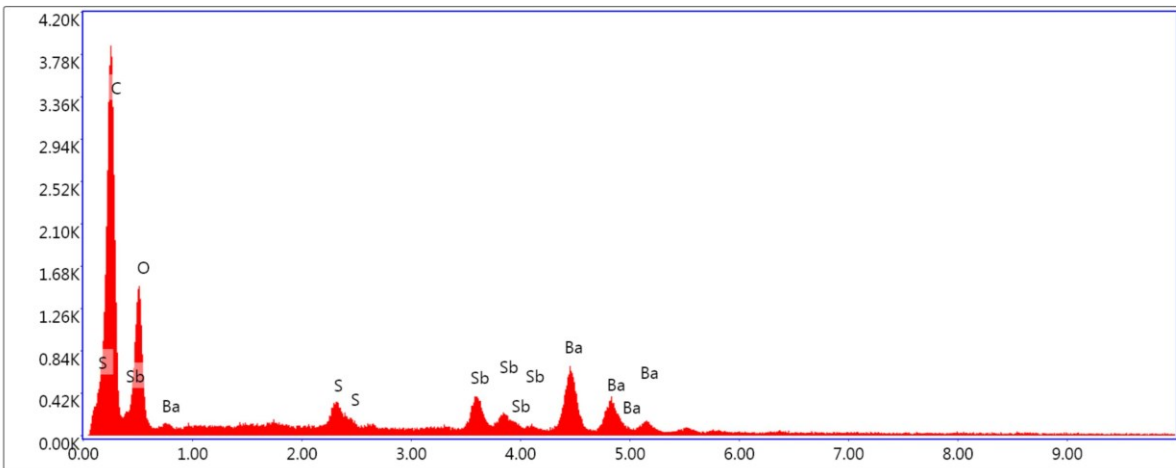


Figura 13. Punti dei residui sottoposti all'analisi.



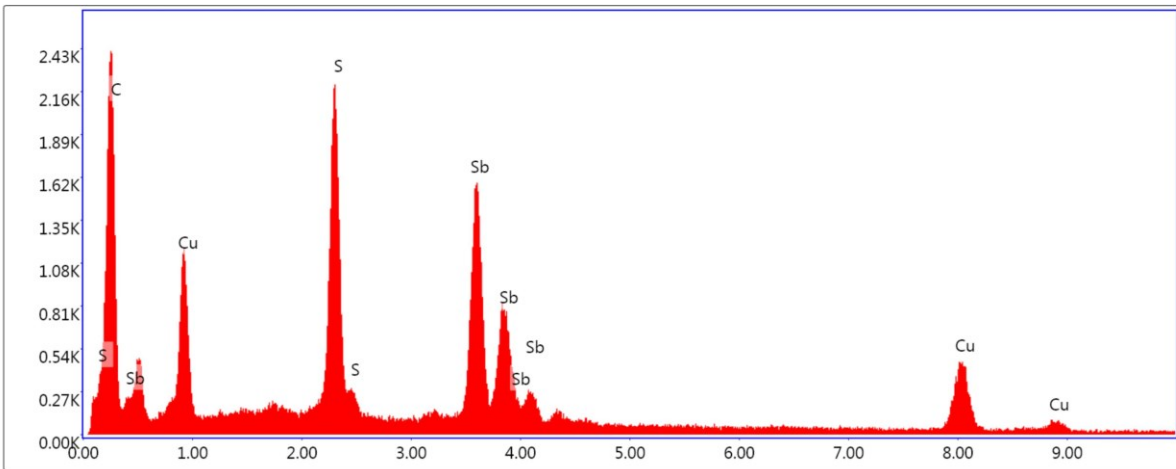
Lsec: 30.0 2.146K Cnts 0.280 keV Det: Element-C2B

Figura 14. Analisi punto 1 figura 31.



Lsec: 30.0 3.260K Cnts 0.280 keV Det: Element-C2B

Figura 15. Analisi punto 2 figura 31.



Lsec: 30.0 2.060K Cnts 0.280 keV Det: Element-C2B

Figura 16. Analisi punto 3 figura 31.

3.2.2 Quantificazione dei residui dello sparo

Di seguito vengono mostrate alcune microfotografie dei residui prelevati ottenute con il SEM, tra queste sono state selezionate le due più significative ed esemplificative per permettere di notare la differenza nella distribuzione dei residui tra le due armi, i diversi orientamenti e le diverse cariche delle cartucce. I residui considerati sono quelli che presentano una maggiore luminosità grazie al rivelatore di elettroni retro diffusi.

- Revolver .38 special Smith & Wesson 637 orizzontale:

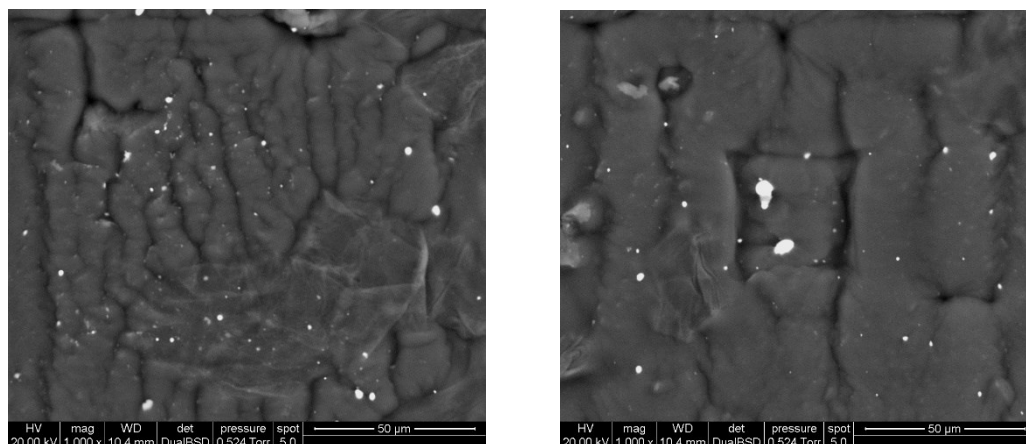


Figura 17. Microfotografie dei residui raccolti sulle mani del tiratore dopo avere sparato 5 colpi con un Revolver .38 special Smith & Wesson 637 orientato in orizzontale.

- Revolver .38 special Smith & Wesson 637 verticale verso il basso:

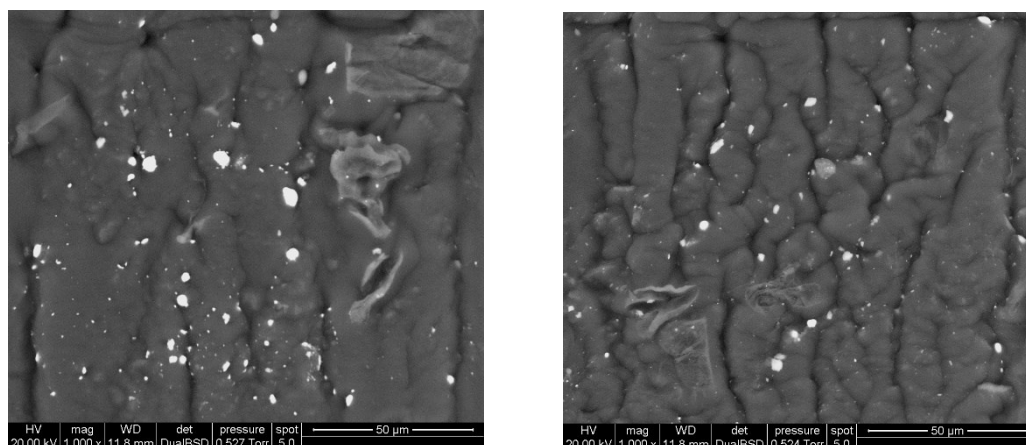


Figura 18. Microfotografie dei residui raccolti sulle mani del tiratore dopo aver sparato 5 colpi con un Revolver .38 special Smith & Wesson 637 orientato in verticale verso il basso.

- Revolver .38 special Smith & Wesson 637 verticale verso l'alto:

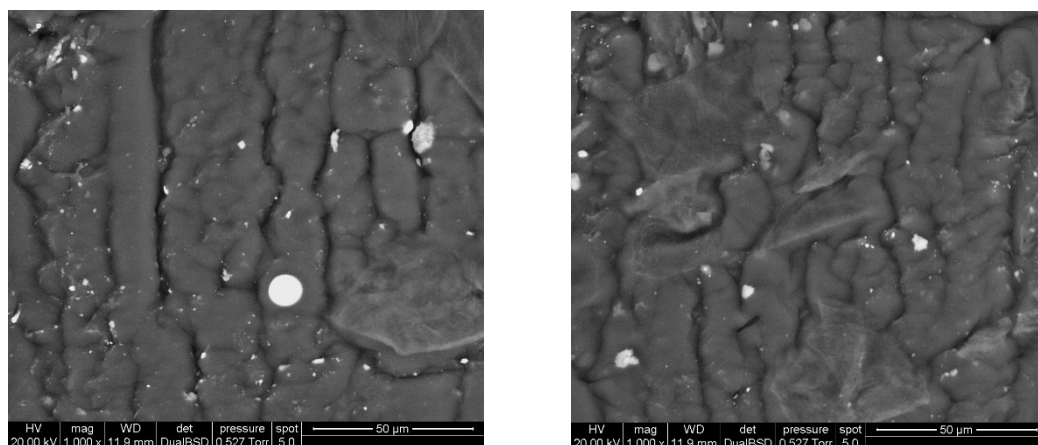


Figura 19. Microfotografie dei residui raccolti sulle mani del tiratore dopo aver sparato 5 colpi con un Revolver .38 special Smith & Wesson 637 orientato in verticale verso l'alto.

- Beretta 92fs orizzontale:

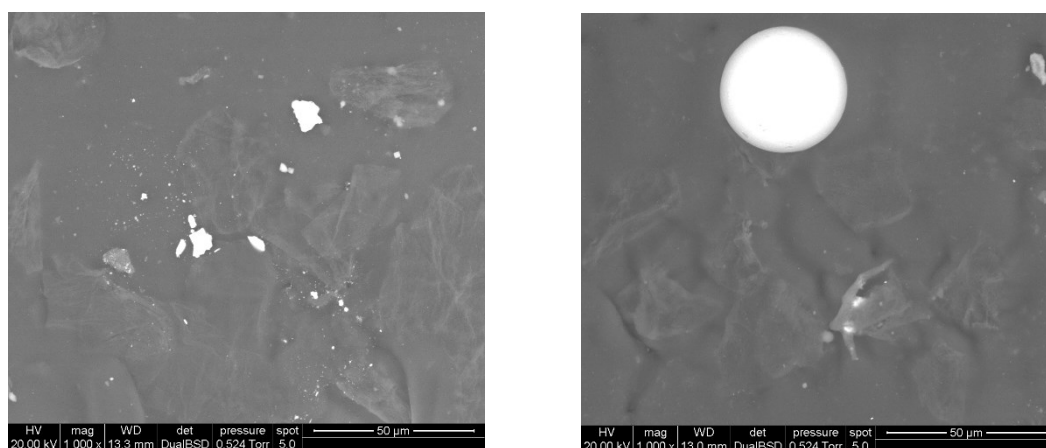


Figura 20. Microfotografie dei residui raccolti sulle mani del tiratore dopo aver sparato 5 colpi con una semiautomatica Beretta 92fs orientata in orizzontale.

- Beretta 92fs verticale verso il basso:

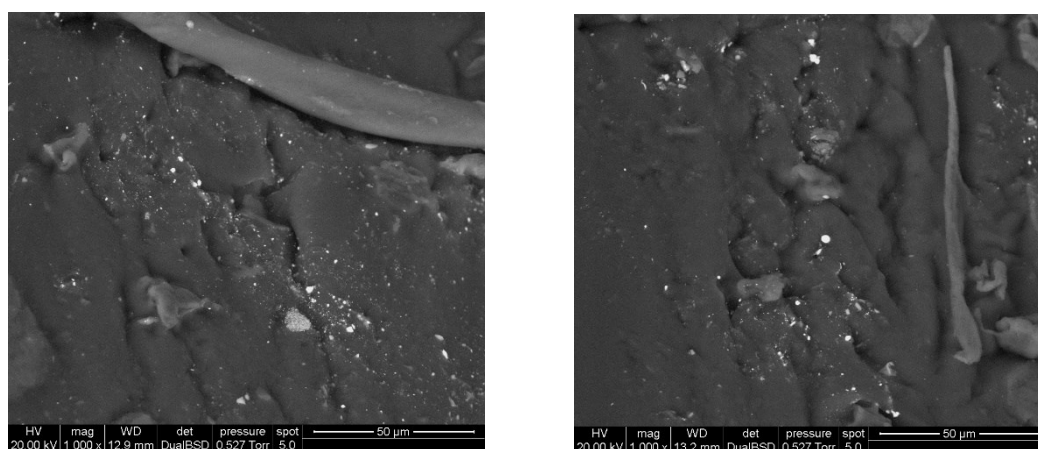


Figura 21. Microfotografie dei residui raccolti sulle mani del tiratore dopo aver sparato 5 colpi con una semiautomatica Beretta 92fs orientata in verticale verso il basso.

- Beretta 92fs verticale verso l'alto:

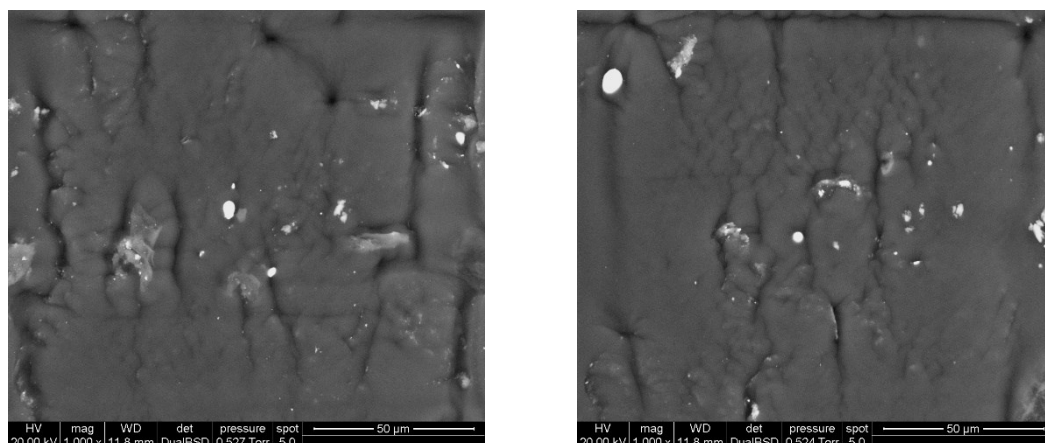


Figura 22. Microfotografie dei residui raccolti sulle mani del tiratore dopo aver sparato 5 colpi con una semiautomatica Beretta 92fs orientata in verticale verso l'alto.

- Beretta 92fs orizzontale con cartucce commerciali 5.8 gr:

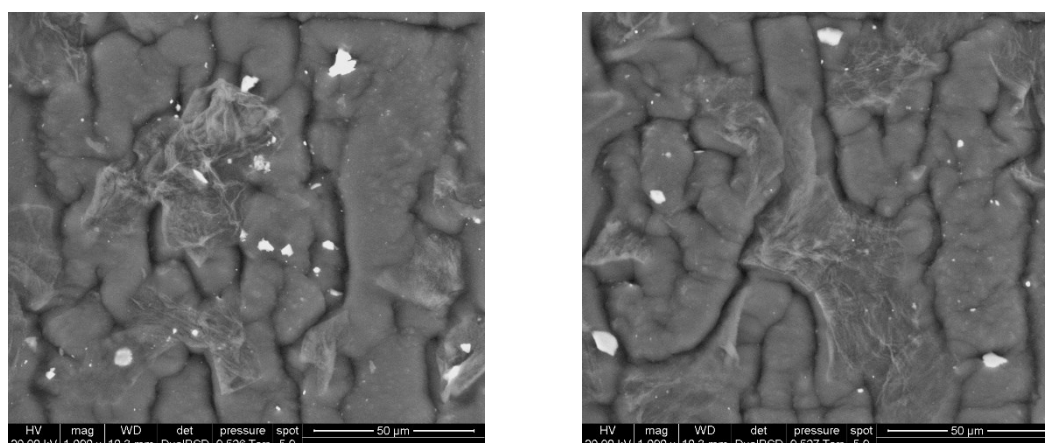


Figura 23. Microfotografie dei residui raccolti sulle mani del tiratore dopo aver sparato 5 colpi con cartucce commerciali con una semiautomatica Beretta 92fs.

- Beretta 92fs orizzontale con cartucce depotenziate 4.9 gr:

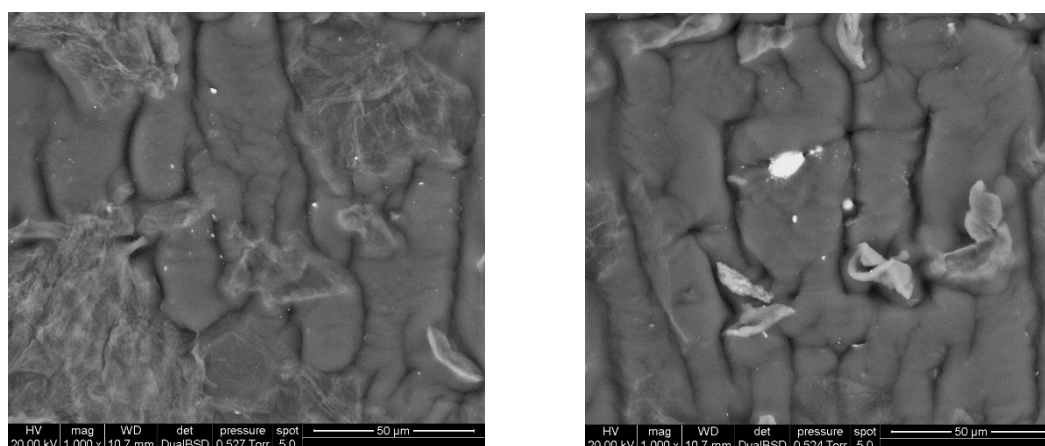


Figura 24. Microfotografie dei residui raccolti sulle mani del tiratore dopo aver sparato 5 colpi con cartucce depotenziate 4.9 gr con una semiautomatica Beretta 92fs.

I risultati ottenuti sono riportati nella tabella sottostante (Tab. 1), che indica il numero di residui trovati contando le particelle più luminose presenti nei diversi campi fotografati dal microscopio. Per i diversi campioni è presente un'incertezza data da una stima su misure precedenti dei residui dello sparo.

Tabella 1. Numero di residui ottenuti per ogni campione prelevato.

Campione	Numero di residui
Revolver .38 special Smith & Wesson 637 orizzontale	249 ± 30
Revolver .38 special Smith & Wesson 637 verticale verso il basso	399 ± 30
Revolver .38 special Smith & Wesson 637 verticale verso l'alto	315 ± 30
Beretta 92fs orizzontale	84 ± 30
Beretta 92fs verticale verso il basso	287 ± 30
Beretta 92fs verticale verso l'alto	236 ± 30
Beretta 92fs orizzontale con cartucce commerciali 5.8 gr	189 ± 30
Beretta 92fs orizzontale con cartucce depotenziate 4.9 gr	129 ± 30

Come si può osservare anche dal confronto tra le microfotografie riguardanti il revolver (Fig. 17-19) e quelle riguardanti la semiautomatica (Fig. 20-22), la presenza dei residui dello sparo varia notevolmente. Infatti, in tutti i casi in cui si è utilizzato il revolver, l'abbondanza dei residui risulta maggiore rispetto a quando è stata utilizzata la semiautomatica e questo è dovuto al diverso funzionamento meccanico delle due armi.

Le variazioni di abbondanza dei residui rispetto all'orientamento presentano una differenza significativa tra gli spari in orizzontale e quelli in verticale per entrambe le armi utilizzate, mentre è meno marcata tra le due direzioni di sparo verticali non permettendo una distinzione tra i due versi.

Il numero di residui degli spari effettuati con cartucce depotenziate presenta una variazione rispetto a quelle commerciali ma non è stato possibile effettuare l'analisi per le cartucce depotenziate 2.9 gr a causa della contaminazione da parte di particelle interferenti.

Nonostante questo, è possibile osservare una diminuzione dell'abbondanza dei residui dello sparo al diminuire della carica della cartuccia (Fig. 23-24).

Questa diminuzione può essere data dalla minore pressione esercitata dalla deflagrazione della polvere da sparo e che porta ad una minore diffusione dei gas che si vengono a formare all'interno del bossolo.

4. CONCLUSIONI

Gli obiettivi illustrati inizialmente sono stati parzialmente raggiunti:

- Il metodo di campionamento utilizzato è risultato efficace per la raccolta dei residui dello sparo e l'analisi di essi con il SEM;
- Vi è una differenza nella distribuzione dei residui dello sparo tra le due armi utilizzate;
- Lo studio riguardo alla variazione dell'abbondanza dei residui dello sparo in base all'orientamento ha evidenziato che è possibile distinguere, solamente sulla base dei residui, la direzione orizzontale rispetto alle due verticali, ma non è possibile distinguere efficacemente le due direzioni verticali;
- Non è stato possibile confermare la diminuzione nell'abbondanza dei residui al diminuire della carica contenuta nella cartuccia in quanto non è stato possibile svolgere l'analisi del campione proveniente dalle cartucce depotenziate 2.9 gr;
- L'analisi dei soli residui dello sparo con il SEM non risulta sufficiente per lo sviluppo di un protocollo analitico e perciò, in ambito giuridico, questa analisi viene affiancata da tecniche complementari come lo studio sull'improntamento del bossolo e del proiettile e i test colorimetrici;
- Questo studio potrebbe essere integrato ed ampliato considerando anche le moderne polveri propellenti ed inneschi a base organica, che presentano una variabilità di sostanze molto più vasta e per questo risultano difficili da caratterizzare.

BIBLIOGRAFIA

- [1]: Szyrkowska, I.M.; Parczewski, A.; Szajdak, K.; Rogowski, J. *Surface And Interface Analysis* **2013**, *45*, 596-600.
- [2]: Dona-Fernandez, A.; de Andres-Gimeno, I.; Santiago-Toribio, P.; Valtuille-Fernandez, E.; Aller-Sanchez, F.; Heras-Gonzalez, A. *Forensic Science International* **2018**, *292*, 167-175;
- [3]: Dalby, O.; Butler, D.; Birkett, JW. *Journal Of Forensic Sciences* **2010**, *55*, 924-943;
- [4]: French, J.; Morgan, R. *Forensic Science International* **2015**, *247*, 14-17;
- [5]: Wolten, G.M.; Nesbitt, RS. *Journal Of Forensic Sciences* **1980**, *25*;
- [6]: Basu, S. *Journal of Forensic Sciences* **1982**, *27*, 72-91;
- [7]: Brozek-Mucha, Z. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2017**, *409*, 5803-5811;
- [8]: Oommen Z.; Pierce MS. *Journal of Forensic Sciences* **2006**, *51*, 509-519;
- [9]: Gassner, A.L.; Ribeiro, C.; Kobylinska, J.; Zeichner, A.; Weyermann, C. *Forensic Science International* **2016**, *266*, 369-378;
- [10]: Joshi, M.; Rigsby, K.; Almirall, J.R. *Forensic Science International* **2011**, *208*, 29-36;
- [11]: Shrivastava, P.; Jain, V. K.; Nagpal, S. *Egyptian Journal Of Forensic Sciences* **2021**, *11*;
- [12]: Werner, D.; Gassner, A.L.; Marti, J.; Christen, S.; Wyss, P.; Weyermann, C. *Science & Justice* **2020**, *60*, 63-71;
- [13]: Feeney, W.; Pyl, C.V.; Bell, S.; Trejos, T. *Forensic Chemistry* **2020**, *19*;
- [14]: Gassner, A.L.; Weyermann, C. *Forensic Science International* **2016**, *264*, 47-55;
- [15]: Goudsmits, E.; Sharples, G.P.; Birkett, JW. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* **2015**, *74*, 46-57;
- [16]: Twibell, J.D.; Home, J.M.; Smalldon, KW.; Higgs, D.G.; Hayes, T.S. *Journal of Forensic Sciences* **1982**, *27*, 792-800;
- [17]: Minziere, V.R.; Werner, D.; Schneider, D.; Manganelli, M.; Jung, B.; Weyermann, C.; Gassner, A.L. *Journal of Forensic Sciences* **2020**, *65*, 1102-1113;
- [18]: Thompson, R.Q.; Fetterolf, D.D.D.; Miller M.L.; Mothershead II R.F. *Journal of Forensic Sciences* **1999**, *44*, 795-804;

- [19]: Lloyd, J.B.F.; King, R.M. *Journal of Forensic Sciences* **1990**, *35*, 956-959;
- [20]: Wessel, J. E., Jones, P. F., Kwan, Q. Y., Nesbitt, R. S., and Rattin, E. J., "Gunshot Residue Detection," ATR-75 (7915)-1, The Aerospace Corporation, El Segundo, Calif., Sept. 1974;
- [21]: Schwartz, R.H.; Zona, C.A. *Journal of Forensic Sciences* **1995**, *40*, 659-661;
- [22]: Fojtasek, L.; Kmjec, T. *Forensic Science International* **2005**, *153*, 132-135;
- [23]: Meng, H.H.; Caddy, B. *Journal of Forensic Sciences* **1997**, *42*, 553-570;
- [24]: Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S.R. *Principles of Instrumental Analysis*; 7th edition Cengage Learning, **2016**;
- [25]: Maitre, M.; Horder, M.; Kirkbride, K.P.; Gassner, A.L.; Weyermann, C.; Roux, C.P.; Beavis, A. *Science & Justice* **2018**, *292*, 1-10;
- [26]: Benito, S.; Abrego, Z.; Sánchez, A.; Unceta, N.; Goicolea, M.A.; Barrio, R.J. *Forensic Science International* **2015**, *246*, 79-85.