



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**CARATTERIZZAZIONE DEI RESIDUI DELLO SPARO: UN CONTRIBUTO
CHIMICO ALLA BALISTICA FORENSE**

Relatore: Prof. Causin Valerio
Correlatore: Dott.ssa Manzalini Valentina
Controrelatore: Prof. Meneghetti Moreno

Laureando: Campiutti Jacopo

ANNO ACCADEMICO 2021/2022

Indice

Introduzione	5
Glossario	9
Capitolo 1 – LA BALISTICA FORENSE	11
1.1 Definizione	11
1.2 Cenni storici	12
1.2.1 Il microscopio comparatore.....	14
1.3 Le armi da fuoco	16
1.3.1 Funzionamento delle armi da fuoco.....	20
1.3.2 Classificazione delle armi da fuoco	21
1.4 I residui della polvere da sparo	23
Capitolo 2 – MATERIALI E METODI	27
2.1 Microscopio elettronico a scansione (SEM)	27
2.2 Spettrofotometria UV-Vis	33
2.3 Metodi cromogenici per l'analisi dei residui dello sparo	37
2.3.1 La rilevazione dei nitriti con il metodo di Griess.....	39
2.3.2 La rilevazione dei residui di rame con l'acido rubeanico (ditiossamide, DTO).....	43
2.3.3 La rilevazione dei residui di piombo con il rodizonato sodico	45
Capitolo 3 – PARTE SPERIMENTALE	51
3.1 Validazione di un metodo di misura	51
3.2 Campionamento.....	54
3.3 Determinazione dei nitriti.....	57
3.4 Determinazione del rame	60
3.5 Determinazione del piombo	63
Capitolo 4 – RISULTATI E DISCUSSIONE	71

4.1 Orientamento.....	71
4.1.1 Improntamento.....	78
4.2 Datazione.....	85
4.2.1 Nitriti.....	85
4.2.2 Rame.....	90
4.2.3 Piombo.....	95
4.2.4 Analisi al SEM.....	100
Conclusioni.....	111
Bibliografia.....	113

Introduzione

Non so voi, ma a me ha sempre affascinato il mondo crime e probabilmente anche per questo motivo mi sono appassionato alle scienze forensi, al punto da sceglierle come argomento per concludere il mio ciclo di studi magistrale. Frasi tipiche che si sentono spesso dagli imputati sono “*era legittima difesa*”, “*non utilizzo la mia pistola da mesi*”, ... Bene, alla fine di questo elaborato avremo a disposizione tutta una serie di elementi per poter confermare o smentire queste affermazioni.

Il seguente elaborato affronta parte del vasto ambito in cui opera la balistica forense, una disciplina molto eterogenea il cui scopo è la ricostruzione degli eventi che hanno portato ad una ferita da arma da fuoco, fatale o meno.^[1]

Questo progetto si focalizza sull'esame delle tracce legate allo sparo, per la ricostruzione della dinamica di eventi in cui sono state utilizzate armi da fuoco. Infatti, nei casi di omicidio causati da armi da fuoco, un contributo molto importante è dato dall'analisi dei residui dello sparo (GSR, *GunShot Residues*), che permettono di determinare un'eventuale corrispondenza, ad esempio, tra il bossolo trovato sulla scena del crimine e la pistola del sospettato. Quindi, di fatto, i protagonisti di questo lavoro sono i GSR, i quali sono costituiti da sostanze combuste o parzialmente combuste della carica di lancio e dell'innesco, dai fumi di combustione del grasso presente sui proiettili, dai lubrificanti dell'arma e dai metalli provenienti sia dal bossolo che dall'arma stessa. Come vedremo, si possono sviluppare residui sia di origine organica sia inorganica e tali residui si diffondono generalmente nell'ambiente circostante andando a depositarsi sul corpo e sui vestiti dell'individuo che ha utilizzato l'arma e sul quale verranno reperiti all'occorrenza per effettuare le analisi.

Questa analisi dei GSR si svolgerà secondo due direttive:

1. **Orientamento.** In questa parte del lavoro di tesi si intende capire se dall'analisi dei GSR è possibile determinare l'orientamento dello sparo (si osserverà come variano la forma, le dimensioni e il numero dei residui in funzione dell'orientamento dell'arma); inoltre, verrà studiata la variazione della quantità di residui dello sparo prodotti in funzione anche della carica delle cartucce.

Per comprendere l'utilità di questo studio, si può considerare un caso pratico esemplificativo: durante l'interrogatorio il sospettato afferma che ha sparato per

legittima difesa. Se però i risultati di questo studio evidenziano il fatto che lo sparo è avvenuto dall'alto verso il basso si capisce che potenzialmente ha mentito, dal momento che si trovava in una condizione di "superiorità"; se, viceversa, si trova che l'orientamento è dal basso verso l'alto allora potrebbe essere plausibile la sua spiegazione (ad esempio si trovava sdraiato o seduto per terra, mentre la vittima era in piedi).

Questo studio ha coinvolto due tipologie di armi a canna corta: una pistola semiautomatica ed un revolver.

Legato all'orientamento c'è l'**improntamento**, cioè i segni lasciati sul bossolo dal percussore al momento dello sparo. In questo caso si esamina come questi variano in funzione dell'orientamento dell'arma; come si vedrà, i segni lasciati sono caratteristici della direzione dello sparo.

2. **Datazione.** In questo caso si intende verificare come variano nel tempo i GSR su varie tipologie di armi, con lo scopo di risalire a quando abbiano sparato l'ultima volta. Quindi, verranno quantificati, sia contandoli in seguito all'analisi con il microscopio elettronico a scansione (SEM), sia mediante l'utilizzo di tecniche colorimetriche, in particolare il test di Griess per i nitriti, quello con il rodizonato per il piombo e il test con l'acido rubeanico per determinare il rame.

Per questa parte sono state usate tre armi: due armi a canna corta (revolver e pistola semiautomatica) e un'arma a canna lunga (carabina).

Anche qui potrà essere utile un esempio pratico. È stata trovata una pistola a casa del sospettato di una rapina a mano armata, ma egli afferma che non la usa da 3 mesi. Andando a quantificare i residui trovati su quell'arma si potrà essere potenzialmente in grado di confermare o smentire la sua dichiarazione.

La prima parte di questo elaborato affronterà, in maniera generale ma sufficiente ai fini della comprensione del contesto, le conoscenze che un perito balistico deve necessariamente possedere per poter affrontare i casi che gli vengono sottoposti. Dopo un primo excursus storico sulla nascita della balistica forense e delle armi da fuoco, si passerà all'approfondimento delle varie tipologie che possiamo trovare e del loro funzionamento dal punto di vista meccanico. Alla fine, si giungerà a descrivere il processo di formazione e la composizione dei residui che saranno poi oggetto di studio.

Successivamente verranno descritte le strumentazioni utilizzate per le analisi, quindi il microscopio elettronico a scansione e lo spettrofotometro UV-Vis, nonché verranno introdotti i metodi cromogenici utilizzati.

Nel terzo capitolo saranno discusse le modalità con cui sono state eseguite le analisi, descrivendo dal punto di vista pratico come sono stati eseguiti i test, partendo dall'ottenimento della curva di calibrazione per poter effettuare l'analisi quantitativa, con tutte le difficoltà del caso. Inoltre, verrà descritto come sono stati effettuati i campionamenti sulle varie armi, utilizzando modalità differenti a seconda dell'analisi a cui sono destinati.

Infine, a conclusione dell'elaborato, saranno presentati e discussi i risultati ottenuti, in particolare con l'individuazione di quali siano i composti e le armi che danno un risultato più affidabile per gli scopi prefissi.

Glossario

Per aiutare la comprensione dell'elaborato, verranno riportate di seguito alcune definizioni. Alcune delle componenti principali di un'arma da fuoco sono rappresentate nella *Figura 1*.



Figura 1: Componenti principali di un'arma corta. Immagine tratta da [2]

Canna: è un tubo metallico ed è l'ambiente in cui si esplica l'azione iniziale del munizionamento, cioè quella che permette di far partire il proiettile e di dirizzarlo verso un bersaglio. A seconda del diametro interno della canna si definisce il calibro dell'arma.

Cane: è un componente armato dal grilletto oppure manualmente. Quando viene abbattuto dal grilletto, inizia la catena dello sparo, colpendo l'innesco della cartuccia tramite il percussore.

Estrattore: è il dispositivo destinato ad estrarre il bossolo scarico dopo lo sparo.

Espulsore: è il dispositivo destinato ad espellere il bossolo, cioè a farlo uscire dalla camera di scoppio.

Volata: è la parte finale ed aperta della canna.

Culatta: è la parte destinata a chiudere geometricamente la camera di combustione dell'arma al momento dello sparo ed a contribuire alla tenuta dei gas sviluppati dalla carica di lancio.

Otturatore: chiude la culatta e resiste alla forza di espansione dei gas nello sparo.

Percussore: è il meccanismo che colpisce l'innesco della munizione, provocando lo sparo.

Tamburo: è un elemento tipico delle rivoltelle (revolver) e serve per alloggiare le cartucce.

Scudo: supporto metallico che sta attorno al tamburo di un revolver.

Capitolo 1 – LA BALISTICA FORENSE

1.1 Definizione

All'inizio di questo elaborato è sicuramente opportuno definire l'ambito in cui ci muoveremo, e quindi rispondere alla domanda "*che cos'è la balistica forense?*". Il NIST (National Institute of Standard and Technology, un'agenzia governativa degli Stati Uniti) la definisce come "quella branca della scienza che prevede l'esame delle prove provenienti da armi da fuoco che potrebbero essere state utilizzate in un crimine".^[3] Quindi, la balistica forense si occupa dello studio dei fenomeni, delle tracce e degli elementi riconducibili all'impiego diretto o indiretto delle armi da fuoco in un evento criminale, processualmente rilevanti ai fini ricostruttivi della dinamica o identificativi della persona che ha esploso il colpo.

È opportuno chiarire fin da subito un concetto importante: qualsiasi arma da fuoco lascia dei segni microscopici sul proiettile e sul bossolo che sono unici e riproducibili. Questi segni fungono da "impronta digitale balistica".^[4] Se gli investigatori recuperano dei proiettili da una scena del crimine, i periti balistici possono testare la pistola di un sospettato e quindi confrontare i segni sul proiettile della scena del crimine con i segni sul proiettile di prova sparato. Verrà valutato quindi quanto simili siano le due serie di segni e si determinerà se è probabile che i proiettili siano stati sparati dalla stessa arma o meno.

La balistica forense viene generalmente suddivisa in tre categorie: balistica interna, esterna e terminale. La prima si occupa di tutti i fenomeni che avvengono dalla percussione dell'innesco della munizione fino al momento in cui il proiettile esce dalla bocca dell'arma. Legata alla balistica interna c'è la balistica identificativa, che si propone di correlare reperti rinvenuti sulla scena del crimine (ad esempio bossoli o proiettili) ad una determinata arma, attraverso lo studio dei segni rilasciati dalla stessa sul proiettile a seguito del ciclo dello sparo.

La balistica esterna, invece, studia la traiettoria del proiettile da quando fuoriesce dalla bocca dell'arma al momento in cui impatta contro il bersaglio. Quando un proiettile esce dalla canna, si va a formare una nube di gas e particelle originate dalla detonazione dell'innesco e dalla combustione della carica di lancio e delle impurità presenti nella canna quali polveri, particolato o lubrificanti. La raccolta e lo studio di

queste sostanze consentono di individuare chi ha impugnato l'arma al momento dello sparo e anche di determinare la distanza dalla quale è avvenuto.

Infine, c'è la balistica terminale che studia il comportamento del proiettile durante e dopo l'impatto con il bersaglio. Ad esempio, le lesioni che un proiettile o una scheggia di metallo proveniente da un ordigno esplosivo possono arrecare su un uomo sono di vario tipo e gravità a seconda delle qualità statiche (calibro, peso, forma, ...) e dinamiche, come ad esempio la velocità di impatto o i movimenti di traslazione, avanzamento e rotazione sull'asse (del proiettile).

1.2 Cenni storici

Il pioniere della balistica forense fu Calvin Goddard, che nel 1925 co-fondò il primo istituto stabilmente destinato all'esame delle armi da fuoco: il Bureau of Forensic Ballistics – New York. In particolare, Goddard dimostrò per la prima volta che non esistono due pistole esattamente uguali e che quindi ogni arma lascia segni caratteristici su un proiettile e su un bossolo, che sono gli stessi ogni volta che viene usata quell'arma.

A Calvin Goddard si deve anche l'invenzione del microscopio comparatore (*Figura 1.1*), che consente, per l'appunto, di confrontare due bossoli o proiettili per stabilire se sono stati sparati dalla stessa arma.



Figura 1.1: Microscopio comparatore per determinare da quale arma specifica provenivano i proiettili recuperati sulla scena del crimine. Nella foto sono ritratti Joseph Wilimovsky e il dottor Calvin Goddard

L' esordio di questo strumento sulla scena giudiziaria ci fu negli anni '20 con il cosiddetto "Sacco and Vanzetti case".^[5] Ferdinando Nicola Sacco e Bartolomeo Vanzetti (*Figura 1.2*) sono stati due attivisti e anarchici italiani emigrati negli Stati Uniti nei primi anni del Novecento. Il movimento anarchico in quel periodo difendeva i diritti degli operai sfruttati nelle fabbriche e lottava contro le condizioni in cui versavano gli

immigrati italiani organizzando marce, proteste e scioperi e subendo molto spesso dure repressioni poliziesche. Il 5 maggio 1920, Sacco e Vanzetti vennero arrestati perché nei loro cappotti vennero trovati volantini anarchici e alcune armi (tra cui una colt calibro .32). Tre giorni dopo i due vennero accusati anche di una rapina avvenuta a South Baintree, un sobborgo di Boston, poche settimane prima del loro arresto, in cui rimasero uccisi a colpi di pistola due uomini (un contabile e una guardia del calzaturificio *Slater and Morrill*). Il comitato incaricato di esaminare il caso si avvale dei servizi di Goddard nel 1927, dopo sette anni di udienze. Egli utilizzò il microscopio comparatore e il boroscopio di nuova invenzione di Philip Gravelle per esaminare la Colt .32 di Sacco, il proiettile che aveva ucciso Berardelli (la guardia) e i bossoli recuperati sulla scena del delitto. Il boroscopio consiste in una sonda d'ingrandimento vuota ed illuminata, utilizzata per ispezionare le canne delle pistole. Alla presenza di uno degli esperti della difesa, Goddard sparò un proiettile della pistola di Sacco in un cumulo di cotone e poi posizionò il bossolo espulso sul microscopio comparatore accanto ai bossoli trovati sul posto. Notò che i primi due bossoli della rapina non corrispondevano alla pistola di Sacco, ma il terzo sì. Anche l'esperto della difesa convenne che le due cartucce fossero state sparate dalla stessa pistola. Questo ha portato a determinare la condanna dei due imputati, che furono giustiziati sulla sedia elettrica nel penitenziario di Charlestown il 23 agosto 1927. Questo poi passò alla storia come un grave errore giudiziario; infatti, il 23 agosto 1977 il governatore del Massachusetts diffuse un proclama con il quale riabilitò completamente le loro figure. Solo dopo 50 anni dalla condanna venne ammesso che al tempo fu eseguito un processo senza prove certe, con il solo obiettivo di trovare e punire dei colpevoli.

“Ho da dire che sono innocente, in tutta la mia vita non ho mai rubato e non ho mai ammazzato. Non ho mai versato sangue umano, io. Ho combattuto per eliminare il delitto. Primo fra tutti: lo sfruttamento dell'uomo da parte dell'uomo. E se c'è una ragione per la quale io sono qui è questa, e nessun'altra. [...] Io non ho mai pensato di arricchire, non è questa la ragione per cui sto soffrendo e pagando. Sto soffrendo e pagando per colpe che effettivamente ho commesso. Sto soffrendo e pagando perché sono anarchico. Perché sono italiano... e io sono italiano. Ma sono così convinto di essere nel giusto che se voi aveste il potere di ammazzarmi due volte, e io per due volte potessi rinascere, rivivre per fare esattamente le stesse cose che ho fatto”. Queste sono state le ultime parole che Vanzetti pronunciò in tribunale davanti al giudice prima della condanna definitiva.



Figura 1.2: Foto che raffigura Bartolomeo Vanzetti (a sinistra) e Ferdinando Nicola Sacco (a destra) [6]

Nel 1929 un microscopio comparatore, adattato allo scopo da Goddard e dal suo socio Phillip Gravelle, fornì le prove decisive per assolvere il dipartimento di polizia di Chicago dallo scandalo che lo colpì, noto come "Massacro di San Valentino". In questa circostanza sette gangster furono uccisi da mafiosi rivali di Al Capone vestiti da agenti di polizia di Chicago. Facendo un confronto balistico con questo nuovo microscopio Goddard riuscì a dimostrare l'innocenza della polizia di Chicago e a ristabilirne il buon nome.[7]

Da allora, l'identificazione balistica ha beneficiato di una lunga serie di progressi strutturali, scientifici e tecnologici.

1.2.1 Il microscopio comparatore

Con l'invenzione del microscopio comparatore è stato fatto un passo da gigante nella scienza dell'identificazione delle armi da fuoco. Da quel momento, l'arma da cui è stato sparato un proiettile viene identificata dal confronto delle striature uniche lasciate, sul proiettile e sul bossolo, dal metallo usurato e lavorato della canna, dall'estrattore o dal percussore di un'arma da fuoco. Gravelle, riferendosi a Goddard disse: *"Finché poteva ispezionare solo un proiettile alla volta con il suo microscopio e doveva conservarne l'immagine nella sua memoria fino a quando non ha posizionato il proiettile di confronto sotto il microscopio, la precisione scientifica non poteva essere raggiunta"*.

Dal punto di vista pratico, un microscopio comparatore (Figura 1.3) è un dispositivo utilizzato per osservare campioni affiancati. L'idea alla base dello strumento è molto semplice: due microscopi sono posti uno accanto all'altro e i percorsi ottici di ciascun microscopio sono collegati tra loro dal ponte ottico, che si traduce in una finestra di

visualizzazione divisa in due campi. Esso è costituito da una serie di lenti e da uno specchio che riunisce le due immagini in un unico oculare. L'operatore guarda attraverso gli oculari come in un normale microscopio, tranne per il fatto che una linea al centro separa il campo visivo circolare in due parti. Il lato sinistro del campo visivo è l'immagine prodotta dal microscopio sinistro e il lato destro del campo visivo è l'immagine prodotta dal microscopio destro. È importante che i due microscopi siano identici affinché un confronto sia valido. Pertanto, le due immagini prodotte nel campo di visione circolare devono avere lo stesso ingrandimento e presentare la stessa distorsione dell'obiettivo (se presente).



Figura 1.3: Microscopio comparatore moderno

L'uso di un microscopio comparatore non è complicato. Il reperto in esame, tipicamente un proiettile o un bossolo trovato sulla scena del crimine, viene posto sotto il microscopio sinistro e di conseguenza apparirà nella parte sinistra del campo visivo circolare. Un reperto di confronto, come ad esempio un proiettile sparato dall'arma del sospettato, viene posto sotto il microscopio destro e quindi apparirà nella parte destra del campo visivo. Quando si confrontano le striature, lo scienziato forense sposta l'oggetto di confronto finché esse non corrispondono a quelle presenti sull'oggetto di sinistra. Se le striature non presentano somiglianze, allora i due oggetti non possono essere associati ad un'origine comune, se invece c'è una corrispondenza, viene stabilita una fonte comune tra i due oggetti.^[8] Quando si confrontano i segni di impronta, lo scienziato forense può utilizzare l'opzione di sovrapposizione e, ancora, spostando l'oggetto di confronto a destra, cercare di trovare caratteristiche comuni tra i due oggetti.

1.3 Le armi da fuoco

Le armi da fuoco sono un tipo di armi termo-balistiche che sfruttano l'energia cinetica dei gas in espansione provenienti da uno scoppio per scagliare dei proiettili. Ovviamente la storia delle armi da fuoco è ben più antica rispetto a quella della balistica forense. Il senso di difesa/protezione è un sentimento innato, tant'è vero che fin dalla preistoria l'uomo ha sempre cercato di costruire utensili (inizialmente molto rudimentali) per proteggersi e uccidere i nemici. Invece, la prima arma da fuoco di cui si hanno notizie nacque dopo l'anno 500 d.C. ed è nota come "candela romana" o "fuoco greco". Si tratta di un grosso vaso in cui veniva versata la polvere pirica. Successivamente, su questa veniva posato un proiettile composto da stracci imbevuti in oli incendiabili. I soldati davano quindi fuoco al proiettile e questo incendiava la carica sottostante che lo "sparava" oltre le mura della città. La sua efficacia bellica era assicurata dal fatto che gli incendi causati dalla miscela non erano estinguibili con l'uso dell'acqua, che, anzi, ne rattivava la forza. Il primo uso documentato risale al primo assedio di Costantinopoli da parte degli arabi nel 674 d.C., quando fu usato dai bizantini sulle mura.

La diffusione delle armi da fuoco, tuttavia, è avvenuta secoli dopo (intorno al IX-X secolo) in seguito alla scoperta della polvere da sparo, più propriamente detta polvere nera, in Cina. Sebbene la nascita e l'evoluzione di questi strumenti, che di fatto sono diventati di distruzione di massa e hanno stravolto le modalità con cui si erano affrontati fino a quel momento i conflitti, siano molto interessanti, non è rilevante per questo elaborato e quindi non verranno approfonditi.

Di notevole rilevanza, invece, è il funzionamento di un'arma da fuoco (moderna), quindi cosa succede all'interno, ad esempio, di una pistola quando il proiettile viene espulso, perché questo ci permette di procedere poi con l'identificazione balistica (si veda *Paragrafo 1.3.1*).

Per prima cosa però andiamo a vedere quali sono i principali componenti di una munizione:

- 1- Proiettile
- 2- Bossolo
- 3- Polvere da sparo
- 4- Base o fondello
- 5- Innesco

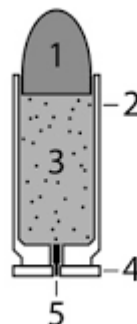


Figura 1.4: Componenti di una munizione standard

1- Il proiettile, o palla, è l'oggetto che viene sparato verso il bersaglio, spinto dalla combustione della polvere, che a sua volta viene fatta deflagrare dall'esplosione iniziale di una piccola quantità di esplosivo sensibile all'urto, contenuta nell'innescò. Il proiettile è di solito realizzato con un'anima di piombo. Può essere anche in piombo nudo, ma molto più spesso il piombo è incamiciato, ovvero rivestito di un altro metallo più duro al fine di evitare un eccessivo deposito di piombo sulle rigature della canna dell'arma e un peggioramento delle prestazioni del proiettile all'impatto. Può avere diverse forme (ogivale, tronco-conico, cilindrico o sferico) e può penetrare il bersaglio oltrepassandolo (proiettili perforanti) o deformarsi al suo interno (proiettili ad espansione controllata).

Il ritrovamento del proiettile su una scena del crimine permette di indentificare il tipo di rigatura, cioè il segno lasciato dalla canna sul proiettile al suo passaggio. Il tipo di striature, il passo, il verso e l'inclinazione delle stesse consentono di identificare il tipo di arma da cui è stato sparato quel proiettile (ad esempio Beretta, Glock, ...). L'individualità dell'arma invece è determinata dai segni e micro-striature dovute ad imperfezioni e caratteristiche uniche impresse dalla meccanica di un singolo esemplare di arma. Talvolta, in seguito all'impatto, il proiettile è pesantemente deformato e la sua utilità ai fini investigativi si ferma alla composizione, che può essere confrontata con esemplari integri sequestrati al sospettato;

2- Il bossolo ha la funzione di tenere uniti gli altri elementi, proteggerli dagli agenti esterni e sigillare la camera di scoppio (quindi garantire un ambiente ermetico), in modo tale che i gas creati dallo sparo non sfuggano posteriormente, ma siano tutti sfruttati per spingere il proiettile. Generalmente è in ottone in quanto questa lega presenta un'elevata robustezza, per sopportare senza deformarsi le sollecitazioni dovute alle varie fasi del ciclo funzionale dell'arma, e un'ottima elasticità, per adattarsi alle pareti della camera di scoppio sotto la pressione dei gas, senza tuttavia aderirvi (questi concetti saranno ripresi nel *Capitolo 1.3.1*). Inoltre, può assumere diverse conformazioni in funzione del tipo di arma;

3- La polvere da sparo (o carica di lancio) è un miscuglio di composti chimici 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;

- 4- Il fondello è la parte terminale del bossolo sulla quale sono impressi i dati quali il calibro, la casa produttrice e, nelle munizioni militari, l'anno di fabbricazione. Al centro è presente una nicchia che alloggia la capsula dell'innesco, collegata al corpo del bossolo attraverso il foro di vampa;
- 5- L'innesco, o primer, è la parte più importante per il funzionamento della cartuccia. Si tratta, in sostanza, di un componente che trasforma un urto meccanico (la percussione) in una reazione chimica di combustione che accende la carica di lancio vera e propria; quindi, dà inizio alla reazione di combustione che produrrà i gas necessari per accelerare il proiettile all'interno della canna. 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.

Storicamente gli inneschi che venivano utilizzati fino al XVII secolo erano delle semplici micce che, incendiate, producevano l'energia termica necessaria per l'accensione della polvere primaria. Solo nel XIX secolo ci fu la nascita del percussore deputato a colpire una capsula contenente il primer. Con questa tecnica, all'epoca innovativa, è stata necessaria la sintesi di composti sensibili agli urti e con la capacità di produrre grandi quantità di energia termica e piccoli volumi di gas. Una classe di composti utilizzata a questo scopo è stata quella dei fulminati, che sono dei solidi cristallini che presentano il gruppo fulminato $[C\equiv N-O]^-$ legato ionicamente ad un metallo (Ag^+ , Hg^+). Tuttavia, questi composti sono altamente tossici e corrosivi e questo ha portato alla loro sostituzione con miscele costituite da iniziatore, agente ossidante e combustibile. L'iniziatore innesca la reazione, ma necessita di uno stabilizzante per modularne la sensibilità; il combustibile, invece, aiuta a mantenere la temperatura sufficientemente elevata, mentre l'agente ossidante viene utilizzato affinché il combustibile bruci. La quantità necessaria di agente ossidante è quella tale da reagire completamente per evitare la formazione di prodotti dannosi per l'arma.

Esempi di iniziatori sono lo stufato di piombo (o diazodinitrofenolo per le polveri senza piombo dette *lead free*), mentre come combustibile possiamo trovare carbone, solfuri di antimonio, tiocianato di piombo e polveri di metalli (Mg, Zn o Ti). Gli inneschi *lead free* utilizzano invece nitrato di stronzio e nitrocellulosa o nitroglicerina come ossidante e combustibile rispettivamente. Due fattori importanti che possono far variare di molto la sensibilità dell'innesco, a parità di composizione, sono la granulometria e l'omogeneità della miscela. Infatti, questi parametri agiscono sulla velocità e sull'uniformità di reazione, ma anche sul volume di gas prodotto, sulla durata della fiamma e sulla quantità di sottoprodotti solidi incandescenti che trasferiscono energia termica alla polvere da sparo.

Essendoci una così elevata disponibilità di miscele di innesco e una continua evoluzione nella loro combinazione al fine di ottenere miscele sempre più performanti, è necessario individuare tecniche e strumenti adeguati a riconoscere le varie caratteristiche ed eventuali firme dei diversi produttori. In *Figura 1.5* sono riassunti i principali componenti che si possono trovare in una miscela d'innesco (con e senza piombo).

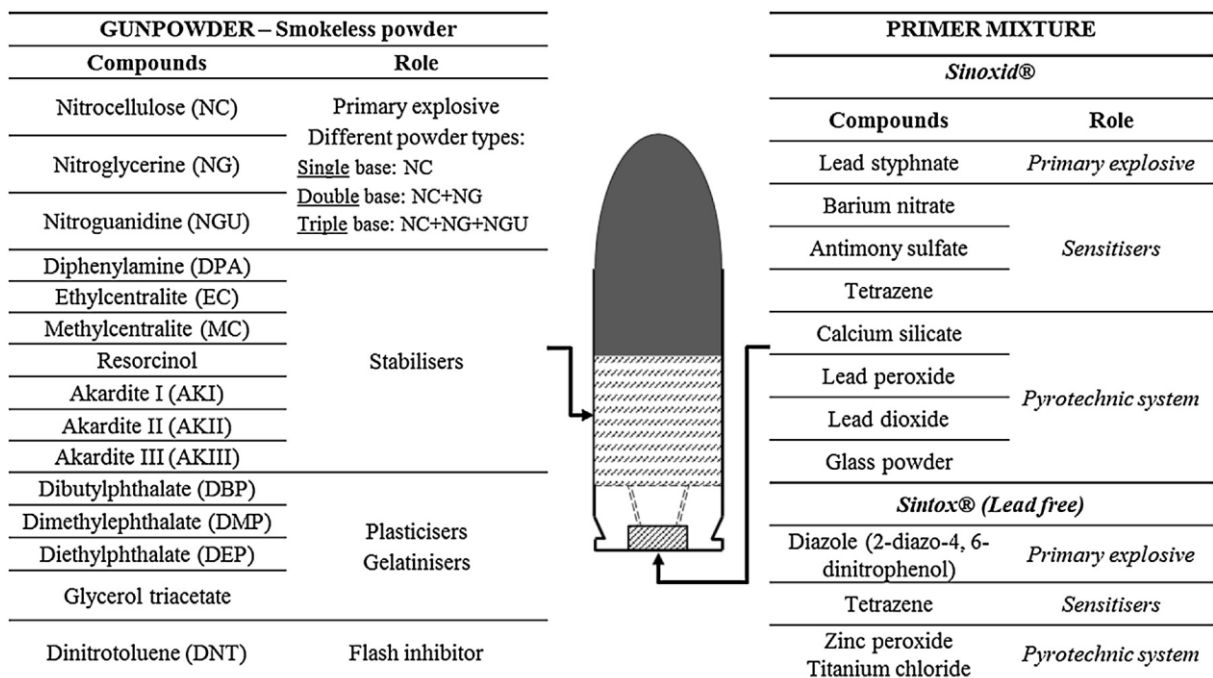


Figura 1.5: Possibili composizioni di sostanze che si possono trovare all'interno di una miscela d'innesco (con e senza piombo) e della polvere da sparo. Figura tratta da [9]

Tutti i componenti appena descritti contribuiscono alla formazione dei residui della polvere da sparo e ora vedremo proprio in che modo.

1.3.1 Funzionamento delle armi da fuoco

Di seguito si esaminerà il funzionamento elementare di un'arma da fuoco (semi-automatica o automatica), descrivendo l'insieme degli eventi che permettono lo sparo. Questo si ottiene imprimendo una forza sul grilletto, che è collegato con un sistema di leve al cane, che a sua volta è messo in tensione da una molla. Lo sbloccaggio del cane lo porta a battere velocemente sul percussore, trasferendo a questo un moto verso il fondello della cartuccia, più precisamente sull'innesco, provocandone la detonazione che causa, a sua volta, l'accensione della carica di lancio e questo permette di lanciare il proiettile.

Più precisamente, dall'innesco si propaga una fiamma attraverso il foro di vampa (*Figura 1.6*) fino all'interno del bossolo, incendiando la polvere da sparo. Quando la polvere brucia, si sviluppano gas che si espandono rapidamente spingendo il proiettile fuori dal bossolo e quindi lungo la canna dell'arma lanciandolo oltre la volata.^[10] La pressione di questi gas però non si esercita solo verso il proiettile, ma in tutte le direzioni. Per contenere queste pressioni avremo: posteriormente la faccia dell'otturatore e sui lati le pareti della canna (o del tamburo nel caso di un revolver). Un ruolo fondamentale è giocato dal bossolo in quanto dilatandosi e aderendo perfettamente alle pareti della canna nell'attimo di sviluppo delle pressioni, garantisce una tenuta ermetica, sigillando ogni via di fuga ai gas, impedendo pericolose fuoriuscite posteriori (in quanto potrebbero nuocere fisicamente al tiratore). Quando le pressioni dello sparo si esauriscono e la temperatura diminuisce, il bossolo si scolla dalla camera di scoppio perché riacquista le dimensioni originali. Nel caso delle armi semiautomatiche, una volta espulso il proiettile, i gas disperdono la loro energia di spinta in tutte le direzioni e la loro pressione residua viene utilizzata per il corretto "ciclo di funzionamento dell'arma", ovvero tutte le funzioni necessarie a far sì che, sparata una prima cartuccia, l'arma sia pronta a sparare la successiva. In particolare, il ciclo consiste nell'apertura dell'otturatore, nell'estrazione ed espulsione del bossolo sparato, nell'armamento del percussore, nella cameratura della nuova cartuccia e nella chiusura dell'otturatore.

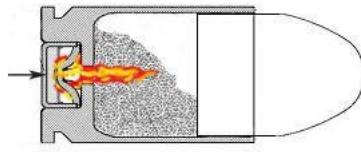


Figura 1.6: Fiammata dell'innesco attraverso il foro di vampa

Ricapitolando: la pressione sul grilletto fa scattare il percussore che causa l'accensione dell'innesco (Figura 1.7 b)); al momento dello sparo l'energia cinetica prodotta dall'espansione dei gas, causati dalla rapidissima combustione della carica di lancio, spinge la pallottola attraverso la via che offre minore resistenza, cioè la canna; parte di tale energia (rinculo) viene utilizzata per far arretrare nuovamente il carrello, espellere il bossolo sparato e riarmare il percussore (Figura 1.7 c)). Sotto l'azione della molla di recupero il carrello ritorna in sede, prelevando una nuova cartuccia dal caricatore ed introducendola nella camera di scoppio (Figura 1.7 d)).

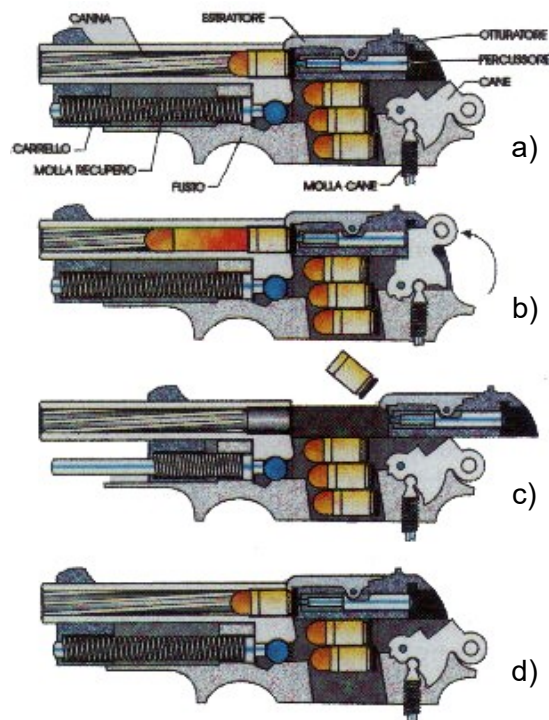


Figura 1.7: Ciclo dello sparo in un'arma semi-automatica ^[11]

1.3.2 Classificazione delle armi da fuoco

Vista l'enorme varietà di armi da fuoco, avere una classificazione unica risulta abbastanza complicato. Infatti, ci sono diversi elementi su cui ci si può basare per operare una distinzione. Il primo riguarda la lunghezza dell'arma, che porta alla distinzione tra armi lunghe e armi corte. La direttiva europea Cee 91/477 definisce

l'arma corta come “qualsiasi arma da fuoco la cui canna ha una lunghezza inferiore ai 30 cm oppure la cui lunghezza totale non supera i 60 cm”; invece l'arma lunga viene definita come “qualsiasi arma da fuoco diversa dalle armi da fuoco corte”. Tra le armi corte troviamo ad esempio rivoltelle e pistole, mentre esempi di armi lunghe sono carabine, fucili a canna liscia, fucili a pompa, moschetti, ecc... Nel caso specifico di questo elaborato sono state utilizzate tre armi corte (un revolver e due pistole semiautomatiche) e un'arma lunga (una carabina).

Una classificazione più tecnica si può fare sulla base della canna, la quale può essere liscia o rigata, a seconda che si voglia o meno impartire al proiettile una rotazione tale da incrementare la sua stabilità in volo, permettendo così una maggiore precisione nel colpire un bersaglio anche a chilometri di distanza, cosa non possibile con le armi a canna liscia.^[12] Infatti, queste ultime sono generalmente usate sulla corta distanza, nell'ordine di qualche decina di metri, e generalmente sono inefficaci oltre i 100 metri. Questo non significa che non possano essere pericolose a distanze superiori, il problema è che è difficile centrare il bersaglio e si potrebbe invece colpire inavvertitamente un oggetto o un essere vivente.

La rigatura (Figura 1.8) consiste in una serie di solchi elicoidali detti “principi”, tracciati all'interno della canna di un'arma da fuoco. Questi solchi si diversificano in numero, in profondità ed in forma nei vari tipi e modelli di arma.



Figura 1.8: Canna rigata di una pistola. Immagine tratta da ^[12]

Un'ulteriore classificazione si basa sui diversi “stili” di funzionamento, che possono essere a singola o doppia azione. Un'arma viene detta ad azione singola se l'unica azione derivante dalla pressione del grilletto è il rilascio del cane precedentemente armato, che, mettendo in moto il percussore, innescherà la polvere da sparo nella cartuccia. Quindi, con questo tipo di arma ad ogni sparo il tiratore deve riarmare manualmente il cane prima di premere nuovamente il grilletto. Questa azione comporta

l'incameramento della cartuccia nella camera di scoppio. Invece, nelle armi a doppia azione, la forza impressa sul grilletto serve sia a far abbattere il cane sia ad armare lo stesso per lo sparo successivo.

Infine, un'ultima distinzione si basa sulla modalità con la quale viene ricaricata l'arma dopo lo sparo. In particolare, si individuano armi a colpo singolo, revolver, armi semiautomatiche ed armi automatiche.^[12] L'arma a colpo singolo prevede la ricarica manuale colpo per colpo inserendo una nuova cartuccia dopo ogni sparo (quindi il ciclo è: ricarica manuale – sparo – scarica manuale). Nel revolver, invece, lo sparo comporta la rotazione automatica del tamburo contenente le cartucce, e questo movimento porta la munizione successiva in posizione di sparo. Le armi automatiche e semiautomatiche, invece, sfruttano la forza del rinculo del proiettile appena sparato per preparare allo sparo il proiettile successivo. La differenza tra le due è che nelle armi semiautomatiche il tiratore deve imprimere un'ulteriore pressione sul grilletto per azionare il percussore, mentre nelle automatiche si possono sparare più colpi in rapida successione con una singola pressione del grilletto finché questa non viene tolta o finché non si esauriscono i colpi nel caricatore (si parla di modalità di fuoco "a raffica"). Nelle armi a colpo singolo e nel revolver generalmente il bossolo rimane nell'arma in seguito allo sparo, mentre con le altre due tipologie di armi viene espulso automaticamente dopo lo sparo.^[12]

1.4 I residui della polvere da sparo

L'analisi dei residui dello sparo gioca un ruolo molto importante nelle indagini forensi. Infatti, dà al perito forense numerose informazioni, quali, ad esempio, se si tratta di omicidio, suicidio, incidente, autodifesa, ecc.; inoltre, dà un'idea di come si sia svolto il crimine, fornisce informazioni e stima del raggio di tiro, direzione e numero di armi da fuoco utilizzate.^{[13][14]}

I residui dello sparo sono i sottoprodotti delle reazioni che avvengono con l'innesco della polvere da sparo, ma provengono anche dalla combustione dei lubrificanti utilizzati per la pulizia della canna e dalla degradazione di parte dei costituenti del proiettile o del bossolo. In generale, i residui dello sparo possono essere divisi in residui inorganici (IGSR – *Inorganic GunShot Residues*) e residui organici (OGSR – *Organic GunShot Residues*).

Le componenti inorganiche vengono generate in base alla composizione dell'innesco e dalla combustione della carica propulsiva combinata con gas e calore. Le miscele dell'innesco 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, come ad esempio piombo, bario e antimonio che derivano rispettivamente da stivato di piombo, nitrato di bario e solfuro di antimonio, composti alla base della formulazione dei primer^[14]. Questi residui sono quelli più analizzati in ambito forense soprattutto per la loro maggiore stabilità nell'ambiente e quindi per la loro maggiore persistenza. Per quanto riguarda queste particelle inorganiche, c'è una classificazione molto interessante sulla base del loro comportamento durante lo sparo. C'è la divisione in tre categorie, identificate da numeri romani: Categoria I, Categoria II e Categoria III.^[15] La categoria I include le particelle più piccole, di diametro compreso tra 2 e 10 µm e dall'analisi ai raggi X si trova che sono costituite da una miscela omogenea di piombo, bario e antimonio e costituiscono circa il 68% dei residui inorganici contenenti piombo. Il fatto che la distribuzione di questi elementi sia omogenea suggerisce il fatto che essi condensino uniformemente e simultaneamente.

Le altre due categorie comprendono particelle di dimensioni maggiori. La categoria II comprende il 25/35% delle particelle totali e, a differenza del caso precedente, si ha una distribuzione disomogenea e discontinua di piombo, bario e antimonio e sono caratterizzate da cavità interne che si formano durante la loro solidificazione.

Infine, alla Categoria III, che è quella minoritaria (5/6% delle particelle totali), appartengono le particelle costituite da un nucleo (generalmente uniforme) di bario e antimonio che in fase di solidificazione cattura sulla superficie i vapori di piombo derivanti dall'incisione del proiettile da parte della canna dell'arma e dai residui bruciati. Queste tre categorie corrispondono anche a tre modalità differenti di formazione dei GSR, nelle quali la temperatura e la pressione variano portando ad un aumento progressivo delle dimensioni delle particelle causato dall'aggregazione di goccioline più piccole prima della solidificazione.

La componente organica, invece, deriva principalmente dalle polveri senza fumo, che sono costituite da composti esplosivi e additivi che conferiscono proprietà specifiche alla polvere propellente come plastificanti, stabilizzanti, lubrificanti, coloranti, ...

È da tenere presente che i residui inorganici sono trasferiti con grande facilità, di conseguenza il tempo trascorso dallo sparo è decisivo nel determinare la validità delle prove basate sui IGSR. È stato stimato che la presenza di residui organici ed inorganici sulle mani o sugli indumenti di un individuo sia significativa a livello probatorio per un tempo finito di circa quattro ore dopo lo sparo (*Figura 1.9*).^[16]

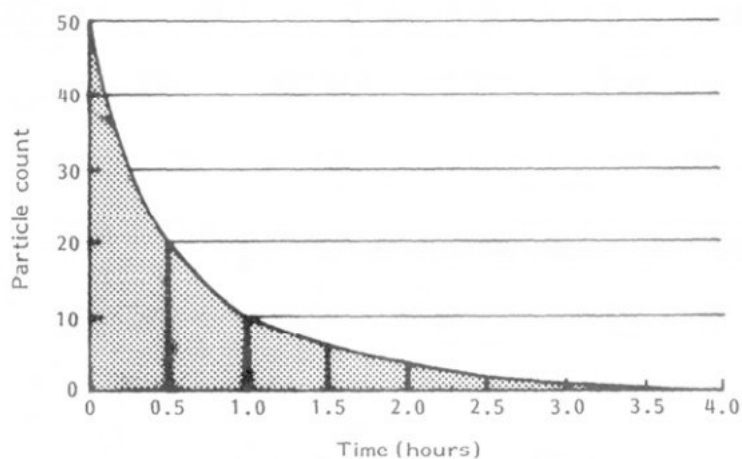


Figura 1.9: Persistenza dei GSR sulle mani in funzione del tempo trascorso

Il meccanismo di formazione dei residui coinvolge elevate temperature e pressioni che vengono raggiunte nella camera di scoppio, che portano ad una parziale fusione del proiettile che passa attraverso la canna. Una seconda importante componente di GSR deriva dai sottoprodotti della reazione di combustione del primer. I gas ad alta temperatura che si formano da queste reazioni, uscendo dall'arma, raffreddano velocemente, formando goccioline liquide che successivamente si solidificano in particelle di dimensioni maggiori.^{[17][18]} La maggior parte (70%) di queste particelle è di forma sferica, con diametri inferiori ai 5 μm , mentre le altre sono di forma irregolare, con dimensioni inferiori (<1 μm), ma di uguale composizione.

I moderni test per individuare gli IGSR prevedono la ricerca di particelle sferiche la cui composizione contiene piombo-bario-antimonio^[19]; questi elementi sono molto comuni da trovare sulle superfici investite da uno sparo, mentre non si formano in altre occasioni. Questo significa che ritrovare tutti e tre gli elementi è un buon indicatore di sparo, mentre trovarne solo uno o due non è sufficiente per stabilirlo (ad esempio elementi come bario e antimonio possono trovarsi su chi utilizza materiali elettrici).

Capitolo 2 – MATERIALI E METODI

Questo capitolo riguarda la descrizione delle principali caratteristiche delle strumentazioni e dei metodi che sono stati utilizzati per l'analisi dei residui dello sparo. In particolare, se ne esaminerà il principio di funzionamento e quali sono le principali componenti strutturali del microscopio elettronico a scansione e dello spettrofotometro UV-Vis. La discussione proseguirà poi con i cosiddetti metodi cromogenici, ovvero test che rilevano se una certa sostanza/composto chimico è presente sul reperto ed eventualmente ne mostrano la distribuzione mediante una reazione chimica in cui si formano prodotti colorati. Tra questi metodi verranno poi descritti più nel dettaglio quelli utilizzati in questo lavoro di tesi.

2.1 Microscopio elettronico a scansione (SEM)

In generale, sono disponibili due tipi di microscopia: la microscopia ottica (OM) e la microscopia elettronica. Una delle principali differenze tra le due strumentazioni è che la prima sfrutta i fotoni per restituire l'imaging del campione, mentre la seconda utilizza gli elettroni.^{[20][21]} Questo si traduce in una maggiore risoluzione, dal momento che la risoluzione di uno strumento di imaging dipende principalmente dalla lunghezza d'onda della particella utilizzata come sonda. Nel caso dell'OM, la lunghezza d'onda dei fotoni cade nel visibile (si limita a grandezze dell'ordine dei micrometri), mentre per gli elettroni, la cui lunghezza d'onda dipende dalla velocità con cui vengono accelerati, può essere anche di tre ordini di grandezza inferiore^[22], e ne consegue una risoluzione per la microscopia elettronica a scansione (SEM) che è circa 1000 volte superiore rispetto a quella dell'OM (per il SEM si può arrivare ad una risoluzione nell'ordine di pochi nm, mentre i sistemi ottici non scendono sotto i 200 nm) .

La risoluzione di un microscopio è la distanza minima tra due punti che permette di distinguerli come oggetti separati, senza confonderli come fossero un unico oggetto.

A questo punto vediamo qual è il principio di funzionamento di un microscopio elettronico a scansione. Con la microscopia elettronica a scansione si va ad indagare la superficie di un campione scansionandola con un fascio primario di elettroni ad alta energia, permettendo ingrandimenti fino a 100000 volte.^[23] È una tecnica relativamente rapida e non distruttiva.

In *Figura 2.1* è riportata la rappresentazione schematica dello strumento.

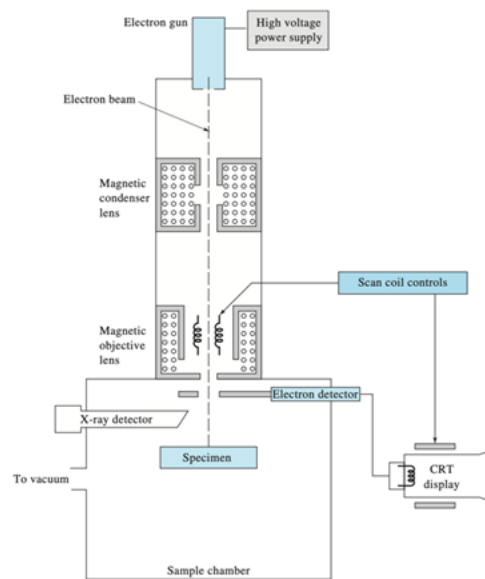


Figura 2.1: Schema di un SEM dotato di detector per gli elettroni e per i raggi X [23]

Questo strumento utilizza come sonda un fascio focalizzato di elettroni, con energia compresa tra 1 e 30 keV.^[21] Questo fascio viene di norma generato da un filamento di tungsteno per effetto termoionico, cioè viene scaldato oltre i 2500°C facendo passare in esso una corrente; questo porta all'emissione degli elettroni dalla sua punta.^[24] Gli elettroni vengono poi accelerati da una differenza di potenziale (1-30 keV) e per evitare che ricadano sul filamento è presente un anodo a disco che accelera le particelle lontano dal metallo. Inoltre, affinché il fascio di elettroni sopravviva a sufficienza per raggiungere il campione, senza impattare con altre molecole gassose, lo strumento deve trovarsi in condizioni di vuoto (10^{-4} Pa o meno^[21]).

Successivamente il fascio viene focalizzato (diminuendone il diametro fino a 10 nm) per mezzo di lenti elettromagnetiche, particolarmente efficaci per elettroni ad alta energia; in questo modo si aumenta la risoluzione dello strumento. Queste lenti sono costituite da una bobina di fili all'interno di poli magnetici metallici. Quando la corrente passa attraverso la bobina, viene generato un campo magnetico parallelo alla direzione del fascio e, dato che gli elettroni sono particelle sensibili ai campi magnetici, il loro percorso potrà essere controllato semplicemente andando a modificare la corrente che viene applicata nelle singole lenti. Come si può osservare dalla *Figura 2.1*, generalmente sono presenti due tipologie di lenti elettromagnetiche: le lenti condensatrici (le prime che gli elettroni incontrano all'interno della colonna mentre viaggiano verso il campione) e le lenti obbiettivo. Le lenti condensatrici di fatto

stabiliscono la dimensione del fascio di elettroni (che determinerà poi la risoluzione), mentre la principale funzione delle lenti obiettivo è di focalizzare il fascio sul campione.

A questo punto il fascio colpisce il campione. Questa interazione porta alla formazione di diversi elettroni (*Figura 2.2*)^[21], che, intercettati dal detector, vengono tradotti in un segnale strumentale. In particolare, considereremo soprattutto due tipi di elettroni: gli elettroni retro-diffusi (*backscattered*, BSE) e gli elettroni secondari (SE). In generale, le interazioni di un solido con un fascio di elettroni possono essere divise in due categorie: le interazioni elastiche, che influenzano le traiettorie degli elettroni nel fascio senza però alterarne l'energia, e le interazioni anelastiche, che invece determinano il trasferimento di una parte o di tutta l'energia degli elettroni al solido. L'interazione anelastica tra il fascio di elettroni e il solido (campione) fa sì che quest'ultimo si trovi in uno stato eccitato, portando all'emissione dei cosiddetti elettroni secondari.^[21] Invece, gli elettroni retro-diffusi appartengono al fascio primario e tornano indietro a seguito della collisione elastica tra il fascio di elettroni e gli elettroni di valenza degli atomi del campione. Quando un elettrone entra in collisione elasticamente con un atomo, la direzione dell'elettrone cambia, ma la sua velocità rimane praticamente inalterata, per cui la sua energia cinetica rimane essenzialmente costante. L'angolo di deflessione per ogni data collisione è casuale e può variare da 0° a 180°.

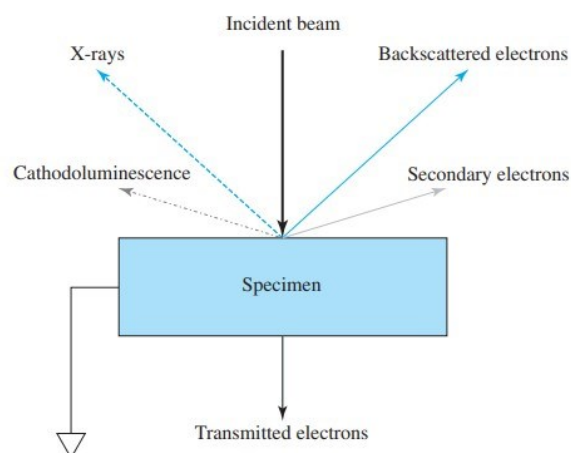


Figura 2.2: Rappresentazione schematica di alcuni segnali generati dal SEM

Come si può notare dalla *Figura 2.3*, gli elettroni secondari (a bassa energia, minore di 50 eV) e gli elettroni retro-diffusi (ad alta energia), provengono da zone differenti del campione. In particolare, gli elettroni secondari provengono da una zona più superficiale e perciò sono in grado di fornire maggiori informazioni sulla morfologia del campione e sui fenomeni di superficie; invece, gli elettroni retro-diffusi forniscono

principalmente informazioni sulla composizione del campione perché l'efficienza della retrodiffusione aumenta all'aumentare del numero atomico. Atomi più pesanti, infatti, disponendo di densità elettroniche più elevate, sono più efficienti nel deflettere gli elettroni incidenti.

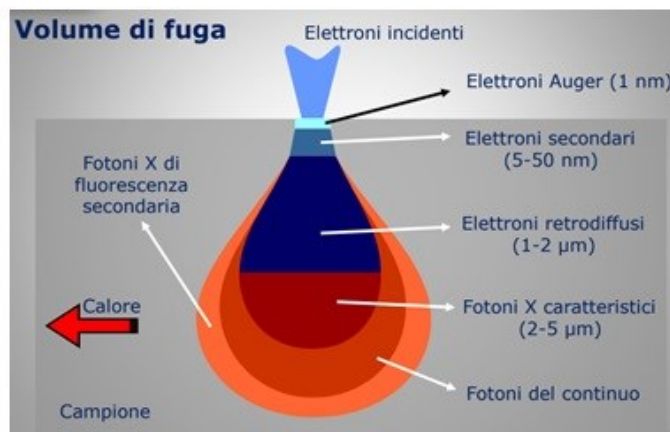


Figura 2.3: Rappresentazione del volume di interazione tra il fascio elettronico e la materia. Il volume di interazione presenta una caratteristica forma a pera dalla quale vengono emessi diversi tipi di segnali.

Questi elettroni (secondari e retro-diffusi), dopo aver interagito con il campione, vengono raccolti da appositi detector. Il rivelatore più comune per gli elettroni secondari (noto come Everhart-Thornley detector^[21]) è formato da un collettore che li accelera verso uno scintillatore, un materiale che produce fotoni quando viene colpito da elettroni. I fotoni generati dallo scintillatore vengono convertiti in elettroni da un fotomoltiplicatore, generando così un segnale elettrico che è a sua volta convertito in un pixel in scala di grigi che andrà a comporre l'immagine finale. Invece, il detector per gli elettroni retro-diffusi è formato da una coppia di piastre posizionate intorno al fascio elettronico. Queste piastre sono dei detector a semiconduttore, ossia dei dispositivi in cui l'elettrone retro-diffuso eccita delle coppie elettrone-lacuna, che, accelerate da una differenza di potenziale, formano il segnale misurato.

Quindi, con il SEM otteniamo l'immagine di particelle presenti nel campione, ma non abbiamo la certezza che si tratti effettivamente di residui dello sparo. Come fare ad identificare le particelle trovate al SEM come residui dello sparo viene spiegato dalla normativa ASTM E1588-20 "Pratica standard per l'analisi dei residui di arma da fuoco mediante SEM/EDX".^[25] Con questo sistema è possibile effettuare un'analisi morfologica ed elementare delle particelle.

Innanzitutto, le particelle di GSR sono rilevate dall'intensità del segnale di elettroni retro-diffusi. Questa è correlata alla corrente del fascio di elettroni, al numero atomico

medio e alla dimensione della particella (per dimensioni nell'ordine del diametro del fascio). In particolare, le particelle con numeri atomici medio alti (come piombo, bario e antimonio) appariranno più luminose di quelle con numero atomico medio inferiore e all'aumentare della corrente del fascio aumenta anche la quantità di segnale prodotto da ciascuna particella. Alla luce di ciò, la luminosità e il contrasto del rivelatore di BSE dovrebbero essere impostati in modo da includere le particelle ad alto numero atomico ed escludere le particelle di numero atomico basso, che non sono di interesse.

Da ciascuna di queste particelle rilevate tramite i soli segnali di BSE, si ottiene uno spettro EDX (*Energy Dispersive X-Ray* – Microanalisi a raggi X a dispersione di energia), il quale fornisce gli elementi costitutivi che potrebbero identificare una particella come coerente o caratteristica dei GSR. Infatti, la composizione elementare è la proprietà più diagnostica per determinare se una particella potrebbe essere o meno un residuo dello sparo. In particolare, la norma individua tre classi di particelle di GSR in base alla loro composizione chimica:

1. Particelle “caratteristiche” di GSR, che contengono piombo (Pb), antimonio (Sb) e bario (Ba);
2. Particelle “coerenti”, che contengono uno o due di questi tre elementi caratteristici insieme a calcio (Ca), silicio (Si) o alluminio (Al);
3. Particelle “comunemente associate”, che sono costituite da solo uno dei tre elementi caratteristici.

Vi sono infine altre due categorie di particelle “caratteristiche” e “coerenti” provenienti da munizioni con primer senza piombo: in questi casi possono essere presenti gadolinio (Gd), titanio (Ti) e zinco (Zn), gallio (Ga), rame (Cu) e stagno (Sn), o stronzio (Sr). Occorre prestare molta attenzione alla presenza congiunta di altri elementi, poiché le particelle potrebbero provenire anche da altre fonti e dunque non rientrare nelle categorie sopra citate. Ad esempio, la presenza del ferro (sebbene rara) deve essere considerata con cautela poiché potrebbe ricondurre queste particelle alla polvere dei freni delle autovetture. Lo stesso vale per la presenza dello zirconio, in quanto queste particelle possono essere associate agli air bag dei veicoli.

Ora vediamo qual è il principio alla base della spettroscopia EDX (chiamata anche spettroscopia EDS - *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*). Ogni atomo ha un numero unico di elettroni che si trovano in specifici livelli energetici. Quando il fascio di elettroni colpisce il campione, trasferisce agli atomi che lo costituiscono una parte

della sua energia. Questa può essere utilizzata dagli elettroni degli atomi per passare ad un livello energetico più alto o per essere addirittura espulsi dall'atomo. Se avviene questa transizione, l'elettrone lascia dietro di sé una vacanza, lasciando l'atomo in una condizione di instabilità. Per riacquisire stabilità, la lacuna viene colmata da un elettrone proveniente da un livello energetico più alto (Figura 2.4). Quando questo accade, la differenza di energia della transizione può essere rilasciata sotto forma di radiazione X, che ha un'energia corrispondente alla differenza di energia tra i due livelli in questione, la quale dipende dal numero atomico, che è una proprietà unica di ogni elemento. In questo modo, i raggi X rappresentano un'impronta digitale di ogni elemento e possono quindi essere utilizzati per identificare la composizione elementare di un campione.

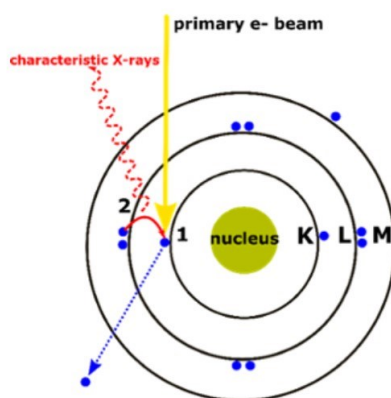


Figura 2.4: Il processo di formazione dei raggi-X 1) L'energia dovuta all'espulsione dell'elettrone lascia dietro di sé una lacuna 2) Questa lacuna viene riempita da un altro elettrone da un livello energetico più alto e viene generata della radiazione X. Immagine tratta da [26]

I risultati ottenuti dall'analisi EDX sono riportati sotto forma di spettri, con un picco per ogni elemento presente nel campione. Questa tecnica può essere utilizzata sia per l'analisi qualitativa (cioè per trovare i vari elementi presenti in un campione) sia quantitativa (per trovare le percentuali di concentrazione di ogni elemento nel campione, anche se l'effetto matrice spesso interferisce con un'esatta determinazione). Un suo vantaggio è l'essere una tecnica di caratterizzazione non distruttiva che richiede una minima o nulla preparazione del campione.

L'analisi EDX è diventata una tecnica molto comune al punto da essere di fatto una parte essenziale di ogni moderno strumento SEM.

2.2 Spettrofotometria UV-Vis ^[27]

La spettrofotometria UV-Vis permette di ottenere informazioni quantitative su sostanze dotate di gruppi funzionali in grado di assorbire energia nel campo della radiazione UV-visibile. Le radiazioni assorbite sono quelle aventi energia tale da provocare transizioni elettroniche tra livelli energetici diversi; l'energia assorbita è caratteristica di una data sostanza, infatti dipende dagli atomi che compongono la sostanza stessa e dai legami di tali atomi all'interno delle molecole.

Quando un fotone UV o visibile viene assorbito da una molecola, questa passa dallo stato elettronico fondamentale ad uno stato elettronico eccitato. Il parametro che si misura è l'assorbanza (A), che essenzialmente è l'intensità della radiazione elettromagnetica di una data lunghezza d'onda che viene assorbita da un corpo. L'assorbanza è anche definita come l'opposto del logaritmo della trasmittanza (T):

$$A = -\log_{10} T = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \log \frac{I_0}{I} \quad (2.1)$$

dove I_0 e I sono rispettivamente l'intensità della radiazione incidente e trasmessa.

La trasmittanza, a sua volta, è definita come il rapporto tra l'intensità della radiazione incidente e quella trasmessa ed esprime quale frazione della luce incidente ha attraversato il campione senza essere assorbita. Può assumere valori compresi tra 0 e 1 e tale rapporto è tanto più piccolo quanto maggiore è stato l'assorbimento.

In questo modo, quindi, si misura la quantità di radiazione che viene assorbita da una sostanza in soluzione. Questa è una tecnica semplice, rapida, moderatamente specifica e applicabile anche in presenza di piccole quantità di campione.

Come detto inizialmente, è possibile effettuare analisi quantitative^[28], legate all'esistenza di una relazione tra la concentrazione della specie in soluzione e l'assorbimento di una radiazione ad una data lunghezza d'onda.

La legge alla base dell'analisi spettrofotometrica quantitativa è la legge di Lambert-Beer, la quale afferma che quando un fascio di luce passa attraverso una cella trasparente contenente una sostanza assorbente, può verificarsi la riduzione dell'intensità della luce.^[28] Matematicamente, la legge di Lambert-Beer è espressa dalla seguente equazione:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C \quad (2.2)$$

dove:

- A= assorbanza
- ε =coefficiente di estinzione molare, specifico per ogni sostanza ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

- b =cammino ottico (lunghezza della cella) (cm)
- C =concentrazione della soluzione (M =mol/L)

Dal momento che ϵ e b sono costanti, l'assorbanza risulta essere direttamente proporzionale alla concentrazione della soluzione presente all'interno della cella; infatti, maggiore è il suo valore e più molecole in grado di assorbire la radiazione elettromagnetica saranno presenti.

In generale, uno spettrofotometro si può dividere in quattro componenti principali:

- 1- Sorgente
- 2- Monocromatore
- 3- Cella con il campione
- 4- Rivelatore

1- La sorgente origina la radiazione policromatica che arriverà al campione. Nel caso di uno spettrofotometro UV-Vis, che quindi misura sia la luce UV che quella visibile, sono presenti due lampade, in modo da coprire l'intero intervallo da 190 a 800 nm. Per la regione del visibile si utilizzano lampade ad incandescenza (es. filamento di tungsteno), mentre per la regione UV si adoperano lampade a scarica di un gas (deuterio o idrogeno). Queste ultime sono costituite da un'ampolla di quarzo contenente il gas, nella quale viene attivata tra due elettrodi una scarica elettrica con conseguente emissione di radiazione. Gli spettrofotometri UV-visibile avranno quindi al loro interno queste due lampade, che vengono opportunamente intercambiate. Il valore di cambio lampada è in genere intorno a 350 nm;

2- Il monocromatore è il sistema ottico usato per disperdere la luce policromatica in bande monocromatiche con cui, quindi, si selezionano le lunghezze d'onda che arriveranno al campione; si può selezionare una qualsiasi lunghezza d'onda oppure effettuare una scansione di lunghezze d'onda. Sono due le tipologie di monocromatori più utilizzati: i prismi e i reticoli.

I prismi di rifrazione (*Figura 2.5*) si basano sul fatto che l'indice di rifrazione di un materiale è funzione della lunghezza d'onda e quindi diverse lunghezze d'onda verranno rifratte con diversi angoli. Quando un raggio di luce bianca (tipicamente quella generata dalla sorgente) colpisce un prisma di vetro, viene scomposto in diversi colori (perché la luce bianca è in realtà composta da

radiazioni di diversi colori e quindi di diverse lunghezze d'onda). A seconda della posizione e dalla larghezza della fenditura di uscita arriveranno al campione lunghezze d'onda diverse.

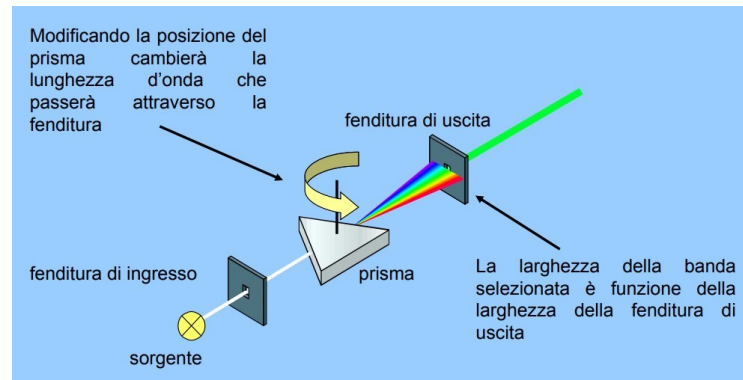


Figura 2.5: Rappresentazione del funzionamento di un monocromatore a prisma

I reticoli possono essere a trasmissione o a riflessione. Un monocromatore a reticolo contiene anche lenti e fenditure, necessarie al corretto funzionamento. I reticoli a trasmissione sono costituiti da una lastra di vetro sulla cui superficie è incisa una trama molto fitta di linee parallele, uguali ed equidistanti, a distanze confrontabili con la lunghezza d'onda della luce. La separazione delle varie lunghezze d'onda si ottiene perché le onde in uscita dai reticoli a trasmissione danno interferenza costruttiva ad angoli diversi per le diverse lunghezze d'onda. Invece, i reticoli a riflessione sfruttano il fenomeno della diffrazione della luce che viene riflessa. Si tratta di una superficie dura, otticamente piana e lucida, sulla quale sono state incise un numero elevato di scanalature parallele e molto ravvicinate. Anche in questo caso l'interferenza dei raggi uscenti è costruttiva ad angoli diversi per le diverse lunghezze d'onda;

- 3- Nella cella è presente il campione, posto all'interno di cosiddette "cuvette". Queste ultime, oltre ad essere trasparenti alla radiazione impiegata, devono avere un ben preciso cammino ottico (la lunghezza percorsa dalla radiazione nel campione) che dovrà essere sufficiente per avere assorbimenti rilevabili dallo strumento;
- 4- Il rivelatore, infine, trasforma l'intensità della radiazione elettromagnetica giunta ad esso in un segnale elettrico.

In realtà è presente anche un amplificatore, che, per l'appunto, amplifica il segnale elettrico del rivelatore, e il registratore posto alla fine ci fornisce il valore di assorbanza.

Quanto appena descritto può essere rappresentato schematicamente come in *Figura 2.6*:

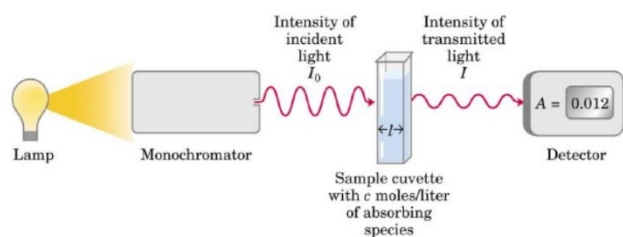


Figura 2.6: Rappresentazione schematica di uno spettrofotometro UV-Vis a singolo raggio

Un'ultima considerazione da fare è che esistono diversi tipi di spettrofotometro; in particolare, si può fare la distinzione tra singolo raggio e doppio raggio.

Gli spettrofotometri a singolo raggio (*Figura 2.6*) presentano un unico comparto per celle e quindi non sono molto comodi per ottenere spettri di assorbimento dal momento che per ogni misura si deve ripetere l'azzeramento con il bianco, oppure registrare prima lo spettro del bianco, poi lo spettro del campione e, infine, sottrarre al secondo il primo. Il bianco è costituito dal solvente ad eccezione della sostanza di cui si vuole misurare l'assorbimento.

Invece, negli spettrofotometri a doppio raggio (*Figura 2.7*) si ha un sistema che invia due raggi identici per frequenza ed intensità. Uno di questi attraverserà il campione, mentre l'altro il bianco, per cui si avrà un confronto continuo tra l'assorbanza del campione e quella del bianco.

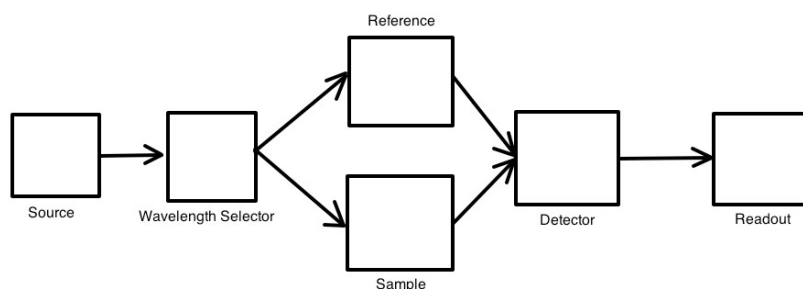


Figura 2.7: Rappresentazione schematica di uno spettrofotometro UV-Vis a doppio raggio

La radiazione proveniente dal monocromatore si divide in due raggi che vengono inviati contemporaneamente al campione e al bianco. Il campione assorbe parte della radiazione incidente e quindi il raggio trasmesso risulterà attenuato. Infine, il computer registra entrambe le radiazioni provenienti dalle due celle in modo alternato e calcola il rapporto, ottenendo così la trasmittanza che viene poi convertita in assorbanza.

2.3 Metodi cromogenici per l'analisi dei residui dello sparo ^[10]

Dopo aver parlato degli strumenti che sono stati utilizzati in questo lavoro, passiamo ora in rassegna i cosiddetti "metodi cromogenici". I suddetti metodi permettono di rilevare la presenza mirata di alcuni elementi o composti chimici mediante una reazione chimica di particolari sostanze con i residui di cui si vuole rilevare la presenza. Dall'analisi di questi residui si è visto che si possono ottenere informazioni riguardo alla loro composizione, distribuzione e concentrazione sul bersaglio, e da ciò spesso è possibile ricavare informazioni sulla distanza dell'arma, al momento dello sparo, dalla superficie investita dai residui. Questi metodi si basano sull'analisi della forma e dimensione, la morfologia, dell'alone di residui depositati dallo sparo.

I residui dello sparo contengono svariate sostanze, alcune piuttosto rare in natura, altre molto comuni. Le sostanze che si cercano comunemente sono i residui della polvere combusta (i nitriti), alcuni elementi presenti nei residui della miscela d'innescò (piombo e bario) e i residui del proiettile (piombo, rame e nichel). Ovviamente per ogni residuo c'è un reagente ad hoc che reagisce con esso colorandolo e rendendolo visibile anche a occhio nudo. In particolare, alcuni reagenti sono specifici e reagiscono direttamente con un dato elemento, formando un colore preciso esclusivamente in presenza di un'unica sostanza. Altri invece lo sono meno, reagendo anche con sostanze diverse da quella cercata e richiedono un secondo reagente chimico per ottenere la specificità del test.

Più nel dettaglio i metodi utilizzati in questo lavoro di tesi sono:

- il metodo di Griess per l'analisi della polvere da sparo combusta o parzialmente combusta, in particolare i nitriti. Questo test è usato frequentemente per determinare la distanza di sparo e funziona solamente entro la portata dei residui espulsi dalla volata dell'arma, che in pratica non supera il metro e mezzo di distanza, ma spesso è molto più corta;
- il metodo con l'acido rubeanico per le tracce di rame originate generalmente dal proiettile. La polvere da sparo e le miscele di innescò non contengono rame, ma non è da escludere che lo sparo asporti particelle dai bossoli, costituiti di solito da ottone, cioè una lega di rame e zinco. Alcuni laboratori hanno documentato risultati positivi nella determinazione della distanza di sparo anche con questo metodo. Lo stesso reagente (acido rubeanico) può essere utilizzato per evidenziare tracce di nichel;

- il metodo con il rodizonato sodico per determinare le tracce di piombo derivanti dall'innesco o dal proiettile. Anch'esso si applica per determinare la distanza di sparo ed è valido per identificare tracce di piombo lasciate dal proiettile anche a distanze di molti metri.

È opportuno precisare che, qualora si volesse eseguire questi test in sequenza (cosa che di norma di fa), bisognerebbe seguire un ordine preciso, poiché i vari reagenti utilizzati potrebbero interferire gli uni con gli altri. Ad esempio, l'ambiente acido del metodo con il rodizonato sodico solubilizza e trasferisce anche i residui di rame, quindi è necessario condurre questo test dopo tutti gli altri. Viceversa, la soluzione di ammoniaca usata per determinare il rame non agisce sul piombo, lasciandolo in situ. Il vantaggio dei test cromogenici è che sono facili da eseguire, rapidi ed economici.

In passato, era largamente utilizzato un altro metodo chemiografico noto come "guanto di paraffina", ad oggi caduto in disuso a causa della dubbia validità in ambito processuale. Questo metodo consisteva nel trasferire i potenziali residui, presenti sulla mano del presunto sparatore, su uno strato di paraffina e nel verificare con la reazione di Griess la presenza di nitriti e nitrati, che al tempo si ritenevano indicatori di sparo. Il problema di questo metodo era che veniva utilizzato per identificare se una persona avesse sparato o meno, cosa non affidabile dal momento che i nitrati si possono trovare in moltissime sostanze di uso comune e non sono univocamente riconducibili allo sparo.

Invece, i metodi che sono stati utilizzati in questo lavoro funzionano sotto altre premesse. Innanzitutto, il metodo di Griess utilizzato rileva solo i nitriti, molto più rari in natura e instabili chimicamente rispetto ai nitrati e, inoltre, la reazione si applica solitamente agli oggetti e non alle persone. L'interpretazione dei risultati si basa poi sulla presenza dei nitriti assieme alla morfologia dell'alone di sparo.

Anche i metodi proposti per rilevare i metalli non dicono mai "chi" ha sparato, ma "che" è stato esploso un colpo (e magari la distanza, la direzione, ecc.), quindi non si usano direttamente sui sospettati, ma su oggetti o al massimo sui cadaveri.

Nota: come si può evincere da quanto detto in precedenza, i risultati di questi test sono qualitativi e non quantitativi (cioè dicono se una certa sostanza è presente e come è distribuita, ma non quanta ce n'è). Di conseguenza, per poter effettuare lo studio sulla datazione, questi metodi sono stati adattati ad una misura quantitativa in soluzione.

La descrizione dei tre metodi in questione verrà effettuata nel seguente modo: inizialmente verrà descritto il metodo come normalmente viene utilizzato in balistica, per poi esporre (più approfonditamente nel *Capitolo 3*) come è stato adattato ai nostri scopi. Una delle principali differenze e difficoltà riscontrate è che in letteratura questi metodi sono applicati sui reperti (stato solido), mentre nel nostro caso si è lavorato in soluzione.

2.3.1 La rilevazione nei nitriti con il metodo di Griess modificato ^[10]

Un metodo semplice ed efficace per stimare la distanza di sparo di colpi ravvicinati, consiste nel trasferire chimicamente l'alone dei residui della polvere da sparo, depositati sui vestiti della vittima o su altri oggetti, su un foglio bianco, il quale si colorerà grazie ad una reazione chimica permettendo la valutazione a occhio nudo della presenza e della distribuzione dei residui.

Durante lo sparo, l'arma emette una nube di residui carica di particelle di polvere da sparo combusta ed incombusta. I residui della combustione parziale o totale delle polveri sono ricchi di nitriti ($-\text{NO}_2$), mentre i grani di polveri incombusti contengono nitrati ($-\text{NO}_3$). I primi sono quelli che vengono solitamente analizzati, dal momento che non sono comuni né stabili nell'ambiente, mentre i nitrati si trovano più comunemente in natura e in molte sostanze non associabili alla polvere da sparo (come, ad esempio, gli alimenti).^[29] I nitriti sono inoltre presenti nei residui di quasi tutti i tipi di polvere da sparo, inclusi quelli della polvere nera.^[30]

È già stato visto che il test di Griess può essere utilizzato anche per determinare la distanza dello sparo, sparando a distanze variabili ed evidenziando gli aloni dei residui lasciati sui bersagli. La stima della distanza per l'evento delittuoso in analisi si esegue confrontando le dimensioni degli aloni riprodotti sperimentalmente con quello evidenziato sul reperto. In particolare, se la distanza dal bersaglio non è eccessiva, le particelle di polvere incombusta o parzialmente combusta, che sono espulse ad alta velocità dalla canna, ci impattano contro, aderendovi. Per dare un'idea figurativa del fenomeno, possiamo immaginare che la polvere si allontani dalla volata dell'arma in modo conico, con il vertice del cono rivolto verso l'arma (*Figura 2.8*); quindi maggiore è il diametro dell'alone e maggiore sarà la distanza di sparo.

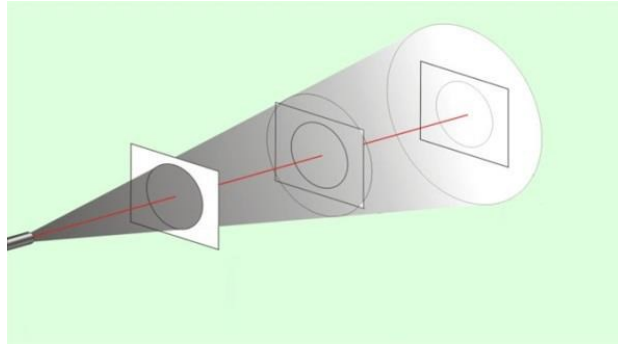


Figura 2.8: Andamento conico della dispersione dei residui della polvere da sparo ^[10]

In *Figura 2.9* sono riportati alcuni esempi che mostrano come, a seconda della distanza, si ottenga un alone più o meno grande.

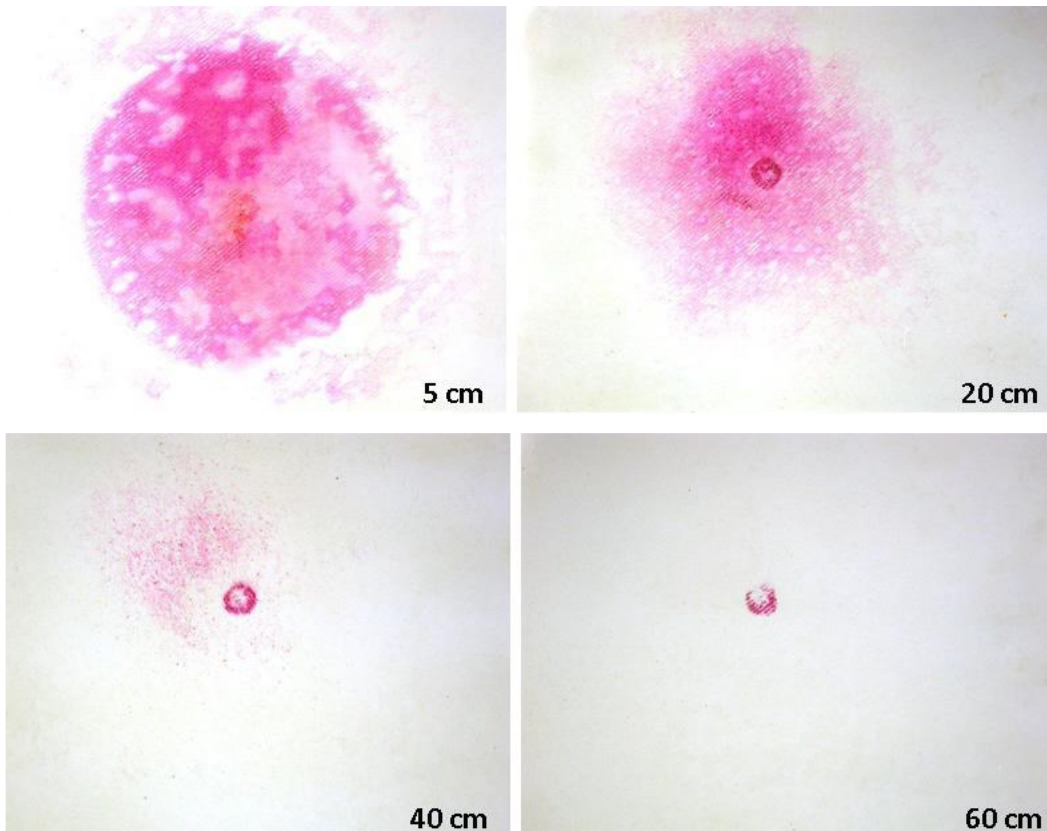


Figura 2.9: Prove di sparo per determinare la distanza ottenute mediante test con il rodizonato sodico. Maggiore è la distanza e minore sarà l'alone rilasciato. ^[10]

Quindi, la reazione di Griess è una reazione chimica usata per rilevare specificatamente la presenza di nitriti e misurarne la concentrazione per via spettrofotometrica.

La storia di questo metodo ebbe inizio nel 1928, quando il chimico tedesco Goroncy propose l'uso dell' α -naftilammina e dell'acido solfanilico in una soluzione di acido acetico per rilevare i nitriti presenti nei residui della polvere da sparo. La reazione con i nitriti formava una colorazione rosa e l'intensità del colore indicava

approssimativamente la distanza dello sparo. Questo metodo non mostrava però la distribuzione dei residui ed era distruttivo per il campione reperato. Una versione alternativa del metodo arrivò con Joseph Walker nove anni dopo, permettendo di ottenere una rappresentazione grafica dell'alone dei nitriti, con la quale si poteva ricavare in laboratorio la distanza da cui era partito lo sparo, senza danneggiare i reperti. Tuttavia, nei primi anni '70 si scoprì che l' α -naftilammina fosse cancerogena. Di conseguenza, Watson introdusse una variazione utilizzando il reagente di Marshall (una soluzione di acido solfanilico in acqua combinata in parti uguali con una soluzione di N1-naftiletilendiammina dicloridrato in alcol metilico). Questo nuovo metodo prese il nome di test di Griess.^[31] Però, verso la fine degli anni '70, si scoprì che anche il reagente di Marshall era cancerogeno e quindi si riprese la ricerca di un agente privo di tossicità, specifico per l'esame in questione e che potesse essere integrato nella procedura in uso. Alla fine, si identificò l' α -naftolo come un'ulteriore possibile alternativa.

Tutte queste formulazioni del test di Griess evidenziano la presenza di nitriti sulla superficie esaminata attraverso una reazione chimica che avviene su una superficie di riscontro (ad esempio un foglio di carta fotografica desensibilizzato, cioè trattato con fissanti per evitarne l'oscuramento quando esposto alla luce) e non direttamente sull'oggetto in questione. I residui di nitriti presenti sulla superficie analizzata sono sottoposti all'azione combinata di acido acetico e calore (tramite un ferro da stiro). La reazione chimica produce acido nitroso, il quale si combina poi con l'acido solfanilico, presente sul foglio di riscontro, formando un composto di diazonio. Infine, quest'ultimo reagisce con l' α -naftolo (anch'esso presente sul foglio di riscontro) portando ad una colorazione arancione.

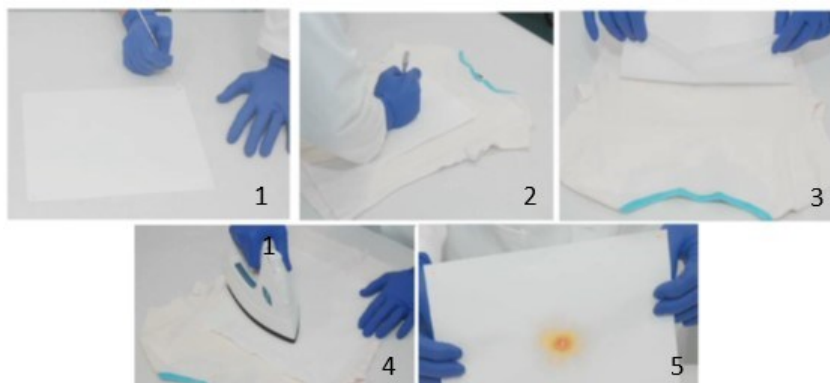


Figura 2.10: Step per l'applicazione del metodo. 1) Verifica del foglio di riscontro alla reazione con i nitriti. Un bastoncino di cotone trattato con nitrito di sodio viene imbevuto in una soluzione di acido acetico glaciale al 15%. Se toccando i quattro angoli del foglio compare una colorazione arancione chiaro, allora i reagenti sono efficaci e possono essere utilizzati; 2) Il lato reattivo del foglio viene messo a contatto con la superficie di sparo del reperto (il lato con i nitriti), segnando con una matita alcuni punti di riferimento sul foglio (serve per ricostruire in seguito la collocazione dell'alone rispetto al reperto); 3) Una garza viene immersa nella soluzione di acido acetico glaciale al 15% e viene stesa sul reperto formando il sistema foglio di riscontro-reperto-garza imbevuta; 4) Viene fatto passare un ferro da stiro caldo sulla garza; 5) Si nota la comparsa di una colorazione arancione sul foglio che testimonia la presenza di nitriti sul reperto.

In *Figura 2.10* viene descritta la procedura “standard” di applicazione del metodo. Nel caso di questo lavoro di tesi, invece, per poter effettuare un’analisi quantitativa, la reazione è stata condotta utilizzando il reattivo di Griess modificato (reagente già pronto fornito dalla *SigmaAldrich*), formato da una miscela di acido solfanilico (*Figura 2.11*) e α -naftilammina (*Figura 2.12*), in soluzione acida. È stata preparata una soluzione 10 mM di reattivo di Griess modificato in acqua deionizzata (per il peso molecolare si è considerata la somma dei pesi molecolari dei due componenti):

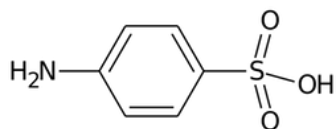


Figura 2.11: Struttura molecolare dell'acido solfanilico

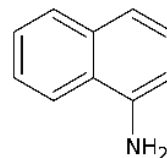


Figura 2.12: Struttura molecolare dell'1-naftilammina

Il meccanismo di reazione (*Figura 2.13*) rimane sostanzialmente lo stesso: i nitriti presenti nella polvere da sparo reagiscono con l’acido solfanilico, formando il sale di diazonio corrispondente, il quale reagisce con l’1-naftilammina con produzione di un colorante azoico di colore viola/rosa che presenta un picco massimo di assorbimento a 540 nm. L’intensità del colore dà una misura della quantità di nitriti presenti nel campione.

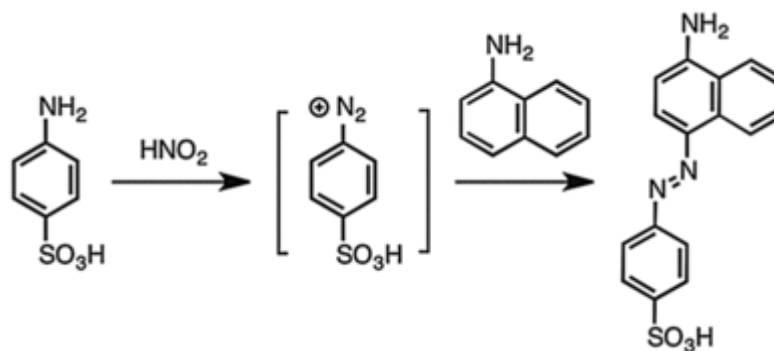


Figura 2.13: Meccanismo di reazione per la determinazione dei nitriti mediante l'utilizzo del reattivo di Griess

La reazione non è immediata, bisogna pertanto attendere almeno 15 minuti prima di effettuare la misura con lo spettrofotometro.

2.3.2 La rilevazione dei residui di rame con l'acido rubeanico (ditiossamide, DTO)^[10]

Il materiale più utilizzato per produrre i mantelli dei proiettili è l'ottone, che consiste in una lega composta da rame e zinco. Le leghe di ottone usate per la produzione dei mantelli contengono di solito il 5% o 10% di zinco, mentre tutto il resto è rame. I mantelli sono chiamati anche "blindatura" o "camicatura" e, di conseguenza, i proiettili dotati di rivestimento metallico sono detti "blindati". In alternativa, ci sono i cosiddetti proiettili "ramati", cioè ricoperti non da un mantello di ottone ma da uno strato di rame depositato elettroliticamente. In ogni caso, entrambe queste tipologie di proiettili hanno una cosa in comune: la loro superficie è ricoperta di rame o da una lega di rame, la cui presenza è rilevabile con l'acido rubeanico attraverso una reazione chimica che produce complessi colorati. Oltre al rame, l'acido rubeanico reagisce anche con il nichel, dando una colorazione rosa. Questo esame non elimina il rame, ma semplicemente lo lega chimicamente, mantenendolo disponibile per eventuali altre analisi strumentali (ad esempio l'AAS - *Spettrometria di Assorbimento Atomico* o la NAA - *Analisi per Attivazione Neutronica*).

Questo è un metodo utilizzato anche in istochimica ^[32] per determinare il rame nei tessuti, portando alla comparsa di precipitati nero-verdastri (*Figura 2.14*).

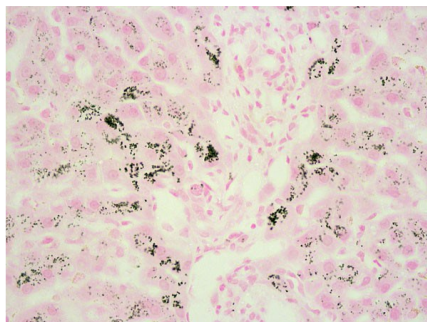


Figura 2.14: Risultato del trattamento dei tessuti con l'acido rubianino. Si nota la comparsa di una colorazione nero-verde

L'acido rubeanico (*Figura 2.15*) è un acido debole, capace di formare composti chelati con ioni metallici. Questi composti sono intensamente colorati.

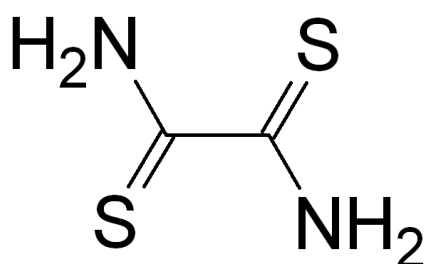


Figura 2.15: Struttura molecolare dell'acido rubeanico (ditiossamide)

Quello che succede durante la reazione non è ancora oggi del tutto chiaro. In letteratura si trovano diversi articoli che propongono strutture diverse del complesso che si va a formare. Ad esempio, allo stato solido gli ioni Cu(I) si coordinano all'atomo di N e S di due molecole di acido rubeanico (*Figura 2.16*); invece, in soluzione, in presenza di un'elevata quantità di cloruro di sodio, c'è una possibilità che si vada a formare un complesso polinucleare dove i due gruppi amminici di due molecole di ditiossamide sono collegati da un atomo di Cu(I) proveniente dal complesso (CuCl₂)Na^[33]. La struttura di questo complesso polinucleare è riportata in *Figura 2.17*.

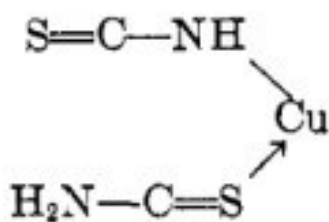


Figura 2.16: Struttura del complesso del Cu(I) con l'acido rubeanico che si forma allo stato solido

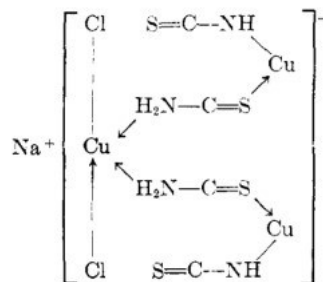


Figura 2.17: Struttura del complesso polinucleare che si forma in soluzione

È stata proposta anche la formazione di un ciclo a cinque membri che si forma tra l'acido rubeanico e ioni divalenti come rame, cobalto, nichel e palladio.^[34] In questa struttura lo ione metallico si coordina ai due atomi di zolfo, come mostrato in *Figura 2.18*.

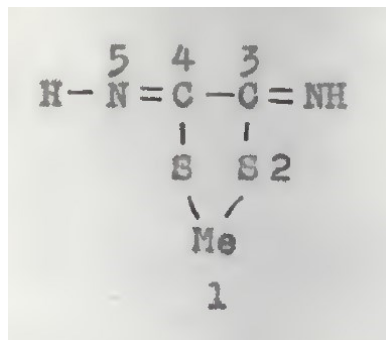


Figura 2.18: Ciclo a cinque membri che si forma con ioni divalenti

Il metodo si utilizza normalmente trasferendo parte del rame presente sul sito in esame su un supporto, per esempio un pezzo di carta filtro. Bagnando il supporto con la soluzione di acido rubeanico si ottiene la reazione colorata che indica la presenza del rame.

Inizialmente si spruzza la soluzione di ammoniaca sulla carta filtro, dopo di che la si preme con forza per almeno 30 secondi contro il sito da analizzare. Una volta asciutta, si spruzza poca soluzione di acido rubeanico e si osserva la comparsa del colore.

A differenza degli altri metodi, la ricerca del rame non può essere eseguita direttamente sul reperto, ma c'è sempre il trasferimento della traccia su un foglio di carta filtro a causa delle interferenze causate dagli altri metodi cromogenici.

Per poter lavorare in soluzione la prima cosa da fare è solubilizzare il rame. Per fare ciò, si utilizza una soluzione di ammoniaca in acqua deionizzata ($\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}=3:1$). Dopo di che, si aggiunge una soluzione di acido rubeanico 0,2% (peso/volume) in etanolo che porta la colorazione della soluzione ad una tonalità giallo/arancione. Questa soluzione presenta un picco massimo di assorbimento a 380 nm (per la procedura completa vedere *Capitolo 3.4*).

2.3.3 La rilevazione dei residui di piombo con il rodizonato sodico ^[10]

Il piombo è uno degli elementi più diffusi nelle armi leggere; infatti, alcune sue caratteristiche, quali il peso specifico, la facilità di lavorazione a freddo e il basso costo di produzione, ne hanno fatto il materiale ideale per la produzione dei proiettili. Lo si può trovare anche negli inneschi, ad esempio sotto forma di stufnato di piombo.^[35]

L'esame con il rodizonato sodico evidenzia la presenza del piombo attraverso una reazione chimica che dà un prodotto di colore rosa.

Questo metodo si utilizza sia per analizzare gli indumenti della vittima e stimare la distanza di sparo (solo per brevi distanze), sia per studiare i siti di impatto dei proiettili su superfici di vario tipo e ricavarne informazioni utili per la ricostruzione degli eventi (per esempio stabilire la direzionalità del tiro). La procedura è applicata direttamente sul reperto da analizzare o su un supporto di riscontro (un foglio di carta da filtro).

Lo sparo di un proiettile contenente piombo porta alla formazione di una nube di particelle solide e di vapori di piombo.^[35] Nei primi centimetri di volo, il proiettile sparato è investito dalla nube dei residui ed è ricoperto da un sottile strato di "inquinanti" di piombo. Mentre la nube di vapori si estingue presto (permane fino a qualche decina di centimetri dallo sparo), il piombo che si deposita sul proiettile aderisce alla superficie fino al momento in cui il proiettile non impatterà contro il bersaglio.

Analogamente a quanto visto con il metodo di Griess, anche in questo caso è possibile stimare la distanza dello sparo e la visualizzazione colorata dei vapori di piombo condensati sul reperto è un valido strumento per farlo. In pratica, si eseguono una serie di spari su bersagli campione con l'arma e le munizioni reperite, a distanze variabili e note. Così facendo si ottengono degli aloni di residui di dimensioni diverse, che sono resi visibili a occhio nudo mediante l'utilizzo dei metodi cromogenici descritti in questa tesi. Si riesce quindi a determinare la distanza da cui è avvenuto lo sparo in un evento criminoso andando a confrontare la grandezza dell'alone presente sulla scena del crimine con quelli ottenuti in "laboratorio".

La determinazione del piombo con il rodizonato sodico viene sfruttata anche in altre circostanze. In una di esse viene studiato il "collarino di detersione", lasciato dal proiettile quando penetra un bersaglio e aiuta a stabilire se il buco in questione è un foro di ingresso o di uscita del proiettile (ad esempio viene utilizzato in medicina legale sul corpo della vittima). Il collarino di detersione è un anello scuro, formato dai residui dello sparo che si trovavano sulla superficie del proiettile e "detersi" dal proiettile quando passa attraverso la superficie esterna del bersaglio. Lo sporco del collarino di detersione è raccolto durante il movimento del proiettile lungo la canna. La presenza di questo elemento è una prova inequivocabile del foro d'ingresso di un proiettile. Infatti, se il proiettile aveva sulla sua superficie residui di piombo, il rodizonato sodico

sarà in grado di rilevarlo confermando un foro d'ingresso, indipendentemente dalla distanza dello sparo.

Passiamo ora alla descrizione del metodo dal punto di vista pratico. Innanzitutto, il rodizonato sodico (*Figura 2.19*) è un indicatore di colore blu-verde, molto solubile in acqua, alla quale impartisce una colorazione giallo-arancione. Questa soluzione ha lo svantaggio però di essere molto instabile e di decomporsi in breve tempo (un'ora circa); infatti, nella pratica potrebbe essere necessario prepararla più volte nell'arco di una giornata.

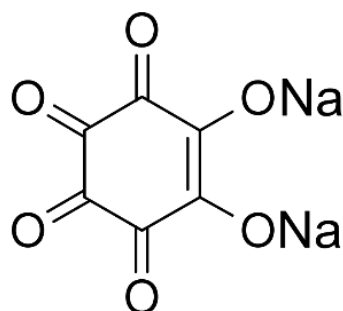


Figura 2.19: Struttura molecolare del rodizonato sodico, utilizzato per l'esaltazione cromogenica del piombo

Questa reazione cromogenica può avvenire sia direttamente sul reperto in esame, sia su una superficie di riscontro (foglio di carta filtro). Per entrambi i casi i reagenti utilizzati e la chimica delle reazioni sono analoghi. Con il metodo diretto si spruzzano i reagenti chimici direttamente sulla superficie da analizzare. Si parte bagnando la superficie del reperto con una soluzione satura di rodizonato sodico in acqua distillata, per poi applicare una soluzione tampone, composta da bitartrato sodico e acido tartarico in acqua distillata. Questa soluzione elimina il colore bruno di fondo della soluzione di rodizonato sodico, facendo comparire una colorazione rosa, indicativa del piombo (*Figura 2.20*). Per verificare che il colore rosa sia dato effettivamente dal piombo, si spruzza una soluzione di acido cloridrico diluito sulla zona in esame. Le zone in cui è presente solo il piombo si coloreranno di blu/viola (*Figura 2.21*).

Se invece il reperto è troppo scuro per permettere l'applicazione diretta dei reagenti, sarà necessario trasferire gli aloni di residui su un foglio di carta filtro. Per fare ciò si usa la stessa modalità descritta per il metodo di Griess (*Capitolo 2.3.1*). Una volta avvenuto il trasferimento, si applica al foglio la procedura descritta qui sopra.



Figura 2.20: Reperto prima e dopo l'applicazione della soluzione tampone



Figura 2.21: Reperto prima e dopo l'aggiunta della soluzione di HCl. Se è presente piombo la zona si colorerà di blu/viola

Anche in questo caso per lavorare in soluzione bisogna solubilizzare il piombo raccolto durante il campionamento (procedura completa esposta nel *Capitolo 3.5*). Per fare ciò è stata preparata una soluzione al 15% di acido acetico in acqua deionizzata. Dopo di che si è applicata una soluzione tampone ottenuta sciogliendo 1,9 grammi di bitartrato di sodio e 1,5 grammi di acido tartarico in 100 mL di acqua distillata. La funzione di questa soluzione è contribuire alla completa solubilizzazione del piombo, ma soprattutto stabilire un pH pari a 2,8, fondamentale per innescare la reazione cromogenica. È necessario avere un pH acido (in particolare minore di 6) per riuscire a mantenere il piombo nella forma ionica (Pb^{2+}), perché altrimenti precipiterebbe

sottoforma di idrossido di piombo $[Pb(OH)_2]$. A questo punto viene aggiunta la soluzione satura di rodizonato sodico portando alla comparsa di una colorazione rosa. Questa reazione con l'indicatore può risentire del grado di acidità (e per questo è necessaria la soluzione tampone), ma anche della presenza di eventuali inquinanti presenti sul campione. Infatti, il rodizonato sodico reagisce anche con altri metalli quali calcio, bario o stronzio. Come anticipato, per avere la conferma che la colorazione ottenuta è effettivamente dovuta alla presenza del piombo e non causata da altri elementi inquinanti, si è aggiunta una soluzione di acido cloridrico diluito (soluzione al 5%). Se il colore rosa vira a blu/viola, la presenza del piombo è confermata. Questa è una reazione specifica per il piombo. Ad esempio, il bario (che può essere presente in alcune miscele d'innescio) dà una colorazione arancione in seguito alla reazione con il rodizonato sodico, mentre l'aggiunta della soluzione di acido cloridrico colora il bario di rosa.

Il meccanismo alla base del cambio di colorazione è riportato in *Figura 2.22*:

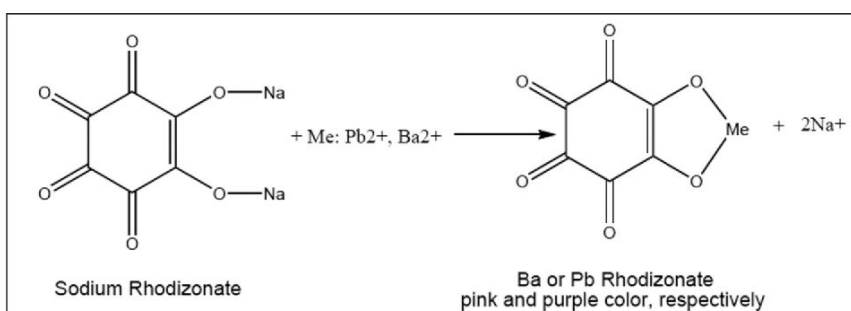


Figura 2.22: La reazione chimica alla base del test con il rodizonato sodico. Immagine tratta da [36]

Il rodizonato sodico reagisce con il metallo (Me) formando un ciclo a cinque termini. Questo cambio nella struttura del composto indicatore porta ad un cambio di colorazione della soluzione, cosa che permette l'esaltazione e la rilevazione del piombo.

Capitolo 3 – PARTE SPERIMENTALE

Questo capitolo discute la parte sperimentale del lavoro di tesi. Verranno esposte le tecniche di campionamento adottate per raccogliere i campioni per le varie analisi ed in seguito saranno spiegati i passaggi con i quali si è arrivati all'ottimizzazione della procedura sperimentale.

I risultati e l'interpretazione dei segnali strumentali ottenuti sono invece rimandati al capitolo successivo.

3.1 Validazione di un metodo di misura

Prima di iniziare la descrizione della procedura sperimentale adottata, è opportuno dare qualche definizione importante riguardo ad alcuni parametri utili ai fini della validazione di una misura/metodo. In particolare, si parlerà di accuratezza, precisione, sensibilità, LOD e LoQ. Successivamente verrà trattato l'argomento della calibrazione, o meglio della curva di calibrazione, fondamentale per qualsiasi analisi strumentale quantitativa. Infatti, una corretta procedura di calibrazione dello strumento, assieme ad un buon strumento e ad un abile operatore, dà una determinazione accurata e precisa della concentrazione di un analita in un campione incognito.^[37]

L'accuratezza di una misura è il grado di concordanza tra il valore medio ottenuto attraverso una o più misure e il relativo valore vero, cioè il valore assunto come riferimento, quindi indica la vicinanza del valore trovato a quello reale. Si tratta di una proprietà che dipende sia dagli errori casuali che da quelli sistematici. Gli errori casuali sono gli errori dovuti a fenomeni casuali e non controllabili, che influenzano la lettura della misura. Sono errori che, ripetendo la misura, non si ripresentano con la stessa entità, ma variano in maniera imprevedibile. Gli errori sistematici, invece, sono errori insiti nello strumento di misura o nel *modus operandi* dell'analista, che si ripresentano ad ogni misura identici, con la stessa entità e segno.

La precisione è la bontà dell'accordo tra due o più misurazioni successive, cioè indica quanto vicini o ripetibili siano i risultati (è correlata agli errori casuali). Uno strumento di misura preciso darà quasi lo stesso risultato ogni volta che viene utilizzato. Un tipico esempio per capire la differenza tra accuratezza e precisione è dato dal bersaglio da tiro (*Figura 3.1*):

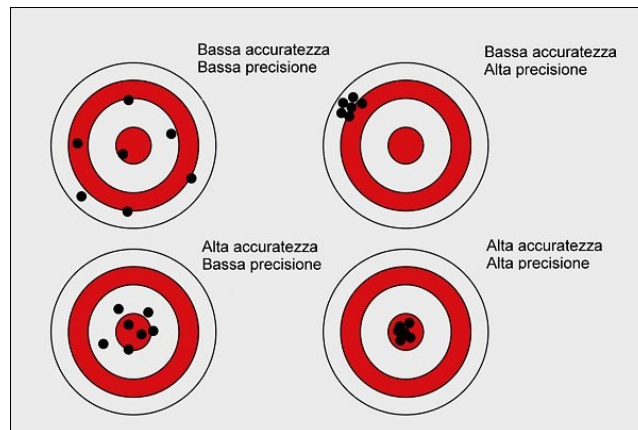


Figura 3.1: Rappresentazione grafica dei concetti di accuratezza e precisione

La sensibilità di uno strumento è la più piccola variazione della grandezza che lo strumento può distinguere. Più piccolo è questo valore e maggiore è la sensibilità dello strumento.

Infine, il limite di rilevabilità (*Limit of Detection* - LOD) ed il limite di quantificazione (*Limit of Quantification* - LoQ) sono un'importante caratteristica del metodo analitico che identificano il limite inferiore di concentrazione sotto il quale il campione non può essere rivelato (LOD) o quantificato (LoQ), con sufficiente confidenza statistica. Più nello specifico, il LOD è la minima concentrazione di analita corrispondente al minimo segnale significativo, cioè al segnale vicino a quello del bianco, ma da esso significativamente diverso e quindi assegnabile all'analita sulla base di un criterio specifico. Questo parametro è strettamente correlato al rumore, ovvero alla variabilità della misura. Matematicamente il LOD viene espresso come $b + 3s$, dove b rappresenta il rumore medio (media delle misure del bianco) ed s la deviazione standard ottenuta da un numero adeguato di misure del bianco. Il LoQ, invece, è il limite di concentrazione fino al quale è possibile ottenere strumentalmente una misura di tipo quantitativo. Tipicamente, il suo valore viene valutato come 10 volte la deviazione standard della misura effettuata sul bianco, quindi di norma il LOD è minore del LoQ.

Parlando di analisi quantitativa, la costruzione di una curva di calibrazione costituisce un presupposto fondamentale nell'ambito della chimica analitica, e non solo, per la determinazione della concentrazione o della massa di un campione incognito per interpolazione. Per poter interpretare i dati sperimentali è necessario che vi sia una relazione lineare, o quantomeno monotona, tra la concentrazione e la risposta dello strumento. Infatti, detta x la concentrazione dell'analita e y la risposta dello strumento,

si deve ottenere una retta di equazione $y = mx+n$, dove m il coefficiente angolare e n l'intercetta.

A tale scopo si preparano alcune soluzioni a concentrazione nota, dette soluzioni standard di lavoro. Si riporta quindi la risposta dello strumento per ciascuna di esse e si inseriscono i punti in un grafico cartesiano. Grazie a dei metodi statistici, ed in particolare al metodo dei minimi quadrati, si ottiene l'equazione della "retta più probabile" che passa per quei punti sperimentali, che corrisponde alla curva di calibrazione.

Un possibile problema che può sorgere in questi casi è che nel campione da analizzare vi sono in genere, oltre all'analita, anche altre sostanze che fanno parte della cosiddetta matrice. Esse comprendono, ad esempio, il solvente ed altre sostanze che potrebbero influenzare la risposta strumentale. La presenza di eventuali sostanze interferenti che possono portare al complessamento dell'analita, alla formazione di composti mascheranti, all'alterazione del pH, ecc.. costituiscono l'effetto matrice, che è una significativa fonte di errore per la determinazione quantitativa dell'analita.

Per minimizzare tale errore si può ricorrere al metodo delle aggiunte standard, oppure si utilizza il segnale corretto sottraendogli il segnale del "bianco", che comprende la sola matrice e rispetto alla quale viene azzerato lo strumento di misura.

Una volta ottenuta la curva di calibrazione, e quindi individuato il range di linearità del metodo, si può procedere con l'analisi del campione incognito. Ovviamente, l'analita deve essere analizzato nelle stesse condizioni operative utilizzate per costruire la retta di lavoro. Si noti che, poiché di norma la concentrazione dell'analita si ottiene per interpolazione, le soluzioni standard devono avere concentrazioni maggiori e minori di quella dell'analita, quindi, essendo essa incognita, è necessario coprire il più ampio range possibile. Questa metodologia si rende necessaria in quanto, se l'analita ha una concentrazione maggiore o minore rispetto a quella delle soluzioni standard, la sua determinazione quantitativa dovrebbe essere ottenuta per estrapolazione. Questo potrebbe essere un problema in quanto potrebbe verificarsi che la legge di proporzionalità lineare tra il segnale dello strumento e la concentrazione non sia sempre valida, ma potrebbero esserci delle deviazioni positive o negative dall'andamento lineare a partire da una certa concentrazione.

Esistono diversi metodi per costruire questa curva di calibrazione, come ad esempio la calibrazione con standard esterno, con standard interno, il metodo delle aggiunte,

ecc... In questo caso specifico è stata utilizzata una calibrazione con uno standard esterno. Quindi, sono state preparate una serie di soluzioni standard (ovvero soluzioni che contengono quantità note e differenti di analita) ed è stato riportato il segnale misurato in funzione della concentrazione di analita.

Il metodo della curva di calibrazione con standard esterno può essere utilizzato quando:

- i componenti della matrice del campione, inclusi tutti i reagenti necessari per la preparazione del campione, non causano interferenza;
- si conosce la composizione della matrice; in questo caso si possono preparare le soluzioni standard in matrici del tutto simili a quelle da analizzare.

Qualora la matrice fosse un'importante fonte di errore, bisognerebbe ricorrere ad altri metodi, in primis, come già detto, al metodo delle aggiunte standard.

3.2 Campionamento

In questo paragrafo andremo a vedere come sono stati effettuati i campionamenti per le varie analisi.

Per quanto riguarda lo studio dell'orientamento, sono state utilizzate due armi a canna corta: un revolver .38 special Smith & Wesson (*Figura 3.2*) ed una Beretta 92fs, una pistola semiautomatica (*Figura 3.3*).



Figura 3.2: Revolver .38 special Smith & Wesson 637



Figura 3.3: Beretta 92fs calibro 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 campionamento dei residui è stato effettuato con degli stub artigianali costruiti con un bullone a cui è stata attaccata alla testa, tramite uno strato di biadesivo, una rondella come supporto per un altro strato di biadesivo più spesso, necessario per la raccolta dei residui (*Figura 3.4*).



Figura 3.4: Stub artigianale costruito per la raccolta dei residui dello sparo sulle mani del tiratore

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 e con un numero analogo di tamponamenti (*Figura 3.5*).

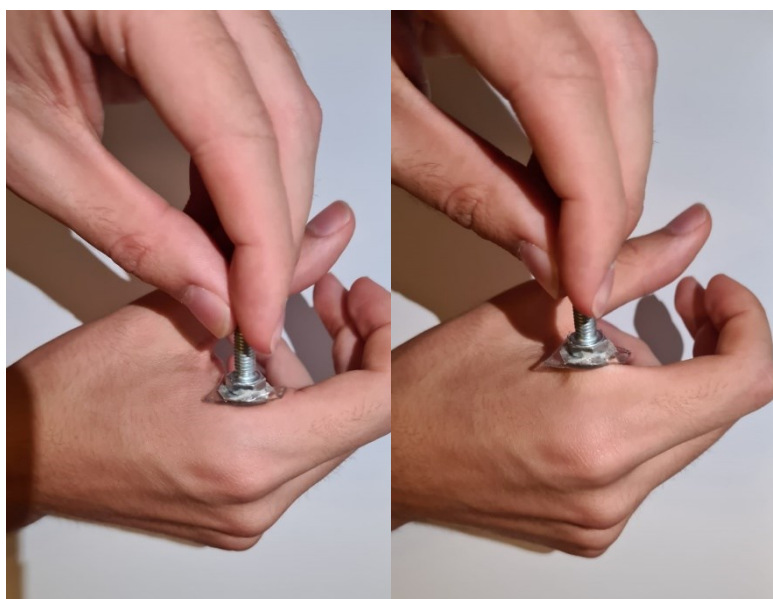


Figura 3.5: Campionamento dei residui effettuato tamponando il dorso della mano del tiratore

Lo studio sulla carica della cartuccia, invece, è stato eseguito solamente con la Beretta 92fs (*Figura 3.3*). 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 17 *FEI Quanta 200*, di cui è dotato il Centro CEASC del dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova.

Per lo studio sulla datazione, invece, sono state prese in considerazione tre armi: il Revolver .38 special Smith & Wesson già citato in precedenza (*Figura 3.1*), la Pardini GT 40 calibro .40 SW (*Figura 3.6*) e una CZ 457 calibro .22 LR (*Figura 3.7*).



Figura 3.6: Pardini GT 40 calibro .40 SW



Figura 3.7: CZ 457 calibro .22 LR

Le zone interessate al campionamento sono state essenzialmente due: la volata e l'espulsore (o lo scudo nel caso del revolver).

Ricordiamo che la volata è la parte terminale della canna, da dove esce il proiettile; mentre l'estrattore è la parte destinata ad estrarre il bossolo scarico dopo lo sparo.

Oltre che con l'ausilio degli stub, il campionamento di queste armi è stato effettuato con dei cotton fiocch leggermente inumiditi con acqua deionizzata. Essi sono stati passati nelle zone interessate, prestando attenzione a imprimere il più possibile la

stessa forza con le due estremità per fare in modo di avere una quantità di residui che sia la più simile possibile nelle due estremità di uno stesso cotton flock.

Questa procedura è stata ripetuta prima di ogni sessione di sparo e, una volta terminata, l'arma non è stata più toccata fino alla sessione successiva.

Di seguito sono riportati gli intervalli di tempo tra un campionamento e l'altro:

- Subito dopo (SD). Il campionamento è stato effettuato immediatamente dopo l'utilizzo dell'arma (0 giorni);
- 9 giorni;
- 20 giorni;
- 36 giorni;
- 58 giorni;
- 100 giorni.

Come anticipato, per l'analisi al SEM riguardante sempre la datazione, sono stati utilizzati gli stessi stub artigianali descritti in precedenza (*Figura 3.4*) e con questi si sono tamponate la volata e l'espulsore delle tre armi con gli intervalli di tempo di cui sopra.

3.3 Determinazione dei nitriti

Come detto in precedenza, per prima cosa è stata costruita la curva di calibrazione, utilizzando il metodo con uno standard esterno. In questo caso come standard è stato utilizzato il nitrito di sodio (NaNO_2), con cui sono state preparate soluzioni a diverse concentrazioni in acqua deionizzata. Queste soluzioni sono state poi miscelate in rapporto 1:1 con la soluzione 10 mM di reattivo di Griess. Prima dell'analisi con lo spettrofotometro si sono aspettati 15 minuti (come detto precedentemente nel *Capitolo 2.3.1*).

Nella *Figura 3.8* è riportata la curva di calibrazione che è stata ottenuta; invece, nella *Tabella 3.1* sono riportate le varie concentrazioni delle soluzioni standard con i rispettivi valori di assorbanza:

Tabella 3.1: Concentrazione delle soluzioni standard con i relativi valori di assorbanza

Concentrazione (mol/L)	Assorbanza (u.a)
0,002	0,059
0,0025	0,066
0,005	0,122
0,01	0,245
0,02	0,439

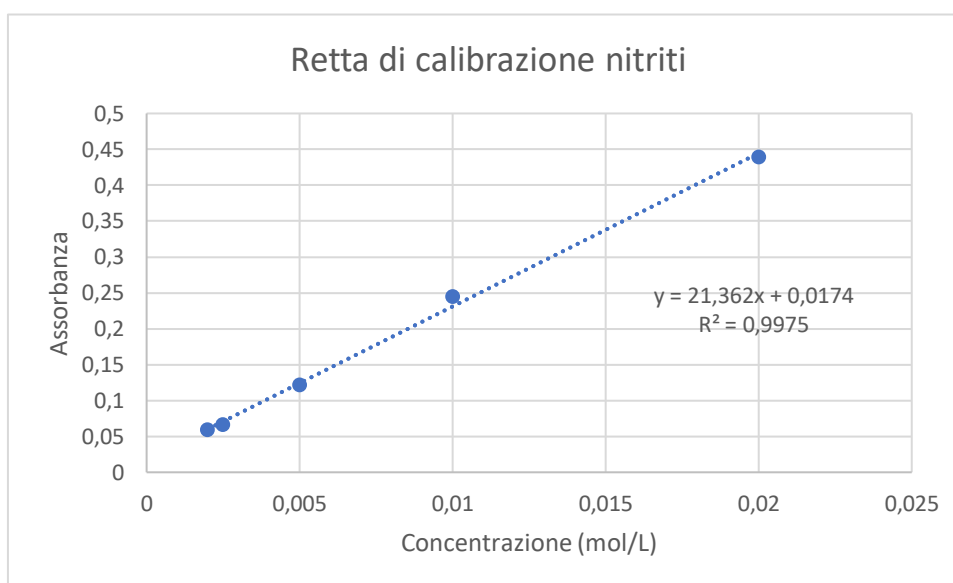


Figura 3.8: Retta di calibrazione per l'analisi dei nitriti (metodo di calibrazione con standard esterno)

Sono state provate anche concentrazioni più alte e più basse, ma con queste si perde la linearità.

La minima concentrazione per cui è stata ottenuta un'assorbanza più di tre volte più elevata del valore di fondo era $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L, che si può quindi considerare il LOD del metodo. Come LoQ, invece, si è considerata la minima concentrazione ricadente entro l'intervallo di linearità, cioè 0,002 mol/L.

A questo punto, una volta noto il range di linearità, prima di procedere con l'analisi dei campioni reali, era necessario risolvere ancora un problema: identificare il volume e il tempo di estrazione ottimali (estrazione in acqua deionizzata) per far sì che il valore di assorbanza dei campioni reali ricadesse all'interno della retta di calibrazione.

Per fare ciò si sono analizzati dei "campioni di prova", ovvero campioni reperiti esattamente nelle stesse condizioni di quelli reali e utilizzati proprio per questo scopo. Inizialmente si pensava di effettuare l'estrazione in un volume di circa 5 mL di acqua deionizzata per poi portare a volume in un matraccio da 10 mL, ma già senza portare

a volume si otteneva un valore di assorbanza troppo basso ($A=0,058$), quindi fuori dal range di linearità e sotto al LoQ. Quindi, si è proceduto lavorando con volumi già noti di acqua, dispensata con una micropipetta tarata, nella vial.

Visto che la cuvetta per l'analisi spettrofotometrica contiene un volume di circa 3 mL, è stato considerato un volume di estrazione minimo di 1,5 mL (ricordando che prima dell'analisi si mischiano parti uguali di soluzione di nitriti e soluzione del reattivo di Griess).

Sulla base di ciò, sono state prese due vial le quali sono state riempite con due volumi diversi per le due estremità dello stesso cotton fiock, più precisamente 1,5 mL e 3 mL. Il tempo di estrazione è stato di 21 minuti. Poi è stata effettuata l'analisi all'UV-Vis dopo aver aspettato 15 minuti per permettere il decorso della reazione (si è osservato che il risultato è molto variabile a seconda di questo tempo di "attesa", quindi si è sempre aspettato 15 minuti per eliminare questa variabilità e quindi fonte di errore).

I risultati ottenuti sono i seguenti:

$$A_{1,5\text{mL}}=0,341$$

$$A_{3\text{mL}}=0,199$$

Come ci si poteva aspettare, maggiore è il volume di eluizione e maggiore è la diluizione, quindi minore la concentrazione (correlata all'assorbanza dalla legge di Lambert-Beer, *Capitolo 2.2*). Inoltre, entrambi i valori cadono all'interno del range di linearità.

Dopo di che sono state effettuate altre due prove con 2 mL e 3 mL di volume estraente e con un tempo di estrazione leggermente maggiore, pari a 30 minuti. È stato utilizzato lo stesso procedimento precedentemente descritto. In questo caso i risultati ottenuti sono:

$$A_{2\text{mL}}=0,390$$

$$A_{3\text{mL}}=0,278$$

Confrontando questi risultati ottenuti con quelli della prova precedente, si nota che, anche a parità di volume di estrazione (3 mL) si ottengono risultati sensibilmente diversi. Questa variabilità potrebbe essere dovuta innanzitutto al fatto che sono stati usati due tempi di estrazione diversi, quindi a rigor di logica maggiore è il tempo di estrazione, maggiore è la quantità di nitriti che vengono estratti e maggiore sarà l'assorbanza. Ciò indica, quindi, che un tempo di estrazione di 21 minuti non è sufficiente ad estrarre tutto l'analita contenuto nel campione. In aggiunta a ciò, si deve considerare che il campionamento con i diversi cotton fiock è stato effettuato in tempi diversi e a intervalli di 10 spari. Dopo ogni 10 spari però non è stata pulita l'arma e

quindi i nitriti si sono accumulati, perciò potrebbero risultare concentrazioni diverse e di conseguenza assorbanze diverse.

Per verificare questa ipotesi e rimuovere questa variabilità temporale, si è proceduto effettuando l'analisi con lo stesso volume di estrazione per le due estremità di uno stesso cotton fioc (campionate nello stesso momento). In questo caso ci si aspetta che le assorbanze risultino più o meno uguali.

Come volume di estrazione sono stati presi 2 mL. Il procedimento è lo stesso di quello usato per i campioni di prova precedenti (30 minuti di estrazione + 15 minuti di attesa dopo l'aggiunta del reattivo di Griess). I risultati ottenuti sono:

$$A_1=0,403$$

$$A_2=0,438$$

Anche in questo caso si ottengono valori un po' diversi e per spiegare ciò sono state proposte due ipotesi:

1. avendo iniziato il procedimento per i due campioni nello stesso momento, e potendo fare l'analisi allo spettrofotometro di un solo campione alla volta, l'analisi del secondo campione è stata effettuata circa 2/3 minuti dopo e, come detto in precedenza, il risultato è sensibile al tempo di attesa;
2. inevitabilmente c'è un po' di differenza nella quantità di nitriti alle due estremità. Pur prestando la massima attenzione, fare un campionamento "equo" è molto complicato, quindi la discordanza tra i due risultati si può almeno potenzialmente attribuire a questa variabilità.

Alla luce di ciò, si è deciso di utilizzare come volume di estrazione per i campioni reali 2 mL. Gli altri parametri sono 30 minuti come tempo di estrazione e 15 minuti di attesa in seguito all'aggiunta del reattivo di Griess, prima dell'analisi con lo spettrofotometro UV-Vis.

A questo punto si è passati all'analisi dei campioni "reali", utilizzando per tutti la procedura appena descritta (i risultati sono esposti nel *Capitolo 4*).

3.4 Determinazione del rame

Anche per la determinazione del rame per prima cosa è stato cercato il range di linearità. Innanzitutto sono state preparate le soluzioni di acido rubeanico 0,2% m/V in etanolo (soluzione di colore arancione, pH≈5) e la soluzione di ammoniaca (ammoniaca al 30%) (NH₃:H₂O=1:1, pH≈9,5).

In questo caso cercare la linearità è stato più problematico rispetto a quanto visto in precedenza per i nitriti. Inizialmente sono state pesate diverse masse di rame (da un semplice cavo elettrico) che sono state immerse in 5 mL di soluzione di NH_3 , poi sono stati aggiunti 5 mL di soluzione di acido rubeanico e infine è stata fatta l'analisi all'UV-Vis. I risultati ottenuti però non sono stati accettabili (si ottenevano valori del tutto casuali).

Di conseguenza è stata cambiata la strategia: si sono prese sempre diverse masse di rame (dallo stesso cavo elettrico), ma in questo caso si è aspettato 15 minuti per l'estrazione nella soluzione di ammoniaca. Dopo di che si è aggiunta la soluzione di acido rubeanico, sempre in proporzione 1:1, ed infine è stata effettuata l'analisi con lo spettrofotometro. Anche in questo caso però i risultati ottenuti non sono stati soddisfacenti.

La procedura adottata per le prove successive è stata la seguente:

- 15 minuti di estrazione in 5 mL di soluzione di ammoniaca;
- sono stati prelevati 3 mL di estratto, che sono stati uniti a 3 mL di soluzione di acido rubeanico aspettando altri 15 minuti.

Pur modificando la procedura, il risultato non è cambiato neanche in questo caso. La motivazione individuata per cui non si è riusciti a trovare la linearità è che l'estrazione non è completa (il truciolo di rame non si dissolve, se non solo parzialmente, come evidenziato dalla colorazione blu della soluzione ammoniacale). Per ovviare a questo inconveniente si sono adottati due cambiamenti:

- 1) è stata cambiata la proporzione della miscela di ammoniaca, non più 1:1, ma $\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}=3:1$;
- 2) non si è usato più il rame metallico, ma un suo sale solubile: $\text{CuI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Quindi, si è preparata una soluzione madre sciogliendo 0,0315 grammi di $\text{CuI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 200 mL di acqua deionizzata. Questa diluizione è stata fatta gradualmente, aggiungendo varie aliquote di solvente fino ad ottenere un valore di assorbanza dell'ordine di quelli ottenuti nelle prove svolte sul rame metallico (la soluzione inizialmente appariva di colore blu intenso, per poi diluire fino ad una colorazione azzurra più chiaro).

A partire da questa soluzione, sono state preparate le diverse soluzioni standard per diluizione (con acqua deionizzata) in modo tale da ottenere diverse concentrazioni. I risultati che sono stati ottenuti sono riportati in *Tabella 3.2* ed in *Figura 3.9*:

Tabella 3.2: Concentrazione delle soluzioni standard con i relativi valori di assorbanza

Diluizione	Concentrazione (mg/mL)	Assorbanza	λ_{\max} (nm)
Soluzione madre	0,1575	2,596	398,00
1:2	0,07875	2,331	382,00
1:5	0,0315	2,219	378,00
1:10	0,01575	2,209	377,00
1:7	0,0225	2,252	378,00
1:3	0,0525	2,307	380,00
2:3	0,105	2,416	385,00
4:5	0,126	2,415	386,00

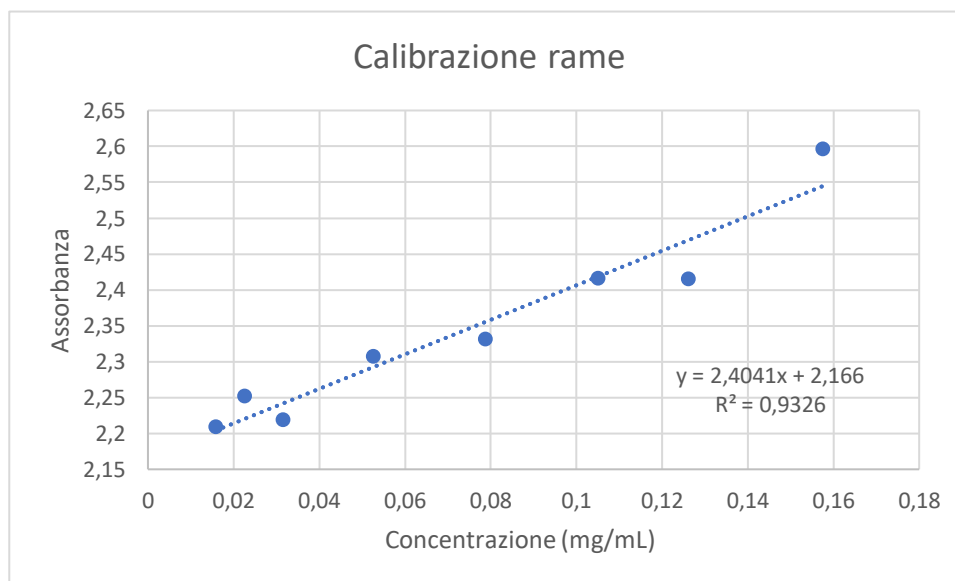


Figura 3.9: Retta di calibrazione per l'analisi del rame (metodo di calibrazione con standard esterno)

Si può facilmente osservare che, al contrario della retta ottenuta per i nitriti, quella ricavata per il rame non passa per lo zero. Il motivo di ciò è presto detto: la miscela dei reagenti senza analita (quindi miscela $\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}=3:1$ e soluzione di acido rubeanico) è già di per sé colorata (al contrario della miscela H_2O + reattivo di Griess che si aveva nel caso dei nitriti); quindi, a concentrazione di analita pari a 0, l'assorbanza non è 0. A dimostrazione di ciò è stata eseguita l'analisi spettrofotometrica della miscela senza analita ottenendo un valore di assorbanza pari a 2,148.

Anche in questo caso come LoQ è stata considerata la minima concentrazione ricadente all'interno dell'intervallo di linearità, quindi 0,016 mg/mL, mentre il LOD risulta essere pari a 0,010 mg/mL.

3.5 Determinazione del piombo

Se per il rame il cammino per verificare la linearità della risposta è stato complicato, per il piombo lo è stato ancora di più. Come sempre si è partiti dalla preparazione dei reagenti:

- soluzione tampone (pH=2,5/3) (soluzione trasparente)
1,9 grammi di bitartrato di sodio + 1,5 g di acido tartarico in 100 mL di acqua deionizzata
- soluzione satura di rodizonato di sodio: si aggiunge il reagente in acqua deionizzata fino a che non precipita (soluzione colore arancione)
- soluzione di HCl diluito: 5 mL HCl portati a 100 mL con H₂O deionizzata (soluzione trasparente)
- soluzione al 15% di acido acetico: 15 mL CH₃COOH portati a 100 mL con H₂O deionizzata (soluzione trasparente)

Come prima prova è stata fatta un'analisi qualitativa, ovvero è stato strofinato un cotton fioc su un blocco di Pb e lo si è immerso per 15 minuti in 5 mL di soluzione tampone. Dopo di che sono stati aggiunti 5 mL di soluzione di rodizonato (la soluzione si colora di arancione) e 5 mL di soluzione di HCl (la soluzione diventa rosata). Successivamente si è provato a fare l'estrazione in acido acetico e si è seguita la stessa procedura esposta precedentemente (15 minuti di estrazione in 5 mL di acido acetico). Per assicurarsi che l'acido acetico non desse interferenze è stato effettuato un bianco.

A questo punto è stata effettuata un'analisi quantitativa: sono stati tagliati e pesati dei trucioli di Pb ed è stata seguita la procedura descritta (estrazione in 5 mL di acido acetico per 15 min + 5 mL soluzione tampone + 5 mL di rodizonato + 5 mL di soluzione di HCl).

Dato che, come nel caso del rame, i trucioli di metalli non si scioglievano interamente, non è stato trovato un andamento lineare, perciò è stata cambiata strategia. Si è provato a fare una calibrazione più empirica, cioè in funzione del numero di "strisciate"

del cotton fiock sul blocco di piombo (cercando di imprimere più o meno la stessa pressione ogni volta). Tuttavia, anche in questo caso, non si sono ottenuti risultati accettabili in quanto numeri molto diversi di strisciate portavano a segnali praticamente uguali.

Memori di quanto fatto con il rame, si è provato ad adottare un approccio analogo. Quindi, è stata preparata una soluzione madre di un sale solubile di piombo, in particolare l'acetato di piombo ($Pb(CH_3COO)_2$), a partire dalla quale sono state effettuate delle opportune diluizioni. Anche questo tentativo però è risultato vano.

Arrivati a questo punto si è deciso di fare un'ultima prova: anziché misurare il segnale in funzione della massa di piombo (e quindi della concentrazione), lo si è registrato in funzione del numero di colpi sparati con le diverse armi. Quindi, sono stati raccolti campioni dopo 0 e 3 colpi (questo perché generalmente 3 è il numero tipico di colpi esplosi in un evento criminoso) e poi dopo un numero sempre maggiore di colpi per arrivare ad ottenere una retta di almeno quattro/cinque punti. Questo procedimento è stato effettuato per due armi: la SA .40 SW (con campionamenti su volata ed espulsore) e il REV .38 SP (campionando volata e scudo). In *Tabella 3.3* sono riportati gli acronimi delle armi utilizzate:

Tabella 3.3: Acronimi adottati in questo lavoro di tesi per le armi utilizzate

MODELLO ARMA	ACRONIMO
CZ 457 calibro .22 LR	CAR .22 LR
Pardini GT 40 calibro .40 SW	SA .40 SW
Revolver .38 Spl AirWeight Smith&Wesson	REV .38 SP

L'obbiettivo di ciò non era tanto ottenere una curva di calibrazione per poi effettuare un'analisi quantitativa, ma verificare se la reazione cromogenica del rodizonato potesse fornire risultati correlabili con un utilizzo dell'arma da cui si originasse verosimilmente un accumulo di piombo.

I campionamenti sono stati effettuati con la stessa procedura esposta nel *Capitolo 3.2*. Partiamo dallo scudo del revolver. I risultati ottenuti sono riportati in *Tabella 3.4* e in *Figura 3.10*.

Tabella 3.4: Numero di colpi sparati con i relativi valori di assorbanza

Colpi	Assorbanza
0	2,256
3	2,276
8	2,329
12	2,350
15	2,384

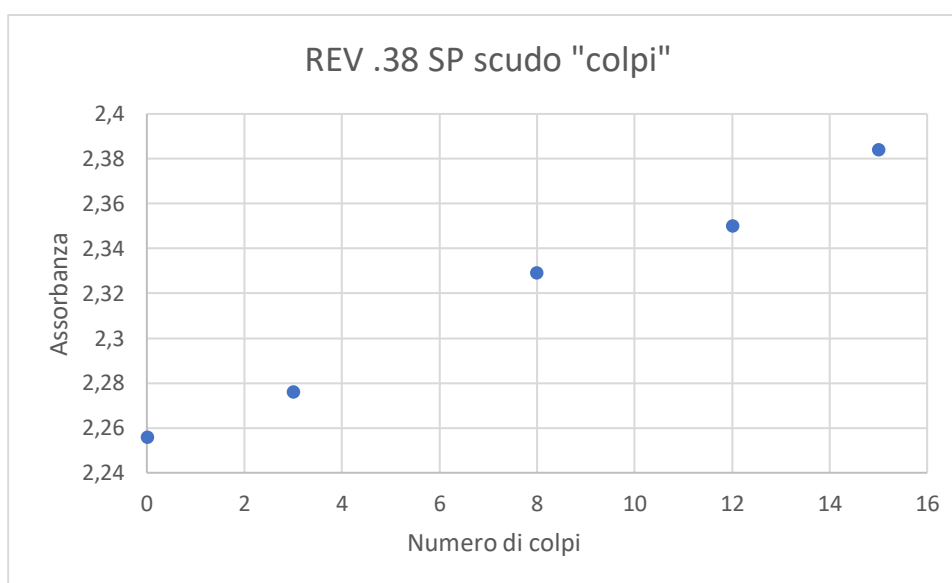


Figura 3.10: Variazione dell'assorbanza in funzione del numero di colpi sparati. Campionamento effettuato sullo scudo del REV .38 SP

In questo caso si ottiene l'andamento atteso: più colpi l'arma ha sparato e maggiore è la quantità di piombo che si deposita/accumula sullo scudo. Il piombo che si accumula in questa parte dell'arma si origina dal noto meccanismo di formazione dei residui dello sparo: particelle di piombo metallico, alle alte temperature e pressioni che si generano nell'arma, sublimano e ricondensano. Nel caso del piombo contenuto nell'innesco, la ricondensazione avviene assieme ad altri metalli; per quanto riguarda invece il piombo riconducibile al proiettile e disperso a causa dell'attrito con la canna, esso non si combina con altri elementi. Ciò spiega perché non è stato possibile ottenere una retta di calibrazione. Questo metodo cromogenico è sensibile al piombo, che però nei residui dello sparo si presenta in forma metallica molto finemente suddiviso. Nei tentativi effettuati non siamo stati in grado di riprodurre la speciazione del piombo dei residui dello sparo.

Passando alla volata, sempre del revolver, i dati cambiano. In *Tabella 3.5* e in *Figura 3.11* sono esposti i risultati:

Tabella 3.5: Numero di colpi sparati con il relativo valore di assorbanza

Colpi	Assorbanza
0	2,536
3	2,491
8	2,399
12	2,364
15	2,344

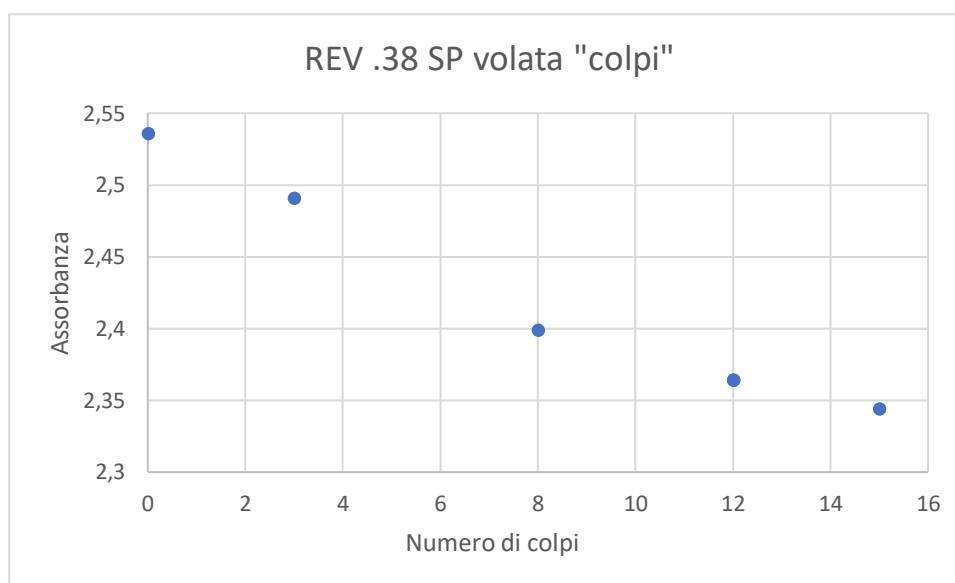


Figura 3.11: Variazione dell'assorbanza in funzione del numero di colpi sparati. Campionamento effettuato sulla volata del REV .38 SP

In questo caso emerge un andamento inatteso, che però è coerente con un dato empirico ben noto ai tiratori: maggiore è il numero di spari e più i proiettili che passano “trascinano” il piombo fuori dalla volata. Più colpi vengono espulsi e più si scalda la canna e meglio vengono portati via i residui di piombo. Infatti, il piombo è molto duttile e fonde a 327°C, quindi questa spiegazione potrebbe essere plausibile.

A rafforzare questa ipotesi sono intervenute le analisi successive. Infatti, è stato osservato lo stesso andamento anche per la volata della SA .40 SW (quindi non è un comportamento unico del revolver, ma qualcosa di più generale). I risultati sono riportati in *Tabella 3.6* e in *Figura 3.12*:

Tabella 3.6: Numero di colpi sparati con il relativo valore di assorbanza

Colpi	Assorbanza
0	2,478
3	2,433
6	2,396
9	2,362
12	2,338

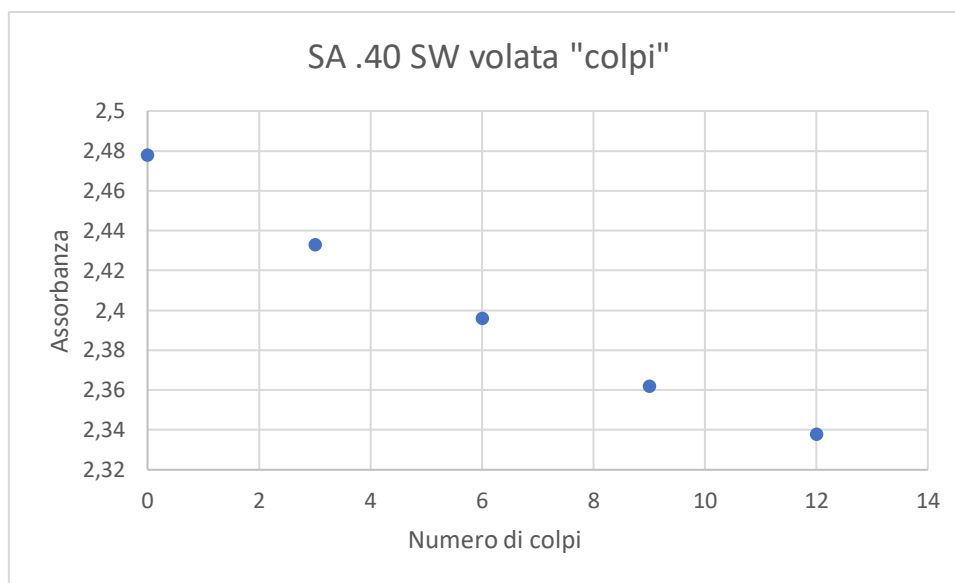


Figura 3.12: Variazione dell'assorbanza in funzione del numero di colpi sparati. Campionamento effettuato sulla volata della SA .40 SW

Infine, arriviamo all'espulsore della GT 40:

Tabella 3.7: Numero di colpi sparati con il rispettivo valore di assorbanza

Colpi	Assorbanza
0	2,288
3	2,504
6	2,503
9	2,504
12	2,523

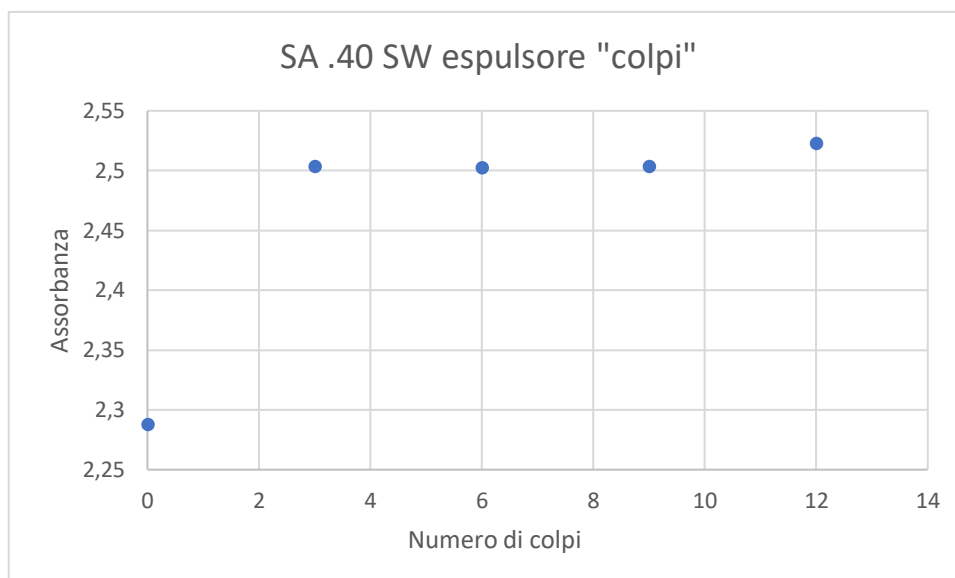


Figura 3.13: Variazione dell'assorbanza in funzione del numero di colpi sparati. Campionamento effettuato sull'espulsore della SA .40 SW

La *Figura 3.13* mostra come, anche aumentando il numero di colpi, l'assorbanza (e quindi la quantità di piombo) rimane sostanzialmente la stessa. Il motivo di ciò sta nella meccanica dell'arma. Nella SA .40 SW i residui che escono dall'espulsore "spazzano via" quelli che si sono depositati con lo sparo precedente. Infatti, durante lo sparo si liberano gas, che quindi vanno a imprimere una forza sui residui già depositati. Per questo motivo, nel momento in cui si aumenta il numero di spari, la quantità di residui non cambia.

In questo caso, peraltro, le munizioni sparate erano ramate, perciò in linea di principio non avrebbero dovuto lasciare tracce di piombo. Questo conferma ciò che è emerso in precedenza, cioè che almeno parte del piombo rilevato in queste misure è da attribuire all'innesco e non al proiettile.

Inoltre, è verificato il fondamento dell'abitudine dei tiratori di utilizzare le munizioni ramate per pulire la canna dalle impiombature, cioè dai residui lasciati dall'uso di proiettili in piombo nudo.

Per ricapitolare, non riuscendo ad ottenere una curva di calibrazione per il piombo, si è optato per un approccio più empirico, cioè andare ad osservare l'andamento dei residui di piombo nel momento in cui si va ad aumentare il numero di colpi sparati.

Per quanto riguarda i nitrati ed il rame, nonostante si sia ottenuta una curva di calibrazione accettabile con i metodi descritti in precedenza, sono state eseguite ugualmente queste analisi, riscontrando, come atteso, un andamento crescente con il numero di colpi.

Dopo questo lungo percorso per cercare una linearità, si è passati ad analizzare i campioni "reali". Per fare ciò è stata seguita la procedura descritta in precedenza, ad eccezione del fatto che, prima dell'aggiunta dei 5 mL di soluzione tampone, la fase estratta è stata diluita con 12 mL di acqua deionizzata (aggiunta ottimale per ottenere dei valori di assorbanza almeno comparabili con quelli ottenuti con i vari test eseguiti).

Capitolo 4 – RISULTATI E DISCUSSIONE

In questo quarto e ultimo capitolo sono presentati e discussi i risultati ottenuti in questo lavoro di tesi. L'esposizione sarà suddivisa in due sezioni. Nella prima saranno presi in considerazione i risultati derivanti dallo studio dell'orientamento, con una parte anche riguardante l'improntamento del bossolo. La seconda parte riguarda invece la datazione, quindi verranno analizzati i dati ottenuti dalle analisi eseguite sui residui dello sparo (tramite SEM e spettrofotometro UV-Vis).

4.1 Orientamento

I campioni repertati (*Capitolo 3.2* per la procedura), sono stati sottoposti ad analisi qualitativa e quantitativa tramite SEM. In primo luogo, è stato necessario stabilire un criterio per identificare le particelle come effettivamente residui dello sparo e non confonderle con altri composti "interferenti". Per fare ciò, è stato analizzato un ampio campione di residui, selezionati in base alla luminosità nelle immagini raccolte con elettroni retro-diffusi. Per ciascuna di queste, è stata analizzata la composizione e per poter essere considerate residui dello sparo dovevano contenere gli elementi piombo, bario e antimonio. In *Figura 4.1* è riportato un esempio di spettro EDX tipico di un residuo dello sparo:

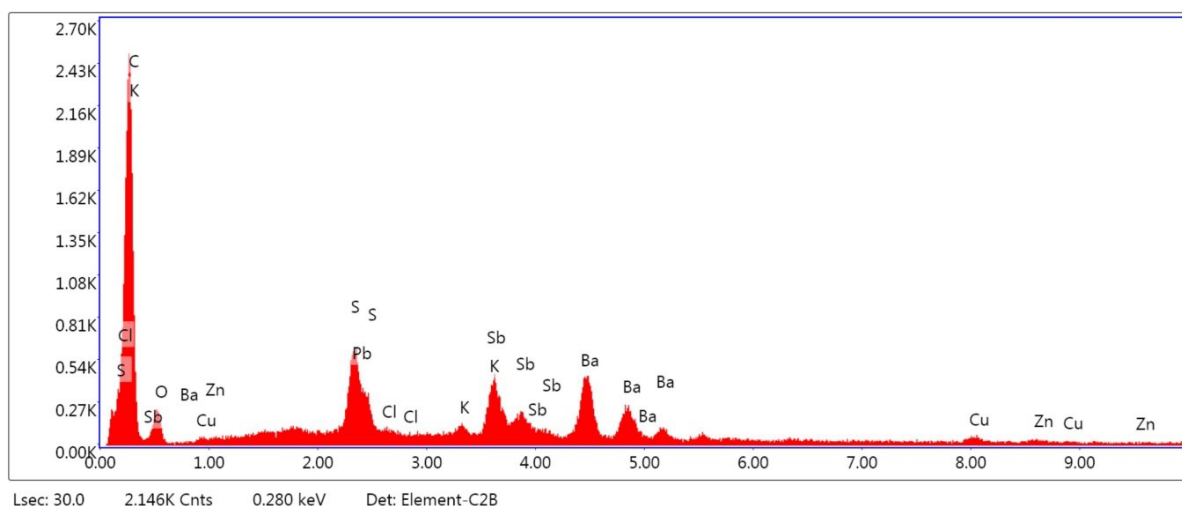


Figura 4.1: Immagine analisi SEM di una particella di residuo dello sparo

Come peraltro previsto dalla norma ASTM E1588-20^[25], è stato dunque possibile fissare un livello di luminosità delle particelle nelle immagini di elettroni retro-diffusi oltre il quale esisteva la ragionevole certezza che si trattasse di residui dello sparo. Nel contesto di questo lavoro di tesi, le condizioni in cui sono stati effettuati i prelievi

precludevano il rischio che ci potessero essere rilevanti quantità di contaminanti ad alto peso molecolare. In un contesto operativo, però, la valutazione sulla base della semplice luminosità non sarebbe sufficiente e sarebbe necessario procedere ad un'analisi puntuale di ogni singola particella considerata un possibile residuo dello sparo.

Una volta stabilito questo criterio identificativo, si è proceduto con l'analisi quantitativa dei residui presenti su ciascuno stub. Per ogni campione sono stati fotografati al microscopio 10 diversi campi, nei quali è stato contato il numero di particelle. Si è quindi potuto ottenere un quadro di come la quantità di residui rilasciati vari in funzione dell'arma utilizzata, dell'orientamento dello sparo e della diversa carica presente all'interno della cartuccia.

Nella *Tabella 4.1* sono riportati i risultati ottenuti. L'incertezza indicata deriva da una valutazione effettuata su un campione standard, facendo ripetere il conteggio a tre operatori diversi con due software diversi (Photoshop e Image J). Il numero di particelle riportate in questo esperimento variava del 12%, che perciò è stato considerato come valore di incertezza relativa nei dati riportati in questo lavoro di tesi riguardo i conteggi di particelle al SEM.

Tabella 4.1: Numero di residui ottenuti per ogni campione analizzato

Campione	Numero di residui (±incertezza)
REV .38 SP orizzontale	249 ± 30
REV .38 SP verticale verso il basso	399 ± 48
REV .38 SP verticale verso l'alto	315 ± 38
SA .40 SW orizzontale	84 ± 10
SA .40 SW verticale verso il basso	287 ± 34
SA .40 SW verticale verso l'alto	236 ± 28
SA .40 SW orizzontale cartucce commerciali (5,8 grammi)	189 ± 23
SA .40 SW orizzontale cartucce depotenziate (4,9 grammi)	129 ± 15

Un dettaglio che balza subito all'occhio è la notevole diversità del numero residui tra il revolver e la semiautomatica. Infatti, con il revolver il numero di residui risulta sempre

maggiore rispetto all'altra arma, e questo è dovuto alla loro diversa struttura. Infatti, il revolver lo possiamo definire come un'arma "aperta", nel senso che la munizione è alloggiata all'interno del tamburo, che non è uno spazio confinato come invece è la camera di cartuccia nelle pistole semiautomatiche. Questo comporta che nel momento dello sparo, una maggiore quantità di residui possa fuoriuscire dall'arma e depositarsi sulla mano dell'individuo. Inoltre, il revolver in questione ha una canna che è particolarmente corta rispetto a quella della semiautomatica (quindi la distanza tra la volata e la mano dello sparatore è minore e di conseguenza c'è una maggiore possibilità che i residui la raggiungano).

Un'altra differenza si riscontra tra gli spari in orizzontale e quelli in verticale, differenza che invece è meno marcata tra le due direzioni di sparo verticali.

Di norma l'utilizzo di un'arma da fuoco avviene in orizzontale, perciò il complesso arma-munizione è fatto in modo tale da ottimizzare il funzionamento in orizzontale. Perciò, anche la munizione esprime il miglior rendimento in questa direzione. Ciò è rilevante se si considera che il residuo dello sparo è di fatto un'anomalia indesiderata che riflette un comportamento non ottimale della munizione. Infatti, una munizione "perfetta" non rilascerebbe alcun residuo, perché tutto quello che è presente sia nell'innesco che nella polvere dovrebbe bruciare completamente ed essere trasformato totalmente in gas che viene allontanato come tale nell'atmosfera. La presenza di residui, invece, indica una deflagrazione delle polveri e dell'innesco che non è perfetta. Quindi, durante uno sparo in verticale, visto che il complesso arma-munizione non si trova nella condizione ottimale per il quale è stato progettato, produce più residui. Considerazioni aggiuntive verranno fatte nel paragrafo successivo (*Capitolo 4.1.1*).

Un altro risultato che si può osservare dalla *Tabella 4.1* è che il numero di residui risulta essere leggermente maggiore quando lo sparo avviene in verticale verso il basso piuttosto che verso l'alto. Questo, a primo impatto, potrebbe sembrare un risultato non tanto atteso poiché è logico pensare che sparando verso l'alto si vada a formare una nuvola di residui che poi scende verso il basso per gravità.

Invece, ragionando più dal punto di vista balistico, si riesce a dare una spiegazione di questo andamento analizzando il meccanismo di funzionamento/azionamento dell'arma. Nel momento in cui l'arma viene orientata verso l'alto, si ha che, per gravità, il bossolo e quindi l'innesco, aderiscono di più al percussore. Se invece si orienta

l'arma verso il basso, il fondello del bossolo è portato, per gravità, verso il basso e quindi ad allontanarsi dal percussore (*Figura 4.2*).

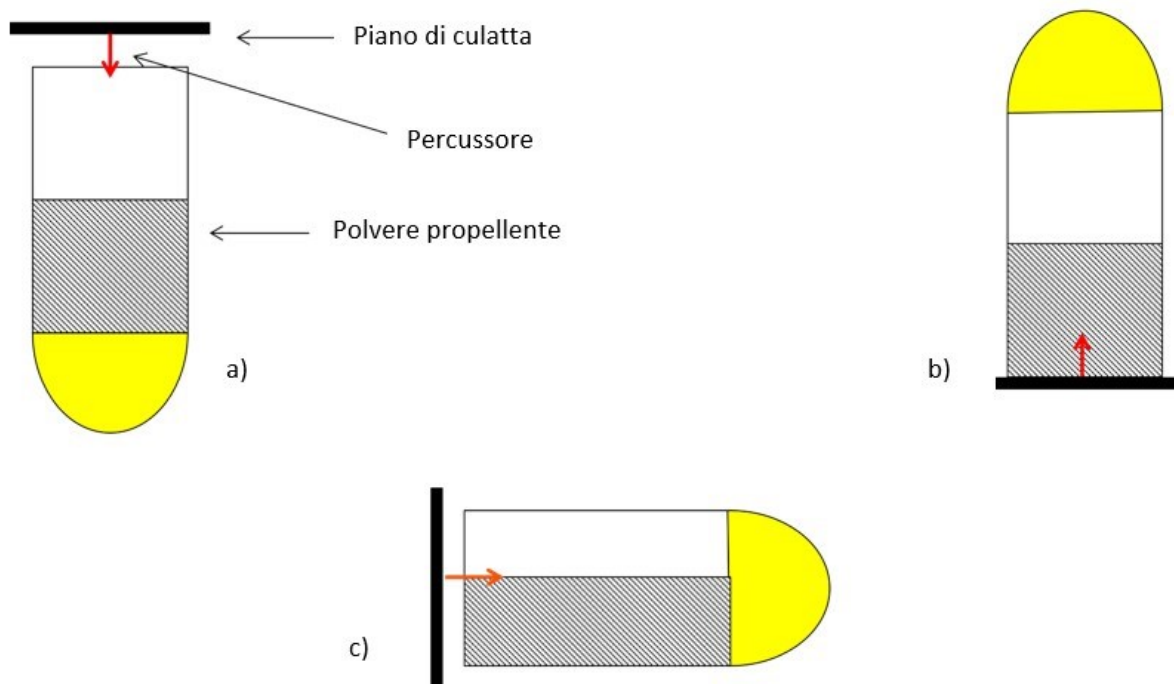


Figura 4.2: Meccanismo di funzionamento dell'arma. a) Orientamento verticale verso il basso; b) Orientamento verticale verso l'alto; c) Orientamento orizzontale

Quindi, tra le due situazioni, quella meno favorevole per un innesco ottimale è quella verso il basso. Abbiamo già visto in precedenza che più regolare è la deflagrazione e minore sarà il numero di residui, e quindi il fatto che si trova un numero maggiore di residui nel momento in cui lo sparo avviene verso il basso è coerente con la situazione più lontana dall'idealità che si concretizza in questo caso.

Infine, per quanto riguarda l'analisi con le cartucce depotenziate, si nota, coerentemente con l'andamento atteso, che c'è una diminuzione del numero di residui al diminuire della carica della cartuccia. Il motivo di ciò può essere dato dalla minore pressione (perché minore è la quantità di polvere propellente) esercitata dalla deflagrazione della polvere da sparo, che porta ad una minore diffusione dei gas che si vengono a formare all'interno del bossolo. Tuttavia, non è stato possibile effettuare l'analisi per le cartucce depotenziate a 2,9 gr a causa della contaminazione da parte di particelle interferenti.

Di seguito vengono riportate alcune fotografie dei residui prelevati, ottenute al SEM. Quelle riportate sono le più significative (tra tutte quelle scattate) per mettere in evidenza la differenza nella distribuzione dei residui tra le due armi, i diversi orientamenti e le diverse cariche delle cartucce.

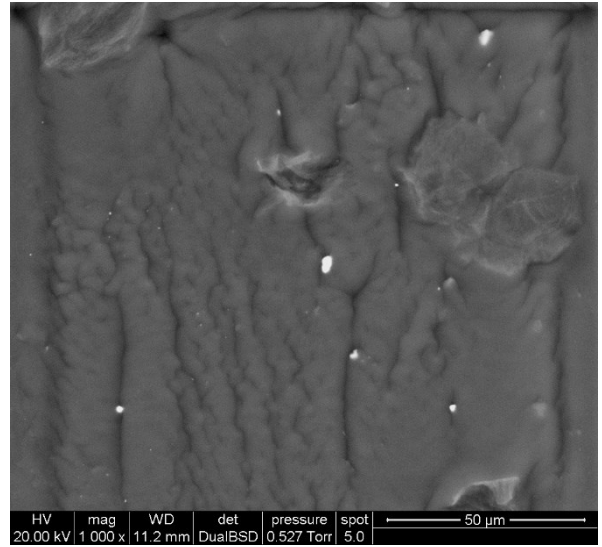
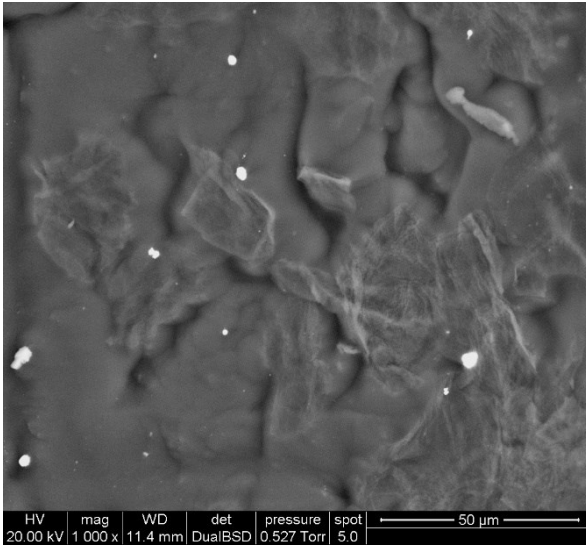


Figura 4.3: Microfotografie dei residui raccolti sulle mani del tiratore dopo avere sparato 5 colpi con un REV .38 SP orientato in orizzontale

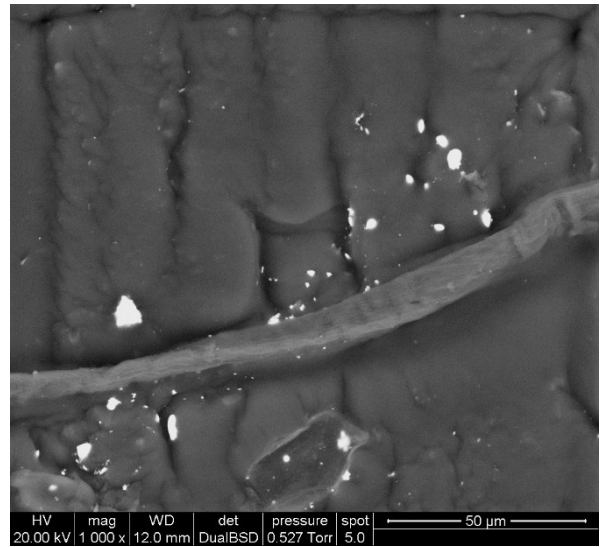
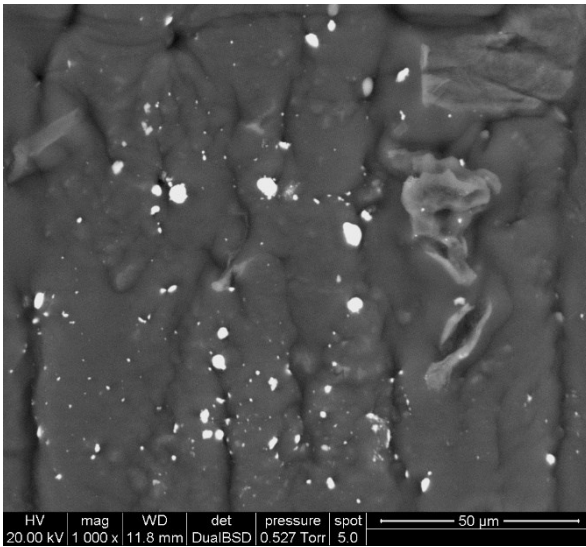


Figura 4.4 Microfotografie dei residui raccolti sulle mani del tiratore dopo aver sparato 5 colpi con un REV .38 SP orientato in verticale verso il basso

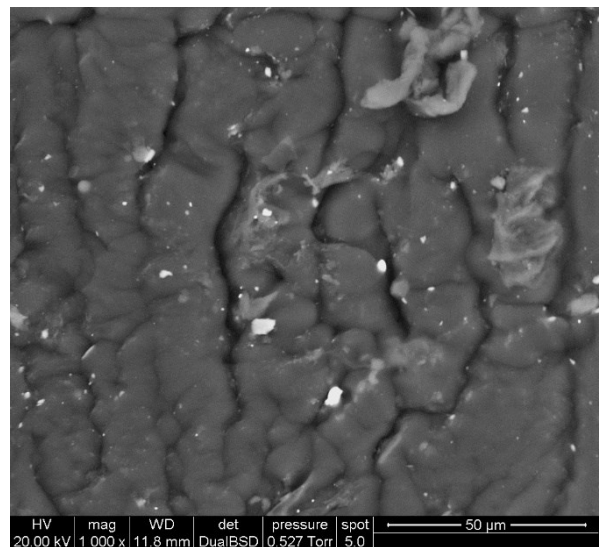
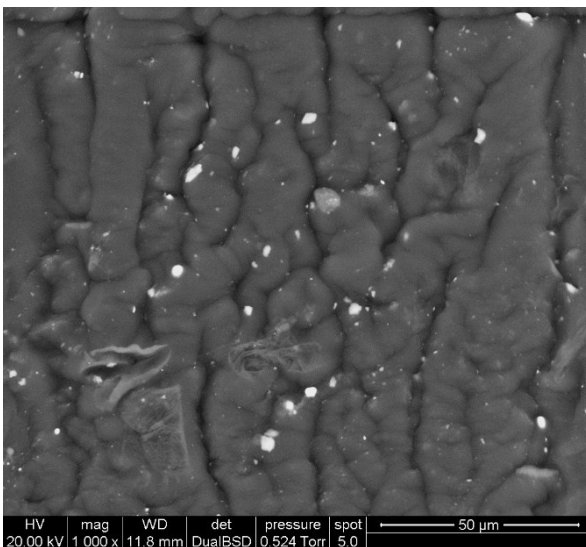


Figura 4.5: Microfotografie dei residui raccolti sulle mani del tiratore dopo aver sparato 5 colpi con un REV .38 SP orientato in verticale verso l'alto

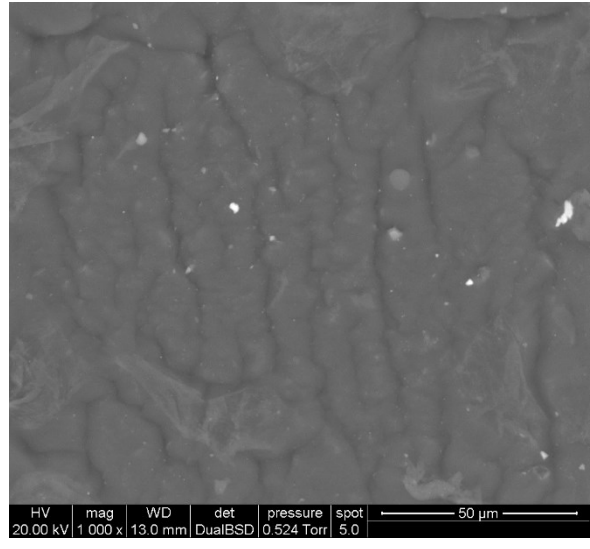
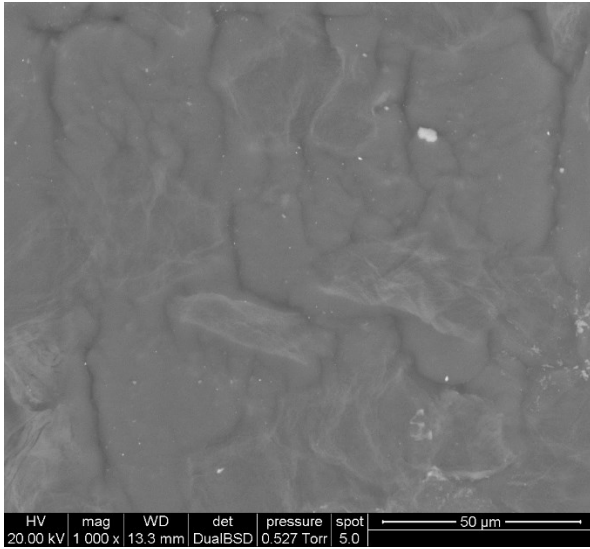


Figura 4.6: Microfotografie dei residui raccolti sulle mani del tiratore dopo aver sparato 5 colpi con una SA .40 SW orientata in orizzontale

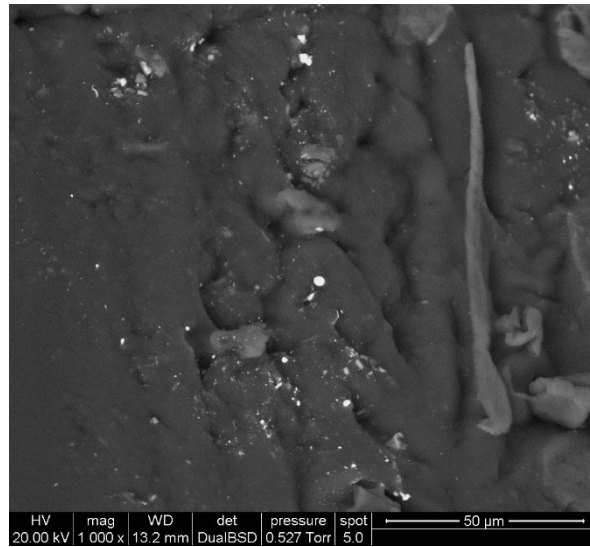
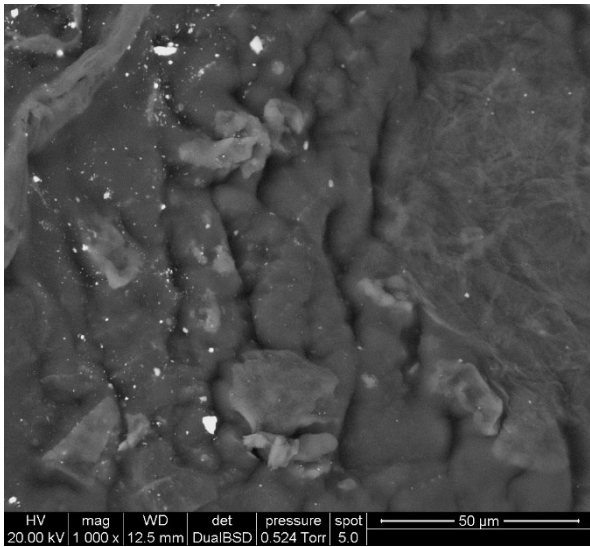


Figura 4.7: Microfotografie dei residui raccolti sulle mani del tiratore dopo aver sparato 5 colpi con una SA .40 SW orientata in verticale verso il basso

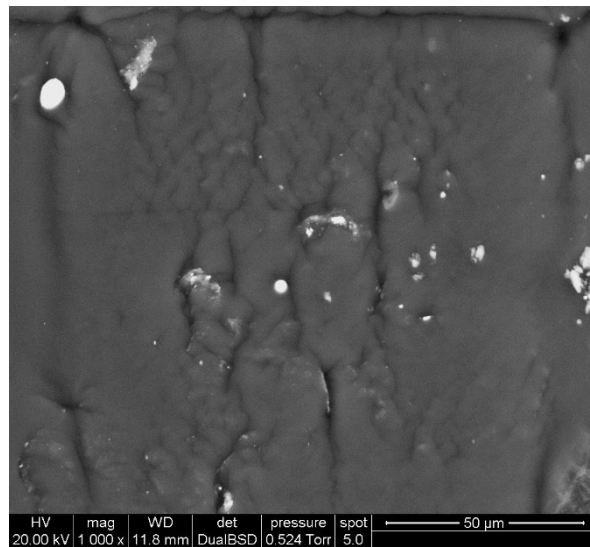
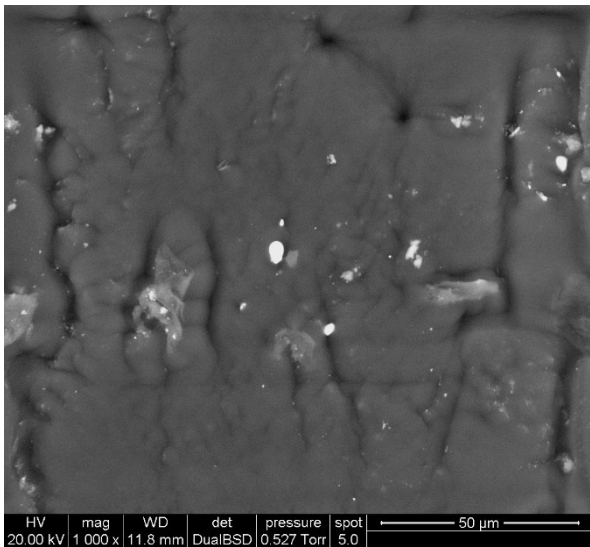


Figura 4.8: Microfotografie dei residui raccolti sulle mani del tiratore dopo aver sparato 5 colpi con una SA .40 SW orientata in verticale verso l'alto

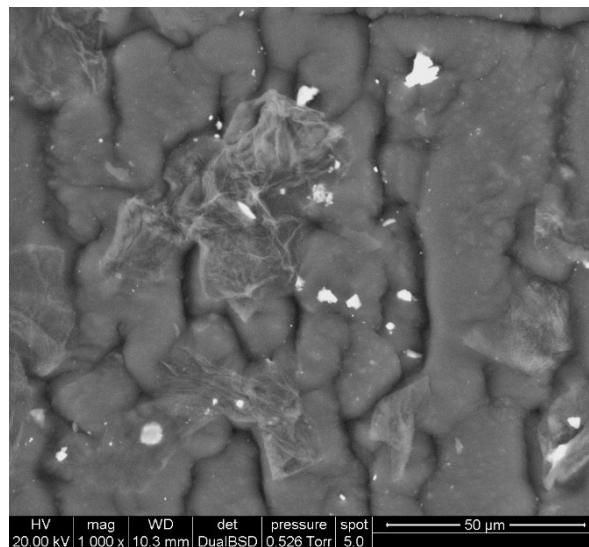
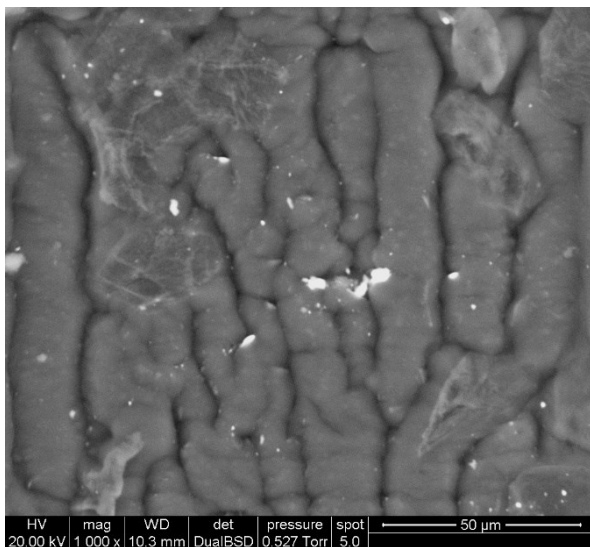


Figura 4.9: Microfotografie dei residui raccolti sulle mani del tiratore dopo aver sparato 5 colpi con cartucce commerciali con una SA .40 SW

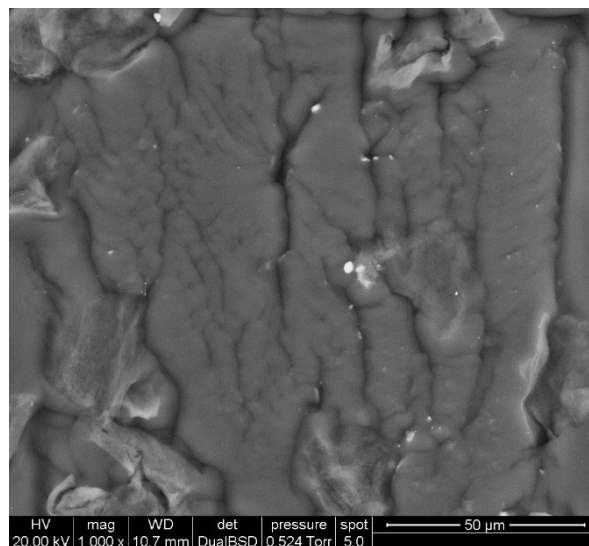
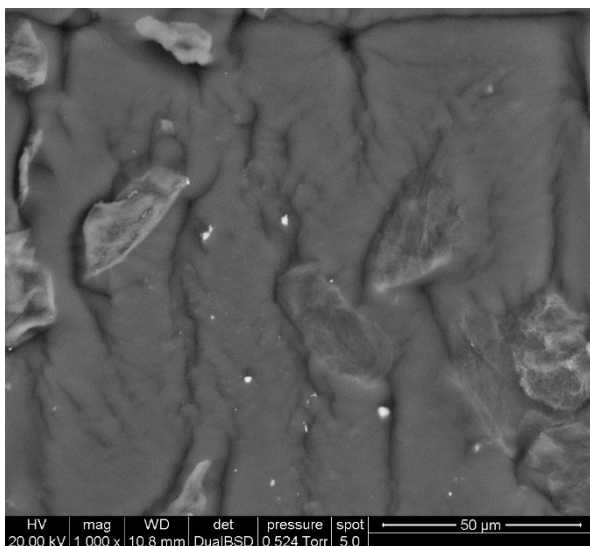


Figura 4.10: Microfotografie dei residui raccolti sulle mani del tiratore dopo aver sparato 5 colpi con cartucce depotenziate 4.9 gr con una SA .40 SW

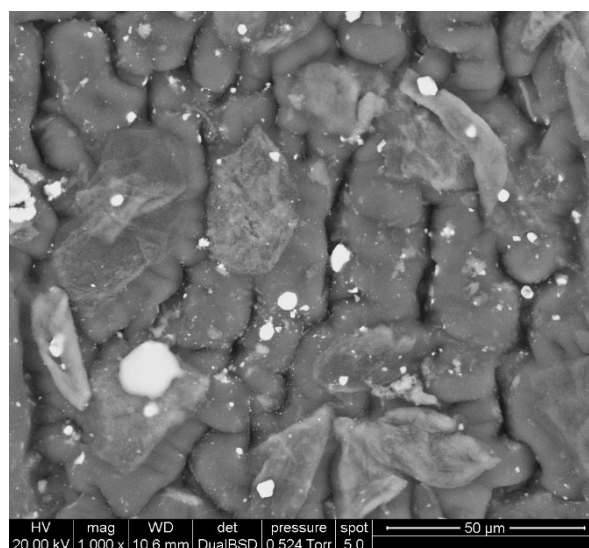
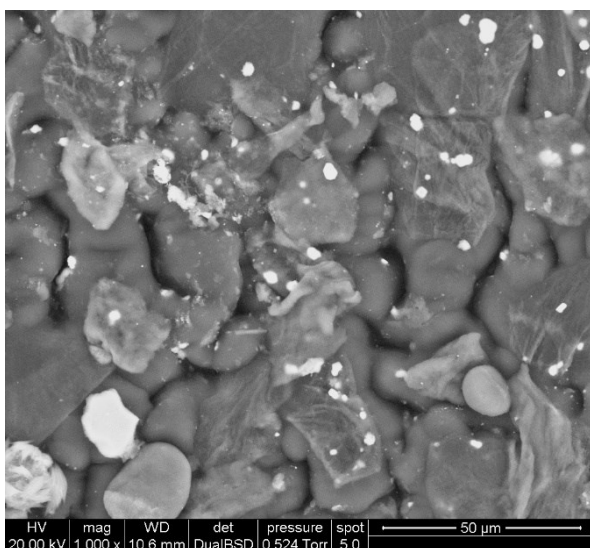


Figura 4.11: Microfotografie dei residui raccolti sulle mani del tiratore dopo aver sparato 5 colpi con cartucce depotenziate 2.9 gr con una SA .40 SW. Si osserva una maggiore quantità di particelle a causa della contaminazione da parte di particelle interferenti.

4.1.1 Improntamento ^[38]

Nel *Capitolo 4.1*, la quantità di residui trovata è stata spiegata in base ad una questione meccanica e di funzionamento dell'arma. Questa *ratio* viene confermata anche dall'"improntamento", ovvero dai segni lasciati dall'arma sul bossolo, che dipendono tra le altre cose anche dalla direzione dello sparo. Peraltro, lo studio dell'improntamento è quello più naturale da fare se si vogliono verificare gli effetti del funzionamento di un'arma. Se vogliamo capire se ci sono problemi nel meccanismo di funzionamento, la prima cosa da fare non è tanto andare a guardare il numero di residui, ma vedere come si impronta il bossolo perché da questa analisi si può ricostruire come funziona tutta la catena dello sparo.

In questa prima parte di paragrafo riprendiamo i concetti sull'orientamento trattati in precedenza, ma osservandoli con un occhio più balistico.

Uno dei parametri importanti che determinano l'entità dell'improntamento è la pressione all'interno della munizione. Come già detto in precedenza, se lo sparo avviene verso il basso, l'innescò e il percussore sono più distanti, quindi la pressione sviluppata è minore e l'improntamento è leggero; viceversa, se l'orientamento dell'arma è verso l'alto, la pressione sviluppata è maggiore e l'improntamento è marcato. In particolare, il segno dell'alloggio del percussore è evidente solo verso l'alto perché solo in questa configurazione si realizza un contatto tra il fondo del bossolo e il piano di culatta dell'arma.

Altro fattore dipendente dalla pressione sviluppata all'interno della munizione è la profondità del cratere (ovvero dell'impronta che il percussore lascia sul bossolo al momento dell'impatto). Questo è minore verso il basso, dove percussore e bossolo sono più lontani; invece, verso l'alto la distanza tra fondello e piano di culatta è azzerata perché il fondello, con il peso della munizione, poggia direttamente sul piano di culatta, perciò si avrà un'impronta più profonda perché è maggiore la possibilità per il percussore di penetrare nel metallo del bossolo.

Lo studio ottico della zona dell'innescò intorno all'impronta del percussore ci dà informazioni sul grado di appiattimento della capsula dell'innescò, fattore anch'esso correlato alla pressione sviluppata nella munizione. La pressione sviluppata in seguito alla deflagrazione della polvere da sparo agisce in tutte le direzioni. Per la valutazione del grado di appiattimento, viene considerata la pressione che agisce in modo assiale posteriore e, a seconda della forza di impatto del fondello della munizione contro il

piano di culatta, la parte della capsula dell'innesco intorno all'impronta del percussore risulterà più o meno piatta. Se lo sparo avviene verso il basso si avrà un grado di appiattimento minore; questo perché la pressione sviluppata non è sufficiente per imprimere una forza adeguata al bossolo per impattare in modo significativo contro il piano di culatta e quindi la zona intorno al cratere appare rigonfia. Viceversa, nello sparo verso l'alto, sia la pressione alta sviluppata sia il contatto diretto con il piano di culatta dovuto alla posizione dell'arma, rendono la zona intorno all'impronta del percussore piatta.

Nella *Tabella 4.2* è riportato un riassunto di quanto detto fino ad ora:

Tabella 4.2: Confronto tra le caratteristiche dello sparo verso l'alto e verso il basso

SPARO VERSO IL BASSO	SPARO VERSO L'ALTO
Minore pressione sviluppata	Maggiore pressione sviluppata
Improntamento delle caratteristiche dell'arma meno marcato	Improntamento delle caratteristiche dell'arma più marcato
Minore profondità del cratere	Maggiore profondità del cratere
Minore grado di appiattimento (o maggiore rigonfiamento intorno all'impronta del percussore)	Maggiore grado di appiattimento (o minore rigonfiamento intorno all'impronta del percussore)

Prima di proseguire è opportuno fare una distinzione tra *munizione a fuoco anulare* (rim fire) e *munizione a fuoco centrale* (centre fire). Nelle munizioni a fuoco centrale (o a percussione centrale), l'innesco si trova al centro della base del bossolo, all'interno di un alloggiamento apposito chiamato "tasca dell'innesco". Invece, le cartucce a fuoco anulare (o a percussione anulare) sono munizioni nelle quali la massa innescante viene applicata o centrifugata sul bordo del fondello e quando il percussore lo colpisce, parte il colpo. Questi due tipi di munizione sono strutturalmente molto diversi. Nel bossolo a percussione anulare si osserva una superficie declive dal bordo esterno del fondello verso il centro dello stesso (*Figura 4.12*), mentre nella percussione centrale la superficie dell'innesco è piatta (*Figura 4.13*).

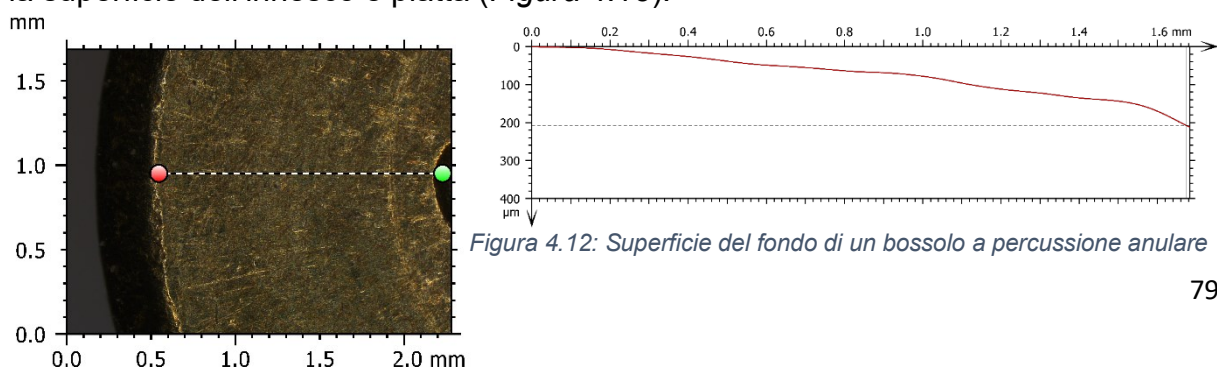


Figura 4.12: Superficie del fondo di un bossolo a percussione anulare

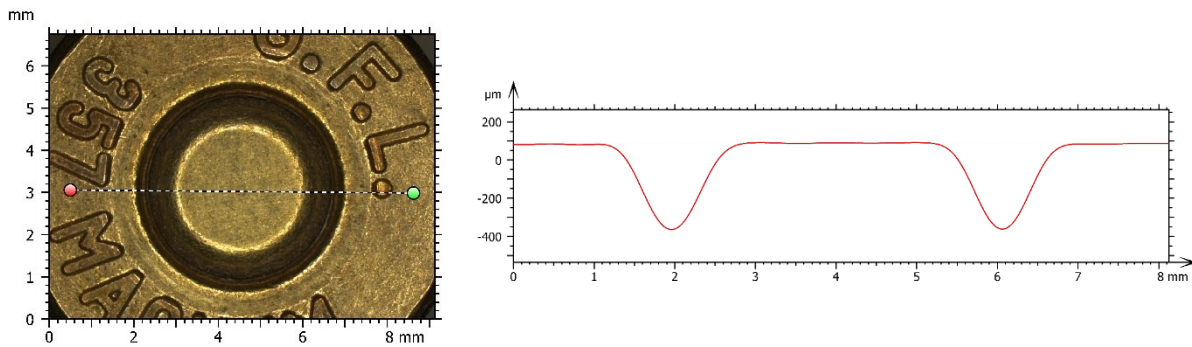


Figura 4.13: Superficie del fondo di un bossolo a percussione centrale

L'effetto dell'orientamento dell'arma sull'improntamento è stato studiato, durante questo internato di tesi, sia sulle munizioni a fuoco centrale, sia su quelle a percussione anulare. Dato che i risultati più evidenti sono stati ottenuti per quest'ultimo tipo di munizioni, si riportano per chiarezza e brevità solo questi, precisando che i dati relativi alle munizioni a fuoco centrale sono analoghi.

Quando la munizione a percussione anulare viene colpita in un punto qualsiasi del bordo, la miscela esplosiva viene schiacciata tra la parte anteriore e posteriore del bordo del bossolo attivando l'innescò (Figura 4.14). Nelle munizioni a fuoco centrale, invece, il percussore batte in un punto preciso al centro della tasca dell'innescò.

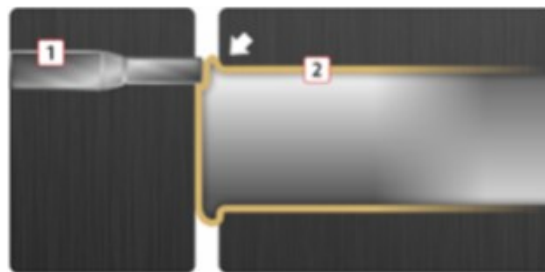


Figura 4.14: Rappresentazione visiva del momento in cui il percussore colpisce il bordo di una munizione a fuoco anulare

Un'altra differenza importante tra le due tipologie di munizioni è che le armi da fuoco a percussione centrale hanno il percussore emisferico (tranne qualche eccezione), mentre nelle armi a percussione anulare esso è piatto perché la forza deve essere distribuita su tutta la superficie di contatto. Se fosse emisferico, ci sarebbe il pericolo che, a seguito della battuta del percussore, la zona del bordo possa essere anche perforata. Questa superficie piatta agevola lo studio delle caratteristiche di individualità dell'arma. D'altro canto, però, nelle munizioni a fuoco anulare, il simbolo del produttore (di solito una lettera posizionata al centro del fondello) impedisce molto spesso di avere

una chiara immagine del completo improntamento, da cui trarre le caratteristiche di individualità dell'arma.

Le considerazioni che seguono riguardano le armi calibro .22 LR (Long Rifle). È stato preso in esame questo calibro perché è tra i più comuni al mondo per diversi motivi. In primis è un calibro molto diffuso sia per le pistole che per le carabine, è una munizione molto economica, ha un moderato rinculo ed è usato nelle competizioni di tiro ufficiali. Tuttavia, queste munizioni presentano alcune criticità e variabilità di improntamento. Questo deriva da diversi fattori, ad esempio:

1. Maggiori tolleranze di lavorazione riscontrate per alcune di queste armi, consentono un maggior movimento/oscillazione del percussore nel suo alloggiamento, e questo può causare variazioni dimensionali dell'impronta rilasciata sul bossolo. Se quest'impronta è priva di caratteristiche di singolarità dell'arma, può indurre l'esaminatore alla non corretta identificazione della classe dell'arma;
2. Se la cartuccia non si adatta perfettamente alla camera, al momento dello sparo il punto di impatto del percussore sui colpi successivi sparati non sarà necessariamente lo stesso e la dimensione delle impronte non sarà uniforme;
3. I percussori sono generalmente mantenuti in posizione retratta dalla tensione della molla. Tuttavia, durante il movimento del carrello nello sparo, la sua velocità può superare la tensione della molla del percussore. A quel punto il percussore sporge una seconda volta entrando nuovamente a contatto con il primer. Riguardo a ciò, in letteratura sono state segnalate differenti situazioni, come impronte con diverse lunghezze (*Figura 4.15*), impronte sovrapposte o affiancate (*Figura 4.16*), ...

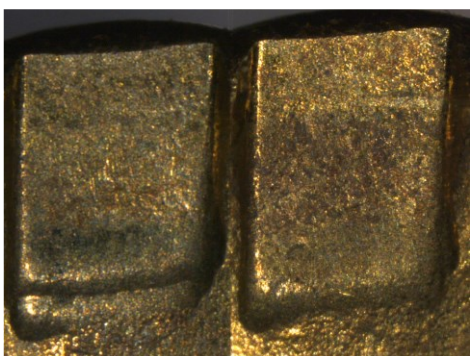


Figura 4.15: Fotografia di una doppia impronta con lunghezze diverse

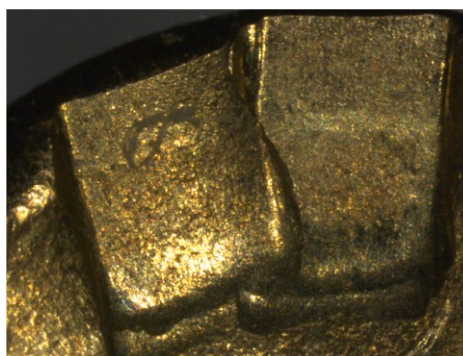


Figura 4.16: Fotografia di una doppia impronta sovrapposta

Questa variabilità di improntamento per queste armi ha tutta una serie di conseguenze, come:

- Rendere difficoltosa o impossibile la determinazione dei contorni dell'impronta, impedendo quindi l'individuazione delle reali dimensioni compromettendo l'estrapolazione della classe dell'arma;
- Se ci fossero sovrapposizioni delle impronte, potrebbero rendere non visibili le micro-caratterizzazioni presenti all'interno dell'impronta;
- Le doppie impronte possono indurre l'operatore alla conclusione che il bossolo sia stato percosso due volte e che quindi quell'impronta non sia il frutto di un singolo sparo. Questo aspetto è molto importante perché nel caso di un incidente a seguito dello sparo involontario o accidentale, la doppia impronta potrebbe mutare il capo di imputazione da omicidio o tentato omicidio volontario a omicidio colposo.

Detto ciò, si è proceduto ad effettuare prove di tiro con diverse orientazioni dell'arma, esaminando poi le caratteristiche dell'improntamento generato sul bossolo. In particolare, sono state considerate tre armi: Beretta 21A (arma semiautomatica, canna basculante e priva di estrattore) (Figura 4.17), S&W Victory (arma semiautomatica) (Figura 4.18), revolver (Figura 4.19). Sono tutte armi calibro .22 LR.



Figura 4.17: Beretta 21 A



Figura 4.18: S&W Victory



Figura 4.19: Revolver

Con la Beretta 21 A, gli spari verso il basso e in orizzontale (*Figura 4.20*) hanno generato un'impronta singola, con un grado di rigonfiamento del metallo circostante più marcato nel caso della direzione verso il basso. Al contrario, lo sparo verso l'alto ha portato alla formazione di una doppia impronta, presente sempre nella parte apicale dell'impronta stessa – *Figura 4.21*).



Figura 4.20: Improntamento del bossolo sparando in orizzontale con una Beretta 21A



Figura 4.21: Improntamento del bossolo sparando in verticale verso l'alto con una Beretta 21A

Per quanto riguarda le prove effettuate con la S&W Victory, il risultato è analogo a quello precedente: quando l'arma è orientata verso l'alto si ha la formazione di doppie o addirittura triple impronte ben marcate (*Figura 4.22*), presenti sia all'interno dell'impronta principale che a fianco alla stessa. Un'ulteriore prova è stata effettuata con spari in successione (veloci), mostrando un cenno di altra impronta all'interno di quella principale, ma molto meno marcata rispetto allo sparo verso l'alto (*Figura 4.23*). Il fattore che accomuna la variabilità di improntamento verso l'alto e orizzontale veloce è spiegato nel punto 3 di cui sopra (*pagina 81*). In pratica, il peso del carrello orientato verso l'alto fa chiudere quest'ultimo più velocemente della detrazione normale della molla del percussore; invece, negli spari veloci, il ciclo dello sparo è, per l'appunto, più veloce e quindi potrebbe essere che la chiusura del carrello e la detrazione della molla del percussore siano più veloci.

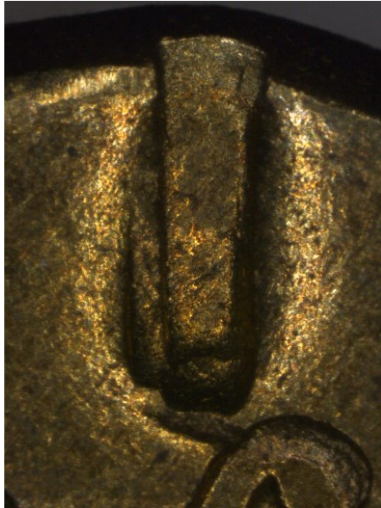


Figura 4.22: Improntamento del bossolo sparando in verticale verso l'alto con una S&W Victory

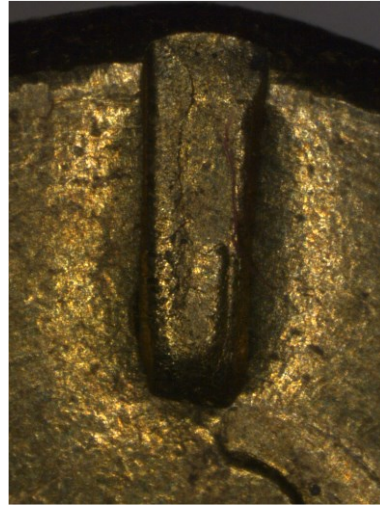


Figura 4.23: Improntamento del bossolo sparando in sequenza veloce con una S&W Victory

Infine, per il revolver non si è osservata la formazione di doppie impronte in nessuna delle modalità di sparo, l'unico segno distintivo è che lo sparo in verticale verso l'alto porta ad un segno più marcato dell'alloggio del percussore (*Figura 4.24 - 4.25*). Ciò conferma che ci vuole grande cautela nell'estendere dei risultati ottenuti con una data arma ad altri tipi di armi. Anche i dati riportati nel proseguo è opportuno ricordare che valgono solo per i sistemi arma-munizione considerati e che, in un contesto operativo, i risultati andranno rivalutati di volta in volta per il sistema di interesse.

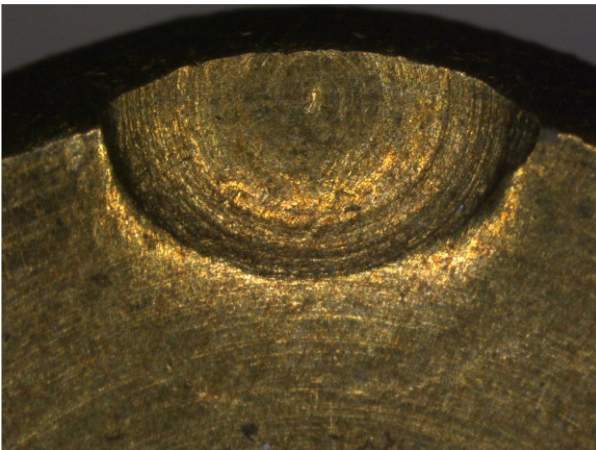


Figura 4.24: Improntamento del bossolo sparando in orizzontale con un revolver

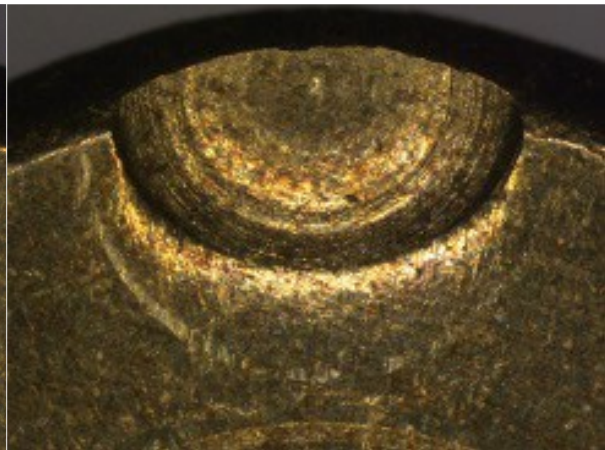


Figura 4.25: Improntamento del bossolo sparando in verticale verso l'alto con un revolver

L'ultima questione da risolvere per completare il discorso è capire come mai l'orientamento dell'arma verso l'alto provoca la doppia impronta, mentre verso il basso no. La doppia impronta è possibile quando il fondello del bossolo è molto vicino al percussore. Risulta logico pensare, quindi, che sparando verso il basso la distanza

bossolo-percussore sia abbastanza elevata da rendere complicata una seconda collisione.

4.2 Datazione

La discussione di questo argomento sarà divisa in due sezioni: nella prima saranno analizzati i risultati ottenuti, per le varie armi, con i metodi cromogenici descritti nel *Capitolo 2.3* (quindi come varia la concentrazione di nitriti e rame, o l'assorbanza nel caso del piombo, in funzione del tempo trascorso dall'ultimo sparo). Nella seconda, invece, verrà valutato come varia il numero di particelle in funzione del tempo, tramite l'analisi al SEM.

4.2.1 Nitriti

La *Figura 4.26* mostra un esempio di spettro UV-Vis ottenuto dall'analisi dei nitriti di un campione reale.

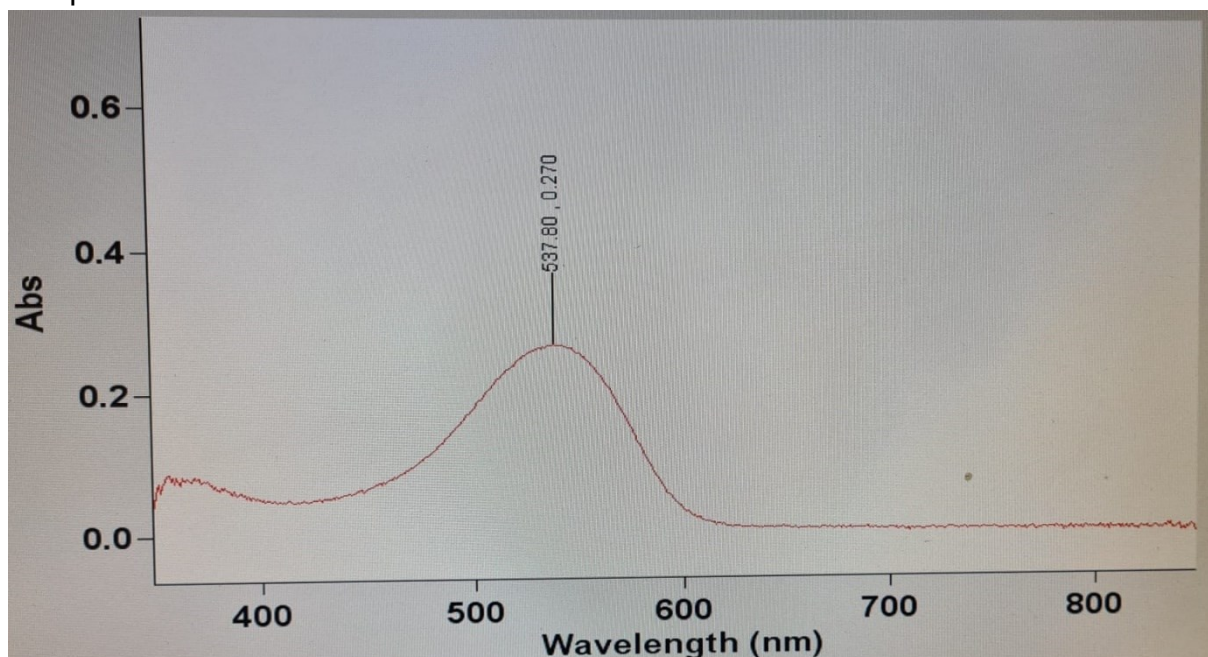


Figura 4.26: Spettro UV-Vis dei nitriti relativo alla volata della SA .40 SW. Campione raccolto dopo 9 giorni. Si nota un piccolo massimo di assorbimento intorno ai 540 nm.

Le *Tabelle 4.3* e *4.4* riportano le concentrazioni di nitriti (trovati sulla volata e sullo scudo del REV .38 SP rispettivamente), riferite al volume di estrazione di 2 mL, in funzione del tempo trascorso dall'ultimo sparo. Invece, nella *Figura 4.27* questi valori sono riportati in grafico.

Tabella 4.3: Valori di concentrazione di nitriti trovati nella volata del REV .38 SP dopo diversi intervalli di tempo

VOLATA	
Tempo (giorni)	Concentrazione (mg/mL)
0 (SD)	0,878
9	0,544
20	0,310
36	0,339
58	0,227
100	0,053

Tabella 4.4: Valori di concentrazione di nitriti trovati nello scudo del REV .38 SP dopo diversi intervalli di tempo

SCUDO	
Tempo (giorni)	Concentrazione (mg/mL)
0 (SD)	0,400
9	0,483
20	0,143
36	0,556
58	0,339
100	0,036

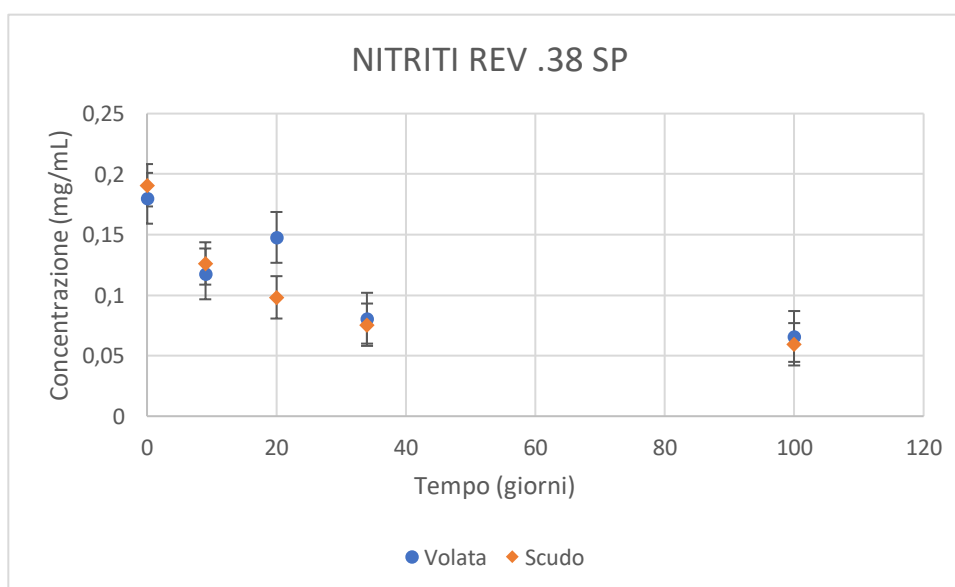


Figura 4.27: Andamento nel tempo della concentrazione di nitriti trovati nella volata (blu) e nello scudo (arancione) del REV .38 SP

Dalla *Figura 4.27*, si può facilmente notare come per lo scudo si sia ottenuto un andamento decrescente molto regolare. Il decadimento osservato nel tempo dei nitriti, in tutti e tre i casi, è riconducibile alla degradazione graduale, ad opera dell'ossigeno e dell'umidità atmosferica, delle specie azotate.^[39]

Nel caso della volata, il dato a 20 giorni non segue il trend generalmente decrescente degli altri punti. La spiegazione di ciò è riconducibile al fatto che il revolver utilizzato per le analisi ha una canna molto corta. Ciò comporta un'efficienza della combustione all'interno della canna molto incompleta, con una conseguente maggior incertezza sulla regolarità della composizione dei gas effluenti.

Nella *Figura 4.27* sono riportate a titolo esemplificativo le barre di errore. I valori utilizzati sono quelli ottenuti dall'analisi dei campioni di prova utilizzando 2 mL di volume di estrazione. Questo perché i due campionamenti (utilizzando le due estremità dello stesso cotton fioc) sono stati effettuati più o meno nelle stesse condizioni sperimentali, quindi saranno soggetti, verosimilmente, alle stesse possibili fonti di errore. Le barre di errore sono state ottenute tramite il calcolo della semidispersione massima, un metodo per stimare l'incertezza della misura, dovuta agli errori casuali. Data una serie di valori, la semidispersione massima (o errore massimo) è uguale alla differenza tra il valore massimo e il valore minimo, divisa per due.

$$d = \frac{x_{max} - x_{min}}{2} \quad (4.1)$$

Il risultato ottenuto lo abbiamo poi preso come rappresentativo dell'analisi dei nitriti in questo lavoro di tesi.

Le altre due armi verranno trattate assieme in quanto presentano una somiglianza di risultati.

In *Tabella 4.5* e *4.6* sono riportati i valori di concentrazione di nitriti ottenuti in funzione del tempo per la CAR .22 LR, con il relativo grafico in *Figura 4.28*.

Tabella 4.5: Valori di concentrazione di nitriti trovati nella volata della CAR .22 LR dopo diversi intervalli di tempo

VOLATA	
Tempo (giorni)	Concentrazione (mg/mL)
0 (SD)	0,245
9	0,208
20	0,238
36	0,168

58	0,079
100	0,019

Tabella 4.6: Valori di concentrazione di nitriti trovati nell'espulsore della CAR .22 LR dopo diversi intervalli di tempo

ESPULSORE	
Tempo (giorni)	Concentrazione (mg/mL)
0 (SD)	0,365
9	0,378
20	0,184
36	0,197
58	0,374
100	0,040

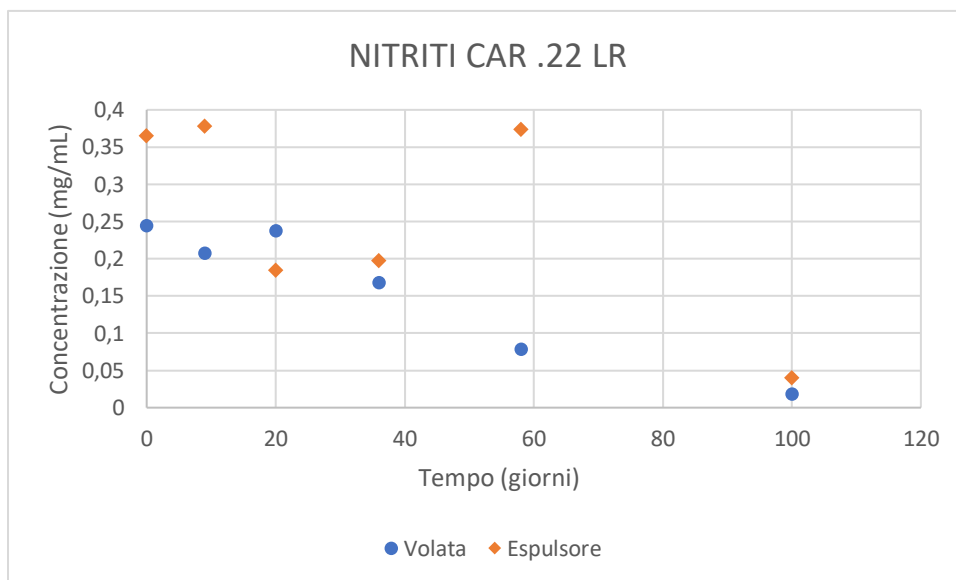


Figura 4.28: Andamento nel tempo della concentrazione di nitriti trovati nella volata (blu) e nell'espulsore (arancione) della CAR .22 LR

Si può osservare dalla *Figura 4.28* che si ottiene un andamento migliore per la volata piuttosto che per l'espulsore, dove i risultati appaiono abbastanza ondivaghi.

Infine, i risultati ottenuti per la SA .40 SW sono riportati in *Tabella 4.7* e *4.8* e mostrati graficamente in *Figura 4.29*.

Tabella 4.7: Valori di concentrazione di nitriti trovati nella volata della SA .40 SW dopo diversi intervalli di tempo

VOLATA	
Tempo (giorni)	Concentrazione (mg/mL)
0 (SD)	0,878

9	0,544
20	0,310
36	0,339
58	0,227
100	0,053

Tabella 4.8: Valori di concentrazione di nitriti trovati nell'espulsore della SA .40 SW dopo diversi intervalli di tempo

ESPULSORE	
Tempo (giorni)	Concentrazione (mg/mL)
0 (SD)	0,400
9	0,483
20	0,143
36	0,556
58	0,339
100	0,036

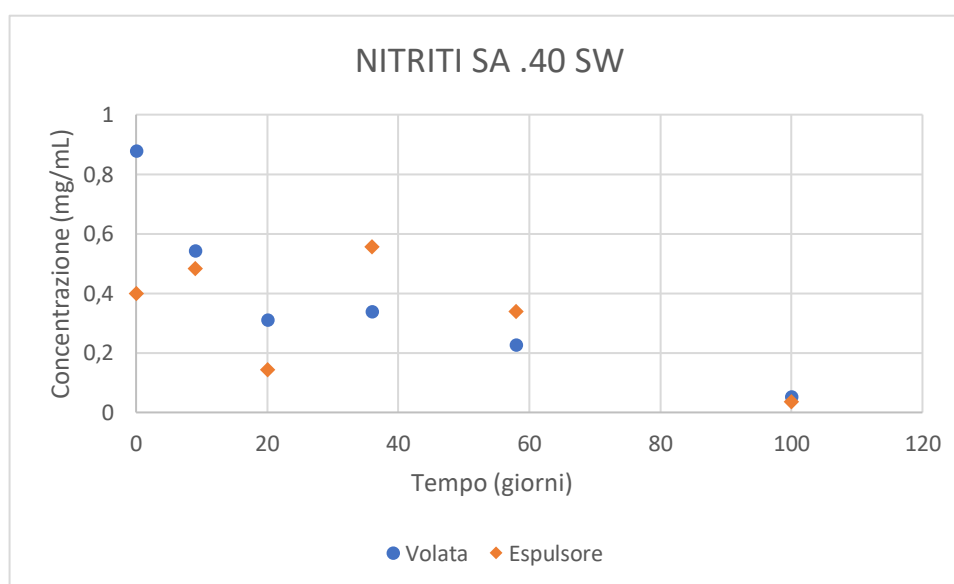


Figura 4.29: Andamento nel tempo della concentrazione di nitriti trovati nella volata (blu) e nell'espulsore (arancione) della SA .40 SW

Anche per questa arma si ottiene un risultato migliore per la volata.

Nel caso delle armi più lunghe, dunque, l'analisi dei nitriti è più affidabile in volata. In queste armi, infatti, la combustione ha il tempo di svilupparsi in modo più controllato e riproducibile, generando quindi prodotti gassosi di composizione più regolare, che

peraltro non risentono dell'effetto di trascinamento che invece può essere rilevante per specie particellari metalliche come i residui dello sparo che si rilevano al SEM.

Nell'espulsore, invece, c'è il meccanismo di espulsione dei gas che non permette un accumulo regolare dei nitriti. Nelle armi semiautomatiche c'è un flusso che spinge fuori i gas, che perciò non hanno tempo di depositarsi ed accumularsi. Nel caso della carabina questo meccanismo è meno marcato perché l'espulsione del bossolo e la cameratura del nuovo proiettile avviene manualmente, quindi le pressioni in gioco sono minori.

4.2.2 Rame

La *Figura 4.30* mostra un esempio di spettro UV-Vis ottenuto dall'analisi del rame di un campione reale.

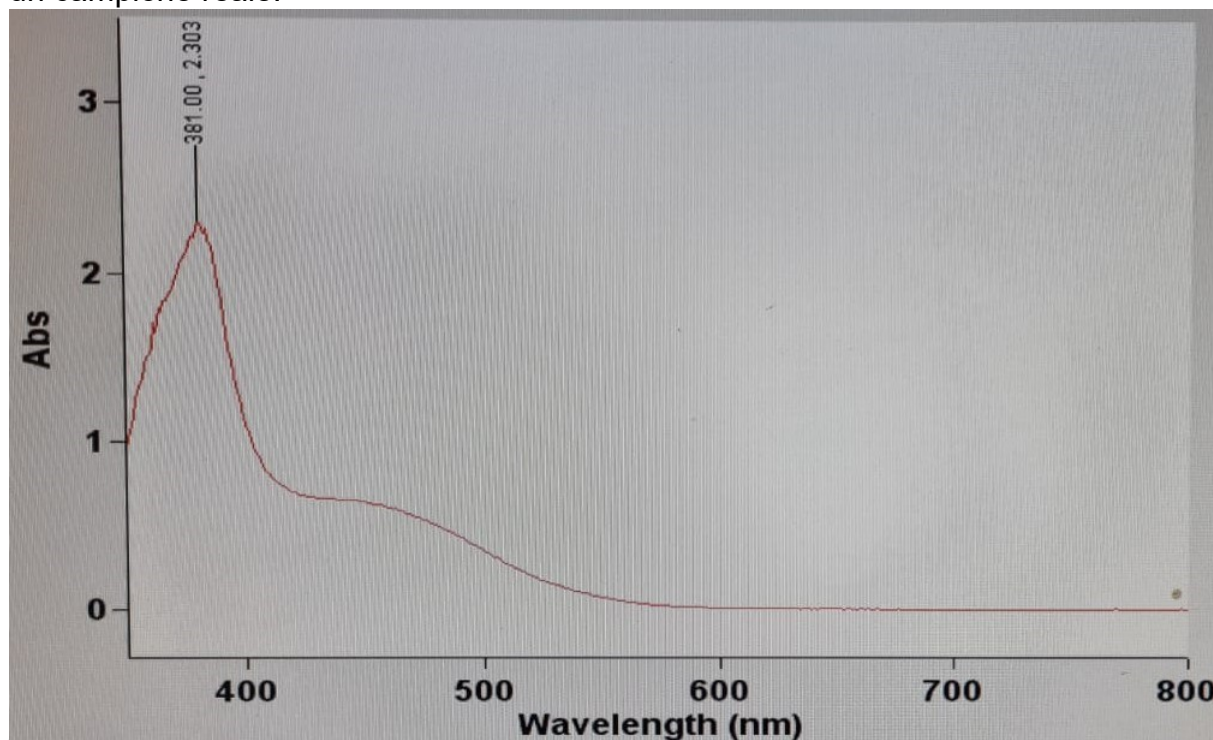


Figura 4.30: Spettro UV-Vis del rame relativo alla volata della SA .40 SW. Campione raccolto dopo 9 giorni. Si nota un picco massimo di assorbimento intorno ai 380 nm.

Le *Tablelle 4.9* e *4.10* riportano le concentrazioni di rame trovate sulla CAR.22 LR, riferite al volume di estrazione di 5 mL di soluzione ammoniacale, in funzione del tempo trascorso dall'ultimo sparo.

Come nel caso precedente le armi a canna più lunga (CAR .22 LR e SA .40 SW) verranno trattate assieme in quanto si possono fare considerazioni comuni.

Tabella 4.9: Valori di concentrazione di rame trovati nella volata della CAR .22 LR dopo diversi intervalli di tempo

VOLATA	
Tempo (giorni)	Concentrazione (mg/mL)
0 (SD)	0,060
9	0,057
20	0,044
36	0,049
58	0,041
100	0,037

Tabella 4.10: Valori di concentrazione di nitriti trovati nell'espulsore della CAR .22 LR dopo diversi intervalli di tempo

ESPULSORE	
Tempo (giorni)	Concentrazione (mg/mL)
0 (SD)	0,101
9	0,071
20	0,054
36	0,029
58	0,023
100	0,027

Questi risultati sono presentati in *Figura 4.31*:

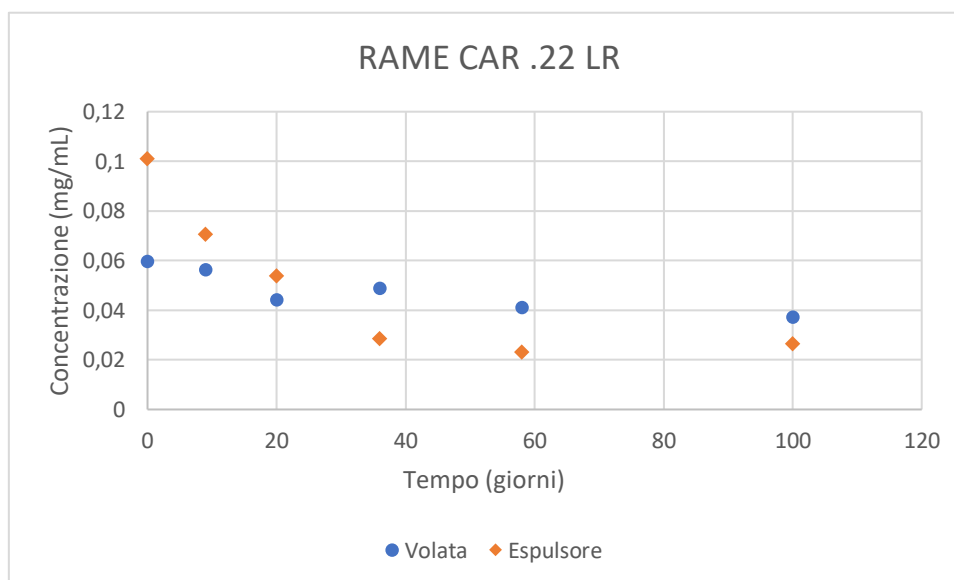


Figura 4.31: Andamento nel tempo della concentrazione di rame trovato nella volata (blu) e nell'espulsore (arancione) della CAR .22 LR

I dati raccolti dall'analisi dei residui di rame sulla SA .40 SW sono riportati in *Tabella 4.11* e *4.12* e in *Figura 4.32*.

Tabella 4.11: Valori di concentrazione di rame trovati nella volata della SA .40 SW dopo diversi intervalli di tempo

VOLATA	
Tempo (giorni)	Concentrazione (mg/mL)
0 (SD)	0,105
9	0,057
20	0,074
36	0,080
58	0,245
100	0,037

Tabella 4.12: Valori di concentrazione di rame trovati nella volata della SA .40 SW dopo diversi intervalli di tempo

ESPULSORE	
Tempo (giorni)	Concentrazione (mg/mL)
0 (SD)	0,099
9	0,045
20	0,038
36	0,056
58	0,032
100	0,025

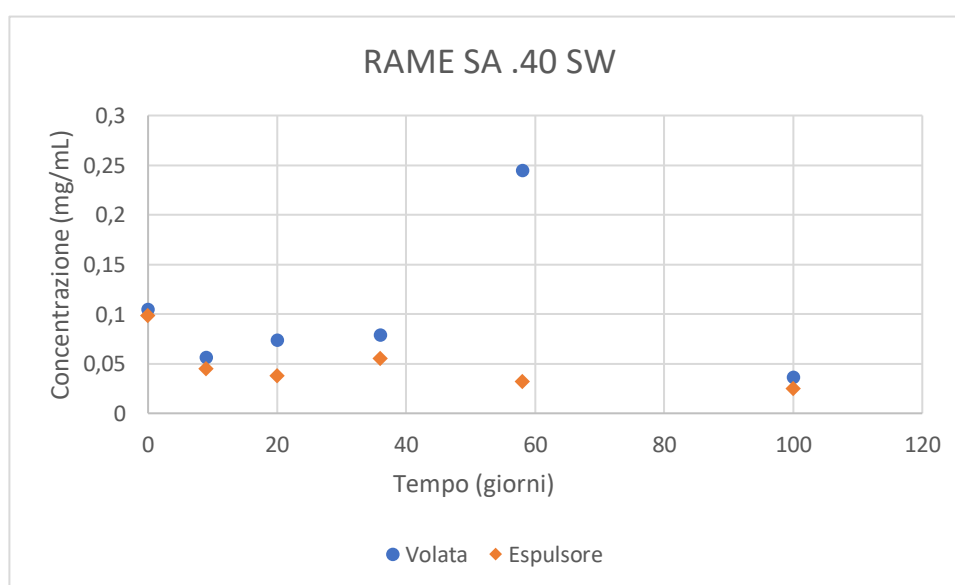


Figura 4.32: Andamento nel tempo della concentrazione di rame trovato nella volata (blu) e nell'espulsore (arancione) della SA .40 SW

In entrambi i casi, l'andamento più regolare si ottiene per l'espulsore. Il rame che vediamo è quello rilasciato dal proiettile che interagisce con le parti metalliche della canna. Nella canna, più proiettili si sparano e più si realizza una sorta di operazione di pulizia (vedi anche *Capitolo 3.5*). Quando si sparano i primi colpi, la canna è perfettamente pulita e i primi proiettili che passano rilasciano una porzione del rame di cui sono composti. Però, man mano che si continua a sparare si ha un duplice effetto: da una parte il proiettile rilascia il proprio rame, mentre dall'altra, per attrito con la superficie interna della canna, toglie il rame lasciato dai proiettili sparati precedentemente. Quindi, c'è un doppio meccanismo, uno che aumenta la quantità di rame e l'altro che la diminuisce. Sulla base di ciò, è ragionevole che la riproducibilità dei dati di tenore di rame nella volata sia minore di quella nell'espulsore. Infatti, il proiettile inizia la sua traiettoria dalla camera di cartuccia, che è posta davanti ed in prossimità della zona di espulsione. In altri termini, il proiettile non scorre nella zona dell'espulsore, ma in essa confluiscono soltanto i gas caldi che si sono generati nello sparo, contenenti anche particelle solide di metalli generate dall'attrito e composti derivanti da queste particelle per effetto di reazione con l'atmosfera che si genera nell'arma. In altre parole, nell'espulsore non c'è un passaggio continuo di proiettili che lo puliscono, come succede nella canna, e si ha solo il passaggio "positivo" di accumulo, ma non uno negativo di rimozione.

Inoltre, l'andamento più regolare nella diminuzione del tenore di rame nell'espulsore piuttosto che nella volata è da ricondurre al fatto che, per la meccanica delle armi, l'espulsore è una zona più "protetta" rispetto alla volata, che invece è molto più esposta. È ragionevole, quindi, che il rame in volata raggiunga presto un plateau, corrispondente alla perdita di tutto il materiale che è stato allontanato per gravità. Al contrario, la perdita nell'espulsore è più graduale e consente di essere seguito in funzione del tempo.

Concludiamo la trattazione del rame con i risultati ottenuti con il revolver. Per questa arma il discorso cambia notevolmente per il semplice fatto che sono stati sparati proiettili non ramati, di conseguenza l'unica fonte di rame plausibile è quella che proviene dall'ottone del bossolo. I risultati riportati in *Tabella 4.13-4.14* e in *Figura 4.33* mostrano, infatti, un andamento casuale, senza alcuna dipendenza dal tempo.

Tabella 4.13: Valori di concentrazione di rame trovato nella volata del REV .38 SP dopo diversi intervalli di tempo

VOLATA	
Tempo (giorni)	Concentrazione (mg/mL)
0 (SD)	0,109
9	0,023
20	0,100
36	0,064
100	0,073

Tabella 4.14: Valori di concentrazione di rame trovato nello scudo del REV .38 SP dopo diversi intervalli di tempo

SCUDO	
Tempo (giorni)	Concentrazione (mg/mL)
0 (SD)	0,077
9	0,065
20	0,089
36	0,002
100	0,055

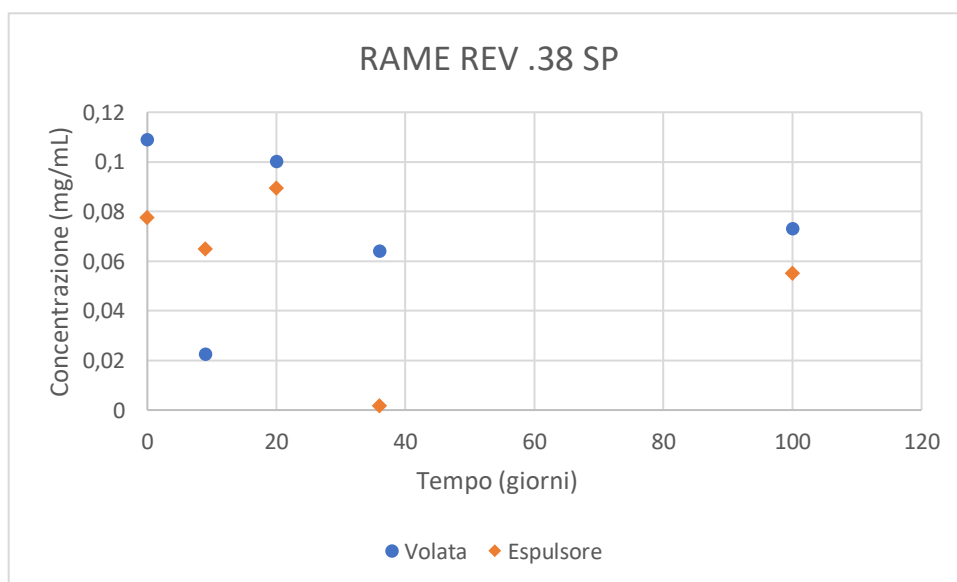


Figura 4.33: Andamento nel tempo della concentrazione di rame trovato nella volata (blu) e nell'espulsore (arancione) del REV .38 SP

4.2.3 Piombo

La *Figura 4.34* mostra un esempio di spettro UV-Vis ottenuto dall'analisi del piombo di un campione reale.

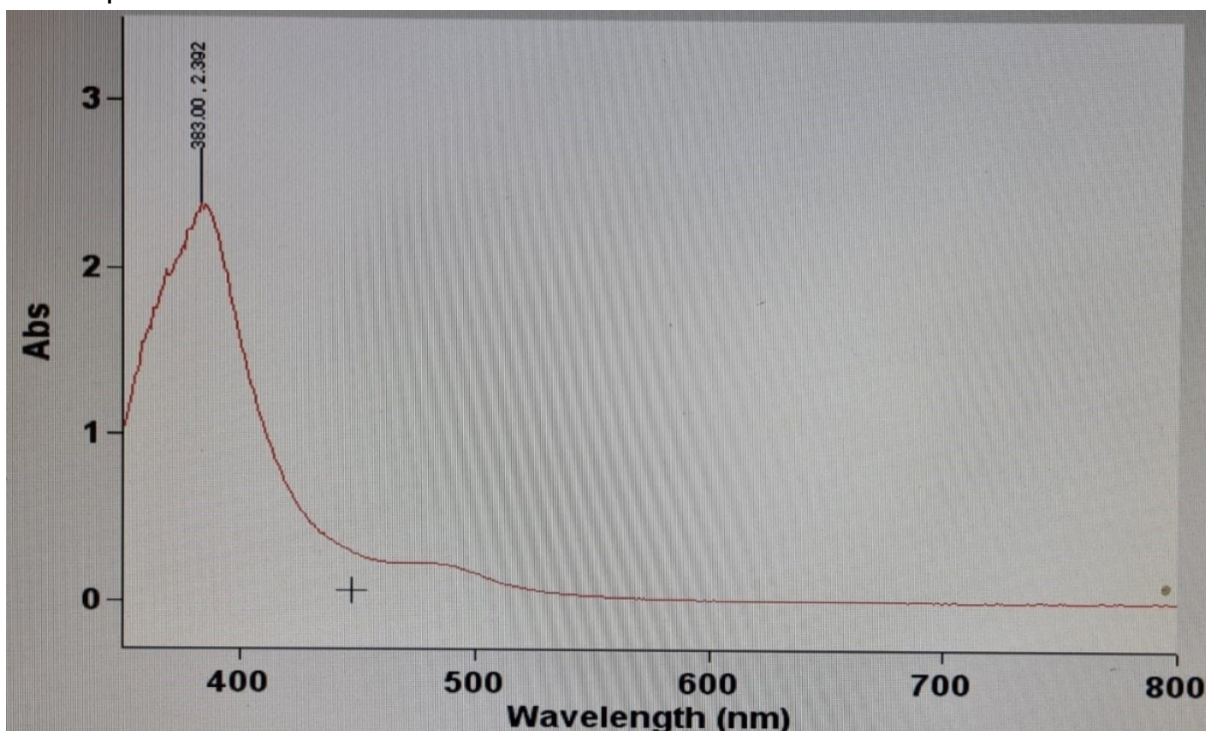


Figura 4.34: Spettro UV-Vis del piombo relativo alla volata della SA .40 SW. Campione raccolto dopo 9 giorni. Si nota un picco massimo di assorbimento intorno ai 380 nm.

Come si è potuto vedere nel *Capitolo 3.5*, non è stato possibile ottenere una retta di calibrazione e di conseguenza effettuare un'analisi quantitativa. Perciò, i risultati ricavati verranno mantenuti in termini di assorbanza e non di concentrazione.

Come sempre trattiamo insieme la CAR .22 LR e la SA .40 SW in quanto mostrano delle somiglianze nel comportamento.

In *Tabella 4.15-4.18* e in *Figura 4.35-4.36* sono riportati i valori di assorbanza del piombo in funzione del tempo dall'ultimo sparo, ottenuti per la CAR .22 LR e la SA .40 SW rispettivamente.

- CAR .22 LR

Tabella 4.15: Valori di concentrazione di piombo trovati nella volata della CAR .22 LR dopo diversi intervalli di tempo

VOLATA	
Tempo (giorni)	Assorbanza
0 (SD)	2,137
9	2,667
20	2,443
36	2,430

58	2,420
100	2,303

Tabella 4.16: Valori di concentrazione di piombo trovati nell'espulsore della CAR .22 LR dopo diversi intervalli di tempo

ESPULSORE	
Tempo (giorni)	Assorbanza
0 (SD)	2,452
9	2,466
20	2,459
36	2,457
58	2,461
100	2,288

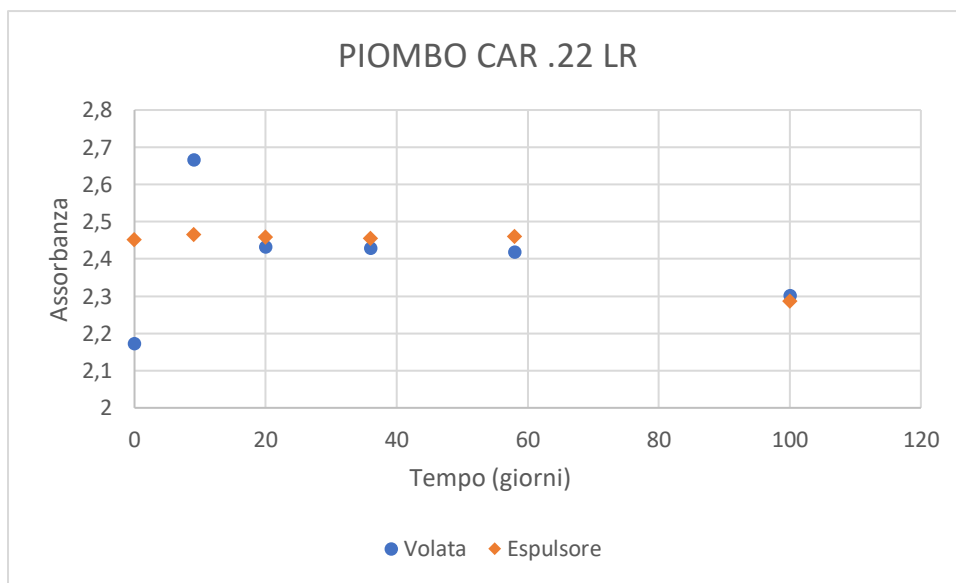


Figura 4.35: Andamento nel tempo della concentrazione di piombo trovato nella volata (blu) e nell'espulsore (arancione) della CAR .22 LR

- SA .40 SW

Tabella 4.17: Valori di concentrazione di piombo trovati nella volata della SA .40 SW dopo diversi intervalli di tempo

VOLATA	
Tempo (giorni)	Assorbanza
0 (SD)	2,541
9	2,392
20	2,458
36	2,387

58	2,297
100	2,278

Tabella 4.18: Valori di concentrazione di piombo trovati nell'espulsore della SA .40 SW dopo diversi intervalli di tempo

ESPULSORE	
Tempo (giorni)	Assorbanza
0 (SD)	2,444
9	2,433
20	2,387
36	2,437
58	2,346
100	2,297

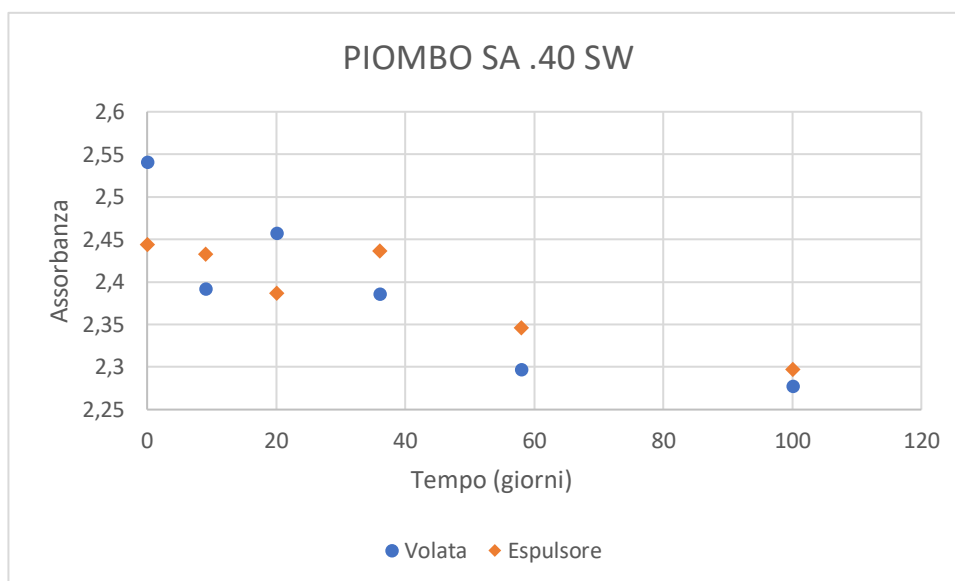


Figura 4.36: Andamento nel tempo della concentrazione di piombo trovato nella volata (blu) e nell'espulsore (arancione) della SA .40 SW

Come si può facilmente notare dalla *Figura 4.35* e *Figura 4.36*, in entrambi i casi non si ottiene un andamento regolare in funzione del tempo, soprattutto per la CAR .22 LR. Il motivo di ciò è che con queste due armi sono stati sparati proiettili ramati, che quindi non hanno superfici esposte di piombo nudo.

Come già detto in precedenza, al SEM si rileva la presenza nei campioni essenzialmente di piombo, bario e antimonio. Come si vedrà nel paragrafo successivo, quando verranno mostrati proprio i risultati di questa analisi, si riesce ad ottenere in molti casi un andamento decrescente molto regolare. Alla luce di ciò, un quesito che

sorge spontaneo è: se la determinazione al SEM, che rileva comunque il piombo, porta ad un risultato positivo, perché nel momento in cui si effettua la determinazione colorimetrica non si ottengono dei dati affidabili? Ci si aspetterebbe infatti un accordo tra i risultati al SEM e l'analisi colorimetrica (e in effetti con la SA .40 SW un cenno di andamento decrescente è presente). La spiegazione di tale anomalia si trova innanzitutto nella difficoltà di ottenere una curva di calibrazione, come descritto nel *Capitolo 3.5*. Ciò riflette il fatto che le specie rilevate dal test colorimetrico non sono riconducibili ad un singolo composto del piombo. Inoltre, il test è sensibile anche ad altri metalli e queste interferenze, non controllabili negli esperimenti effettuati, non permettono di effettuare un'analisi che dia dei risultati affidabili, quando non ci sia una fonte preponderante e rilevante di piombo.

Quello che si rileva quindi è che il SEM è molto più efficiente ed efficace nell'identificare il piombo contenuto nei residui dello sparo in ogni occasione (sia che provengano da munizioni ramate che non ramate), rispetto alla determinazione colorimetrica con il rodizonato. In pratica, il metodo colorimetrico è efficiente, come si vedrà in seguito, quando si utilizzano proiettili in piombo, mentre ha un'incertezza troppo elevata se l'unica fonte di piombo è quella che viene rilasciata dall'innesco. Il SEM è affidabile in ogni caso perché vede non il piombo della munizione, ma quello dell'innesco.

- REV .38 SP

Infine, si riportano i risultati ottenuti con il revolver (mostrati in *Tabella 4.19-4.20* e in *Figura 4.37*).

Tabella 4.19: Valori di concentrazione di piombo trovato nella volata del REV .38 SP dopo diversi intervalli di tempo

VOLATA	
Tempo (giorni)	Assorbanza
0 (SD)	2,503
9	2,403
20	2,363
36	2,303
100	2,293

Tabella 4.20: Valori di concentrazione di piombo trovato nello scudo del REV .38 SP dopo diversi intervalli di tempo

SCUDO	
Tempo (giorni)	Assorbanza
0 (SD)	2,443
9	2,370
20	2,370
36	2,290
100	2,286

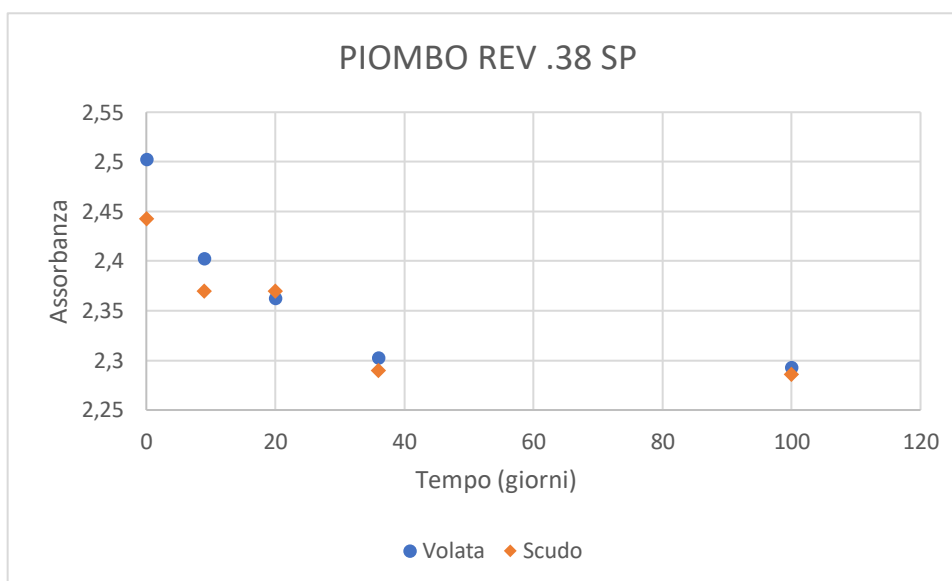


Figura 4.37: Andamento nel tempo della concentrazione di piombo trovato nella volata (blu) e nell'espulsore (arancione) del REV .38 SP

Per il revolver il discorso cambia radicalmente perché sono state utilizzate munizioni piombate, quindi si spara piombo nudo, che per le caratteristiche costruttive del revolver esce sia dalla volata che dallo scudo. Il trasferimento di piombo in queste condizioni è estremamente facile, al punto da superare il problema del fatto che questa arma presenta una canna particolarmente corta. Si era detto in precedenza, infatti, che la canna corta creava problemi di disomogeneità ed irriproducibilità nella composizione dei residui, in quanto al suo interno la combustione avviene per così poco tempo e in modo così incompleto che tra uno sparo e l'altro era molto probabile che insorgessero molte differenze. Tuttavia, in questo caso il piombo che viene volatilizzato è talmente tanto, per via del basso punto di fusione e della malleabilità del metallo, che si ottengono risultati più che accettabili anche nei campionamenti in volata, come si può notare dalla *Figura 4.37*.

4.2.4 Analisi al SEM

In quest'ultimo paragrafo saranno esaminati i risultati ottenuti al SEM, ovvero come varia il numero delle particelle in base al tempo che passa dall'ultima volta che è stata usata l'arma. Quello che ci si aspetta è che più passa il tempo e meno particelle si trovano (comunque la quantità di particelle che si depositano dipende dall'arma che è stata utilizzata). Nei casi reali, è di grande importanza poter individuare i residui dello sparo sulle mani di un sospettato anche tempo dopo l'evento, ma è noto che la loro quantità sulle mani diminuisce rapidamente col passare del tempo, anche nel caso di un'attività normale. Questo problema non interessa i casi di suicidio in quanto i GSR non subiscono nessuna forma di alterazione (ad esempio non c'è sfregamento delle mani).^[40] Lo studio della persistenza dei GSR è molto consolidato e in letteratura è largamente discusso. Questa proprietà dipende da diversi aspetti, quali le condizioni ambientali, la composizione superficiale e le proprietà chimico-fisiche dei composti.^[41] Pur non essendoci riferimenti applicati alle armi da fuoco, sono stati individuati diversi meccanismi alla base della diminuzione di residui sulle mani e sui vestiti delle persone che hanno sparato, ma si tratta comunque in generale di distacchi dalle superfici per gravità, accelerati da azioni meccaniche di sfregamento. Nel *SEM/MPA Training Manual*, pubblicato nel 1980 dal Metropolitan Police Forensic Science Laboratory di Londra, si legge che le particelle vengono perse dalla superficie della pelle e dal vestiario in un modo estremamente rapido e vengono rimosse completamente lavando le mani o anche strofinandole contro un panno asciutto.^{[42][43]} Le particelle più grandi (~ 10 µm di diametro), quelle più facili da trovare durante la ricerca, vengono perse per prime (durante la prima ora dal momento dello sparo), cosicché tre o quattro ore dopo lo sparo rimangono solo piccole quantità di particelle minori (< 3 µm) (*Figura 4.38*).^[44] Fortunatamente i residui possono persistere sul vestiario per periodi più lunghi al punto che risultati positivi sono stati ottenuti fino a 24 ore dopo lo sparo.

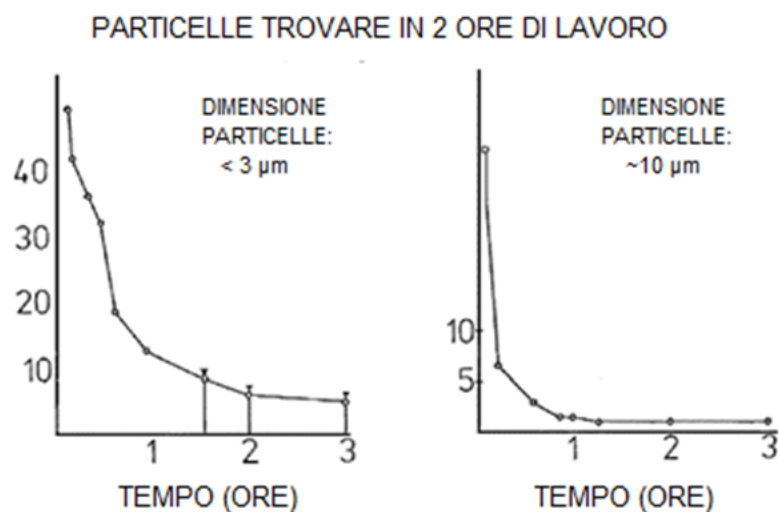


Figura 4.38: Numero di particelle trovate nel tempo in base alla loro dimensione

Di conseguenza, la presenza di particelle attribuibili a GSR dopo tale tempo è probabile che sia dovuta ad altre fonti esterne.

Alcuni autori hanno riportato la possibilità di trovare residui dello sparo anche nel naso, dove le particelle derivanti dalla deflagrazione della cartuccia vengono trattenute grazie all'adesività del muco nasale per tempo superiori (anche 48 ore) a quelli precedentemente visti per la cute e i vestiti. In questo caso il campionamento consiste nel far soffiare il naso al sospettato raccogliendo il muco ed analizzandolo per la ricerca dei residui dello sparo.^{[45][46]}

Dal punto di vista operativo, nel presente lavoro di tesi, le particelle sono state contate e divise in tre categorie in base alle dimensioni:

- piccole: diametro < 4 μm
- medie: 4 μm < diametro < 10 μm
- grandi: diametro > 10 μm

La divisione in base alle dimensioni è stata fatta per vedere quali sono le particelle che contribuiscono di più all'andamento trovato.

In alcuni casi, il numero di particelle era così elevato da rendere impossibile un conteggio preciso, per cui si è proceduto ad una stima (si veda *Figura 4.39*).

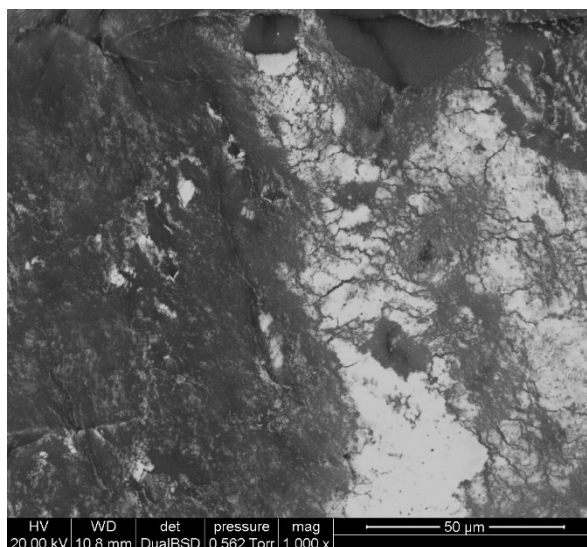


Figura 4.39: Immagine ottenuta al SEM in cui si vede la presenza di un numero indefinibile di particelle

A questo punto iniziamo a vedere i risultati ottenuti, partendo dalla CAR .22 LR. Analogamente a quanto riportato nel *Capitolo 4.1*, l'incertezza riportata deriva da una valutazione effettuata su un campione standard, facendo ripetere il conteggio a tre operatori diversi con due software diversi (variazione del 12%). In *Tabella 4.21* sono riportati i risultati.

Tabella 4.21: Numero di particelle (divise in categorie in base al diametro) trovate nell'espulsore della CAR .22 LR

Tempo (giorni)	Particelle piccole	Particelle medie	Particelle grandi	Particelle totali
0 (SD)	125	16	6	147 ± 18
9	46	38	6	90 ± 11
20	46	9	12	67 ± 8
36	35	2	2	39 ± 5
58	27	6	0	33 ± 4
100	10	12	4	26 ± 3

La *Tabella 4.21* evidenzia che il contributo maggiore al conteggio totale è dato dalle particelle piccole ($d < 4 \mu\text{m}$). Per le altre, soprattutto quelle grandi, il numero è così piccolo che variazioni nel conteggio portano ad andamenti non regolari. Quanto appena enunciato viene dimostrato visivamente dai grafici che seguono (*Figura 4.40-4.43*).

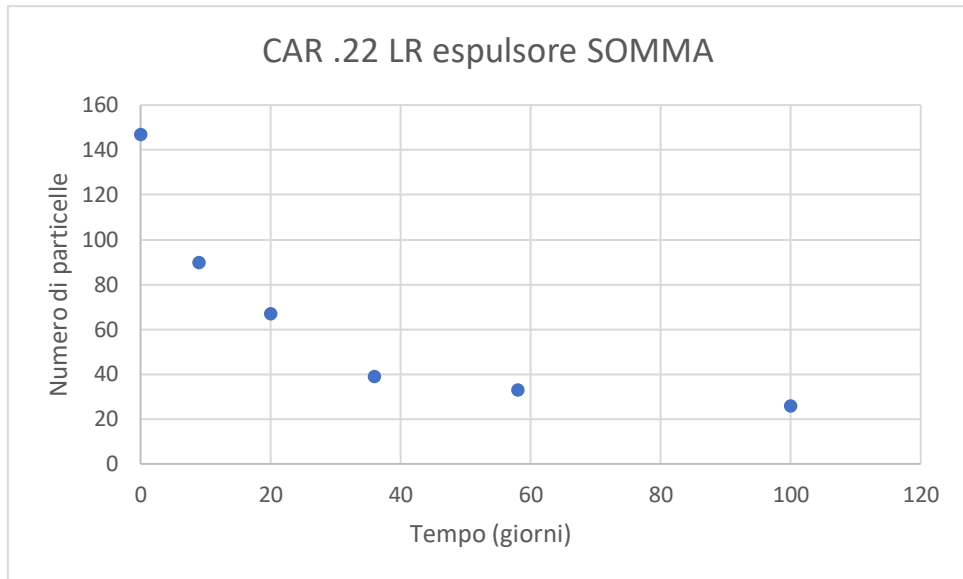


Figura 4.40: Variazione nel tempo del numero di particelle nell'espulsore della CAR .22 LR

Si ottiene un andamento decrescente molto buono.

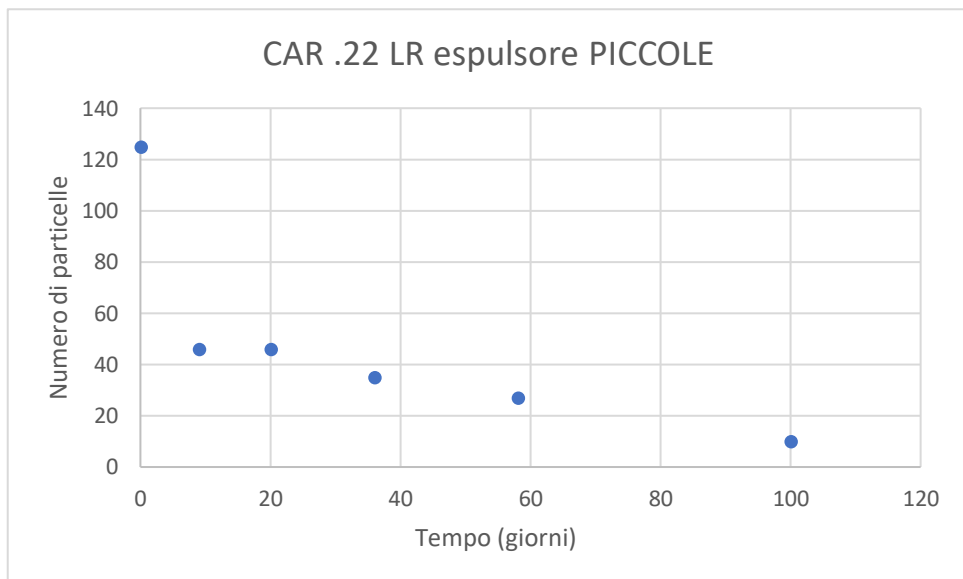


Figura 4.41: Variazione nel tempo del numero di particelle piccole nell'espulsore della CAR .22 LR

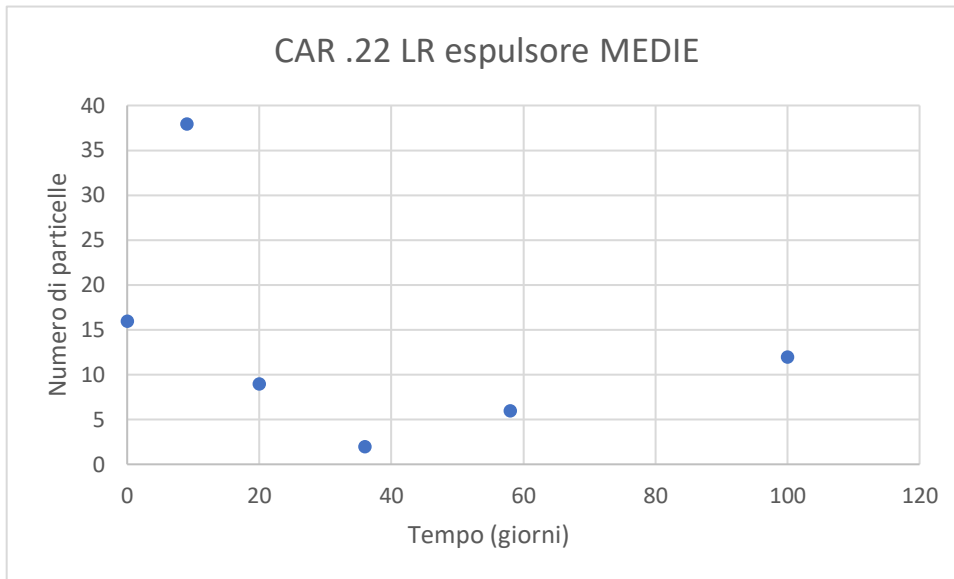


Figura 4.42: Variazione nel tempo del numero di particelle media nell'espulsore della CAR .22 LR

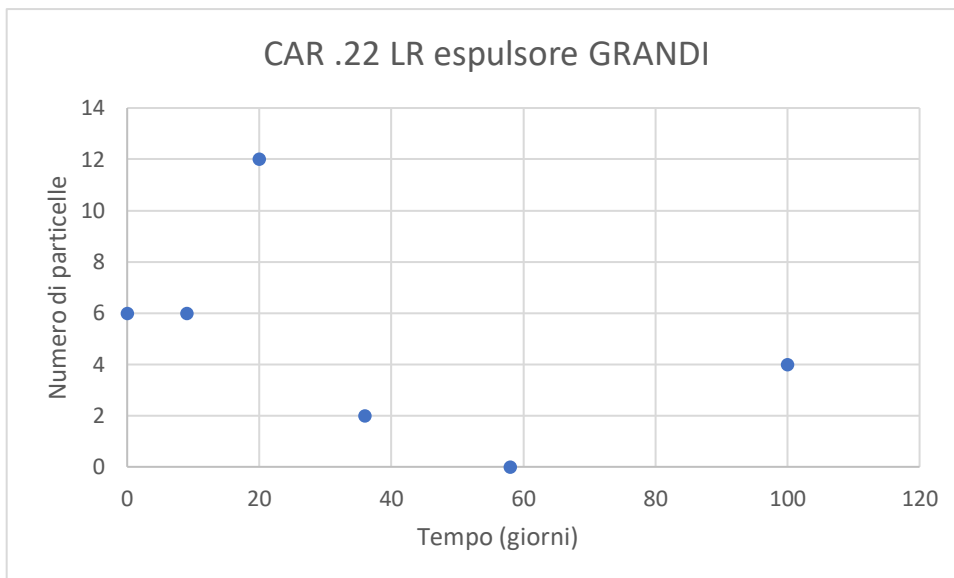


Figura 4.43: Variazione nel tempo del numero di particelle grandi nell'espulsore della CAR .22 LR

Dei tre andamenti, l'unico monotonicamente decrescente e regolare è dato dalle particelle piccole.

Si è deciso quindi, pur mantenendo nelle tabelle la suddivisione nelle tre categorie dimensionali, di considerare soltanto l'andamento del numero totale di particelle.

Vediamo ora i risultati ottenuti per gli altri campioni, partendo dalla volata della CAR .22 LR (Tabella 4.22 e Figura 4.44).

Tabella 4.22: Numero di particelle (divise in categorie in base al diametro) trovate nella volata della CAR .22 LR

Tempo (giorni)	Particelle piccole	Particelle medie	Particelle grandi	Particelle totali
0	121	34	16	171 ± 21

9	60	10	14	84 ± 10
20	40	6	2	47 ± 6
36	48	14	5	67 ± 8
58	40	8	6	54 ± 6
100	61	16	3	80 ± 10

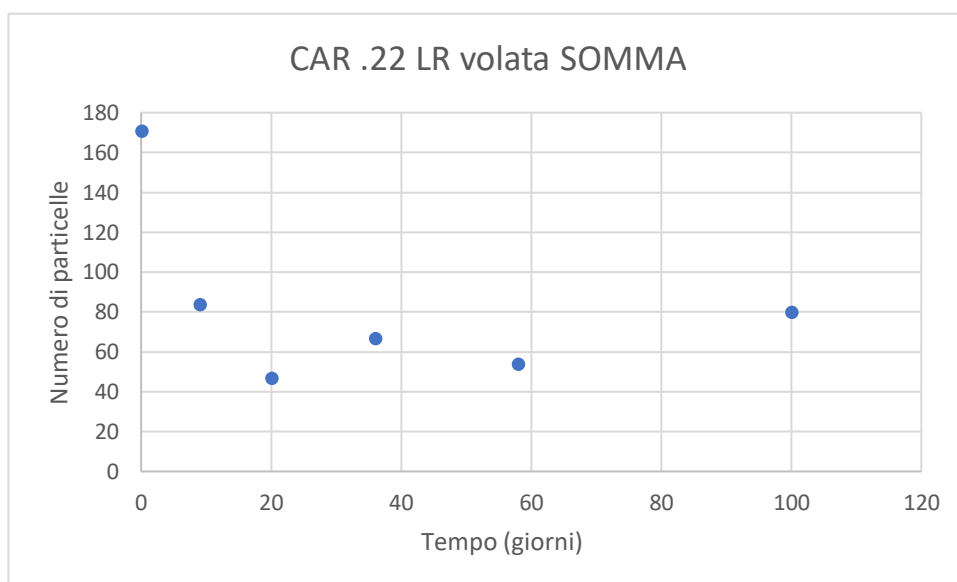


Figura 4.44: Variazione nel tempo del numero di particelle nella volata della CAR .22 LR

- SA .40 SW

In *Tabella 4.23* e in *Figura 4.45* sono riportati i risultati dell'analisi al SEM ottenuti per l'espulsore della SA .40 SW, mentre i risultati della volata sono esposti in *Tabella 4.24* e in *Figura 4.46*.

Tabella 4.23: Numero di particelle (divise in categorie in base al diametro) trovate nell'espulsore della SA .40 SW

Tempo (giorni)	Particelle piccole	Particelle medie	Particelle grandi	Particelle totali
0	95	17	10	122 ± 15
9	45	11	2	58 ± 7
20	35	5	5	45 ± 5
36	43	5	4	52 ± 6
58	33	7	0	40 ± 5
100	14	1	0	15 ± 2

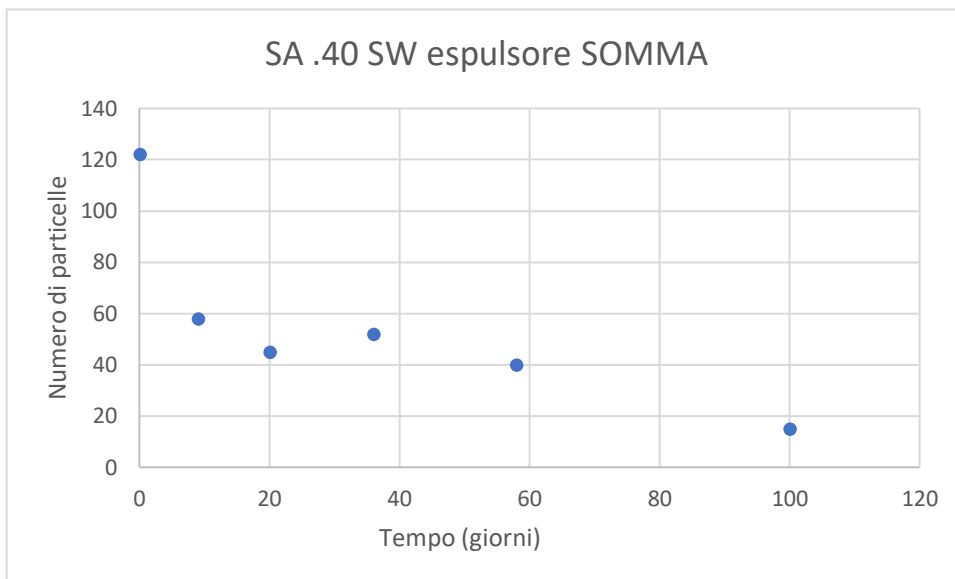


Figura 4.45: Variazione nel tempo del numero di particelle nell'espulsore della SA .40 SW

Tabella 4.24: Numero di particelle (divise in categorie in base al diametro) trovate nella volata della SA .40 SW

Tempo (giorni)	Particelle piccole	Particelle medie	Particelle grandi	Particelle totali
0	150	50	30	230 ± 28
9	182	17	10	209 ± 25
20	57	11	19	87 ± 10
36	77	12	6	95 ± 11
58	58	7	12	77 ± 9
100	23	8	2	33 ± 4

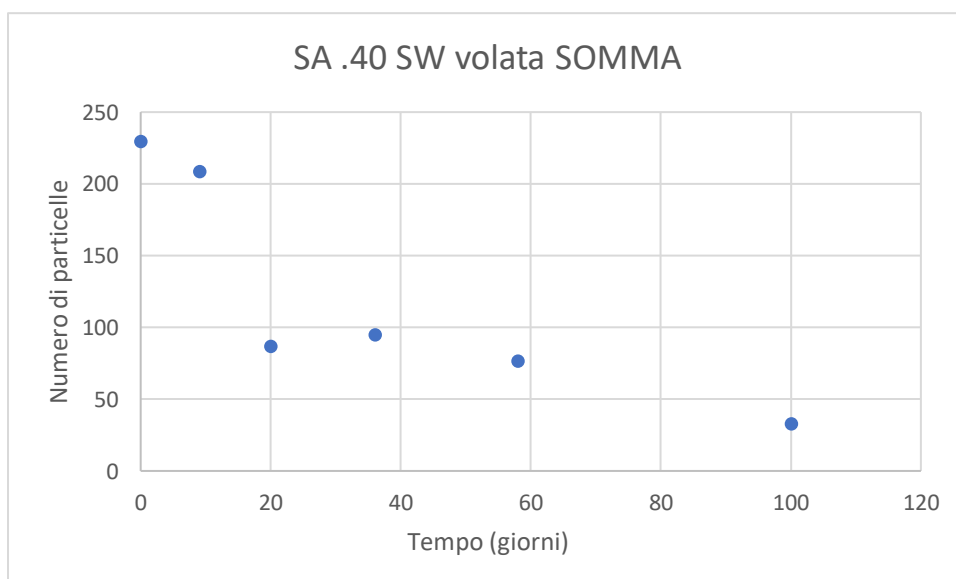


Figura 4.46: Variazione nel tempo del numero di particelle nella volata della SA .40 SW

- REV .38 SP

Per concludere, sono riportati i risultati ottenuti per il REV .38 SP. In *Tabella 4.25* e in *Figura 4.47* quelli relativi alla volata, mentre in *Tabella 4.26* e in *Figura 4.48* quelli relativi allo scudo.

Tabella 4.25: Numero di particelle (divise in categorie in base al diametro) trovate nella volata del REV .38 SP

Tempo (giorni)	Particelle piccole	Particelle medie	Particelle grandi	Particelle totali
0	80	21	1	102 ± 12
9	47	2	1	50 ± 6
36	17	12	6	35 ± 4
100	8	2	5	15 ± 2

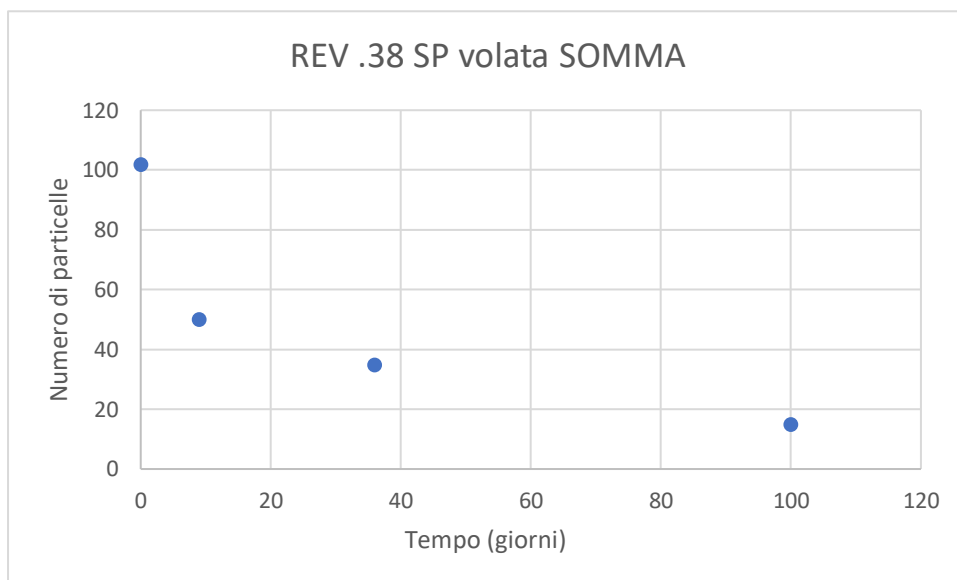


Figura 4.47: Variazione nel tempo del numero di particelle nella volata del REV.38 SP

Tabella 4.26: Numero di particelle (divise in categorie in base al diametro) trovate nello scudo del REV .38 SP

Tempo (giorni)	Particelle piccole	Particelle medie	Particelle grandi	Particelle totali
0	100	100	53	253 ± 30
9	23	0	5	48 ± 6
36	32	10	5	47 ± 6
100	8	2	5	15 ± 2

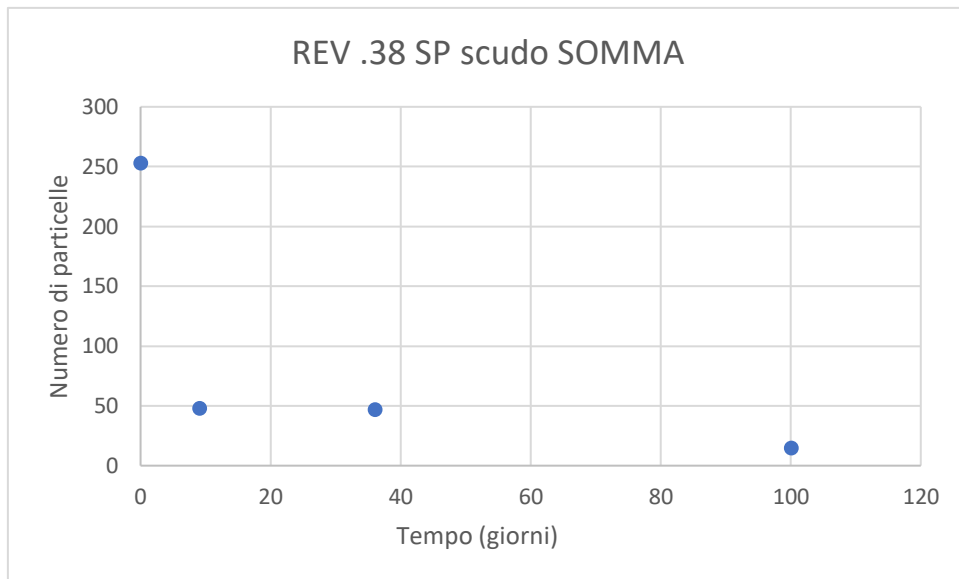


Figura 4.48: Variazione nel tempo del numero di particelle nello scudo del REV .38 SP

Con la *Figura 4.48* si può fare una considerazione importante riguardo all'estensione temporale della datazione. Infatti, si nota che appena è avvenuto lo sparo sono presenti molti residui, ma già dopo 9 giorni la quantità cala notevolmente. Questo significa che, in questo caso, il range di datazione è di appena 9 giorni, cioè se si trovano poche particelle non si sarà in grado di stabilire da quanto tempo ha sparato l'arma l'ultima volta, ma si saprà che non lo ha fatto negli ultimi 9 giorni. Infatti, le informazioni utili riguardo alla datazione si hanno nel tratto ripido della curva, dove piccole variazioni di tempo portano a grandi variazioni nel numero di residui. Questo, come si può osservare dalla *Figura 4.49* (nella quale sono stati sovrapposti gli andamenti migliori ottenuti per le tre armi), varia a seconda dell'arma.

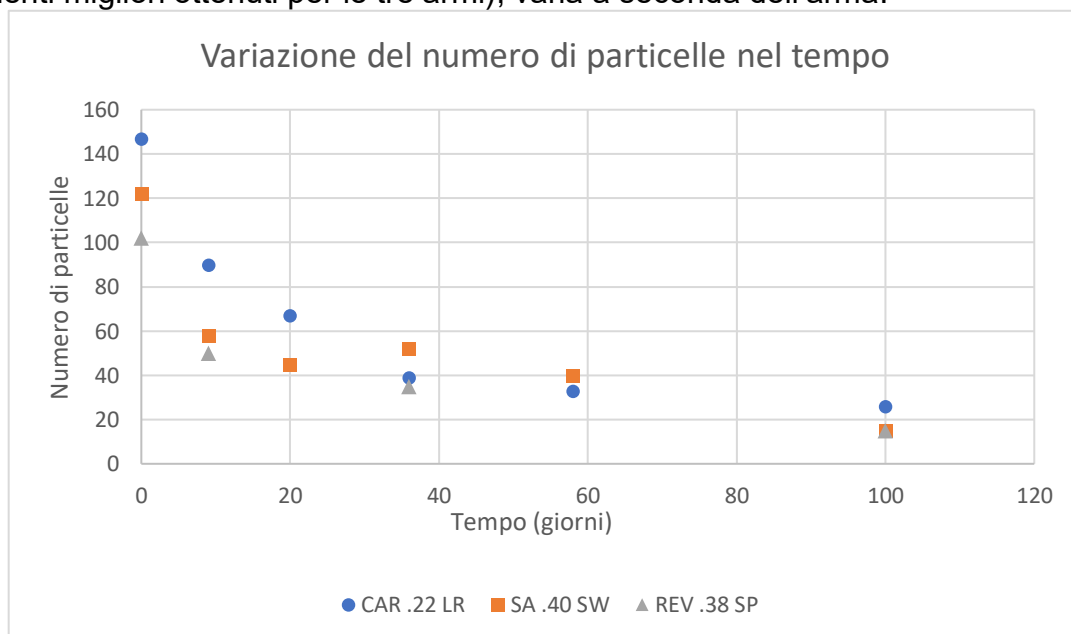


Figura 4.49: Confronto degli andamenti temporali del numero di particelle tra l'espulsore della CAR .22 LR, l'espulsore della SA .40 SW e la volata del REV .38 SP

Si può osservare come la pendenza del tratto iniziale della curva sia diverso per le tre armi, e questo comporta una potenzialità di datazione che è diversa.

Nel caso della CAR .22 LR, ad esempio, si ha un andamento decrescente più graduale rispetto a quello ottenuto con la SA .40 SW, permettendo di estendere la possibilità di datazione. Bisogna osservare quanto tempo le varie armi impiegano per arrivare ad un plateau, perché quando si arriva a questo punto, il tempo che trascorre non ha più effetto e non c'è più possibilità di datazione del periodo trascorso dall'ultimo sparo. Quindi, se per la CAR .22 LR si ha un intervallo di datazione che arriva anche fino a 60 giorni, per la SA .40 SW questo intervallo si riduce a meno di 20 giorni.

Conclusioni

Questo lavoro di tesi aveva come obiettivo introdurre al lettore un mondo molto vasto come quello della balistica forense. In particolare, si è cercato, utilizzando un approccio chimico, di ricostruire degli eventi balistici mediante la caratterizzazione dei residui dello sparo. Quindi, è stato visto come dimensione e numero dei residui trovati su un'arma da fuoco e sulle mani di un ipotetico sospettato (analisi al SEM) potesse darci informazioni riguardo all'orientamento dell'arma al momento dello sparo. L'analisi dei residui dello sparo con il solo SEM non risulta sufficiente, però, per lo sviluppo di un protocollo analitico e perciò, in ambito giuridico, questa analisi viene affiancata da altre, come lo studio sull'improntamento del bossolo e del proiettile e i test colorimetrici, con i quali (affiancandoli sempre all'analisi con il SEM) si è stati in grado di determinare la concentrazione dei componenti caratteristici dei GSR, quali nitriti e metalli (rame e piombo), per cercare di risalire all'ultima volta che l'arma analizzata avesse sparato. I risultati ottenuti in tutte le analisi mostrano che, come prevedibile, c'è una notevole differenza nella distribuzione dei GSR a seconda dell'arma utilizzata e questo perché è diversa la loro struttura e il loro meccanismo di funzionamento e, come è stato visto, questo porta alla formazione di una quantità diversa di residui.

È stato visto come il tempo trascorso tra l'episodio delittuoso e le operazioni di prelievo, le dimensioni delle particelle, la loro morfologia e la loro composizione siano tutti elementi che concorrono ad identificare una particella come GSR.

Lo studio riguardo all'orientamento ha mostrato come sia possibile distinguere, solamente sulla base dei residui, la direzione orizzontale rispetto alle due verticali, ma non è possibile distinguere efficacemente le due direzioni verticali, di conseguenza per risultati più completi, la soluzione è affiancare alle analisi chimiche altri accertamenti, ad esempio delle osservazioni morfologiche degli improntamenti.

L'analisi sulla datazione, invece, ha mostrato come in funzione del componente di interesse ci siano delle zone dell'arma preferenziali sulle quali effettuare il campionamento, anche in funzione delle caratteristiche chimico-fisiche del metallo/composto. È stata constatata la difficoltà di effettuare certe analisi, come nel

caso del piombo, per il quale non è stato possibile ottenere una curva di calibrazione poiché non si è stati in grado di ricostruire la matrice in cui questo elemento si trova in seguito allo sparo. È stato visto come l'andamento discendente ottenuto che ci consente di datare l'ultima volta che l'arma ha sparato, varia di arma in arma, raggiungendo un plateau in tempi diversi. Ciò limita la possibilità di datazione, consentendo comunque di delimitare l'ambito temporale in cui un basso tenore di residui sia da associare ad uno sparo "non recente".

Da questo lavoro di tesi è emersa una grande variabilità dei risultati in funzione della modalità di funzionamento dell'arma e del complesso arma-munizione. Ciò comporta che tutte queste analisi effettuate non hanno validità "generale". Quindi, ogni volta che si vuole effettuare lo studio sull'orientamento e sulla datazione per un caso operativo, sarà necessario ripetere questo procedimento per il sistema arma-munizione di interesse specifico.

Bibliografia

- [1]: Tsokos, M.; Karger, B. *Forensic Pathology Reviews*, Humana Press Inc. (2008, 5^a edizione), 139-172
- [2]: <http://www.sopravvivere.net/armi/> ultima visita il 31/08/2022
- [3]: <https://www.nist.gov/ballistics> ultima visita il 27/08/2022
- [4]: The Educational Fund to Stop Gun Violence, *Cracking the case: The Crime-Solving Promise of Ballistic Identification*, **2004**
- [5]: Musmanno, M. A. *ABA Journal*, **1961**, 47, 28-35
- [6]: <https://www.ilriformista.it/storia-di-sacco-e-vanzetti-il-processo-ingiusto-e-la-nascita-della-lotta-contro-la-pena-capitale-235632/> ultima visita il 31/08/2022
- [7]: Dack, J. R. *Law School Student Scholarship (Using Forensic Ballistic in the Courtroom)*, **2014**, 1-27
- [8]: Inbau, F. E. *Journal of Criminal Law and Criminology*, **1999**, 89, 1293-1314
- [9]: Maitre, M.; Horder, M.; Kirkbride, K.P.; Gassner, A.L.; Weyermann, C.; Roux, C.P.; Beavis, A. *Science & Justice*, **2018**, 292, 1-10
- [10]: Bettin, C. *Analisi dei residui di sparo – Introduzione ai metodi cromogenici per visualizzare i residui e le tracce di sparo*, Editore in proprio, **2013**
- [11]: <https://www.tiropatico.com/html/chiusure.htm> ultima visita 31/08/2022
- [12]: Fisher, B. A. J.; Fisher, D. R. *Techniques of Crime Scene Investigation*, CRC Press, New York, **2012**, 249-279
- [13]: Shrivastava, P.; Jain, V. K.; Nagpal, S. *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, **2021**, 11, 1-21
- [14]: 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
- [15]: Basu, S. *Journal of Forensic Sciences* **1982**, 27, 72-91
- [16]: Arndt, J.; Bell, S.; Crookshanks, L.; Lovejoy, M.; Oleska, C.; Tulley, T.; Wolfe, D. *Forensic Science International*, **2012**, 137-145
- [17]: French, J.; Morgan, R. *Forensic Science International* **2015**, 247, 14-17
- [18]: Dalby, O.; Butler, D.; Birkett, JW. *Journal Of Forensic Sciences* **2010**, 55, 924-943

- [19]: Bartick, E. G.; *Infrared microscopy and its forensic applications*, in Forensic Science Handbook (R. Saferstein ed.), **1988**, New York
- [20]: Mohammed, A.; Abdullah, A. Scanning Electron Microscopy: a review. Proceedings of 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics, HERVEX, Baile Govora, **2018**, 77-85
- [21]: Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S.R. *Principles of Instrumental Analysis*; 7th edition, Cengage Learning, **2016**
- [22]: Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S.R. *Principles of Instrumental Analysis*; 7th edition, Cengage Learning, **2016**
- [23]: Ali, A. S. *Nanotechnology and the Environment*, **2020**, 1-20
- [24]: Vernon-Parry, K. D.; *III-Vs Review*, **2000**, 13, 40-44
- [25]: ASTM International, Standard practice for gunshot residue analysis by scanning electron microscopy/energy dispersive X-Ray spectrometry, **2020 (E 1588 – 20)**
- [26]: <https://www.microscopiaelettronica.dabanco.it/analisi-edx-nel-microscopio-sem>
ultima visita 1/09/2022
- [27]: Appunti di lezione del corso di Chimica Fisica 3 tenuto dalla prof.ssa Di Valentin (Dipartimento di Scienze Chimiche di Padova)
- [28]: Behera, S.; Ghanty, S.; Ahmad, F.; Santra, S.; Banerjee, S. *J Anal Bioanal. Techniques*, **2012**, 3, 2-6
- [29]: Dillon, J.H. *AFTE Journal*, **1990**, 22 (3), 243-250
- [30]: Haag L.C., Haag G.M *Shooting incident reconstruction*, Elsevier, 2011, 2nd edition
- [31]: Di Maio, V. J. M. *Gunshot Wounds: Practical Aspects of Firearms, Ballistics, and Forensic Techniques*, CRC Press, New York, **1999**, 342-360
- [32]: Bunton, T. E. *J. Comp. Path.*, **1990**, 102, 25-31
- [33]: Paul, A. *Anal. Chem.*, **1963**, 35, 2119-2121
- [34]: Kolling, O. W. *Dithioxamine as an analytical reagent*, Tesi di Master in Scienze, **1958**, Dipartimento di Chimica, Kansas State College of Agriculture and applied Science
- [35]: Firearm & Toolmark Section Standard Operating Procedures
- [36]: Yüksel, B.; Ho, M.; Ovide, O.; Pyl, C. V.; Trejos T. *Turkiye Klinikleri J. Foren. Sci. Leg. Med.*, **2019**, 16, 73-80
- [37]: Adeeyinwo, C. E.; Okorie, I.; Idowu, G. O. *International Journal of Science and Technology*, **2013**, 2, 247-251
- [38]: Valentina Manzalini, comunicazioni personali

- [39]: Braida, W.; Ong, S. K. *Water, Air, and Soil Pollution* 118, **2000**, 13-26
- [40]: Andrasko, J.; Maehly, A. C. *J. Forensic Sci.*, **1977**, 22, 279-287
- [41]: Feeney, W.; Pyl, C. V.; Bell, S.; Trejos, T. *Forensic Chemistry* 19, **2020**, 1-16
- [42]: Jalanti, T.; Henchoz, P.; Gallusser, A.; Bonfanti, M. S. *Science & Justice*, **1999**, 39, 48-52
- [43]: Blakey, L. S.; Sharples, G. P.; Chana, K.; Birkett, J. W. *Journal of Forensic Sciences*, **2018**, 63, 9-19
- [44]: 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, E1 Segundo, Calif., **1974**
- [45]: Schwartz, R.H.; Zona, C.A. *Journal of Forensic Sciences* **1995**, 40, 659-661
- [46]: Fojtasek, L.; Kmjec, T. *Forensic Science International* **2005**, 153, 132-135

Ringraziamenti

Eccomi qua, alle ore 00.48 del 1° settembre, a scrivere le ultime parole di quella che sancisce la fine di questo percorso. Inutile negare che sia stato lungo e faticoso, soprattutto negli ultimi mesi, ma allo stesso tempo molto stimolante e mi ha dato conferma di aver preso la scelta giusta nel lontano 2017.

Sapevo fin da subito che questa sarebbe stata la parte più complicata da scrivere dato che, vista la mia intolleranza verso le persone, avrei avuto difficoltà a trovare qualcuno da ringraziare. L'intolleranza verso le persone è rimasta, ma nonostante questo c'è più di qualcuno a cui sento di dovere il mio ringraziamento.

In primis voglio sicuramente ringraziare il prof. Causin per tutto l'aiuto e il supporto che mi hai dato in questi mesi. Anche quando non presente fisicamente sei stato sempre disponibile e pronto a confrontarti con me quando avevo dubbi o ottenevo qualche risultato inatteso. Una delle cose di cui sono più grato è che mi hai permesso di avvicinarmi al mondo delle scienze forensi, che spero (e credo) in futuro diventerà il mio pane quotidiano.

Un ringraziamento lo devo fare anche a Valentina e a tutte le persone che mi hanno aiutato nelle prove pratiche tenute al poligono di tiro a segno nazionale di Rovereto. Ho ricevuto grande professionalità e disponibilità a soddisfare tutte le mie curiosità. Come un bambino in un negozio di caramelle.

Ringraziamento doveroso alla mia famiglia per il supporto economico e morale durante tutti questi cinque anni. Non lo dico mai, ma riconosco tutto quello che avete fatto per me.

Parte fondamentale della mia vita sono gli amici (non faccio nomi perché è brutto, ma chi sa sa). Grazie per tutte le uscite e gitarelle che abbiamo fatto che mi hanno reso questo periodo meno faticoso e stressante (non oso immaginare quanto lo sarebbe stato senza!).

Infine, ultimo, ma non per importanza, un ringraziamento lo devo fare anche a me. Grazie per tutto l'impegno e la forza che ci hai messo superando momenti molto complicati che avrebbero potuto fare molti danni. Hai concluso questo capitolo della tua vita con la consapevolezza che quello che vuoi te lo puoi andare a prendere tranquillamente.

Arrivederci a tutti e... *Hakuna Matata!!*