

mossos d'esquadra



**UNIVERSITAT
ROVIRA i VIRGILI**

Determinació de la distància de tret amb mètodes colorimètrics i caracterització de munició lliure de plom

Anna Martí Papiol

Màster en Genètica, Física i Química Forense

Miguel Angel Díaz Cortés, tutor professional

Maria Cinta Pujol Baiges, tutora acadèmica

Complex Central Egara dels Mossos d'Esquadra i Universitat Rovira i Virgili

Juny 2021

Resum

La determinació de la distància de tret es realitza mitjançant estudis basats en mètodes colorimètrics. Actualment s'utilitzen dos mètodes colorimètrics en la Unitat Central de Balística i Traces Instrumentals dels Mossos d'Esquadra: el mètode del rodizonat de sodi per la detecció de plom (II) i el mètode de la ditizona per la detecció de zinc (II). Aquests dos mètodes s'apliquen en els seus laboratoris des de fa uns anys però necessiten estandardització. A més, l'aparició de municions sense plom a causa de la toxicitat d'aquest, implica la necessitat d'avaluar la composició química d'aquestes noves municions per tal d'intentar desenvolupar nous mètodes colorimètrics per la determinació de la distància de tret quan aquest tipus de municions s'han utilitzat. Per tant, en aquest treball es pretén col·laborar amb l'estandardització dels mètodes del rodizonat de sodi i de la ditizona utilitzats actualment en la Unitat Central de Balística i Traces Instrumentals; i també es pretén avaluar la composició química de la munició lliure de plom "HS" de Sellier & Belliot.

Un cop realitzats els dos mètodes colorimètrics per la determinació de la distància de tret s'observa que ambdues metodologies són generalment ràpides, senzilles i força robustes. Per altra banda, es detecta la presència de bismut, com a element pesant i característic en la munició descrita. Per aquest motiu s'ha intentat desenvolupar un mètode colorimètric gràcies a l'ús de dos reactius diferents: blau de metiltimol i tiourea, els quals detecten bismut (III). Es van provar ambdós reactius en mostres de trets realitzats a 3 distàncies diferents: 15, 20 i 30 cm. Els resultats obtinguts mostren que només es va revelar el patró de color a les distàncies de tret 15 i 20 cm gràcies a l'ús de la tiourea.

Abstract

The determination of the gunshot distance is performed by studies based on colorimetric methods. Nowadays, two colorimetric methods are used in the *Unitat Central de Balística i Traces Instrumentals dels Mossos d'Esquadra*: sodium rhodizonate method for the determination of lead (II) and dithizone method for the determination of zinc (II). These methods were applied in their laboratories years ago, but they require standardization.

Moreover, the appearance of lead-free ammunition due to the toxicity of lead makes it necessary to chemically evaluate this new kind of ammunition to try to develop new colorimetric methods for the determination of the gunshot distance when this kind of ammunition is used. Therefore, this work intends to collaborate with the standardization of the sodium rhodizonate and dithizone methods currently performed by the *Unitat Central de Balística i Traces Instrumentals*; and this work also tries to evaluate the chemical composition of "HS" of Sellier & Belliot, a kind of lead-free ammunition. Once both colorimetric methods for the determination of the gunshot distance were done, it was observed that both methodologies were fast, easy to perform and robust. On the other hand, bismuth was detected as a heavy and characteristic element of the described ammunition. For this reason, a new colorimetric method based on the determination of bismuth (III) was developed using two different reagents: methyl thymol blue and thiourea. Both reagents were used on gunshot samples obtained at 3 different gunshot distances: 15, 20 and 30 cm. The results show that the coloured pattern was only revealed at the gunshot distances of 15 and 20 cm when thiourea was used.

Índex

1. Introducció.....	1
1.1. Residu de tret	1
1.2. Determinació de la distància de tret	1
2. Objectius.....	4
3. Metodologia i tècniques experimentals.....	5
3.1. Metodologia de mesura de distància de tret basades en mètodes colorimètrics	5
3.1.1 Test del rodizonat de sodi	5
3.1.2 Test de la ditizona	6
3.2. Microscòpia electrònica de rastreig amb emissió de camp i anàlisi de raigs X per energia dispersiva	7
3.3. Difracció de raigs X	9
4. Resultats i discussió	11
4.1. Familiarització amb el test del rodizonat de sodi per la determinació de la distància de tret.....	11
4.2. Familiarització amb el test de la ditizona per la determinació de distància de tret	15
4.3. Composició química de la munició lliure de plom “HS” de Sellier & Belliot	18
4.4. Nou mètode colorimètric proposat per la determinació de la distància de tret en la munició “HS” de Sellier & Belliot	24
4.4.1. Reactiu: Blau de metiltimol	24
4.4.2. Reactiu: àcid isopertociànic	25
4.4.3. Reactiu: Tiourea	25
4.4.4. Reaccions colorimètriques	26

4.4.5. Proposta de determinació de distància de tret basada en les tècniques colorimètriques de detecció de Bi (III).....	29
5. Conclusions.....	31
6. Bibliografia.....	32
7. Annexos	35
7.1. Interpretació del test del rodizonat de sodi.....	35
7.2. Interpretació del test de la ditizona	37
7.3. Dades obtingudes per FESEM/EDX.....	39
7.4. Dades obtingudes per DRX	40

Agraïments

En primer lloc m'agradaria agrair a la Maria Cinta Pujol Baiges, la meva tutora acadèmica, per haver compartit els seus coneixements amb mi, per haver-me donat reptes per poder superar i donar el millor de mi i per la seva paciència, dedicació i esforç.

En segon lloc m'agradaria agrair als membres de la Unitat Central de Balística i Traces Instrumentals dels Mossos d'Esquadra Xavier Garrido, Jordi del Valle, Marc Jorquera, Miquel Coll, i en especial al Miguel Angel Díaz Cortés, el meu tutor professional, pel seu bon tracte i per la confiança dipositada en mi per realitzar aquest projecte. Finalment, m'agradaria agrair a la Mariana Stefanova pel seu assessorament durant les sessions de microscòpia; a la Gemma Marsal pel seu assessorament durant les sessions experimentals a la URV; i a la Marta Calull i l'Eva Pocurull pel seu assessorament teòric sobre bases químiques dels mètodes colorimètrics.

1. Introducció

1.1. Residu de tret

El residu de tret o *gunshot residue* (a partir d'ara, GSR) són tots aquells residus resultants d'un tret produït per una arma de foc, els quals inclouen partícules orgàniques i inorgàniques, sense cremar o parcialment cremades, procedents tant de la pólvora com del fulminant, així com residus metàl·lics procedents del projectil, de la beina i de l'arma (1–3). Concretament, els residus de composició química orgànica procedeixen principalment de la pólvora i els seus additius. En canvi, els residus de composició química inorgànica procedeixen principalment del fulminant, tot i que el seu origen és múltiple, ja que també poden provenir de la pólvora i de la beina, entre d'altres (3,4). Aquests residus es produeixen com a conseqüència d'una sèrie de reaccions químiques i canvis físics, a elevada pressió i temperatura en l'interior de l'arma, a causa del procés de tret. Aquest procés de tret comença quan l'agulla percutora colpeja la part posterior del cartutx, on es troba encapsulada la barreja de fulminant, tot provocant la ignició d'aquesta barreja i, consegüentment, es produeix un ràpid augment tant de la pressió com de la temperatura dins del cartutx. L'augment de la temperatura produeix la vaporització de la barreja del fulminant i es produeixen uns efectes de supersaturació que fan que les partícules del fulminant vaporitzades es condensin formant petites gotes sobre la superfície del fulminant que s'ha transformat en líquid. La ignició del fulminant inicia la combustió de la pólvora, cosa que produeix un segon augment, tant de la pressió com de la temperatura, en l'interior del cartutx. Aquesta pressió exerceix una força sobre la bala, superant les forces de fricció que la mantenen en el cartutx i, en conseqüència, aquesta surt propulsada a través de l'ànima del canó de l'arma. Seguidament, els gasos generats en aquesta combustió també surten a l'exterior i les partícules vaporitzades que estaven sotmeses a elevada pressió i temperatura a l'interior de l'arma, quan surten a l'exterior, on la temperatura i pressió són molt més baixes, acaben solidificant en partícules de mida petita (de 0,5 a 10 µm de diàmetre, generalment) que donen lloc al GSR (3).

1.2. Determinació de la distància de tret

La distància de tret és la distància existent entre la boca del canó i l'objectiu i és vital conèixer-la en una investigació on s'ha produït un tret per tal de poder reconstruir tots els fets ocorreguts (1).

Tradicionalment, els estudis de determinació de la distància de tret es basen en la identificació del GSR inorgànic. No obstant, actualment aquesta tendència està canviant ja que també s'està utilitzant la anàlisi del GSR orgànic (4).

Considerant el GSR inorgànic per la determinació de la distància de tret, en primer lloc es realitza un estudi visual de l'orifici d'entrada a ull nuu per tal d'obtenir una idea aproximada de la possible presència de residus de tret i la seva distribució. A continuació, és important determinar amb certesa aquesta presència de GSR. Actualment, la tècnica més habitual per realitzar aquesta identificació és la microscòpia electrònica de rastreig amb anàlisi de raigs X per energia dispersiva (a partir d'ara, SEM/EDX) (4). Finalment, un cop identificada la presència de GSR es pot aplicar un dels diversos mètodes que existeixen per visualitzar el patró del GSR que permet determinar la distància de tret.

Per exemple, els mètodes químics colorimètrics, els quals consisteixen en la visualització de les partícules de GSR, les quals no són visibles a simple vista, gràcies a la formació de compostos que presenten color. Un mètode colorimètric és aquell que utilitza reactius químics selectius a un element o un component determinat per formar compostos de color (1). Els elements que formen els compostos de color mitjançant la formació d'un complex amb el reactiu químic generalment són ions pesats tals com el plom (II) o el bari (II). Fins ara, aquests dos elements han sigut els més utilitzats, ja que són dos elements químics que es troben en el fulminant de la munició tradicional, la qual està formada per estífnat de plom, nitrat de bari i trisulfat d'antimoni (3). Quan es dispara aquesta munició es generen les anomenades partícules característiques de GSR, les quals són predominantment esfèriques, de mida de 0,5 a 5 µm de diàmetre i la seva composició elemental és plom, bari i antimoni, els quals formen un aliatge, normalment homogeni químicament. No obstant, aquests elements poden no estar distribuïts homogèniament, sinó que la partícula esfèrica estigui formada per un nucli de bari i antimoni, i el plom es trobi recobrint la partícula formant com una capa externa, fent que la partícula presenti grans de plom sobre la seva superfície. El bari i el plom es poden detectar i visualitzar mitjançant el mètode del rodizonat de sodi, per tant, ambdós ions es poden detectar amb el mateix reactiu però cadascun d'ells forma un complex amb el reactiu de diferent color: pel plom és rosat mentre que pel bari és ataronjat (1).

Els mètodes colorimètrics són els més utilitzats en la determinació de la distància de tret i permeten realitzar una comparació visual de les mostres problema, les quals poden consistir, per exemple, en qualsevol peça de roba que hagi rebut un tret; amb uns patrons, els quals es corresponen a diferents trets realitzats a diferents distàncies conegudes en el laboratori. Tant les mostres problema com els patrons es tracten de la mateixa manera i observant el patró obtingut en la mostra problema, el qual s'obté gràcies al precipitat de color format entre un reactiu determinat i un determinat ió; per comparació amb els patrons de distàncies conegudes, es pot establir un interval de distàncies que permet obtenir una aproximació de la distància de tret (5).

Aquest tipus de metodologia és la que s'utilitza actualment en la Unitat Central de Balística i Traces Instrumentals dels Mossos d'Esquadra. Concretament, els dos mètodes colorimètrics que utilitzen són el mètode del rodizonat de sodi per la detecció de plom (II); i el mètode de la ditizona per la detecció de zinc (II). No obstant, tot i que fa alguns anys que utilitzen aquests mètodes, necessiten ser estandarditzats en el seu laboratori. Per altra banda, en els darrers anys, s'ha produït un canvi en la munició a causa de la toxicitat del plom ja que s'ha vist que interfereix en diferents processos regulats per enzims i proteïnes en diferents teixits com el cervell o ronyons (6). A causa d'aquesta toxicitat, les noves municions són lliures de plom o no tòxiques, fet que implica que tant el projectil com el fulminant (els dos elements que contenen plom principalment) ja no contenen plom sinó que contenen altres elements. Pel que fa al projectil, aquest generalment és de plom però es troba recobert per una capa de coure i zinc que impedeixen que el plom s'alliberi. Respecte el fulminant, es diu que aquest és lliure d'elements pesats, fet que implica que aquests fulminants no contenen estífnat de plom, sinó que contenen elements més comunament trobats en l'ambient com sulfur, alumini, potassi, titani, zinc... Aquest fet dificulta la caracterització del GSR per SEM/EDX perquè al ser elements més habituals fa que sigui més difícil distingir si els elements trobats provenen d'un tret o de qualsevol altra font (7). En conseqüència, la determinació de la distància de tret també es complica ja que s'ha de desenvolupar un nou mètode colorimètric per detectar algun element present en el GSR d'aquestes noves municions. Per tant, en primer lloc s'han de caracteritzar químicament aquestes noves municions per tal de detectar algun element a partir del qual es pugui desenvolupar un mètode colorimètric per la determinació de la distància de tret.

2. Objectius

En aquest treball es pretenen assolir tres objectius principals:

1. **Familiaritzar-se amb els mètodes de mesura de distància de tret** basats en els tests del rodizonat de sodi i de la ditizona utilitzats en el laboratori de la Unitat Central de Balística i Traces Instrumentals dels Mossos d'Esquadra.
2. **Caracteritzar químicament la munició sense plom "HS" de Sellier & Belliot**, subministrada per la Unitat Central de Balística i Traces Instrumentals dels Mossos d'Esquadra.
3. Si la composició química ho permet, plantejar **una nova metodologia de determinació de la distància de tret** en aquestes noves municions.

3. Metodologia i tècniques experimentals

3.1. Metodologia de mesura de distància de tret basades en mètodes colorimètrics

3.1.1 Test del rodizonat de sodi

El test del rodizonat de sodi està basat en un mètode químic colorimètric per detectar plom (II). El rodizonat de sodi ($C_6Na_2O_6$) és una sal en forma sòlida, de color verd i soluble en aigua, i aquesta solució és marronós-ataronjada i sensible a la llum. Aquest reactiu permet la visualització de ions de plom, bari i estronci mitjançant la formació de complexos que presenten diferent coloració. Tot i que aquest reactiu reacciona amb diferents elements, es considera que és específic pel plom (3). Si descrivim la metodologia utilitzada pel test de rodizonat de sodi; el primer pas consisteix en la transferència del GSR a un paper de filtre pretractat amb àcid tartàric mitjançant l'aplicació de pressió en l'àrea d'interès gràcies a una premsa; o a l'aplicació de calor mitjançant una planxa. Generalment, les partícules de GSR, les quals es poden trobar tant en els teixits com la roba de la víctima, es transfereixen a un medi secundari com làmines d'hidrat de cel·lulosa, papers de filtre o papers fotogràfics pretractats amb àcid per tal de poder observar millor els resultats ja que, per exemple, el color fosc de la roba podria impedir una correcta visualització dels resultats si el procés s'apliqués directament sobre la roba fosca (1,8). Un cop produïda aquesta transferència s'aplica la solució del rodizonat de sodi mitjançant la seva polvorització directa sobre el paper de filtre i si els ions de plom hi són presents es formen uns complexos de plom-rodizonat de color rosat. En canvi, pels ions bari es formen uns complexos ataronjats (1). La figura 1 mostra la reacció química en que es basa aquest mètode.

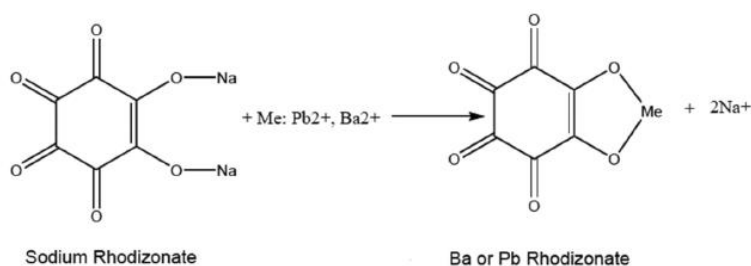


Figura 1. Reacció química del rodizonat de sodi amb el plom (II) i el bari (II). Font: (8).

Aquest test és molt sensible amb un límit de detecció al voltant de 1 ppm (4). Un dels desavantatges d'aquest test és que el rodizonat de sodi és fotosensible, per tant, hi pot haver risc de fotodegradació d'aquest reactiu. A més, aquest test és destructiu, per tant, no es pot analitzar la mostra per cap altre mètode després d'aplicar aquest test.

En aquest treball, el test del rodizonat de sodi s'ha dut a terme per tal de col·laborar amb l'estudi de validació d'aquest mateix mètode en els laboratoris de la Unitat Central de Balística i Traces Instrumentals dels Mossos d'Esquadra. Els reactius utilitzats són els següents: àcid rodizònic sal disòdica (Merck) i L-(+)-àcid tartàric (Sigma-Aldrich, ≥99,5%).

3.1.2 Test de la ditizona

El test de la ditizona és un altre tipus de mètode químic colorimètric que permet la detecció de ions de diversos metalls pesats com coure, níquel, zinc o plom, entre d'altres. La ditizona ($C_{13}H_{12}N_4S$) és un sòlid d'un color violeta-negre que, en pHs neutres i àcids és insoluble. No obstant, en solucions bàsiques la ditizona es dissol donant una solució groguenca que conté ditizonats d'amoni o bé ditizonats de metalls alcalins (9).

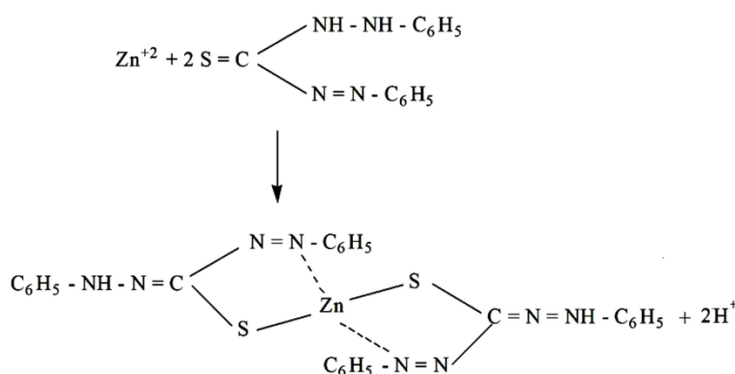


Figura 2. Reacció química de la ditizona amb el zinc (II). Font: https://www.researchgate.net/figure/Reaction-of-zinc-with-dithizone-15_fig17_295938666.

Gràcies a aquest test, en el present estudi es detectarà el zinc (Figura 2), el qual forma la sal de ditizonat de zinc de color lilós-vermellós (9). La metodologia i els passos a seguir per realitzar aquest test són molt similars als descrits a l'apartat anterior; també en aquest cas es necessita produir la transferència del GSR a un paper de filtre pretractat amb àcid i a continuació es submergeix el paper de filtre en una safata que conté la solució de ditizona. Finalment, s'elimina l'excés de ditizona amb aigua (10).

Aquest test permet una detecció ràpida, barata i precisa del zinc. Pel que fa als desavantatges, la realització d'aquest test requereix més temps que el mètode del rodizonat de sodi. També és un test destructiu i a més no és un test específic per la detecció de zinc ja que les reaccions de la ditizona presenten un caràcter no específic ja que pot reaccionar amb altres elements com níquel, coure o plom, com ja s'ha mencionat anteriorment. No obstant, mitjançant l'ajust del pH es pot arribar a separar la detecció del coure i el zinc per tal de produir la detecció específica del zinc.

A més, el complex format entre el zinc i la ditizona és més estable que els complexos formats amb els altres metalls (11,12).

En aquest treball, el test de la ditizona s'ha dut a terme per tal de col·laborar amb l'estudi de validació d'aquest mateix mètode per determinar la distància de tret en els laboratoris de la Unitat Central de Balística i Traces Instrumentals dels Mossos d'Esquadra. Els reactius utilitzats són els següents: ditizona (Sigma Aldrich, ≥99%) i àcid acètic (Fluka).

3.2. Microscòpia electrònica de rastreig amb emissió de camp i anàlisi de raigs X per energia dispersiva

La microscòpia electrònica de rastreig amb emissió de camp i anàlisi de raigs X per energia dispersiva o *Field Emission Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-Ray* (a partir d'ara, FESEM/EDX) és un tipus de microscòpia electrònica, fet que implica que utilitza electrons en comptes de llum per tal de generar les imatges de la mostra. S'utilitzen electrons generats per una font d'electrons i s'acceleren en un camp elèctric d'elevat gradient. Aquests electrons, anomenats electrons primaris, es focalitzen i es desvien gràcies a l'acció de lents electròniques amb la finalitat de produir un feix estret d'electrons de relativa baixa energia que escaneja la superfície de la mostra d'acord amb un patró en zig-zag. Aquesta interacció de la mostra amb els electrons dona lloc a l'emissió d'electrons secundaris, electrons retrodispersats, electrons Auger i raigs X. L'emissió de cadascun es produeix a diferent profunditat d'interacció dels electrons primaris amb la mostra: en primer lloc s'emeten els electrons Auger en la superfície de la mostra, a continuació els electrons secundaris, els electrons retrodispersats, els raigs X característics (analitzats per EDX) i finalment els raigs X continus. Tots ells són recollits per diferents detectors per tal de produir un senyal electrònic que s'amplifica i es transforma en una imatge digital o en informació de la composició elemental de la mostra (13,14).

Els raigs X característics es generen de la següent manera: quan el feix d'electrons impacta en la mostra excita un electró de la capa interna de l'àtom, la qual es correspon al menor nivell energètic, tot provocant la seva alliberació. Això implica que el nivell energètic on es trobava l'electró alliberat és ocupat per un altre electró d'una capa superior, és a dir, de major energia. Això provoca una diferència d'energia entre les dues capes d'electrons que s'allibera en forma de raigs X específics de cada element.

Quan els raigs X impacten en el detector s'obté informació sobre els elements presents en aquella mostra i conjuntament amb el SEM es poden obtenir anàlisis quantitatives o qualitatives dels diferents elements presents amb una bona anàlisi de la seva morfologia (15). Pel que fa als estudis qualitius, aquests indiquen quin tipus d'elements són presents en la mostra. No obstant, els estudis quantitius permeten establir la concentració de cada element en la mostra mitjançant, per exemple, la determinació del percentatge en pes de cada element tot comparant els senyals de raigs X característics de la mostra amb els senyals de raigs X característics procedents d'unes mostres estàndard de referència. Per tant, aquesta tècnica presenta l'avantatge de proporcionar informació respecte la composició elemental i la morfologia de les mostres, no és una tècnica destructiva i a més permet una màxima especificitat per la detecció de GSR (16).

La tècnica de la FESEM/EDX s'ha utilitzat en aquest treball per caracteritzar la munició sense plom "HS" de Sellier & Belliot. Concretament, es van analitzar diverses mostres preparades per la Unitat Central de Balística dels Mossos d'Esquadra amb un equip FESEM-FIB model Scios 2 de ThermoScientific. Aquest equip disposa d'un detector de dispersió d'energia de raigs X, un detector d'electrons retrodispersats i un detector d'electrons secundaris. El voltatge utilitzat en les mesures realitzades va ser de 15 kV i la distància de treball es trobava entre els 6,6 mm i els 7,0 mm.

Les mostres analitzades procedeixen de la munició "HS" de Sellier & Belliot, les quals inclouen dos *stubs* procedents de la detonació directa de la càpsula iniciadora o pistó on s'allotja el fulminant sobre l'*stub* un cop es va desorganitzar el cartutx gràcies a l'ús d'un martell d'inèrcia per separar la bala del cartutx, deixant per una banda la beina amb la seva càpsula iniciadora; i la pólvora i projectil per altra banda. S'han analitzat dues mostres iguals procedents dels *stubs* per tal d'analitzar la variació de resultats al llarg de les diferents mostres d'una mateixa munició, és a dir, per determinar si s'obté la mateixa composició en les dues mostres procedents de la mateixa munició. A més, s'ha analitzat una mostra recollida de la beina percutida, de la beina sense percutir i de la pólvora sense detonar (Taula 1).

Taula 1. Taula de les diferents mostres procedents de la munició “HS” de Sellier & Belliot segons l’origen de les mostres analitzades.

Tipus de munició	Origen de la mostra			
	Stub	Beina percutida	Beina sense percutir	Pólvora
Sellier & Belliot “HS”	Mostres 1 i 2	Mostra 3	Mostra 4	Mostra 5

Per tal d’analitzar aquestes mostres s’ha seguit una estratègia general que consisteix en la visualització general de la mostra seguida d’una cerca d’estructures arrodonides, de les quals s’ha mesurat quantitativament la seva composició elemental. Finalment, s’han buscat les partícules més pesades mitjançant la identificació de les partícules més brillants que apareixen en les imatges obtingudes gràcies a l’ús d’electrons retrodispersats i s’ha determinat la seva composició elemental.

3.3. Difracció de raigs X

La difracció de raigs X (a partir d’ara, DRX) és una tècnica que permet la caracterització de l’estructura i composició de mostres gràcies a la irradiació de la mostra amb d’un feix monocromàtic de raigs X que es difracta a causa de la periodicitat en la que els àtoms estan disposats en la mostra. Aquest raig difracta amb una intensitat que es mesura en funció de l’angle difractat que és igual a l’angle d’incidència del feix de raigs X. Llavors, gràcies a la llei de Bragg ($2d\sin\theta=\lambda$; on d és la distància entre plans atòmics, λ és la longitud d’ona dels raigs X utilitzats i θ és l’angle d’incidència) es pot determinar la distància entre plans atòmics. Gràcies a aquesta distància i a l’angle d’incidència es pot determinar la composició de la mostra en la seva part cristal·lina així com les seves característiques estructurals com forma i dimensió de la cel·la unitat, entre d’altres. Per tant, la DRX permet la caracterització de materials en la seva part cristal·lina, és a dir, només es pot caracteritzar l’estructura i composició elemental de la part cristal·lina de la mostra mentre que la part amorfa no es pot caracteritzar però gràcies a aquesta tècnica es pot conèixer que una part de la mostra és amorfa (13).

Els avantatges d’aquesta tècnica inclouen la caracterització estructural de la mostra, és a dir, gràcies a aquesta tècnica es pot conèixer com es combinen els diferents compostos presents en la mostra i, a més a més, no és una tècnica destructiva.

La tècnica de DRX s’ha utilitzat en aquest treball per analitzar la composició de la munició sense plom “HS” de Sellier & Belliot. Concretament, es van analitzar 5 mostres diferents en el difractòmetre Bruker-AXS D8-Advance equipat amb un goniòmetre vertical theta-theta amb un feix incident i difractat Soller de $2,5^\circ$.

El rang angular 2θ es trobava entre els 5 i els 80° . Les dades es van recollir amb un pas angular de $0,02^\circ$ cada 0,5 segons. La radiació Cu K α es va obtenir a partir d'un tub de raigs X de coure operat a 40 kV i 40 mA. Els raigs X difractats es van detectar amb un detector PSD LynxEye-XE-T amb un angle d'obertura de $2,94^\circ$ i els difractogrames obtinguts es van interpretar amb el software DIFFRAC.EVA 5.2 proporcionat per BRUKER.AXS i la base de dades PDF-2 del *International Center for Diffraction Data*.

Les mostres analitzades són dos *stubs* procedents de la detonació directa de la càpsula iniciadora sobre l'*stub*, un *stub* procedent de la beina sense percutir, mostra de la qual es va recollir amb un escuradents i es va dipositar en l'*stub*, una mostra de pólvora i una mostra procedent de la beina percutida. Les 3 mostres que es trobaven en els *stubs* es van analitzar directament en l'*stub*, és a dir, no van patir cap mena de processament abans de ser analitzades en l'equip de DRX. En canvi, la mostra consistent en la pólvora sense detonar en format pols es va muntar sobre un substrat cristal·lí de silici metàl·lic amb orientació (510) per tal de ser analitzada. Finalment, pel que fa a la mostra procedent de la beina percutida, aquesta es va recuperar de la beina i el material obtingut es va dipositar sobre un altre substrat cristal·lí d'iguals característiques que l'anterior per poder ser analitzada (Taula 2).

Taula 2. Taula de les diferents mostres analitzades de la munició Sellier & Belliot "HS".

Número de mostra				
1	2	3	4	5
<i>Stub</i> detonació directa 1	<i>Stub</i> beina sense percutir	<i>Stub</i> detonació directa 2	Pólvora	Beina percutida

4. Resultats i discussió

4.1. Familiarització amb el test del rodizonat de sodi per la determinació de la distància de tret

Actualment els Mossos d'Esquadra estan realitzant un estudi de validació del test del rodizonat de sodi per la determinació de la distància de tret. Arran d'aquest fet, en aquest treball s'ha dut a terme aquest test per tal de col·laborar amb l'estudi de validació tot preparant un conjunt de mostres problema i un conjunt de mostres patró a diferents distàncies de tret: 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100 i 150 cm. La figura 3 mostra un exemple de les mostres i el seu resultat de l'aplicació del test. Respecte les mostres problema se'n van preparar 12 mitjançant la realització de 4 trets a 4 distàncies de tret diferents per triplicat. Els trets es van dur a terme utilitzant una pistola semiautomàtica de la marca Walther, model P99 amb munició corresponent a un projectil semiblindat amb la punta de plom, calibre 9 mm Luger de la marca MAGTECH-CBC i de tipus JSP 124 g/8,039. Els trets es van realitzar sobre les mostres de roba, a les distàncies seleccionades per fer els patrons i a les distàncies problema. Es van utilitzar 22 retalls d'una roba de cotó, color blanc i de 30 x 30 cm per preparar les diferents mostres i patrons. En total es van preparar 12 mostres problema, 9 patrons i 1 blanc.

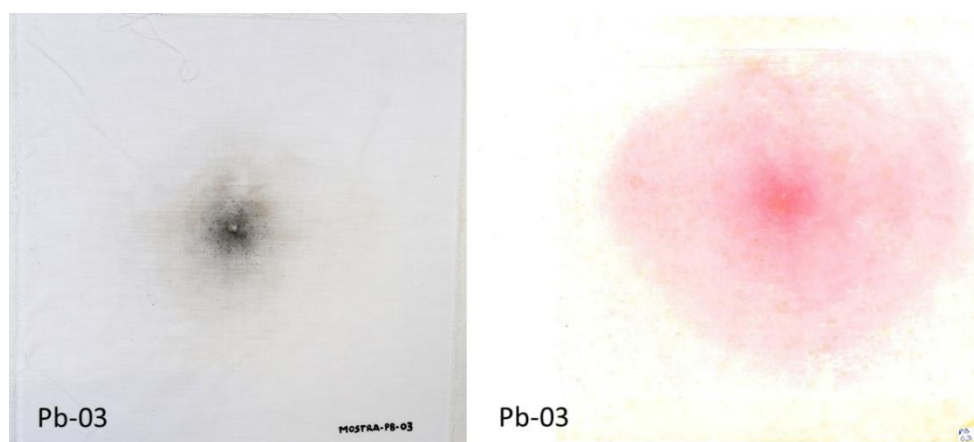


Figura 3. Mostra problema 3 abans (esquerra) i el seu resultat després (dreta) de l'aplicació del test del rodizonat de sodi. Pb-03 és l'etiqueta de la mostra problema 3 analitzada pel mètode del rodizonat de sodi utilitzat pels Mossos d'Esquadra en el seu procés d'estandardització.

A continuació es van preparar els reactius:

- Solució de rodizonat de sodi: es dissol una quantitat molt petita del rodizonat de sodi en pols (punta petita d'espàtula) en un volum d'aigua destil·lada i aquesta solució s'introdueix en un polvoritzador de petit volum el qual es desconeix.

- Solució d'àcid tartàric al 1%: es dissolen 5 g en 500 mL d'aigua destil·lada i s'introdueixen en un segon polvoritzador.

Abans d'iniciar el procés, es comprova que la solució de rodizonat de sodi funciona tot realitzant una creu amb un objecte o una bala de plom en un paper de filtre i llavors es polvoritza primer amb la solució d'àcid tartàric i després amb la solució de rodizonat de sodi. Si apareix la creu de color rosat implica que la solució de rodizonat de sodi funciona correctament, fet que implica que es pot procedir a la anàlisi de les peces de roba.

En primer lloc s'aplica la metodologia sobre el blanc, per tal de comprovar que les peces de roba utilitzades no contenen plom. Aquesta verificació es realitza mitjançant la polvorització sobre una petita zona de la peça de roba amb la solució d'àcid tartàric.

A continuació, es polvoritza amb la solució de rodizonat de sodi i finalment es torna a polvoritzar amb la solució d'àcid tartàric. Si la peça de roba no canvia de color vol dir que el blanc és correcte, és a dir, la roba no conté plom. Un cop comprovat el blanc, es comencen a analitzar en primer lloc els patrons i després les mostres problema aplicant el mateix procediment que s'explica a continuació:

1. Es polvoritza un paper de filtre de 25 x 25 cm amb la solució d'àcid tartàric i s'elimina l'excés amb un paper de filtre per tal que quedi humit però no mullat per garantir que hi ha el pH adequat per formar el complex de rodizonat amb el plom (II) ja que aquesta reacció necessita produir-se en medi àcid, concretament a un pH = 2,8.
2. Es col·loca el paper de filtre sobre la peça de roba, la qual es troba sobre un plàstic que alhora es troba sobre una planxa de ferro. Llavors es col·loca sobre el paper de filtre un altre plàstic i l'altra planxa de ferro per tal de produir la transferència del GSR de la roba al paper de filtre mitjançant l'aplicació d'una pressió de 300 kg/cm² gràcies a una premsa hidràulica. La pressió s'aplica durant aproximadament 2 minuts. Aquest procediment es realitza per tal de produir la transferència del GSR de la roba, que és la mostra, al paper de filtre.
3. Es gira el paper de filtre de tal manera que la cara del paper de filtre en contacte amb la peça de roba durant la transferència quedi exposada a la superfície per tal que pugui ser polvoritzada amb la solució de rodizonat de sodi.

4. Es polvoritza amb la solució de rodizonat de sodi a una distància d'uns 20 cm per tal d'evitar que es produeixin grans taques de rodizonat en el paper. Arran d'aquesta acció té lloc la reacció de complexació del plom (II) amb el rodizonat.
5. Es deixa assecar i es polvoritza amb la solució d'àcid tartàric per tal d'eliminar el fons groguenc que deixa la solució de rodizonat de sodi, és a dir, per tal d'eliminar l'excés de rodizonat que no ha reaccionat amb plom (II).
6. Es deixa assecar i s'escaneja el patró de color que mostra el paper de filtre per tal d'obtenir una imatge digital dels resultats.

La figura 4 mostra els resultats obtinguts en els patrons obtinguts dels trets realitzats a les diferents distàncies: 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100 i 150 cm.

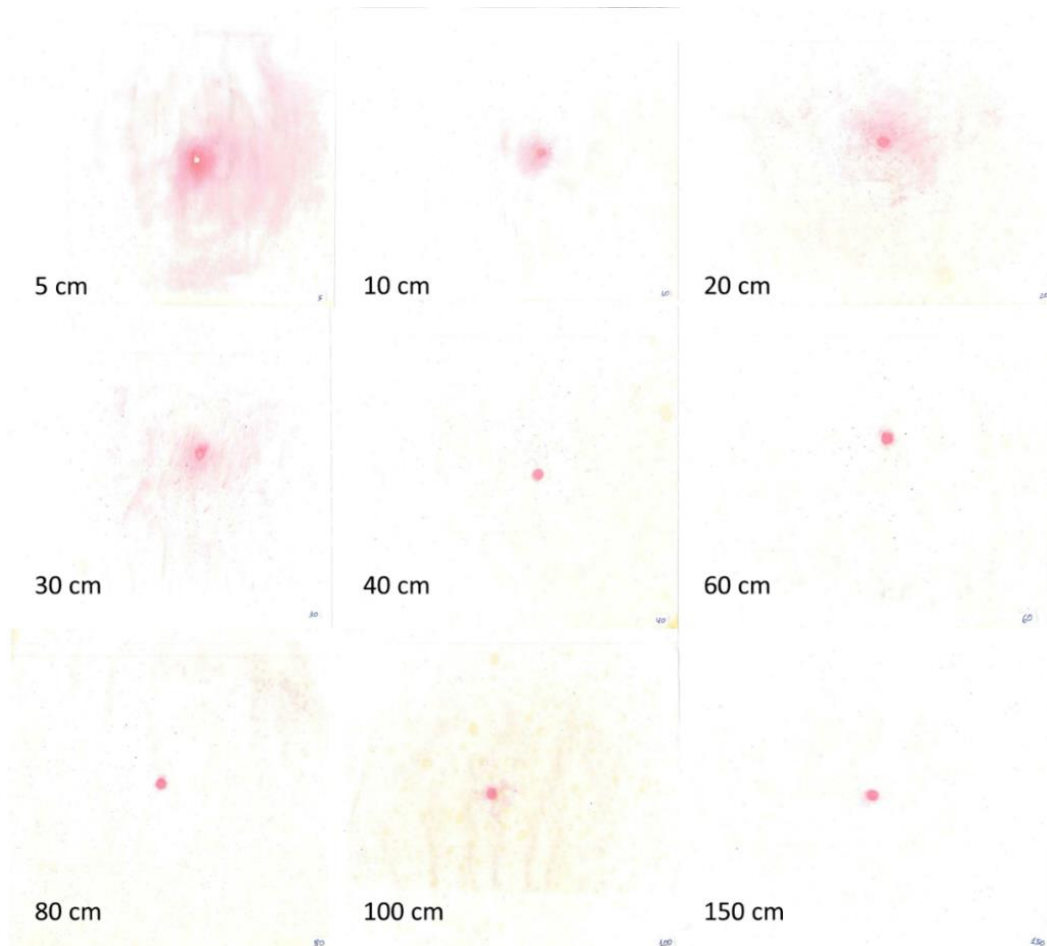


Figura 4. Resultats obtinguts en les mostres patró després de l'aplicació del test del rodizonat de sodi.

Per tal d'assignar la distància de tret en les mostres problema, la persona que analitza les mostres patró obtingudes ha de tenir en compte tres aspectes: el forat d'entrada, el diàmetre de la dispersió de plom en fase vaporosa on hi ha plom (fum) al voltant del forat d'entrada, que es visualitza com un cercle generalment incomplet i difuminat de color rosat.

Finalment, la presència de satèl·lits, els quals consisteixen en dipòsits de plom en fase vaporosa, que es visualitzen com petites esferes/taques de color lilós-rosat intens.

Observant les mostres patró preparades a diferents distàncies de tret en aquest estudi:

- Considerant el forat d'entrada, també anomenat anell de neteja, aquest sempre és visible però a mesura que la distància de tret augmenta, la dispersió de plom en fase vaporosa on hi ha plom (fum) immediata al forat d'entrada disminueix fins que a distàncies de tret elevades desapareix, quedant només visible el forat d'entrada. En el cas dels patrons preparats, aquesta distància és 40 cm. Això passa perquè a petites distàncies la concentració de residus que arriba a la roba és major, però a mesura que augmenta la distància no arriben tants residus i, per tant, la dispersió dels residus acaba desapareixent.
- Considerant el diàmetre de la dispersió de plom en fase vaporosa on hi ha plom (fum) al voltant del forat d'entrada s'observa que és força gran en els 5 cm però a partir dels 10 cm disminueix dràsticament. Aquest diàmetre disminueix a mesura que augmenta la distància de tret fins que desapareix als 40 cm. Aquesta dispersió es correspon al cercle que forma el núvol de gasos que s'observa a petites distàncies però a grans distàncies desapareix.
- Considerant la presència de satèl·lits, a distàncies petites pràcticament no se n'aprecien però a mesura que la distància augmenta la seva presència és major fins que a distàncies elevades la seva presència disminueix. En aquest cas, a 5 i 10 cm se n'aprecien pocs. No obstant, a partir de 20 cm la seva presència augmenta fins als 80 cm on comencen a disminuir. Aquesta troballa és consistent amb el trobat a la bibliografia ja que a distàncies molt petites aquests residus són forçats cap al forat d'entrada (3). No obstant a l'augmentar la distància aquests residus ja no són forçats cap al forat d'entrada i es queden dipositats al seu voltant fins a certa distància (17). A més a més, a petites distàncies la gran intensitat del color del núvol de gasos i dels residus fa que aquests satèl·lits quedin emmascarats, però a l'augmentar la distància aquesta intensitat de color disminueix, tot permetent la visualització dels satèl·lits.

Tenint en compte els resultats dels patrons s'han observat les mostres problema per tal de poder establir un rang de distàncies en el qual es pot trobar la distància real a la qual s'ha realitzat cadascun dels trets.

La interpretació d'aquests resultats es troba a annexos (apartat 7.1). Per exemple, pel cas de la figura 3, aquesta distància s'ha determinat en un rang entre els 5 i els 10 cm i la seva distància real és de 5 cm.

4.2. Familiarització amb el test de la ditizona per la determinació de distància de tret

De la mateixa manera que pel test del rodizonat, en primer lloc es va preparar un conjunt de mostres problema i un conjunt de mostres patró a diferents distàncies de tret, els quals es van realitzar a les mateixes distàncies utilitzades en el test del rodizonat de sodi. La figura 5 mostra un exemple d'una mostra i el seu resultat després de l'aplicació del test. A més, 12 mostres problema es van preparar i es van agrupar en 4 casos diferents per triplicat. Els trets es van dur a terme utilitzant una pistola semiautomàtica de la marca Walther, model P99 amb munició corresponent a un projectil blindat amb deformació controlada, calibre 9 mm Luger de la marca RUAG i de tipus SeCa 99 g/6,4g. Els trets es van realitzar sobre les mostres de roba, a les distàncies seleccionades per fer els patrons i a les distàncies problema. Es van utilitzar 22 retalls d'una roba de cotó, color blanc i de 30 x 30 cm per preparar les diferents mostres i patrons. En total es van preparar 12 mostres problema, 9 patrons i 1 blanc.

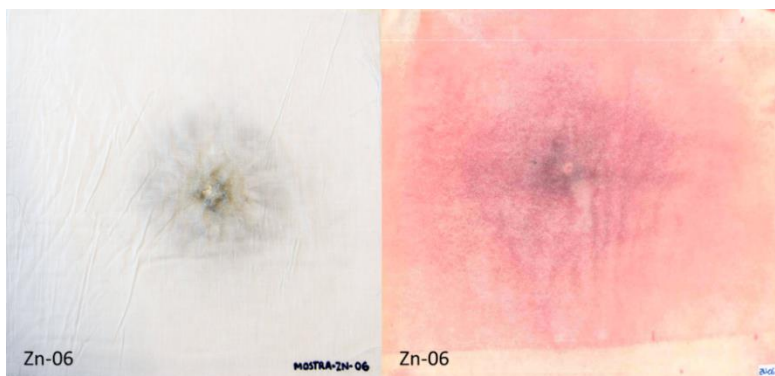


Figura 5. Mostra problema 6 abans (esquerra) i el seu resultat després (dreta) de l'aplicació del test de la ditizona. Zn-06 és l'etiqueta de la mostra problema 6 analitzada pel mètode de la ditizona utilitzat pels Mossos d'Esquadra en el seu procés d'estandardització.

A continuació s'indiquen els reactius utilitzats:

- Solució de ditizona al 2%: 50 g de ditizona en 2,5 L de NaOH 1N. Amb aquesta solució es va cobrir el fons d'una safata d'ús específic per aquesta solució.
- Solució d'àcid acètic al 15% que es va introduir en un polvoritzador.

En aquest cas, no es van preparar els reactius ja que aquests van ser preparats pel Laboratori de Química dels Mossos d'Esquadra. Seguidament, s'analitza en primer lloc el blanc, després els patrons i finalment les mostres problema preparades seguint el procediment que es descriu a continuació, inici del qual és semblant al procés descrit pel test del rodizonat de sodi:

1. Es polvoritza un paper de filtre de 25 x 25 cm amb la solució d'àcid acètic i s'elimina l'excés amb paper de filtre per tal que quedi humit però no mullat amb la finalitat de garantir que hi ha el pH adequat per formar el complex de ditizona amb el zinc (II) ja que aquesta reacció pot produir-se en medi àcid i, a més, generalment el medi àcid també garanteix una millor visualització dels resultats.
2. Es col·loca el paper de filtre sobre la peça de roba i es col·loca en la premsa hidràulica de la mateixa manera que pel rodizonat de sodi per tal de produir la transferència del GSR de la roba al paper de filtre durant 5 minuts.
3. Es gira el paper de filtre per tal que la cara del paper de filtre en contacte amb la peça de roba durant la transferència quedi exposada i llavors s'introdueix en la safata que conté la solució de ditizona durant 1 minut. Es sacseja la safata per tal d'assegurar que el paper de filtre quedi ben cobert per la solució per assegurar que es produeix la reacció de complexació entre la ditizona i el zinc (II).
4. S'elimina l'excés de ditizona col·locant el paper de filtre en vertical sota una aixeta d'aigua per tal de revelar els patrons de GSR transferits al paper de filtre, els quals s'observen com uns complexes de color rosat-lilós. S'aconsella utilitzar aigua calenta per eliminar més ràpidament l'excés de ditizona.
5. Es deixa assecar i s'escaneja el patró de color que mostra el paper de filtre per tal d'obtenir una imatge digital dels resultats.

La figura 6 mostra els resultats obtinguts després de l'aplicació del test de la ditizona en els patrons realitzats a les diferents distàncies. De la mateixa manera que pel rodizonat de sodi, per tal d'interpretar els resultats obtinguts es consideren el forat d'entrada, el diàmetre de la dispersió de residus de zinc al voltant del forat d'entrada, que es visualitza com un cercle difuminat de color rosat-lilós; i la presència de satèl·lits, que es visualitzen com petites esferes/taques de color rosat-vermellós.

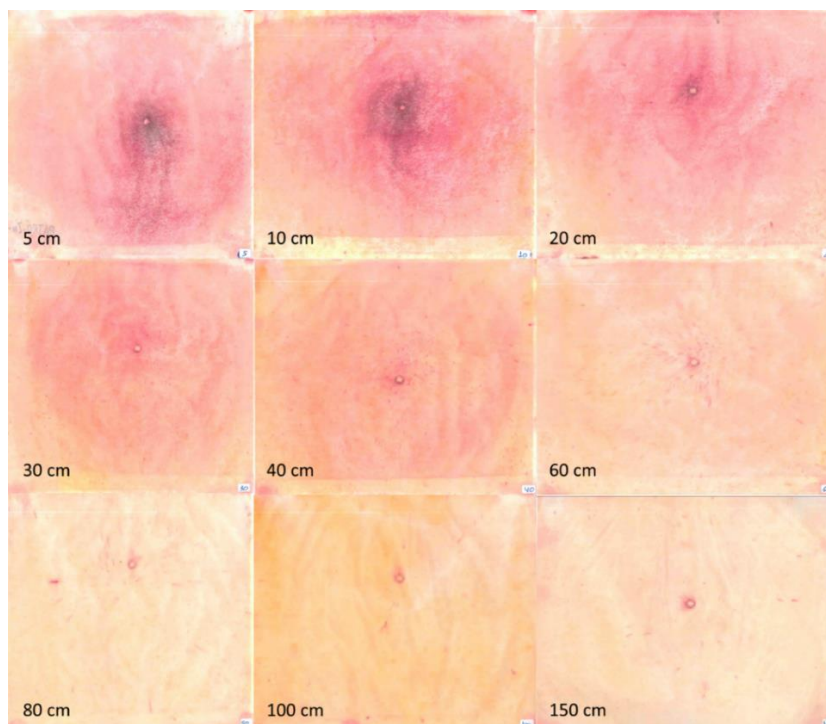


Figura 6. Resultats obtinguts en les mostres patró després de l'aplicació del test de la ditizona.

En aquest cas, les observacions realitzades són les següents:

- Considerant el forat d'entrada o anell de neteja, aquest s'observa en tots els patrons com un cercle de color rosat fosc.
- Considerant la dispersió de residus al voltant del forat d'entrada, es poden apreciar dues dispersions diferents: la immediata al forat d'entrada que es visualitza com un cercle d'un color lila fosc i una dispersió més general que es visualitza com un cercle gran, difuminat i de color rosat. Respecte la dispersió immediata, el patró de 5 cm (Figura 6) presenta un patró estrany perquè s'observa que els residus no es troben formant un cercle complet sinó que es troben cap avall i això és causat pel fet que el tret no va ser completament perpendicular respecte la tela. No obstant, en la resta de patrons, s'observa el patró circular. Concretament, aquesta dispersió és força gran en el patró de 10 cm però en els 20 cm només s'aprecia una petita taca al voltant del forat d'entrada i a partir dels 30 cm aquesta dispersió desapareix ja que a mesura que la boca de foc s'allunya, no arriba tanta quantitat de residus a la roba, fet que provoca que la intensitat del color disminueixi. Considerant la dispersió general, aquesta s'anomena cercle i es correspon al núvol de gasos que s'aprecia en els patrons 5, 10, 20, 30 i 40 cm però a partir dels 60 cm ja no s'observa ja que a distàncies grans, aquest núvol es difumina i el seu cercle desapareix.

- Considerant els satèl·lits s'observa la mateixa tendència que en la metodologia del rodizonat de sodi: als 5cm i als 10 cm no s'observen satèl·lits ja que la intensitat del color dels residus de tret és elevada, però a partir dels 20 cm se'n comencen a observar ja que la intensitat del color dels residus disminueix. La quantitat de satèl·lits augmenta fins als 60 cm, punt a partir del qual la quantitat comença a disminuir.

Tenint en compte els resultats dels patrons s'han observat les mostres problema per tal de poder establir un rang de distàncies en el qual es pot trobar la distància real a la qual s'ha realitzat cadascun dels trets. La interpretació d'aquests resultats es troba a annexos (apartat 7.2). Per exemple, pel cas de la figura 5, aquesta distància s'ha determinat en un rang entre els 5 i els 10 cm i la seva distància real és de 5 cm.

4.3. Composició química de la munició lliure de plom "HS" de Sellier & Belliot

La munició lliure de plom "HS" de Sellier & Belliot es va caracteritzar químicament mitjançant dues tècniques: FESEM/EDX i DRX. Respecte el FESEM/EDX, es van analitzar 5 mostres d'aquesta munició. La mostra 1, la qual es correspon a un dels *stubs* de la detonació directa de la càpsula iniciadora, en general s'observa una distribució no homogènia de les partícules respecte la seva mida i morfologia. Pel que fa a la mida, el rang va de 0,5 μm a 70 μm aproximadament. Pel que fa a la morfologia, les partícules més grans (a partir de 20 μm) són amorfes. No obstant, les partícules més petites (de 0,5 μm a 20 μm) presenten tant formes amorfes com formes més esfèriques (Figura 7.a). La partícula de la figura 7.a es va analitzar concretament a causa de la seva forma arrodonida ja que podria ser compatible amb una partícula característica de GSR. La seva mida és aproximadament d'uns 11 μm . Respecte la composició elemental de la partícula de la figura 7.a, el principal element present que es pot apreciar és el potassi (49,3% en pes) seguit de l'oxigen (44,8% en pes) i el carboni (5,9% en pes). A més, en aquesta mostra es van observar una sèrie de partícules de mida petita (al voltant de 0,8 μm), arrodonides i pesades (Figura 7.b), de les quals es va determinar la seva composició elemental i es va observar que estan formades principalment per bismut (81,59% en pes). Aquestes partícules es troben força repartides per tota la mostra i són relativament abundants.

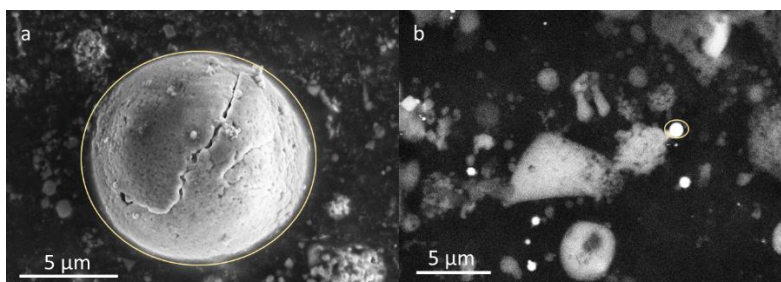


Figura 7. Imatges de la mostra 1 d'una partícula esfèrica (esquerra, 7.a) i d'una sèrie de partícules esfèriques i pesades (dreta, 7.b) obtingudes per FESEM/EDX gràcies a l'ús d'electrons retrodispersats.

En la mostra 2, la qual es correspon a l'altre *stub* de la detonació directa de la càpsula iniciadora, es pot observar la mateixa distribució no homogènia observada en la mostra 1 tant per la mida com per la morfologia (Figura 8.a). No obstant, la composició elemental de la mostra inclou silici i oxigen com a components majoritaris (22,5% i 53,7% en pes respectivament); i a més també conté traces de carboni (7,0% en pes), nitrogen (11,3% en pes), sodi (1,9% en pes), alumini (0,7% en pes) i potassi (3,0% en pes). Igual que en la mostra 1, en aquesta mostra es van observar partícules petites d'aproximadament uns 0,25 µm, esfèriques i pesades (Figura 8.b). A l'analitzar la composició elemental de la partícula s'observa que està formada principalment per bismut. També s'aprecien altres partícules petites d'una mida d'uns 1,5 µm, arrodonides i pesades (Figura 8.c) formades principalment per coure i zinc.

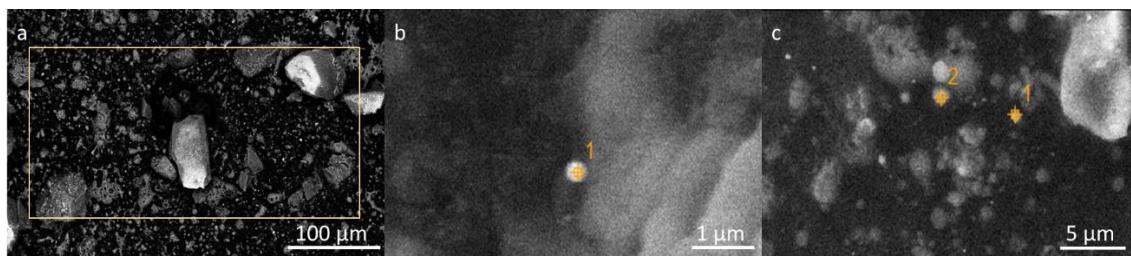


Figura 8. Imatges de la mostra 2 d'una barreja de partícules (esquerra, 8.a); d'una partícula esfèrica, petita i pesada (centre, 8.b) i d'una sèrie de partícules esfèriques i pesades (dreta, 8.c) obtingudes per FESEM/EDX gràcies a l'ús d'electrons retrodispersats.

La mostra 3 es correspon a la pols provinent de la beina percutida, la qual es va recollir amb un escuradents i es va dipositar en un *stub* per ser observant en l'equip de FESEM/EDX. En el cas d'aquesta mostra es pot observar la mateixa distribució no homogènia observada en les mostres 1 i 2 tant per la mida com per la morfologia (Figura 9.a). Observant la zona 1 de la figura 9.a, la qual es troba en una partícula gran d'uns 50 µm i amorfa, la seva composició elemental inclou oxigen i silici com a elements majoritaris (45,0% i 30,8% en pes respectivament), seguit de potassi (5,1% en pes), coure (6,5% en pes), zinc (2,3% en pes), carboni (8,7% en pes) i brom (1,6% en pes).

Observant la zona 2 de la figura 9.a, la qual es troba en una partícula més petita d'aproximadament uns 17 μm i més pesada que la partícula de la zona 1, la seva composició elemental inclou oxigen (45,3% en pes) i coure (36,9% en pes) com a elements principals i també inclou carboni (1,2% en pes), potassi (9,2% en pes) i zinc (7,6% en pes). En la figura 9.b s'han seleccionat 4 punts diferents corresponents a 4 esferes de mida molt petita i pesades. Pel que fa als punts 1 i 4, analitzant la seva composició elemental pel que fa als metalls pesats, s'aprecia coure, zinc i bismut. Respecte els punts 2 i 3, la seva composició elemental inclou níquel i coure. Per tant, en la mostra 3 es poden apreciar petites esferes tant de bismut com de coure i zinc i, a més, la presència de les partícules de bismut en la mostra és més elevada que la presència de les partícules de coure i zinc.

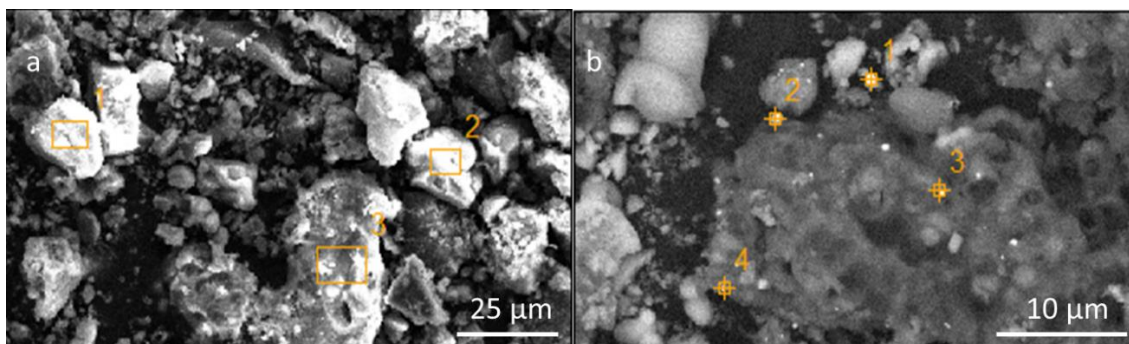


Figura 9. Imatges de la mostra 3 d'una barreja de partícules (esquerra, 9.a) i d'una sèrie de partícules petites, esfèriques i pesades (dreta, 9.b) obtingudes per FESEM/EDX gràcies a l'ús d'electrons retrodispersats.

La mostra 4 es correspon a la beina sense percutir, pols de la qual es va recollir amb un escuradents i es va dipositar en un *stub* per ser observat en l'equip de FESEM/EDX. En el cas d'aquesta mostra es van observar partícules molt grans (Figura 10.a), d'uns 136 μm , de forma irregular i pesades, composició elemental de les quals és principalment coure i zinc (zona 1). Pel que fa a les zones 2 i 3 (Figura 10.a), analitzant la seva composició elemental es va trobar magnesi i silici com a elements principals. En la figura 10.b s'han seleccionat 5 punts diferents. El primer i tercer punt es situen sobre una partícula de morfologia un pèl irregular on s'intueix una estructura esfèrica, d'uns 7 μm . El punt 1 es troba sobre una zona més pesada que el punt 3. Respecte la composició elemental del punt 1, aquesta inclou bismut com a element pesat principal, seguit de carboni i amb traces d'altres elements com magnesi, alumini o silici, entre d'altres. Respecte la composició elemental del punt 3, aquesta inclou principalment coure (44,3% en pes), carboni (21,5% en pes), zinc (17,3% en pes) i bismut (14,7% en pes) amb traces d'oxigen (2,0% en pes) i silici (2,2% en pes).

El punt 2 es situa sobre una partícula pesada i petita, d'uns 1,7 μm , que alhora es troba sobre la superfície d'una partícula allargada d'uns 8,8 μm . La composició elemental d'aquesta partícula inclou bismut (59,5% en pes) com a element principal seguit de carboni (28,5% en pes) i oxigen (12,0% en pes). El punt 4 es troba situat en una partícula petita, d'uns 3,5 μm , un pèl allargada i pesada. La composició elemental d'aquesta partícula inclou principalment carboni, coure i zinc. Finalment, el punt 5 es troba situat sobre una partícula aparentment gran (no es pot determinar la seva mida ja que queda tallada per la imatge), amorfa i sense la presència d'elements pesats. Respecte la seva composició elemental, aquesta inclou principalment carboni (45,8% en pes), oxigen (39,8% en pes) i nitrogen (13,4% en pes) amb traces de magnesi (0,1% en pes), alumini (0,1% en pes), silici (0,1% en pes), potassi (0,1% en pes), calci (0,1% en pes) i coure (0,5% en pes).

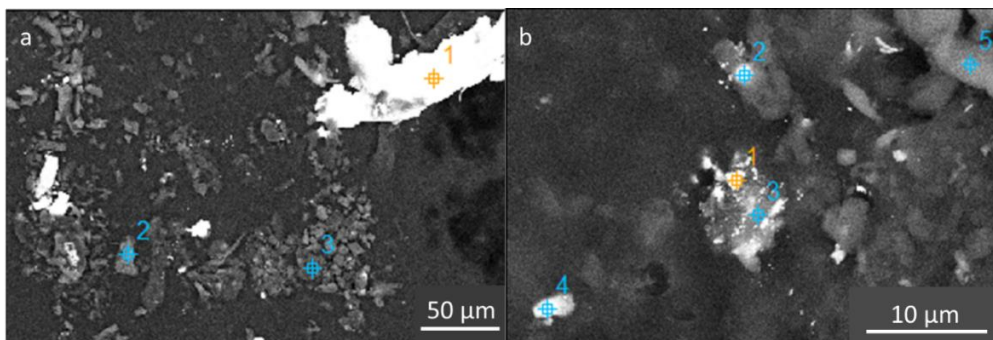


Figura 10. Imatges de la mostra 4 d'una barreja de partícules (esquerra, 10.a) i d'una sèrie de partícules pesades (dreta, 10.b) obtingudes per FESEM/EDX gràcies a l'ús d'electrons retrodispersats.

La mostra 5 es correspon a la pólvora. Les partícules de pólvora són molt grans, d'unes 700 μm , i de morfologia força regular: algunes partícules són més aviat esfèriques i d'altres són més allargades, tot i que també se n'observen algunes d'irregulars. A més a més s'observa la presència de material pesat en algunes d'aquestes partícules i de manera força abundant (Figura 3, annexos, apartat 7.3). Pel que fa a la composició general de la pólvora, es va analitzar la zona assenyalada de la figura 11.a i es va veure que està formada per carboni (19,3% en pes), oxigen (60,4% en pes), nitrogen (16,0% en pes) i potassi (4,3% en pes). A continuació es va analitzar la composició del material pesat que es troba sobre una partícula de pólvora gran, d'uns 780 μm , de forma irregular però més o menys esfèrica (Figura 11.b) i es va observar que aquest material pesat es correspon al bismut (63,47% en pes). Finalment, es va obtenir un mapa de la distribució dels elements presents (Figura 4.a, annexos, apartat 7.3).

El blau fort es correspon a l'alumini (0,1% en pes), el turquesa es correspon al silici (0,1% en pes), el lila es correspon al potassi (2,1% en pes) i el verd fosc es correspon al bismut (16,5% en pes). També hi ha carboni (52,7% en pes) i oxigen (28,5% en pes) que no es mostren en la figura. La figura 4.b (annexos, apartat 7.3) és la mateixa imatge sense color en la qual es pot apreciar com les partícules més pesades es corresponen principalment al bismut.

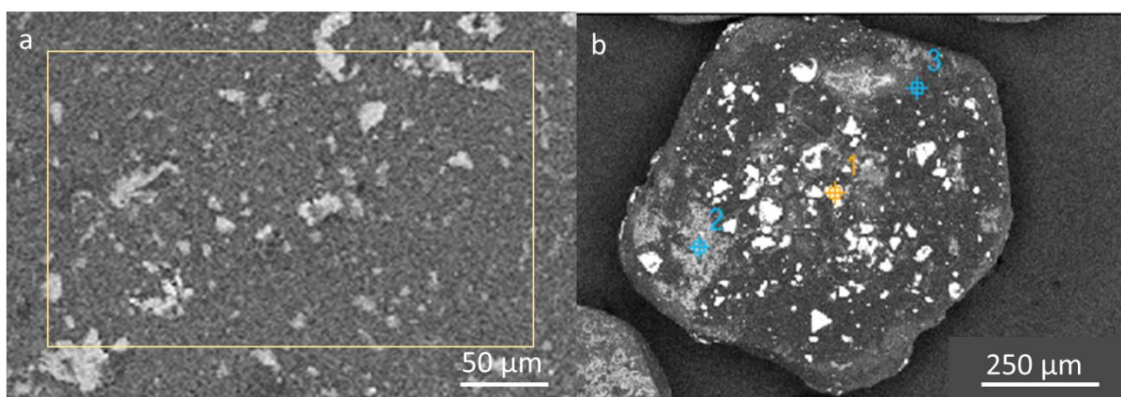


Figura 11. Imatges de la mostra 5 d'una barreja de partícules (esquerra, 10.a) i d'una partícula amb presència d'elements pesats (dreta, 10.b) obtingudes per FESEM/EDX gràcies a l'ús d'electrons retrodispersats.

Un cop analitzades les 5 mostres es pot observar que en general, les mostres són heterogènies respecte la forma i mida de les partícules. Pel que fa a la composició elemental és la següent: oxigen, potassi i silici com a elements principals. S'observa carboni en totes les mostres i també s'observen traces de sodi, alumini, magnesi i níquel, entre d'altres. A més, existeixen unes partícules de mida petita i pesades formades per bismut o per coure i zinc. Les més abundants en les mostres de la beina percutida i la beina sense percutir són les de bismut. A més, aquestes partícules esfèriques i petites de bismut s'observen tant en la beina sense percutir com en la pólvora. Respecte la quantitat de bismut, se n'aprecia més en la pólvora que en la beina percutida i en la beina sense percutir. A més, en la pólvora s'observa que les partícules de bismut es troben sobre la superfície de partícules de pólvora molt més grans. En canvi, en la beina sense percutir i en la beina percutida aquestes partícules no es troben generalment sobre altres partícules, sinó que es troben lliurement distribuïdes per la mostra. Les partícules de zinc i coure poden provenir, principalment, de la composició de la beina i el projectil; mentre que el bismut s'ha utilitzat en el fulminant com a substitut no tòxic del plom en munició d'esports de caça (18), per tant, és possible que el bismut es trobi tant en la càpsula iniciadora com en la pólvora.

Consegüentment, es pot intentar desenvolupar un mètode de detecció colorimètric del bismut per poder determinar la distància a la qual s'ha produït un tret per arma de foc amb aquest tipus de munició. Finalment, no s'aprecia en cap de les mostres una partícula característica de GSR com la partícula triple de plom, bari i antimoni en les municions amb plom (Figura 5.a, annexos, apartat 7.3); o la partícula triple de zinc, titani i gadolini en les municions sense plom (Figura 5.b, annexos, apartat 7.3) tot i que existeixen algunes partícules força esfèriques en alguns punts de la mostra.

Per altra banda també s'ha caracteritzat la munició lliure de plom de Sellier & Belliot "HS" mitjançant una DRX. El difractograma obtingut per la pólvora es mostra a la figura 12. Observant aquesta figura es pot apreciar que la part amorfa de la pólvora és molt important. A més a més, s'han pogut identificar alguns dels pics de baixa intensitat obtinguts. Aquests pics es corresponen a 3 compostos diferents: grafit (49,7% en pes), nitrat de potassi (48,5% en pes) i bismut metàl·lic (1,7% en pes). Respecte el nitrat de potassi, aquest compost és un dels components principals de la pólvora negra, la qual consisteix en carboni (procedent de carbó vegetal), nitrat de potassi o salitre i sulfur. No obstant, la pólvora d'aquesta munició és sense fums, fet que implica que està formada principalment per nitrocel·lulosa si és de primera base; nitrocel·lulosa i nitroglicerina si és de segona base; o nitrocel·lulosa, nitroglicerina i nitroguanidina si és de tercera base. Les pólvores sense fums en general a part del combustible, és a dir, la nitrocel·lulosa, nitroglicerina o nitroguanidina, també contenen altres compostos com estabilitzadors, plastificants, opacificants, entre d'altres (3,19). Tot i això, sembla que el nitrat de potassi no és un compost que es troba comunament en la pólvora d'aquest tipus de municions. A més, els resultats del FESEM/EDX per la pólvora sense detonar mostren que es va trobar potassi, nitrogen i oxigen. Per tant, tot i que no sembla lògic el fet de trobar nitrat de potassi en aquest tipus de pólvora, els resultats obtinguts tants per DRX com per FESEM/EDX concorden. Per altra banda, el grafit podria trobar-se en la pólvora sense fums ja que s'utilitza el grafit com una capa que recobreix la pólvora per tal de millorar el seu empaquetament, la seva conductivitat i reduir la seva sensibilitat estàtica (20). Finalment, el bismut metàl·lic observat pertany al sistema cristal·lí trigonal amb el grup espacial $R\bar{3}m$ i els següents paràmetres de cel·la: $a = 4,535\text{Å}$, $c = 11,814\text{Å}$ (21). Observant els resultats de la anàlisi elemental de la pólvora per FESEM/EDX es va obtenir bismut, igual que en la resta de mostres tant de la beina sense percutir com la beina percutida.

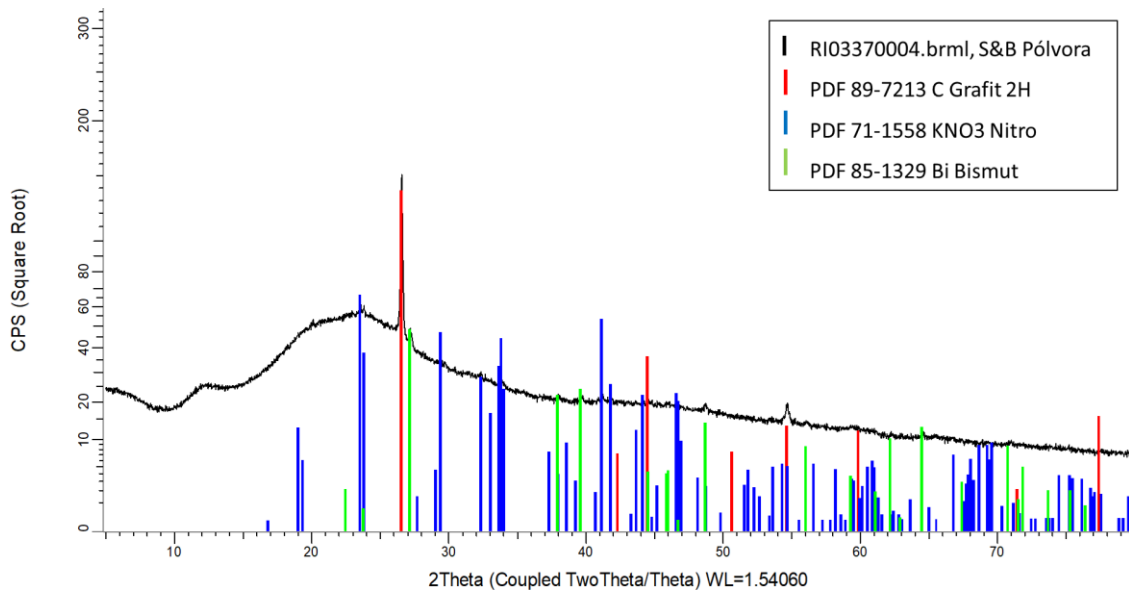


Figura 12. Difractograma de raigs X corresponent a la pólvora no detonada de la munició “HS” de Sellier & Belliot (en negre). En color s’indiquen les posicions dels pics de difracció de raigs X corresponents als compostos: grafit (vermell), nitrat de potassi (blau) i bismut metàl·lic (verd).

4.4. Nou mètode colorimètric proposat per la determinació de la distància de tret en la munició “HS” de Sellier & Belliot

Considerant la presència de bismut en les mostres de la beina percutida, la beina sense percutir i en la pólvora de la munició “HS” de Sellier & Belliot, a continuació es proposen tres reactius que podrien donar lloc a mètodes colorimètrics per la determinació de la distància de tret basada en la detecció de bismut.

4.4.1. Reactiu: Blau de metiltimol

El primer mètode proposat es basa en el reactiu anomenat blau de metiltimol (MTB, $C_{37}H_{44}N_2O_{13}S$), el qual és una pols sòlida de color fosc que permet la detecció de bismut (III) o Bi^{3+} , gràcies a la formació d’un complex que presenta color vermell-violeta. Aquest compost s’ha utilitzat en la literatura, en Themelis *et al.* (22) i Tzanavaras *et al.* (23), per determinar la presència de Bi^{3+} en productes farmacèutics. No obstant, el MTB és molt poc selectiu, és a dir, no és específic pel bismut ja que també pot detectar zinc (II), coure (II), ferro (II), entre d’altres (24). El MTB pot formar complexos amb ions de valència 2+, tot i que té una afinitat major per ions amb elevada càrrega, sent els ions amb estat d’oxidació (III) els ions pels quals té la major afinitat (25). A més, en l’article de Tzanavaras *et al.* (23) van realitzar un estudi de possibles interferències que podrien afectar la reacció entre el TMB i el Bi^{3+} i es va veure que l’ió clorur forma un complex estable amb el Bi^{3+} que inhibeix la reacció amb el MTB tot impeding la formació del complex de color.

En el mètode proposat per Themelis *et al.* (22) es va determinar el pH òptim en el qual s'assolia la màxima formació del complex Bi-MTB (Figura 13), el qual es va veure que es trobava en un rang de pH entre 1 i 2,3 (ajustat utilitzant una solució d'àcid nítric 2M). No obstant, van escollir un pH de 0,7 com a òptim perquè s'obtenia un rang lineal acceptable i extens de la corba de calibratge sense perdre sensibilitat.

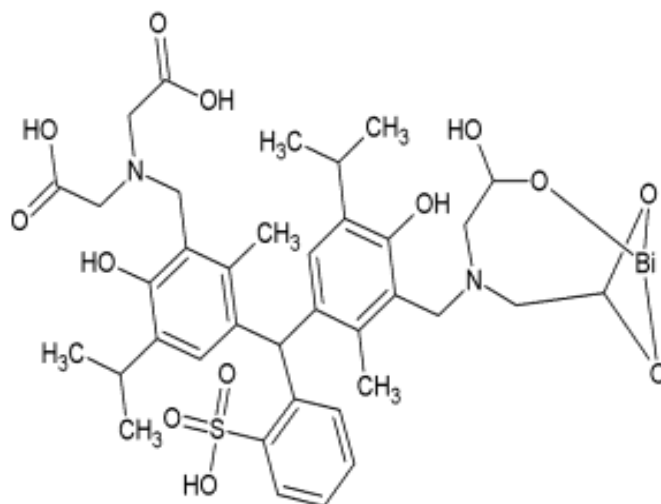


Figura 13. Estructura del complex Bi-MTB. Font: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=260202>.

4.4.2. Reactiu: àcid isopertiociànic

El segon reactiu s'anomena àcid isopertiociànic ($C_2H_2N_2S_3$). Aquest compost és una pols groga que es dissol en una solució concentrada d'àcid sulfúric, formant una solució groga que reacciona específicament amb el Bi^{3+} , en presència de ions iodur. Aquests ions iodur venen proporcionats per iodur de potassi. El compost iodur- Bi^{3+} (BiI_4^-) dona un precipitat de color vermell-taronjós intens. Per tant, el bismut no forma el complex de color amb l'àcid isopertiociànic sinó que el forma amb el complex format per l'àcid isopertiociànic i els ions iodur, tot produint-se una reacció creuada entre l'àcid i el iodur de potassi que crea aquest compost que reacciona específicament amb bismut donant el precipitat de color vermell-taronjós (26).

Aquest reactiu detecta bismut específicament, no reacciona amb cap altre anió o catió metàl·lic, però també reacciona amb nitrits (26).

4.4.3. Reactiu: Tiourea

El tercer mètode proposat en basa en el reactiu anomenat tiourea (CH_4N_2S), la qual és una pols sòlida de color blanc que en solució aquosa i en medi d'àcid nítric diluït produeix un complex amb enllaços Bi-S (Figura 14) de color groc intens.

Diferents ions interfereixen en la reacció entre el Bi^{3+} i la tiourea com, per exemple, els ions mercuri (II), antimoni (III) i plata (I); i seleniats i selenits (27).

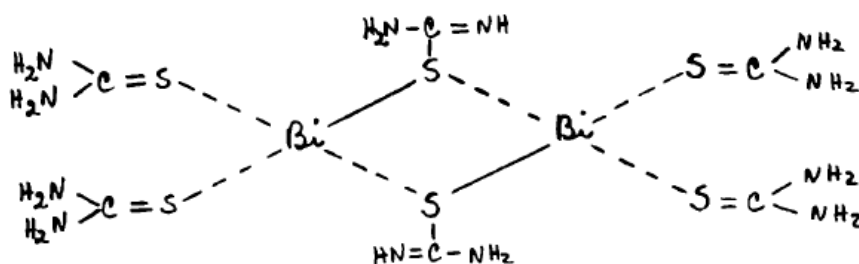


Figura 14. Estructura del complex Bi-tiourea. Font: <https://bibliotecadigital.exactas.uba.ar>.

4.4.4. Reaccions colorimètriques

Es van dur a terme una sèrie de proves experimentals al laboratori per tal de comprovar si es podia detectar el bismut amb els diferents reactius descrits anteriorment.

Els reactius que es van provar són el blau de timol ($\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{S}$, J.T.Baker®), el blau de metilè ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$, Merck) el MTB sal sòdica (Sigma-Aldrich), l'àcid isopertiociànic (Alfa Aesar, 98%) i la tiourea (Sigma-Aldrich, 99%). Es van dissoldre amb els corresponents volums d'aigua destil·lada, la qual va actuar com a solvent. No obstant, el MTB també es va dissoldre en àcid nítric (HNO_3 , Labkem, 70%) i en àcid sulfúric (H_2SO_4 , Labkem, 97%). Un altre reactiu utilitzat en aquestes proves és el iodur de potassi (KI, Panreac, 99,9%). Els pH es van mesurar amb paper indicador de pH o amb un pH-metre. En la taula 3 es resumeixen els reactius que s'utilitzen per detectar el bismut i les solucions dels reactius utilitzades. Els reactius 1-5, corresponents a diferents solucions de blau de metilè i blau de timol, s'han utilitzat en aquestes proves a causa de la seva similitud amb el MTB. Respecte els reactius 6-9, corresponents a diferents solucions de MTB, aquestes són diferents perquè s'han utilitzat diferents àcids per ajustar el pH de solució aquosa de MTB i també es va dissoldre el MTB directament en els àcids per comprovar si funcionaven quan es dissolien directament amb àcid. Els reactius 10, 11 i 13, corresponents a H_2SO_4 , KI i HNO_3 respectivament, es van preparar per tal de dur a terme les reaccions colorimètriques amb els reactius àcid isopertiociànic (reactius 10 i 11) i la tiourea (reactiu 13) d'acord amb la bibliografia (26,27).

Taula 3. Etiquetes dels reactius utilitzats en les reaccions colorimètriques amb el Bi^{3+} , composició química del reactiu, concentració de la solució preparada amb el reactiu, pH en que s'ha dut a terme la reacció i color de la solució del reactiu.

Etiqueta del reactiu	Reactiu	Concentració de la solució	pH	Color
1	Blau de timol	-	8,96	Groc
2	Blau de metilè	0,0339g/4mL redissolt en 4 mL	8-9	Blau intens
3	Blau de metilè	0,0339g/4mL redissolt en 4 mL redissolt en 20 mL	7,82	Blau cel
4	Blau de timol (líquid)	Dissolt en 4 mL	8-9	Blau
5	Blau de timol (líquid)	Dissolt en 4 mL, redissolt en 20 mL	7,43	Blau cel
6	MTB- H_2O - H_2SO_4	0,001g dissolts en 10 mL d'aigua i pH ajustat amb H_2SO_4	0,68	Taronja
7	MTB- H_2SO_4	0,0017 g dissolts en 10 mL d' H_2SO_4	0,73	Taronja
8	MTB- HNO_3	0,0012 g dissolts en 10 mL d' HNO_3	0,94	Taronja
9	MTB- H_2O - HNO_3	0,0025 g dissolts en 10 mL d' HNO_3	0,81	Taronja
10	H_2SO_4 5% en volum	5,15 μL d' H_2SO_4 en 100 mL d'aigua destil·lada	0,78	Incolor
11	KI 2% en pes	1,0067g de KI en 50 mL d'aigua destil·lada	5,01	Incolor
12	Àcid isopertociànic	0,0095g en 10 mL H_2SO_4 5% en volum	0,78	Groc
13	HNO_3 2M	6,38 μL d' HNO_3 en 50 mL d'aigua destil·lada	0,54	Incolor
14	Tiourea 10% en pes	5,0537g de tiourea en 50 mL d'aigua destil·lada	5,62	Incolor

Per altra banda, es van preparar 3 solucions aquoses de nitrat de bismut pentahidratat ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) de diferents concentracions: $3,53 \times 10^{-4}$ M, $2,05 \times 10^{-3}$ M, 0,1 M i una de concentració desconeguda entre $2,05 \times 10^{-3}$ M i 0,1 M, per ser utilitzades com a analit. Els seus pH corresponents eren 3,5, 2,1 i 1,08 i el pH de l'última solució no es va determinar. Aquests pH es van determinar amb un pH-metre. També es va preparar una solució de nitrat d'alumini nonahidratat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) de 0,228M i pH de 2,35 per comprovar si els reactius també podien detectar alumini per tal d'identificar una possible interferència.

Un cop preparades totes les solucions, es va observar si es produïa un canvi de color barrejant una sola gota dels diferents reactius amb diverses gotes dels diferents analits. També es van pipetejar 200 μL de les solucions d'analit en diferents *ependorfs* i es van afegir gotes dels diferents reactius. Inicialment les proves es van dur a terme barrejant les gotes tant d'analit com de reactiu però després es va optar per afegir 200 μL d'analit i gotes del reactiu per poder manipular més còmodament les mostres i poder visualitzar millor els resultats.

A les figures 15 i 16 es mostren els diferents canvis de color. Respecte al reactiu 1 va ser l'únic en el qual es va apreciar un canvi de color. Aquest canvi de color implica que s'ha produït un canvi en el pH, de 8,96 a un pH entre 1,2 i 2,8, ja que la solució resultant va adoptar un color rosat quan es van barrejar unes gotes d'aquest reactiu amb 200 μL de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de 0,1 M. A més, quan es van barrejar unes gotes del reactiu 1 amb 200 μL de l'analit $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de $3,53 \times 10^{-4}$ M, es pot apreciar que la solució resultant és groga.

Això es pot relacionar a un canvi de pH, trobant-se el pH d'aquesta barreja entre 2,8 i 8, ja que el blau de timol presenta una coloració groga en aquest rang de pH (28).

Amb els reactius 2, 3, 4 i 5, no es van poder observar canvis de color (el reactiu era blau i la solució resultant també era blava), com es mostra a la figura 15 amb cap de les concentracions de Bi^{3+} . En aquests casos, es pot extreure que l'ús del reactiu concentrat emmascara qualsevol possible canvi de color i la hipòtesis és que en aquest cas el blau de metilè i el blau de timol líquid no reaccionen amb el bismut ja que no s'aprecia cap canvi de color, però sí que s'ha produït un canvi en el pH.

Es pot apreciar que les solucions resultants amb els reactius 2 i 4 presenten un pH bàsic, d'entre 8 i 9, en ambdós casos; i les solucions resultants amb els reactius 3 i 5 presenten un pH àcid, d'entre 2 i 3 en ambdós casos, en la figura 15.

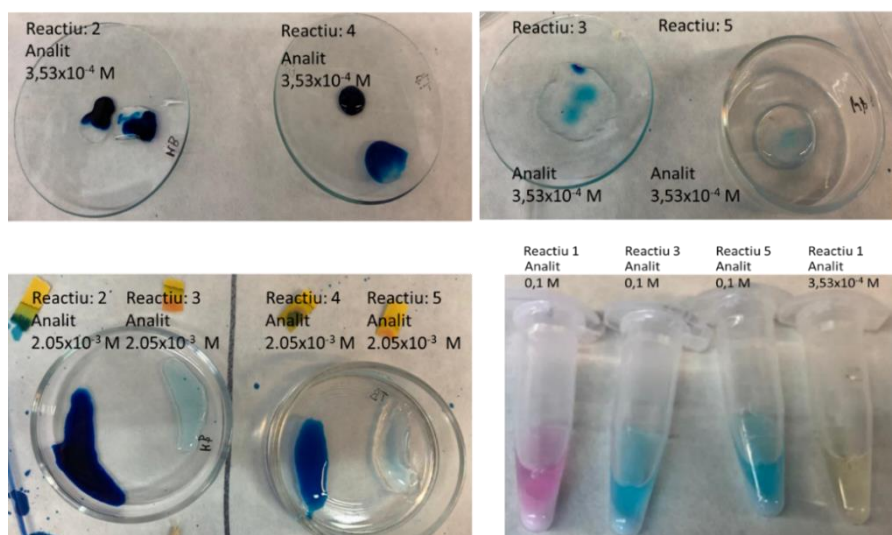


Figura 15. Resultats obtinguts de les proves experimentals realitzades en diferents concentracions de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ amb diferents reactius: blau de timol (reactiu 1), blau de metilè concentrat (reactiu 2), blau de metilè diluït (reactiu 3), blau de timol (líquid) concentrat (reactiu 4) i blau de timol (líquid) diluït (reactiu 5).

Unes gotes dels reactius 6 al 14 es van afegir en 200 μL de la solució de nitrat de bismut de concentració desconeguda i de la solució de nitrat d'alumini, per separat. Respecte al nitrat d'alumini, no es va observar cap canvi de color en cap dels reactius utilitzats, per tant, l'alumini (III) no representa una interferència en la reacció entre el Bi^{3+} i cap dels reactius provats.

Respecte al nitrat de bismut, es van apreciar diversos canvis de color, els quals s'observen en la figura 16.

Pel que fa als reactius basats en MTB que presentaven inicialment un color taronja, es va apreciar el canvi de color en els reactius 8 i 9 ja que la solució va adoptar un color lila-blau en ambdós casos.

Pel que fa a l'àcid isopertiociànic, es va apreciar un canvi de color en la solució resultant quan es van barrejar els reactius 11 i 12 amb els analits, és a dir, quan es va barrejar la solució d'àcid isopertiociànic dissolt en àcid sulfúric al 5% en volum amb iodur de potassi al 2% en pes. Es van realitzar dues reaccions diferents: barrejant primer l'àcid isopertiociànic amb el nitrat de bismut i després afegir el iodur de potassi (reactius 12+11, Figura 16); o bé primer afegir el iodur de potassi seguit de l'àcid isopertiociànic i finalment el nitrat de bismut (reactius 11+12, Figura 16). Les solucions resultants eren de color negre i verd-grogós, respectivament. No obstant, aquest resultat no és consistent amb el trobat a la literatura ja que s'hauria d'haver format un precipitat de Bi^{3+} de color vermell-taronja (26) que no es va formar.

Finalment, respecte la tiourea, es van realitzar dues reaccions diferents: barrejant en primer lloc el nitrat de bismut amb la tiourea i després l'àcid nítric (reactius 14+13, Figura 16) per assegurar que la reacció es produeix en un medi àcid; o bé barrejant l'àcid nítric amb el nitrat de bismut i després la tiourea (reactius 13+14, Figura 16). En ambdós casos es va obtenir una solució resultant de color groc intens consistent amb el descrit a la literatura (27).

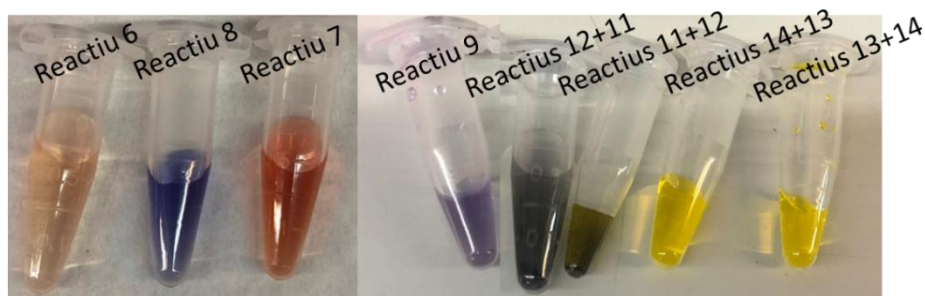


Figura 16. Resultats obtinguts de les reaccions colorimètriques realitzades, amb una solució de concentració desconeguda de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ actuant com a analit amb diferents reactius: MTB- H_2O - H_2SO_4 (reactiu 6), MTB- H_2SO_4 (reactiu 7), MTB- HNO_3 (reactiu 8), MTB- H_2O - HNO_3 (reactiu 9), KI 2% (reactiu 11), àcid isopertiociànic (reactiu 12), HNO_3 2M (reactiu 13) i tiourea 10% (reactiu 14).

4.4.5. Proposta de determinació de distància de tret basada en les tècniques colorimètriques de detecció de Bi (III)

Considerant que es vol desenvolupar un mètode de determinació de distància de tret semblant als mètodes actualment utilitzats al Laboratori de Balística i Traces Instrumentals, a continuació es fa una proposta d'un nou procediment basat en l'actual mètode del rodizonat de sodi:

- Utilitzant el MTB com a reactiu: es substitueix la solució d'àcid tartàric per una solució d'àcid nítric a $\text{pH} = 0,7$ per tal de polvoritzar el paper de filtre.

Per altra banda, la solució de rodizonat es substitueix per una solució aquosa de MTB ajustada a un pH de 0,7 amb àcid nítric per tal de revelar el patró de Bi^{3+} . En aquest cas, s'espera visualitzar el patró de GSR, amb la presència de Bi^{3+} , mitjançant la formació del complex MTB- Bi^{3+} de color blau-violeta.

- Utilitzant la tiourea com a reactiu: es substitueix la solució d'àcid tartàric per una solució d'àcid nítric 2M per tal de polvoritzar el paper de filtre; i la solució de rodizonat es substitueix per una solució aquosa de tiourea al 10% en pes per tal de revelar el patró de Bi^{3+} , amb una coloració groga intensa.

Es van realitzar 3 trets per duplicat a distàncies de tret de 15, 20 i 30 cm. El procediment aplicat en general és el mateix que l'utilitzat en la metodologia del rodizonat (apartat 4.1) però utilitzant per cada reactiu les solucions indicades anteriorment.

En la figura 17, es mostren els patrons obtinguts en els papers de filtre. Amb l'ús de MTB com a reactiu no es visualitza cap mena de patró en cap de les 3 distàncies de tret.

En canvi, sí que es produeix el revelat del patró de Bi^{3+} gràcies a l'ús de la tiourea ja que s'observa un patró de forma circular de color groc. Aquest patró es va obtenir als 15 cm i als 20 cm, però als 30 cm no es va observar. D'aquesta troballa es pot extreure que el bismut obtingut en la GSR és Bi^{3+} i, per altra banda, aparentment als 30 cm els residus de Bi^{3+} ja no es detecten al paper de filtre ja que no es va observar el patró. Això pot ser causat pel procés de transferència de GSR des de la roba al paper de filtre, el qual s'ha d'optimitzar pel Bi^{3+} ; o bé pel procés de revelat (concentració de reactiu, tècnica d'aplicació del reactiu: polvorització o immersió, etc...); o bé pel límit de detecció del mètode, o bé perquè hi ha una distància límit a la qual arriba el Bi^{3+} en aquest nou procediment. Finalment, com a perspectives de futur es necessitaria més recerca sobre aquest nou mètode per optimitzar les diferents variables del procés.



Figura 17. Resultats obtinguts de la reacció colorimètrica de la tiourea amb el bismut (III) present en el GSR.

5. Conclusions

Després de la realització dels diferents estudis experimentals s'han arribat a les següents conclusions:

1. Els mètodes del rodizonat de sodi i de la ditizona són ràpids, fàcils de realitzar i força robustos.
2. Hi ha presència de bismut en les mostres tant de la beina percutida i sense percutir com en les mostres de pólvora de la munició "HS" de Sellier & Belliot.
3. Es pot plantejar una nova metodologia colorimètrica basada en la detecció de Bi^{3+} utilitzant la tiourea com a reactiu en medi d'àcid nítric.

6. Bibliografia

1. ENFSI. Best Practice Manual for Chemographic Methods in Gunshot Residue Analysis. Vol. 1. 2015. p. 1–16.
2. Houck M, Charles S, Nys B, Guesens N. 18th INTERPOL International Forensic Science Managers Symposium. In: Gunshot residue, 2013-2016. 2016. p. 69–89.
3. Dalby O, Butler D, Birkett JW. Analysis of gunshot residue and associated materials - A review. *J Forensic Sci.* 2010;55(4):924–43.
4. Serrulla F. Armas de fuego y ciencias forenses. In: Asociacion Galega de Medicos Forenses. 2019. p. 1–250.
5. Geusens N, Nys B, Charles S. Implementation and Optimization of the Sodium-Rhodizonate Method for Chemographic Shooting Distance Estimation. *J Forensic Sci.* 2019;64(4):1169–72.
6. Martiny A, Campos APC, Sader MS, Pinto MAL. SEM/EDS analysis and characterization of gunshot residues from Brazilian lead-free ammunition. *Forensic Sci Int.* 2008;177(1):9–17.
7. Romanò S, De-Giorgio F, D’Onofrio C, Gravina L, Abate S, Romolo FS. Characterisation of gunshot residues from non-toxic ammunition and their persistence on the shooter’s hands. *Int J Legal Med.* 2020;134(3):1083–94.
8. Yüksel B, Ho M, Ovide O, Pyl C Vander, Trejos T. Infrared Imaging As A Complementary Aid in Estimating Muzzle-to-Target Shooting Distance: An Application on Dark, Patterned and Bloody Sample. *Turkiye Klin J Forensic Med Forensic Sci.* 2019;16(2):73–80.
9. Koroleff F. Determination of traces of heavy metals in sea water by means of dithizone. *Valtioneuvost kirjapaino.* 1950;145(1):1–74.
10. Niewoehner LH, Steffen S. Improved Methods for the Collection of Gunshot Residues (GSR) and for Chemographic Testing of Lead-Free Sintox™ Ammunition. *AFTE J.* 2003;35(2):152–6.
11. Pierce TB, Peck PF. The determination of zinc by neutron activation. *Analyst.* 1962;87(1034):369–73.
12. Catapano MC, Tvrdý V, Karlíčková J, Mercolini L, Mladěnka P. A simple, cheap but reliable method for evaluation of zinc chelating properties. *Bioorg Chem.* 2018;77(1):287–92.

13. Sampath Kumar TS. Physical and Chemical Characterization of Biomaterials. Characterization of Biomaterials. 2013. 11–47 p.
14. Semnani D. Geometrical characterization of electrospun nanofibers. *Electrospun Nanofibers*. 2017. 151–180 p.
15. Polini A, Yang F. Physicochemical characterization of nanofiber composites. *Nanofiber Composites for Biomedical Applications*. 2017. 97–115 p.
16. Saverio Romolo F, Margot P. Identification of gunshot residue: A critical review. *Forensic Sci Int*. 2001;119(2):195–211.
17. Guidelines for Gunshot Residue Distance Determinations, notes of the scientific working group for firearms and toolmarks (SWGUN), revised 04/13/13; National Institute of Standards and technology, NIST, USA.
18. Thomas VG, Owen M. Preventing lead toxicosis of European waterfowl by regulatory and non-regulatory means. *Environ Conserv*. 1996;23(4):358–64.
19. Botelho FD, Galante EBF, Mendes ÁJB. Characteristics and manufacture of spherical smokeless powders. *J Aerosp Technol Manag*. 2015;7(4):398–403.
20. Heramb R, McCord B. The Manufacture of Smokeless Powders and Their Forensic Analysis: A Brief Review. *Forensic Sci Commun*. 2002;4(2):1–5.
21. Cucka P, Barrett CS. The crystal structure of Bi and of solid solutions of Pb, Sn, Sb and Te in Bi. *Acta Crystallogr*. 1962;15(9):865–72.
22. Themelis DG, Tzanavaras PD, Papadimitriou JK. Flow injection manifold for the direct spectrophotometric determination of bismuth in pharmaceutical products using Methylthymol Blue as a chromogenic reagent. *Analyst*. 2001;126(2):247–50.
23. Tzanavaras PD, Themelis DG, Economou A. Sequential injection method for the direct spectrophotometric determination of bismuth in pharmaceutical products. *Anal Chim Acta*. 2004;505(1):167–71.
24. Rasouli Z, Irani M, Jafari S, Ghavami R. Study of interaction of metal ions with methylthymol blue by chemometrics and quantum chemical calculations. *Sci Rep*. 2021;11(1):1–17.

25. Calderilla C, Avivar J, Leal LO, Cerdà V. Multivariate optimisation of a rapid and simple automated method for bismuth determination in well water samples exploiting long path length spectrophotometry. *Int J Environ Anal Chem.* 2016;96(7):653–66.
26. Johar GS. Selective detection of bismuth (III) and iron (II) ions with certain new reagents. *Talanta.* 1972;19(10):1231–4.
27. Burriel F, Lucena F, Arribas S, Hernández J. *Química Analítica Cualitativa.* 2008. 1050 p.
28. MG Scientific. Thymol Blue, T.S., BAKER ANALYZED Reagent, J.T.Baker® [Internet]. 2021. p. 1. Available from: <https://www.mgscientific.com/products/thymol-blue-t.s.-baker-analyzed-reagent-j.t.bakerandreg/> (data de consulta 18 de juny de 2021).
29. Pyl C Vander, Ovide O, Ho M, Yuksel B, Trejos T. Spectrochemical mapping using laser induced breakdown spectroscopy as a more objective approach to shooting distance determination. *Spectrochim Acta - Part B At Spectrosc.* 2019;152(1):93–101.

7. Annexos

7.1. Interpretació del test del rodizonat de sodi

A continuació es presenta una taula que mostra una hipòtesis inicial de l'agrupació de les diferents mostres realitzada abans del desenvolupament del test colorimètric segons la semblança entre les diferents mostres (Taula 1). A més, una hipòtesis visual per comparació amb els patrons es va realitzar per tal de determinar un interval de distàncies dintre la qual es pot trobar cada cas (Taula 2).

Taula 1. Hipòtesis inicial de l'agrupació de les mostres pel test del rodizonat de sodi.

Cas 1	Cas 2	Cas 3	Cas 4
Pb-07	Pb-01	Pb-05	Pb-10
Pb-04	Pb-11	Pb-08	Pb-12
Pb-03	Pb-09	Pb-02	Pb-06

Taula 2. Hipòtesis inicial de la relació entre les distàncies i cada cas per comparació amb patrons.

	Cas 1	Cas 2	Cas 3	Cas 4
Rang de distàncies (cm)	5-10	20-30	80-100	100-150

Observant els resultats es van agrupar les diferents mostres segons la seva semblança. Per una banda, les mostres 3, 4 i 7 es corresponen al cas 1 i totes aquestes mostres presenten un gran diàmetre de la dispersió del plom en fase vaporosa on hi ha plom (fum) així com una dispersió de plom immediata al forat d'entrada marcada i també s'observa una quantitat molt petita de satèl·lits (Figura 1.c). Per altra banda, les mostres 1, 9 i 11 es corresponen al cas 2 i totes elles presenten una dispersió de plom en fase vaporosa incompleta però de diàmetre gran, el forat d'entrada marcat amb una certa dispersió immediata de plom en fase vaporosa al seu voltant i presència de satèl·lits concentrada principalment al voltant del forat d'entrada (Figura 1.a). Respecte les mostres 2, 5 i 8, les quals es corresponen al cas 3, només s'observa el forat d'entrada amb una petita dispersió de plom en fase vaporosa immediata al forat i una quantitat molt petita de satèl·lits, la dispersió de plom en fase vaporosa general no s'aprecia (Figura 1.b). Finalment, les mostres 6, 10 i 12 s'agrupen en el cas 4 i en totes elles només s'aprecia el forat d'entrada sense cap mena de dispersió immediata (Figura 1.d).

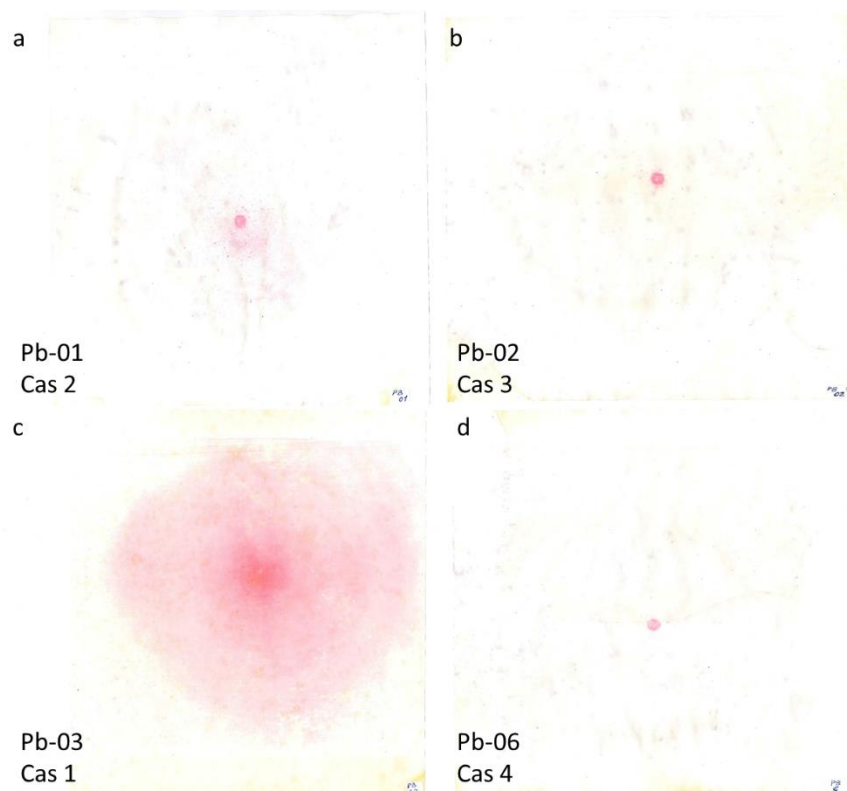


Figura 1. Resultats obtinguts en les mostres problema després de l'aplicació del test del rodizonat de sodi. Cas 1: mostres 3, 4 i 7 (1.c); cas 2: mostres 1, 9 i 11 (1.a); cas 3: mostres 2, 5 i 8 (1.b) i cas 4: mostres 6, 10 i 12 (1.d).

Considerant aquests resultats i el fet que es tracta de 4 distàncies diferents per triplicat, la taula 3 mostra una proposta d'agrupació de les mostres i la taula 4 mostra els resultats reals i les distàncies exactes a les quals es van realitzar els trets.

Taula 3. Agrupació de cada mostra segons els resultats obtinguts pel test del rodizonat de sodi. Les distàncies indicades es corresponen al rang de distàncies que he considerat que van ser realitzats els diferents trets.

Cas 1: 5-10 cm	Cas 2: 20-30 cm	Cas 3: 60-100 cm	Cas 4: 100-150 cm
Pb-07	Pb-01	Pb-05	Pb-10
Pb-04	Pb-11	Pb-08	Pb-12
Pb-03	Pb-09	Pb-02	Pb-06

Taula 4. Resultats reals de l'agrupació de les diferents mostres amb les diferents distàncies a les quals es van realitzar els trets.

Cas 1: 5 cm	Cas 2: 25 cm	Cas 3: 70 cm	Cas 4: 125 cm
Pb-07	Pb-01	Pb-05	Pb-10
Pb-04	Pb-11	Pb-08	Pb-12
Pb-03	Pb-09	Pb-02	Pb-06

Comparant la hipòtesis d'agrupació de mostres prèvia a la realització del test (Taula 1) i la hipòtesis d'agrupació de mostres basada en els resultats obtinguts (Taula 3) es pot apreciar que les dues hipòtesis plantejades són les mateixes. A més a més, observant la taula 4 que mostra els resultats reals, es pot apreciar que l'agrupació de les mostres és la mateixa que la plantejada en les hipòtesis.

No obstant, respecte la distància s'observen diferències ja que el rang de distàncies plantejat abans de realitzar el test (Taula 2) és lleugerament diferent que el plantejat basat en els resultats (Taula 3) perquè pel cas 3 abans de realitzar el test el rang de distàncies es va determinar en 80-100 cm però a l'observar els resultats es va determinar en 60-100 cm, fet que és positiu perquè la distància real és de 70 cm (Taula 4).

7.2. Interpretació del test de la ditizona

En la taula 5 es mostra una hipòtesis inicial de l'agrupació de les diferents mostres realitzada abans del desenvolupament del mètode colorimètric. A més, una hipòtesis visual per comparació amb els patrons es va realitzar per tal de determinar un interval de distàncies dintre la qual es pot trobar cada cas (Taula 2, apartat 7.1).

Taula 5. Hipòtesis inicial de l'agrupació de cada mostra pel test de la ditizona.

Cas 1	Cas 2	Cas 3	Cas 4
Zn-11	Zn-01	Zn-04	Zn-03
Zn-06	Zn-12	Zn-07	Zn-08
Zn-02	Zn-05	Zn-10	Zn-09

Observant els resultats es van agrupar les diferents mostres segons la seva semblança. Respecte les mostres 2, 6 i 11, les quals s'agrupen en el cas 1, en totes elles s'observa el forat d'entrada amb una fosca dispersió al seu voltant. També s'observa una dispersió al voltant del forat de gran diàmetre però no s'aprecien satèl·lits (Figura 2.b). Les mostres 1, 5 i 12 s'agrupen en el cas 2 i totes elles presenten el forat d'entrada amb una lleugera dispersió de residus al seu voltant i satèl·lits allunyats del forat d'entrada (Figura 2.a). Respecte les mostres 3, 4 i 7, aquestes es corresponen al cas 3 i en totes elles s'observa el forat d'entrada amb una lleugera dispersió immediata al seu voltant i una gran quantitat de satèl·lits dispersos per tot el paper de filtre (Figura 2.d). Finalment, respecte les mostres 8, 9 i 10, les quals s'agrupen en el cas 4, s'observa una petita dispersió immediata al voltant del forat d'entrada i diversos satèl·lits dispersos (Figura 2.c).

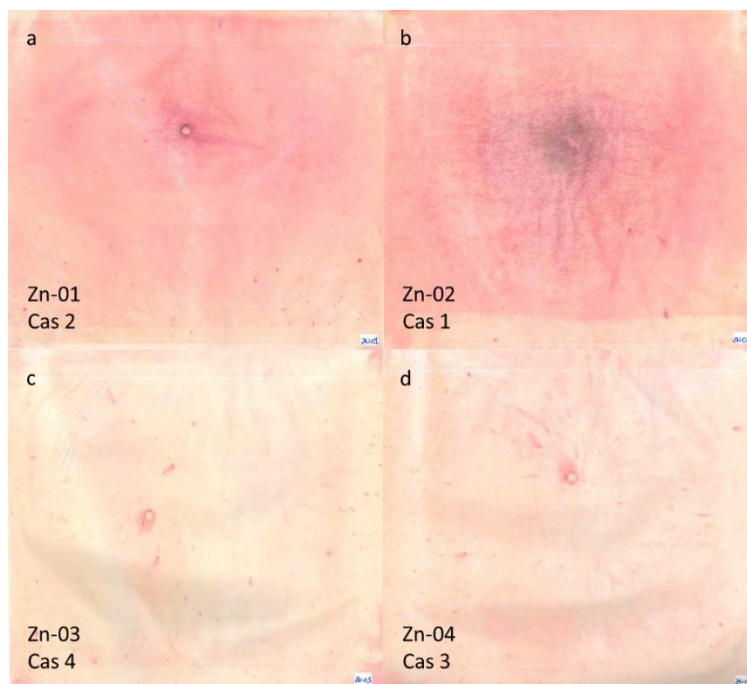


Figura 2. Resultats obtinguts en les mostres problema després de l'aplicació del test de la ditizona. Cas 1: mostres 2, 6 i 11 (2.b); cas 2: mostres 1, 5 i 12 (2.a); cas 3: mostres 3, 4 i 7 (2.d) i cas 4: mostres 8, 9 i 10 (2.c).

Considerant aquests resultats i el fet que es tracta de 4 distàncies diferents per triplicat, la taula 6 mostra una proposta d'agrupació de les mostres i la taula 7 mostra els resultats reals i les distàncies exactes a les quals es van realitzar els trets.

Taula 6. Agrupació de cada mostra segons els resultats obtinguts pel test de la ditizona. Les distàncies indicades es corresponen al rang de distàncies que he considerat que van ser realitzats els diferents trets.

Cas 1: 5-10 cm	Cas 2: 20-40 cm	Cas 3: 60-80 cm	Cas 4: 80-150 cm
Zn-11	Zn-01	Zn-04	Zn-10
Zn-06	Zn-12	Zn-07	Zn-08
Zn-02	Zn-05	Zn-03	Zn-09

Taula 7. Resultats reals de l'agrupació de les diferents mostres amb les diferents distàncies a les quals es van realitzar els trets.

Cas 1: 5 cm	Cas 2: 25 cm	Cas 3: 70 cm	Cas 4: 125 cm
Zn-11	Zn-01	Zn-04	Zn-03
Zn-06	Zn-12	Zn-07	Zn-08
Zn-02	Zn-05	Zn-10	Zn-09

Comparant la hipòtesis d'agrupació de mostres prèvia a la realització del test (Taula 5) i la hipòtesis d'agrupació de mostres basada en els resultats obtinguts (Taula 6) es pot apreciar que són lleugerament diferents ja que la mostra 3 en la hipòtesis inicial prèvia es trobava en el cas 3 però després de realitzar el test la vaig agrupar en les mostres del cas 4, tot intercanviant-la per la mostra 10 que inicialment es trobava en el cas 4 però després de realitzar el test la vaig agrupar en el cas 3. Observant els resultats reals (Taula 7) es pot apreciar que concorden amb la hipòtesis inicial.

Respecte la distància també s'observen diferències entre la hipòtesis inicial (Taula 2, apartat 7.1) i el rang plantejat després de realitzar la anàlisi (Taula 6) ja que en el rang de distàncies plantejat abans de realitzar el test per una banda pel cas 2, el rang de distàncies es va determinar en 20-30 cm però a l'observar els resultats es va ampliar a 20-40 cm. Per altra banda pel cas 3 abans de realitzar el test el rang de distàncies es va determinar en 80-100 cm però a l'observar els resultats es va determinar en 60-100 cm, fet que és positiu perquè la distància real és de 70 cm (Taula 7). Finalment, pel cas 4 el rang de distàncies també es va ampliar ja que inicialment es va determinar en 100-150 cm però després de realitzar el test es va establir en 80-150 cm.

7.3. Dades obtingudes per FESEM/EDX

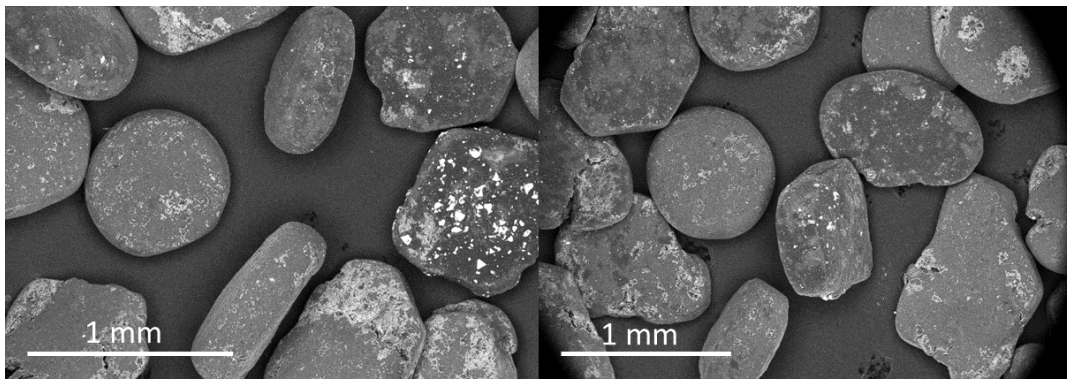


Figura 3. Imatges de la mostra 5 d'una barreja de partícules obtingudes per FESEM/EDX gràcies a l'ús d'electrons retrodispersats.

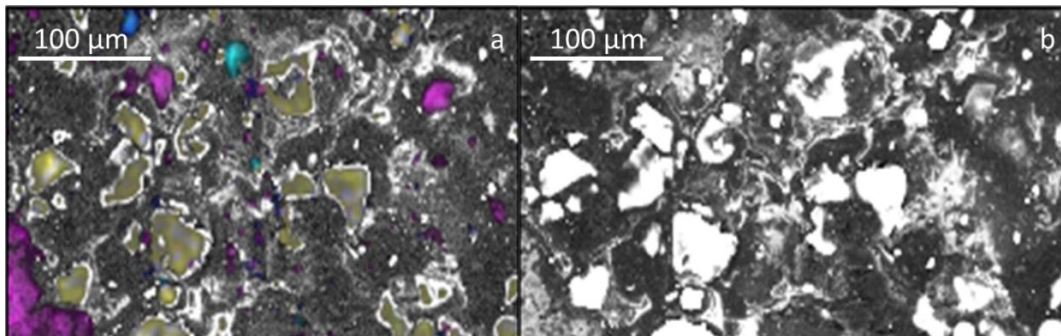


Figura 4. Mapa a color (esquerra, 4.a) i sense color (dreta, 4.b) de la distribució elemental de la mostra 5 obtinguts per FESEM/EDX gràcies a l'ús d'electrons retrodispersats.

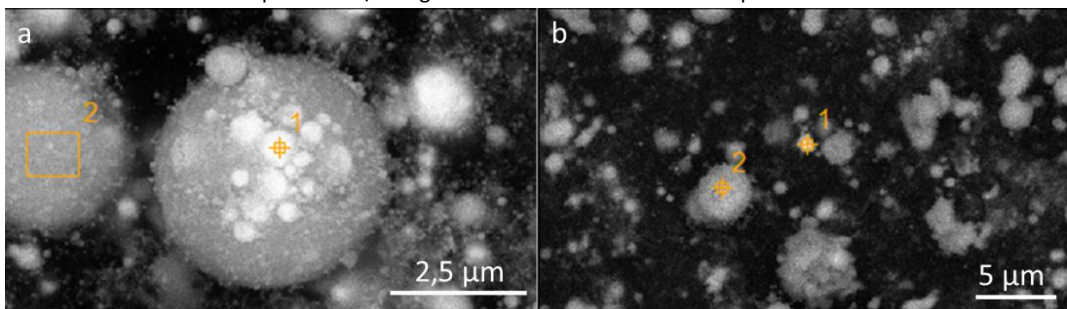


Figura 5. Partícula característica de GSR de la munició tradicional (esquerra, 5.a) i de la munició sense plom (dreta, 5.b) obtingudes per FESEM/EDX gràcies a l'ús d'electrons retrodispersats.

7.4. Dades obtingudes per DRX

A continuació es descriuran la resta de mostres analitzades per DRX. La figura 6 mostra el difractograma obtingut per la mostra 1 i la figura 7 mostra el difractograma obtingut per la mostra 3 (Taula 5, apartat 3.3). Ambdues mostres es corresponen a les mostres analitzades directament en l'*stub* en el qual es trobaven. En general, a la banda esquerra de la imatge es pot apreciar que la línia base forma com una mena de zona engruixida que es correspon a la part amorfa de la mostra, la qual al seu temps es correspon a l'adhesiu de l'*stub*. En canvi, quan la línia base forma una línia recta implica que ens trobem en la part cristal·lina de la mostra. En aquesta part cristal·lina es poden apreciar pics molt intensos en diverses posicions, els quals es corresponen a l'alumini de l'*stub* ja que en la anàlisi per DRX els rajos travessen l'adhesiu de l'*stub* i arriben a analitzar també l'alumini sobre el qual es troba l'adhesiu que conté la mostra. Finalment també es poden apreciar pics poc intensos que el software ha identificat com nitrat de potassi, el qual es troba en ambdues mostres i la seva presència és possible ja que s'ha vist que el nitrat de potassi pot ser un dels components dels fulminants que es troben en l'actual munició lliure de plom (29).

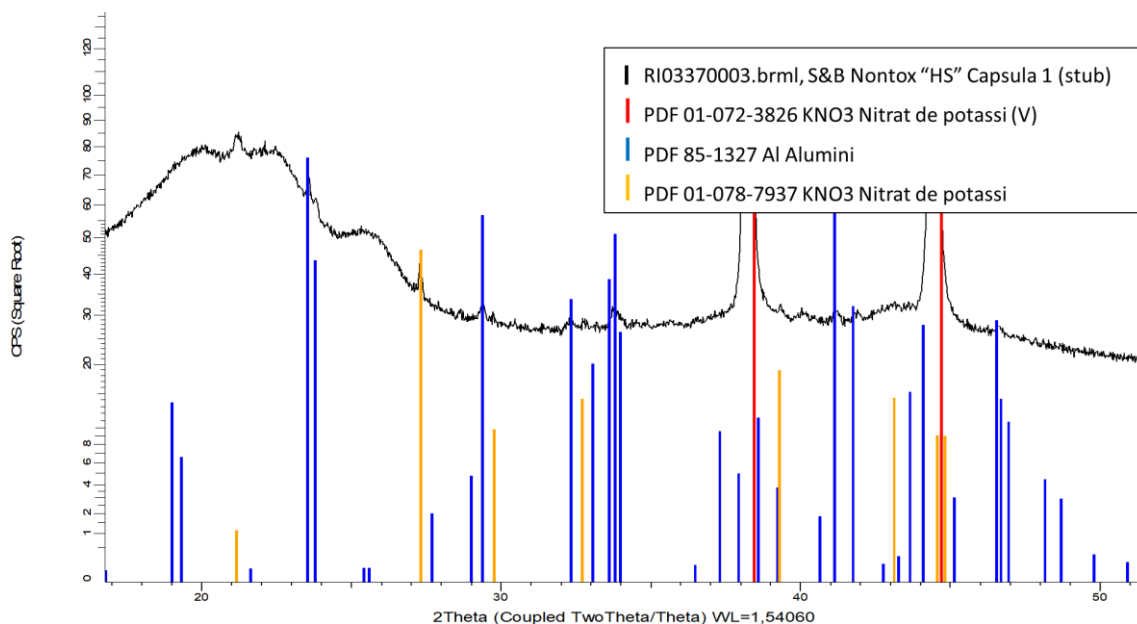


Figura 6. Diffractograma de la mostra 1 corresponent a un dels stubs de la detonació directa de la càpsula iniciadora de la munició "HS" de Sellier & Belliot (en negre). En colors s'indiquen les posicions dels pics de difracció de raigs X corresponents als compostos: nitrat de potassi (V) (blau), alumini (vermell) i nitrat de potassi (taronja).

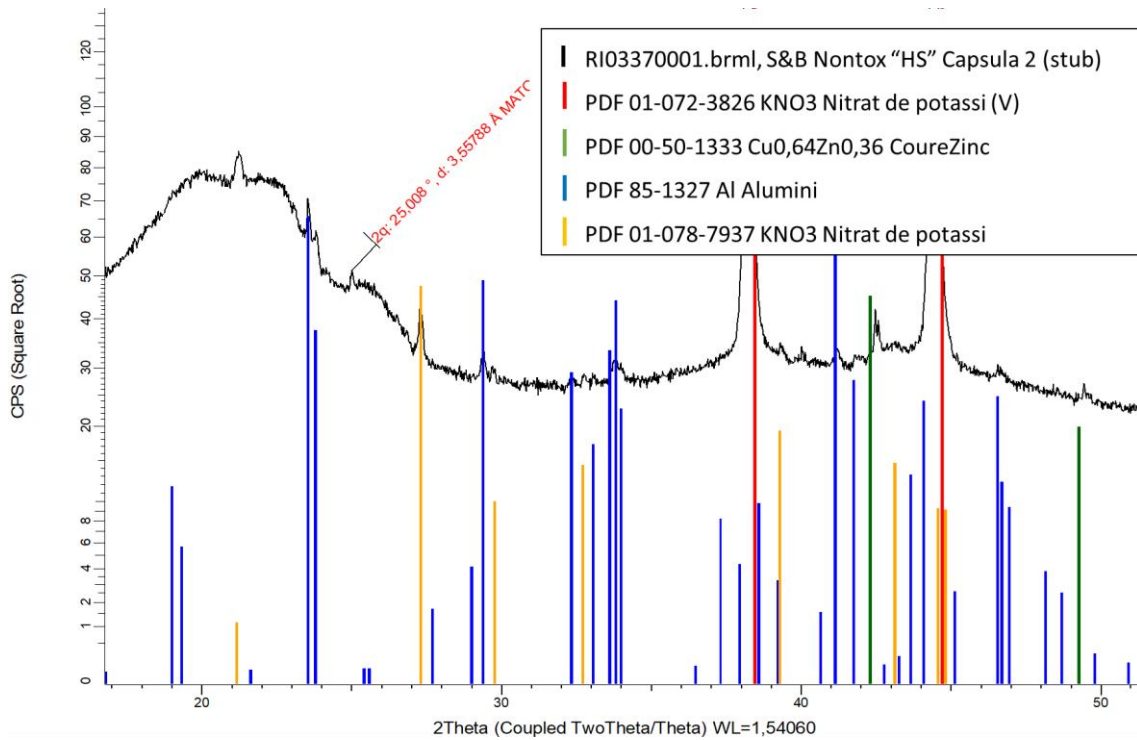


Figura 7. Diffractograma de la mostra 3 corresponent a un dels stubs de la detonació directa de la càpsula iniciadora de la munició "HS" de Sellier & Belliot (en negre). En colors s'indiquen les posicions dels pics de difracció de raigs X corresponents als compostos: nitrat de potassi (V) (blau), alumini (vermell), nitrat de potassi (taronja) i coure zinc (verd).