

TEZĂ DE DOCTORAT

**UTILIZAREA TEHNICILOR MODERNE ÎN
INVESTIGAREA MATERIALELOR ȘI URMELOR
MATERIALE SUPUSE CONDIȚIILOR EXTREME**

Conducător științific: **Prof. Univ. Dr. Ing. Habil. Titus VLASE**

Doctorand: **Florin MANEA (Pomană)**

Timișoara, 2024

CUPRINS (corespunzător tezei de doctorat)

| | |
|---|-----------|
| LISTA FIGURILOR | 5 |
| LISTA TABELELOR | 8 |
| LISTA ABREVIERILOR | 9 |
| LISTA ACTIVITĂȚILOR ȘTIINȚIFICE | 10 |
| LISTA CERERI BREVETE DE INVENȚIE | 13 |
| LISTA PROIECTELOR DIN CADRUL PROGRAMULUI NUCLEU | 15 |
| ARGUMENTAREA ALEGERII TEMEI ȘI ACTUALITATEA ACESTEIA ÎN SOCIETATE | 1 |
| PARTEA I: CERCETARE DE LITERATURĂ | 3 |
| CAPITOLUL I. EXPLOZII | 3 |
| 1.1. Clasificarea explozivilor | 3 |
| 1.2. Explozivi de uz militar | 7 |
| 1.3. Explozivi industriali sau comerciali | 11 |
| 1.4. Explozivi ordinari | 14 |
| 1.5. Explozivi de siguranță | 15 |
| 1.6. Explozivi improvizați | 15 |
| 1.7. Azotatul de amoniu (NH_4NO_3) | 18 |
| 1.8. Peroxidul de hidrogen (H_2O_2) | 18 |
| 1.9. Cloratul de potasiu (KClO_3) | 18 |
| 1.10. Tetranitratul de eritritol (ETN) | 19 |
| 1.11. Azotatul de amoniu combinat cu motorina (ANFO) | 19 |
| 1.12. Triperoxid de triacetonă (TATP) | 20 |
| 1.13. Reziduuri de explozivi | 20 |
| 1.13.1. Reziduuri de explozivi ante factum | 20 |
| 1.13.2. Reziduuri de explozivi post explozie | 21 |
| CAPITOLUL II. INCENDII | 24 |
| 2.1. Noțiuni generale privind procesele de combustie lentă | 24 |
| 2.1.2. Fenomenul de aprindere | 26 |
| 2.1.3. Surse potențiale de aprindere a materialelor combustibile | 26 |
| 2.1.4. Fenomenul de ardere | 31 |
| 2.1.5. Arderea substanțelor combustibile gazoase | 33 |
| 2.1.6. Arderea substanțelor combustibile lichide | 34 |
| 2.1.7. Arderea substanțelor combustibile solide | 34 |
| 2.2. Propagarea incendiului | 34 |
| 2.2.1. Etapele dezvoltării incendiului | 35 |
| 2.2.2. Estimarea producerii flashover | 37 |
| 2.2.3. Incendiul în deplină desfășurare, fenomene particulare | 38 |
| 2.2.4. Fenomenul de pulsație a unui incendiu | 38 |
| 2.2.5. Fenomenul de backdraft | 38 |
| 2.2.6. Regresia incendiului | 39 |
| 2.3. Reziduuri rămase în urma incendiilor | 39 |
| Capitolul III. Reziduuri materiale identificate în urma supunerii acestora la condiții extreme – MORTARELE, CERAMICA | 41 |
| 3.1. Mortarele | 41 |
| 3.2. Ceramica | 44 |
| PARTEA a II-a: CERCETARE EXPERIMENTALĂ | 45 |

| | | |
|--|---|------------|
| CAPITOLUL IV. PREZENTAREA TEHNICILOR DE ANALIZĂ UTILIZATE LA FAȚA | | |
| LOCULUI PENTRU STUDIUL MATERIALELOR ȘI URMELEOR MATERIALE SUPUSE | | |
| CONDIȚIILOR EXTREME | | 45 |
| 4.1. | Metoda colorimetrică | 46 |
| 4.2. | Spectrometria de mobilitate ionică | 52 |
| 4.3. | Spectroscopia RAMAN | 55 |
| 4.4. | Cromatografia de gaze cuplată cu spectrometria de masă | 60 |
| 4.5. | Detectarea urmelor de hidrocarburi în urma producerii unui incendiu cu ajutorul lămpii UV | 62 |
| 4.6. | Analiza obiectelor ceramice prin tehnica LIBS - Foeni | 70 |
| 4.7. | Analiza obiectelor ceramice prin tehnica XRF - Foeni | 73 |
| Capitolul V. UTILIZAREA TEHNICILOR MODERNE DE ANALIZĂ PENTRU | | |
| CARACTERIZAREA MATERIALELOR ȘI URMELEOR MATERIALE SUPUSE | | |
| CONDIȚIILOR EXTREME | | 79 |
| 5.1. | Analiza XRF a probelor de mortar – Ardeu | 79 |
| 5.2. | Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) și reflexie totală atenuată (ATR) utilizată în analiza urmelor de explozivi | 83 |
| 5.3. | Spectroscopia Raman utilizată pentru identificarea unui precursor de exploziv - acetona | 85 |
| 5.4. | Tehnica TG-FTIR pentru analiza explozivului de tip RIOGEL | 87 |
| 5.5. | Analiza termogravimetrică utilizată pentru cercetarea materialelor implicate în evenimente de tip incendiu | 92 |
| 5.6. | Detectarea urmelor de explozivi din reziduurile de apă | 95 |
| 5.7. | Detectarea urmelor de explozivi de pe epava unui autoturism incendiat | 99 |
| 5.8. | Detectarea urmelor de explozivi în urma detonării unei încărcături explozive | 102 |
| 5.8.1. | <i>Identificarea urmelor de explozivi cu ajutorul aerosolilor</i> | 103 |
| 5.8.2. | <i>Identificarea urmelor de explozivi cu ajutorul spectrometriei de mobilitate ionică</i> | 107 |
| 5.8.3. | <i>Identificarea urmelor de explozivi prin tehnica ATR - reflexia totală atenuată</i> | 108 |
| 5.9. | Detectarea urmelor de explozivi de pe anvelopele unui autovehicul | 111 |
| 5.10. | Detectarea urmelor de explozivi de la locul unei explozii de gaz (urme fals pozitive) | 114 |
| 5.11. | Detectarea urmelor de produse petroliere în reziduurile provenite din incendii | 117 |
| CAPITOLUL VI. ELABORARE LOGIGRAMĂ ȘI SOFTWARE PENTRU INVESTIGAREA | | |
| EVENIMENTELOR DE TIP EXPLOZIE ȘI/SAU INCENDIU | | 126 |
| 6.1. | Schema logică a activităților necesare efectuării cercetărilor la fața locului | 126 |
| 6.2. | Aplicație dedicată efectuării cercetărilor la fața locului | 130 |
| CAPITOLUL VII. CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE | | 134 |
| BIBLIOGRAFIE | | 137 |
| ANEXE | | |

INTRODUCERE

Utilizarea explozivilor în scopuri infracționale, inclusiv a terorismului, este într-o continuă dezvoltare și duce la scenarii care implică pierderi semnificative de vieți omenești și bunuri. Aceste evenimente implică, de obicei, utilizarea unor dispozitive explozive improvizate, care au la bază explozivi artizanali realizați din materiale ușor accesibile publicului sau dispozitive mai sofisticate ce conțin explozivi militari sau comerciali de înaltă calitate.

Utilizarea materialelor inflamabile, inclusiv a produselor petroliere, ca lichide inflamabile, în cazurile de incendiere intenționată (Arson) este foarte frecventă. Cu toate acestea, stabilirea surselor de aprindere poate fi una dintre cele mai dificile părți ale oricărei investigații criminalistice, deoarece punctul de plecare al incendiului este, de obicei, distrus.

Nu în ultimul rând, determinarea comportamentului în condiții extreme a materialelor, cum ar fi mortarele sau ceramicile, pot conduce la concluzii privind locul de proveniență al acestora și stabilirea temperaturilor, în cazul incendiilor, la care acestea au fost supuse.

Ca atare, tehnicile de analiză au evoluat odată cu perfecționarea infractorilor sau apariția de noi materiale explozive sau incendiare în scopul identificării urmelor de explozivi și/sau acceleratori în cazul incendiilor.

Lucrarea de doctorat intitulată ”**Utilizarea tehnicilor moderne în investigarea materialelor și urmelor materiale supuse condițiilor extreme**” a fost concepută în urma unei cercetări științifice riguroase, constând în studiul sistematic și aprofundat al literaturii de specialitate în ceea ce privește tehnicile moderne de analiză, acesta reprezentând și prima parte a tezei. În cea de-a doua parte, reprezentată de cercetarea experimentală, au fost aplicate tehnicile moderne în investigarea reziduurilor generate atât în urma exploziilor și incendiilor, cât și în determinarea provenienței unui material de tip ceramică/mortar, fiind prezentate mai multe studii de caz, iar în finalul acesteia, pe baza experienței dobândite în domeniul cercetării evenimentelor, atât în teren la fața locului, cât și în laborator, a fost conceput și realizat un software specializat pentru sistemele Android: *Expert CFL*, bazat pe logigrama pentru utilizarea acestor tehnici în cercetarea evenimentelor de tip explozie și/sau incendiu.

În cadrul primului capitol sunt tratate noțiunile legate de explozibili și prezentate cele trei caracteristici de bază ale acestora (compoziția chimică, comportamentul la aprindere și comportamentul la detonare). De asemenea, s-a descris și clasificarea acestora în funcție de:

- Structura chimică;
- Utilizare (militari, uz industrial sau comercial, ordinari, de siguranță, improvizati);
- Tipul de reziduu (reziduuri de explozivi ante factum, Reziduuri de explozivi post explozie).

Cel de-al doilea capitol, intitulat ”**Incendii**”, punctează noțiunile generale privind procesele de combustie lentă și urmărește fenomenele chimice și fizice asociate cu orice incendiu, inclusiv reacții chimice care au loc în timpul arderii, degajarea sau transferul de căldură, producerea de flăcări, separarea și răspândirea produșilor de ardere. Sunt prezentate potențialele surse de aprindere și clasificate (surse de aprindere cu flacără, surse de natură termică, electrică, mecanică, naturală, chimică, fizico-chimică, efectul Arson). Pentru o înțelegere mai aprofundată a incendiilor sunt discutate etapele dezvoltării incendiului, fenomenul de flashover, fenomenul de backdraft și rezidurile rămase în urma incendiilor.

Capitolul III, ”**Reziduuri materiale identificate în urma supunerii acestora la condiții extreme**”, este divizat în două părți, în funcție de materialul de interes, și anume, **mortare**, respectiv **ceramică**. Studiul mortarelor oferă indicii despre materiile prime și proveniența acestora, precum și despre tehnologia de fabricație. Caracteristicile mortarelor pot fi utilizate pentru a determina secvențele cronologice ale construcției și pot fi utilizate pentru datarea clădirilor. Mortarele oferă, de asemenea, soluții pentru problemele de restaurare și conservare și pentru formarea de noi materiale compozite. Prin urmare, pentru a înțelege natura și rolul lor, este necesară o analiză completă și complexă a acestor, care implică diferite tehnici fizico-chimice de analiză. Secțiunea corespunzătoare ceramicii, urmărește compoziția acestora și rolul mineralelor din structura sa. Analiza ceramicii prin tehnici moderne de analiză, potrivite pentru acest tip de material, oferă informații importante despre modul de fabricare a acesteia, temperatura la care a fost prelucrată și tipul de argilă folosit, oferind informații utile în stabilirea provenienței acesteia.

Capitolul IV, ”Prezentarea tehnicilor de analiză utilizate la fața locului

pentru studiul materialelor și urmelor materiale supuse condițiilor extreme”, subliniază importanța dezvoltării continue a tehnicilor de analiză ca urmare a folosirii explozivilor în scopuri infracționale. De asemenea, în acest capitol se prezintă și investigarea materialelor de îmbinare, cum ar fi mortarele, în cazurile supunerii acestora condițiilor extreme, în ceea ce privește fluxurile termice, în investigările post eveniment ale incendiilor, în sensul determinării temperaturilor la care a fost supus, în funcție de gradul de calcinare al acestuia.

Una dintre metodele de investigare este metoda colorimetrică sau a reacției de culoare, fiind enumerate avantajele, dar și limitările acesteia în domeniul abordat. Spectrometria de mobilitate ionică este o altă tehnică analitică pentru detectarea substanțelor periculoase.

O altă tehnică abordată în cadrul acestui capitol este spectrometria RAMAN, accentul punându-se pe aplicabilitatea acesteia în investigarea dispozitivelor explozive improvizate. Un dezavantaj al tehnicii Raman mobile constatat în experimentările efectuate în activitatea de cercetare, îl reprezintă inabilitatea detectării explozivului de tip SEMTEX de culoare argintie, cel mai probabil din cauza reflexiei unde laserului, receptorul acestuia sesizând o eroare.

Cromatografia de gaze cuplată cu spectrometria de masă este utilizată în chimia analitică pentru separarea și analiza unor compuși care pot fi volatilizați fără descompunere. În studiu sunt discutate avantajele aduse prin utilizarea instrumentelor portabile care permit astfel culegerea de date primare chiar de la fața locului, în cazurile evenimentelor de tip incendiu. Avantajul suplimentar al acestui instrument este capacitatea de prelevare a probelor, cu microextracție în fază solidă, eliminând necesitatea utilizării solvenților organici pentru această operațiune.

Aplicabilitatea lămpii UV este subliniată cu ajutorul tehnicilor care detectează urmele de hidrocarburi în urma producerii unui incendiu, strălucirea fluorescentă a acceleratorilor fiind mai mare atunci când sunt expuse mai mult timp la căldură. Hidrocarburile volatile, cum ar fi benzina, grăsimea, vopselele și altele au fluorescență atunci când sunt expuse la UV și pot fi identificate ca și consecință a acțiunilor de tip Arson (cocktail-uri Molotov – sticle incendiare).

Tehnica LIBS (Spectroscopie de ablație laser) și spectrometria de fluorescență cu raze X, sunt metode de analiză prezentate în cadrul acestui capitol, avantajele lor fiind

evidențiate și valorificate în cazul analizării unor materiale de tip ceramic din situl arheologic Foeni.

Cel de-al cincilea capitol al lucrării urmărește caracterizarea materialelor și urmelor materiale supuse condițiilor extreme prin tehnicile discutate în capitolul anterior, dar și prin alte tehnici, precum spectroscopia în Infraroșu cu Transformată Fourier cu reflexie totală atenuată (ATR) și analiza termogravimetrică. Probele au fost reprezentate de mortare provenite din situl arheologic Ardeu, regiunea Deva, Hunedoara, scopul fiind determinarea compoziției, asemănarea între acestea și influența condițiilor extreme. Aceste tehnici (FTIR – ATR, TG), precum și altele (DTA, DSC, tehnici cuplate) au fost aplicate cu succes și în cercetările asupra urmelor de explozivi, a unor precursori (exemplu acetonă), a materialelor implicate în evenimente de tip incendiu, detectarea urmelor de explozivi din reziduurile de apă, detectarea urmelor de explozivi de pe epava unui autoturism incendiat, detectarea urmelor de explozivi în urma detonării unei încărcături explozive, detectarea urmelor de explozivi de pe anvelopele unui autovehicul, detectarea urmelor de explozivi de la locul unei explozii de gaz (urme fals pozitive), detectarea urmelor de produse petroliere în reziduurile provenite din incendii.

Al șaselea capitol conține elaborarea logigramei și a software-ului pentru investigarea evenimentelor de tip explozie și/sau incendiu, care rulează pe sistemele Android (smartphone, tabletă), intitulat ***Expert CFL***. De asemenea, este prezentată funcționalitatea acestuia prin utilizarea în cazul cercetării la fața locului a unui eveniment de tip incendiu.

Capitolul șapte este capitolul dedicat concluziilor. Cele mai importante contribuții personale sunt: sintetizarea tehnicilor de investigare în scopul determinării aplicabilității acestora în cercetările ante și post factum, atât pentru activitățile derulate la fața locului în teren cât și pentru cele din laborator; relevarea rezultatelor fals pozitive și indicarea metodelor de verificare alternativă în scopul eliminării acestora pe baze științifice; identificarea surselor alternative capabile să genereze acceleratori în cazul investigațiilor post factum a incendiilor; conceperea, elaborarea logigramei și realizarea unui software pentru Tabletă/Telefon mobil, “***Expert CFL***”, permițând investigatorului selectarea tehnicilor adecvate de determinare, prelevare, fixare probe, încărcare coordonate și rezultate, în timpul acțiunii de cercetare la fața locului.

Lista publicațiilor din perioada doctorală

1. **Manea, F.**, Ghicioi, E., Suvar, M. C., Prodan, M., Vlasin, N. I., Suvar, N. S., & Vlase, T. (2022). FDS Results for Selecting the Right Scenario in the Case of a Building Fire: A Case Study. *Fire*, 5(6). <https://doi.org/10.3390/fire5060198> (FI. 4.0)
2. Vlase, D., Vlase, G., Ursuț, G., Sfirloaga, P., **Manea, F.**, Budiul, M., Rotaru, A., & Vlase, T. (2022). The in-depth study of Romanian prehistoric ceramics: Late Neolithic/Eneolithic pottery and clay materials from the Foeni Tell-Orthodox cemetery in Timiș county. *Ceramics International*, May. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.12.120> (FI. 5.2)
3. Vlase, G., Vlase, D., Ferencz, I. V., Sfirloagă, P., Micle, D., **Manea, F.**, & Vlase, T. (2022). Comparative thermal and hyphenated analysis of different mortars samples from Deva region. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 147(9), 5365–5376. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11262-2> (FI. 4.4)

FI cumulat = 13,6

Cuvinte cheie: explozie, incendiu, analize, reziduuri, materiale ceramice, mortare, condiții extreme, tehnici de analiză moderne,