

ANÁLISIS FISCOQUÍMICO DE PROYECTILES UTILIZADOS DURANTE LAS MANIFESTACIONES EN VALPARAÍSO Y SU CORRELACIÓN IMAGENOLÓGICA CON LOS CUERPOS EXTRAÑOS PESQUISADOS ENTRE EL 19 DE OCTUBRE Y EL 15 DE NOVIEMBRE DE 2019 EN EL HOSPITAL CARLOS VAN BUREN.

Cox P^{1,2,3}, Riveros R^{1,2}, Leiva C⁴, Carvajal Y⁵, Fuentes P⁴, Recasens J^{1,6}, Covarrubias A^{1,6}, Torres F², Ramírez D⁷, Verdugo M⁷, Muñoz P^{3,8}.

¹ Cátedra de Radiología, Universidad de Valparaíso. Valparaíso, Chile.

² Neurorradiólogo, Hospital Carlos Van Buren. Valparaíso, Chile.

³ Centro de Neurología Traslacional, Universidad de Valparaíso. Valparaíso, Chile.

⁴ Residente de Radiología, Universidad de Valparaíso. Valparaíso, Chile.

⁵ Escuela de Salud Pública, Universidad de Chile. Santiago, Chile.

⁶ Radiólogo, Hospital Carlos Van Buren. Valparaíso, Chile.

⁷ Instituto de Química y Bioquímica, Facultad de Ciencias, Universidad de Valparaíso. Valparaíso, Chile.

⁸ Centro de Investigación Biomédica, Universidad de Valparaíso. Valparaíso, Chile.

Resumen

Introducción: En el contexto de las movilizaciones sociales llevadas a cabo en Chile a partir del 19 de octubre de 2019 a la fecha, ha llamado la atención la elevada cifra de lesiones causadas por proyectiles, visibles en estudios de imágenes como cuerpos extraños esféricos de alta densidad.

Metodología: Se realiza análisis de imágenes de radiografías y tomografías computadas con hallazgos de cuerpos extraños. Análisis fisicoquímico por calcinación, microscopia electrónica de barrido, espectroscopía de dispersión de energía y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier, de proyectiles obtenidos de lesionados y otros encontrados en la vía pública.

Resultados: Los cuerpos extraños (CE) analizados en imágenes de tomografía computada y radiografía convencional demuestran que los componentes que constituyen los CE se representan como un material de alta densidad. La composición de los CE estudiados en el análisis fisicoquímico corresponde a materia orgánica (16%) e inorgánica, conformados por partículas dispersas en una matriz (tipo material compuesto), encontrándose un alto porcentaje (23%) de plomo, lo que explica el artefacto por endurecimiento del haz de rayo y la alta densidad medida en Unidades de Hounsfield.

Conclusión: Los hallazgos imagenológicos que muestran hiperdensidad de los cuerpos extraños se correlaciona con los resultados del análisis fisicoquímico que revelan la presencia de elementos químicos de alto número atómico en los proyectiles.

Introducción

En el contexto de las movilizaciones sociales que actualmente se presentan en Chile, ha sorprendido la cantidad de personas que han consultado a los servicios de urgencia hospitalarios por lesiones causadas por proyectiles. Las fuerzas encargadas de restablecer el orden informaron del uso de escopetas antidisturbios con perdigones de goma, según los protocolos de la institución.

En estas circunstancias, han llamado la atención los hallazgos de cuerpos extraños (CE) de características hiperdensas, tanto en radiografías como en tomografías computadas (figuras 1 y 2) revisadas en la Unidad de Imagenología del Hospital Carlos Van Buren de Valparaíso, entre el 19 de Octubre y 15 de Noviembre del año 2019.



Figura 1: Radiografía de cráneo anteroposterior, que muestra CE (flecha amarilla) en partes blandas de la región parietal izquierda, con densidad metálica, de aproximadamente 8 mm.

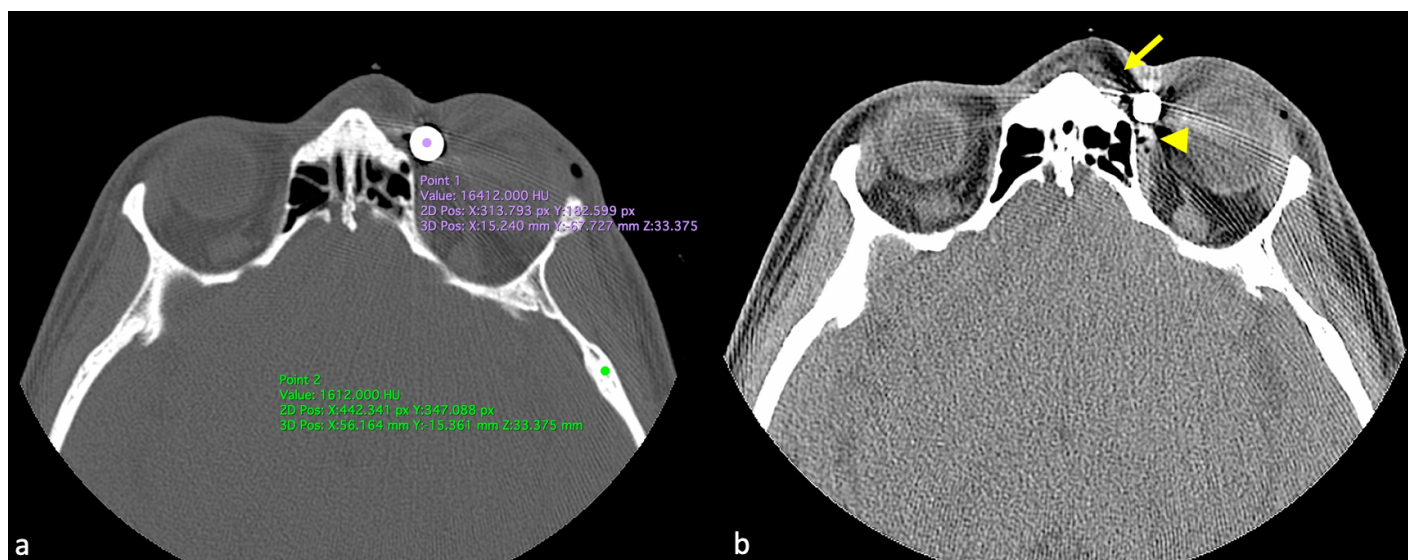


Figura 2. Tomografía computada de órbitas con algoritmo óseo. **(a)** Ventana ósea, que muestra CE esférico adyacente a globo ocular izquierdo (punto morado), de aproximadamente 8 mm, con densidad promedio de 16.412 UH. Se compara con densidad de estructuras óseas (punto verde) que corresponde a 1.612 UH. **(b)** Ventana de partes blandas. CE demuestra artefactos de endurecimiento del haz (flecha y cabeza de flecha), visibles como patrones de líneas multidireccionales proyectadas desde el cuerpo extraño.

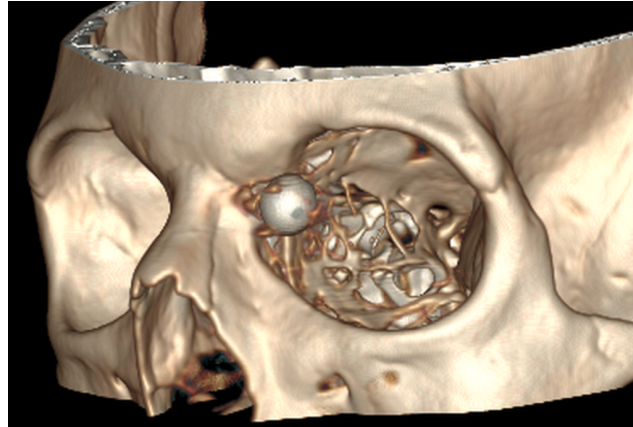


Figura 3. Reconstrucción volumétrica de órbita de la misma adquisición tomográfica mostrada en la figura 2.

Considerando los antecedentes expuestos, fue formulada la hipótesis de que los CE hiperdensos observados en las imágenes radiológicas en la Unidad de Imagenología del Hospital Carlos Van Buren de Valparaíso, corresponden a CE constituidos en un porcentaje desconocido por contenido metálico.

Los objetivos planteados fueron tres: a) analizar las densidades tomográficas de los CE encontrados en los estudios imagenológicos del Hospital Carlos Van Buren, b) someter a tomografía computada y rayos X los proyectiles encontrados en la vía pública en contexto de protestas sociales y c) realizar un análisis fisicoquímico de los CE extraídos de personas y los encontrados en la vía pública después de una manifestación.

En radiología convencional las principales densidades que se pueden encontrar en el medio son aire, grasa, agua, hueso y metal. Esta densidad está determinada por el número atómico, que corresponde a la cantidad de protones que contiene el núcleo de un elemento. De acuerdo al intervalo de densidad, evaluado por un coeficiente de atenuación (CA), que se correlaciona con Unidades de Hounsfield (UH) se logra una aproximación al tipo de material en estudio.

Dado lo anterior, los distintos materiales cuentan con diferentes CA, lo que puede ser evaluado según la densidad en forma cualitativa para el caso de radiografía convencional y en forma cuantitativa en UH para el caso de tomografía computada.

En términos generales, mientras un material tenga mayor número atómico, tendrá una cifra más alta de UH y viceversa. Por ejemplo, en el caso del calcio, conocido componente de las estructuras óseas, su número atómico corresponde a 20, con una representación en UH en un intervalo que fluctúa entre 200 y 1000. El plomo, metal pesado ampliamente utilizado para la confección de proyectiles, cuenta con un número atómico de 82, con una representación en UH de aproximadamente 30.000, obtenido en fantoma de referencia de plomo metálico según Paulis et.al.

Aunque la tomografía computada de energía no dual no determina el tipo de metal que se está evaluando, sí permite categorizar en UH el material metálico de acuerdo a su número atómico como lo establece Paulis et al., y que se puede resumir del siguiente modo:

- Número atómico bajo: < 3000 UH
- Número atómico medio: 13.000-20.000 UH
- Número atómico alto: > 30.000 UH

Metodología

Se analizaron estudios imagenológicos anonimizados, entre el 19 de octubre y 15 de noviembre del año 2019, seleccionando las imágenes con hallazgo de CE, correspondiendo a 76 exámenes en total. Las tomografías computadas fueron 33 y los rayos X 43. Se midió la densidad promedio de los proyectiles en UH para el caso de las tomografías computadas y se analizaron cualitativamente las radiografías.

Para poder categorizar cualitativamente los elementos de estudio, se confeccionó un fantoma (referencia de calibración) caracterizado por aire, aceite, agua, tejido óseo y un tornillo de acero, dispuestos en un tubo de ensayo en este orden, de superior a inferior. En otro tubo de ensayo se dispuso de uno de los proyectiles obtenidos.

La adquisición de imágenes se efectuó en un equipo de rayos X Quest HF Series de Quantum Medical Imaging y en un equipo de tomografía computada marca General Electric modelo Revolution Evo de 64 canales. La información de las UH medidas en las imágenes en estudio se resumió en una distribución gráfica, cuyos análisis estadísticos fueron realizados utilizando STATA versión (StataCorp 2019).

Se obtuvieron dos CE esféricos, extraídos de lesionados que participaron de manifestaciones y 15 proyectiles encontrados en la vía pública de Viña del Mar el día 9 de noviembre de 2019 a las 12:00 hrs, posterior a una manifestación en que se restablece el orden por la fuerza pública. Estos proyectiles concordaron en sus características macroscópicas con los CE extraídos de lesionados.

Los análisis fisicoquímicos de los proyectiles se realizaron mediante calcinación, microscopia electrónica de barrido, espectroscopía de energía dispersiva y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.

Resultados:

- **Análisis imagenológico:**

En los 33 lesionados con imágenes de tomografía computada, la distribución de densidades mostró dos curvas con morfología de campana (figura 4), la primera con mediana de 16.910 UH leptocúrtica (curtosis 4,6), es decir su función de densidad está altamente estandarizada. La segunda tiene una mediana de 30.906 UH, sin embargo al tener sólo tres CE considerados, reflejan mayor variabilidad y por lo tanto la curva está menos estandarizada que una curva de Gauss (curtosis 1,5).

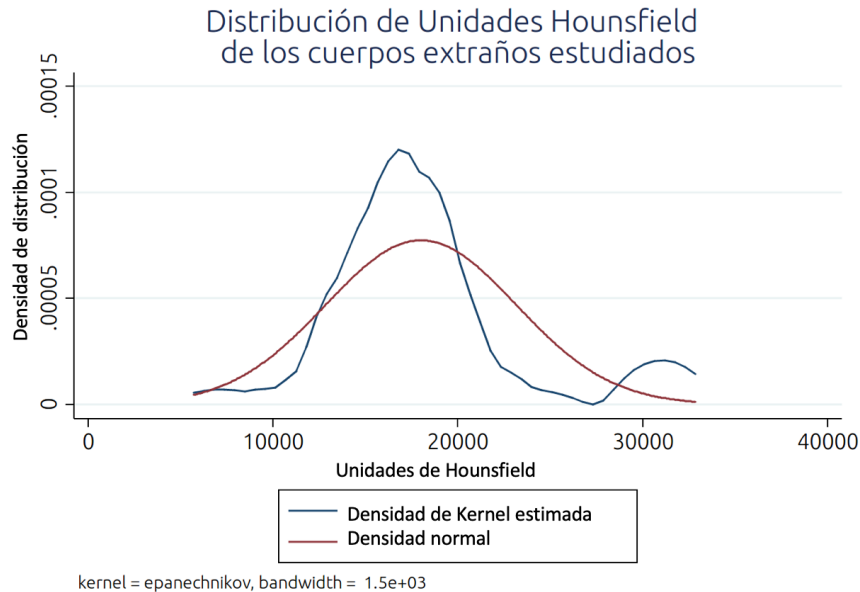


Figura 4. Distribución de densidades en Unidades de Hounsfield (UH) de CE estudiados en tomografía computada.

Estas cifras señalan que el análisis de cualquier CE de la distribución de mediana en 16.910 UH es un buen indicador del conjunto de los CE estudiados.

Se confeccionó un fantoma (referencia de calibración) caracterizado por aire, aceite, agua, tejido óseo y un tornillo de acero, dispuestos en un tubo de ensayo en este orden, de superior a inferior.

A continuación, se tomó una radiografía convencional en un equipo Quantum Medical Imaging con sistema digital directo, con un campo de radiación de 43 x 43 cm y rayos con orientación horizontal, sin rejilla antidifusora, en donde la técnica usada fue de 53 kV, 200 mA, 2,4 mAs y distancia foco-receptor de 100 cm, que incluyó el fantoma construido y un tubo de ensayo que contenía uno de los proyectiles en su interior. El fantoma permite comparar cualitativamente la densidad del proyectil rotulado con una "X", el cual tiene una densidad similar al material metálico del fantoma (figura 5).

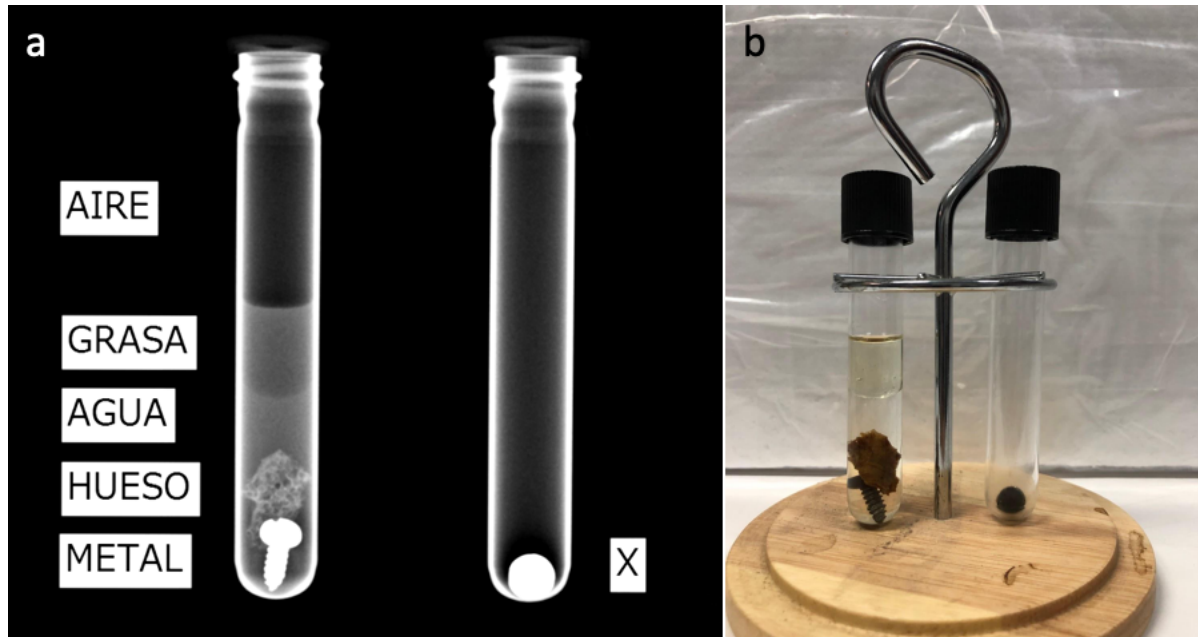


Figura 5. Radiografía **(a)** que a izquierda muestra el fantoma con densidades de aire, grasa, agua, hueso y metal, comparado con proyectil esférico en tubo de ensayo a derecha. Foto **(b)** de fantoma.

Se realizó adquisición volumétrica del mismo fantoma y de un tubo de ensayo con un proyectil, utilizando un equipo de tomografía computada marca General Electric, modelo Revolution Evo de 64 canales con un protocolo que consistió en 120 kV y mA mínimo de 120 y máximo de 400. Se obtuvo la imagen de la figura 6.

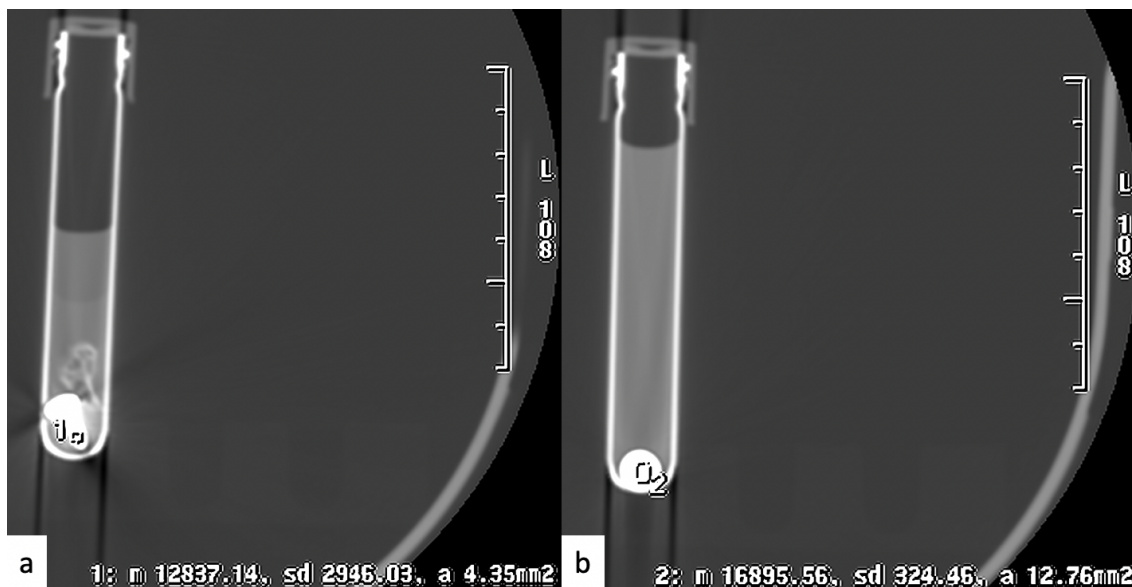


Figura 6. **(a)** Tomografía computada del fantoma. El círculo rotulado (1) representa una densidad promedio del tornillo de 12.837 UH. **(b)** Tomografía computada del proyectil. El círculo rotulado (2) representa una densidad promedio de 16.895 UH.

- **Análisis fisicoquímico:**

Los objetos usados como muestras (figura 7) fueron suministradas por los académicos de la Facultad de Medicina, autores del estudio imagenológico precedente.



Figura 7. Fotografía de muestras recibidas de parte de los autores del estudio imagenológico, la última de ellas partida por la mitad.

Informe de densidad de los objetos

La masa se obtuvo con una balanza analítica de precisión $\pm 0,0001$ g y el volumen estimado con un pie de metro de precisión $\pm 0,05$ mm, asumiendo una geometría esférica.

Valor promedio de la densidad: **$2,524 \text{ g cm}^{-3}$**

Informe de análisis de materia orgánica e inorgánica

Dicho análisis se realizó según procedimiento de calcinación a 600°C en mufla bajo atmósfera ambiental. En la figura 8 se observa el aspecto de una muestra después de su calcinación en crisol. La materia inorgánica bajo estas condiciones queda retenida en la ceniza sólida.



Figura 8. Aspecto de una muestra convertida en ceniza después de su calcinación en crisol a 600°C en mufla con atmósfera ambiental.

- Porcentaje en peso de materia orgánica: $16 \pm 2 \%$ p/p
- Porcentaje en peso de materia inorgánica: $84 \pm 2 \%$ p/p

Informe de análisis por microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de energía (EDS)

Las imágenes de SEM presentadas en las figuras 9 y 10 corresponden a un fragmento esférico obtenido mediante corte del CE con hoja de acero inoxidable, previa limpieza ultrasónica en solvente orgánico ultra-puro para eliminar la interferencia que puede provocar la presencia del tejido humano. Dicho solvente es inocuo a polímeros tales como el caucho.

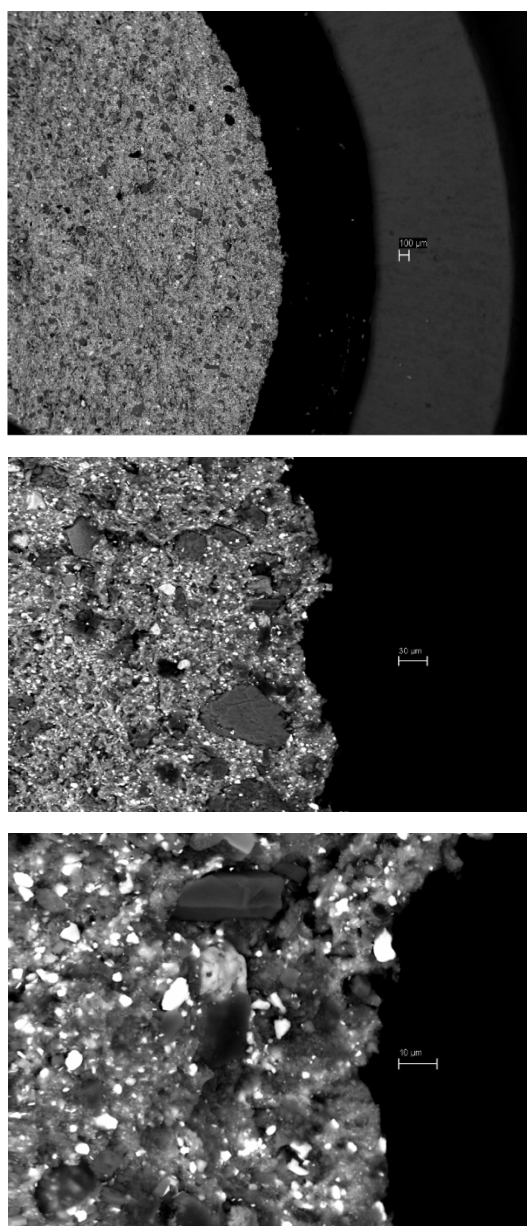


Figura 9. Imágenes de SEM del borde del objeto esférico presentados en orden de magnificación: de arriba hacia abajo: baja amplificación (50x), media amplificación (500x) y alta amplificación (5000x) respectivamente.

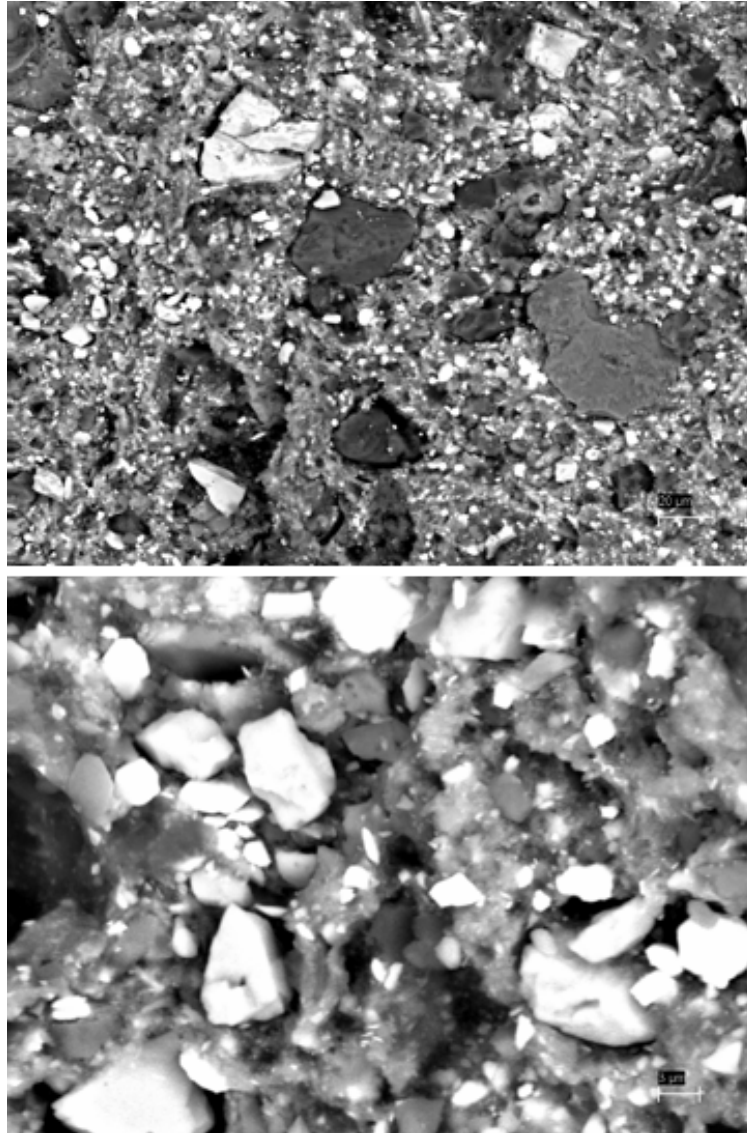


Figura 10. Imágenes SEM del corte seccional medio del objeto en diferentes magnificaciones.

En la figura 11 se muestra el mapa EDS con la distribución de los elementos químicos en la muestra del CE analizado según su porcentaje en peso (%p/p). El color negro representa la ausencia del elemento químico, mientras que la presencia de tonalidades cada vez más blancas es directamente proporcional al %p/p del elemento en cuestión. En la tabla 1 se han ordenado los valores de porcentaje en peso de mayor a menor.

Tabla 1. Porcentaje en peso (%p/p) de elementos químicos (EDS) aparte de carbono, presentes en la muestra del objeto. Los valores de concentración se dan en orden descendente de izquierda a derecha.

Oxígeno	Plomo	Silicio	Hierro	Bario	Calcio	Azufre	Aluminio	Cinc	Manganeso	Magnesio	Cromo	Cobre	Potasio
32,73	23,65	8,67	7,60	6,96	6,18	5,59	2,68	2,48	1,22	0,76	0,73	0,45	0,30

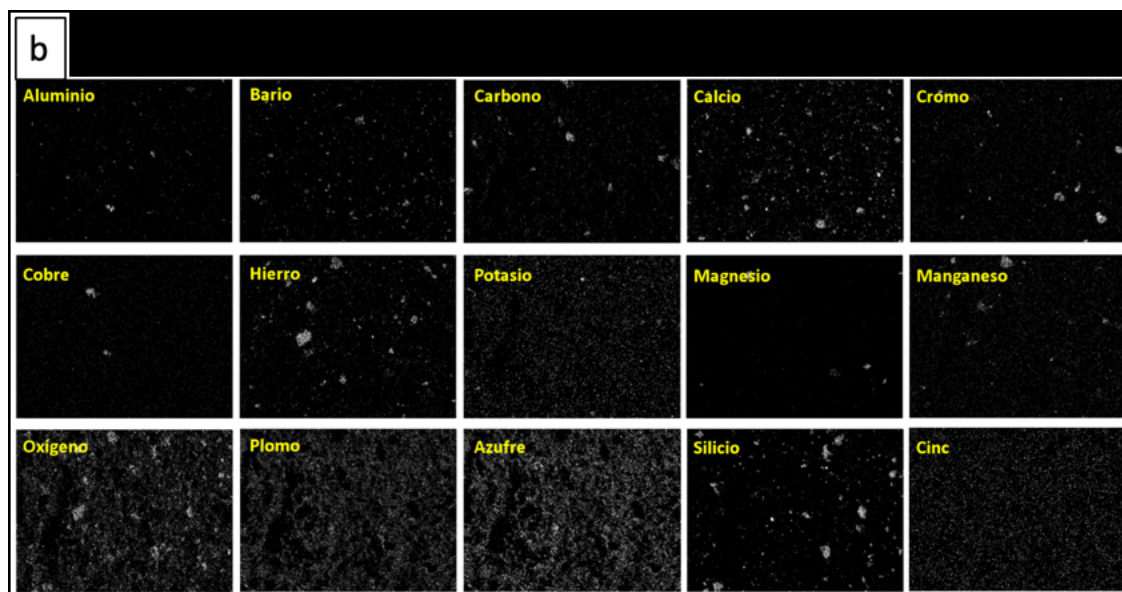
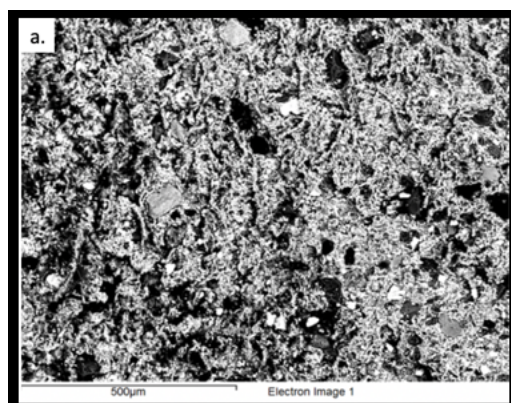


Figura 11. (a) Zona representativa de la muestra analizada por EDS; (b) Mapa de intensidad en escala de grises (EDS) para representar el porcentaje en peso de los elementos químicos encontrados en la muestra analizada.

Se ha incluido la presencia de carbono. Para verificar el orden de concentración en peso se puede revisar la Tabla 1.

La figura 12 asociada a la tabla 2 y la figura 13 asociada a la tabla 3, presentan el análisis SEM y EDS del borde y del interior del objeto esférico, respectivamente. En las imágenes SEM se aprecian claramente partículas dispersas en una matriz, cuyas concentraciones en porcentaje de peso fueron medidas en la zona demarcada, a diferentes magnificaciones (indicado en las mismas imágenes con la palabra “spectrum”).

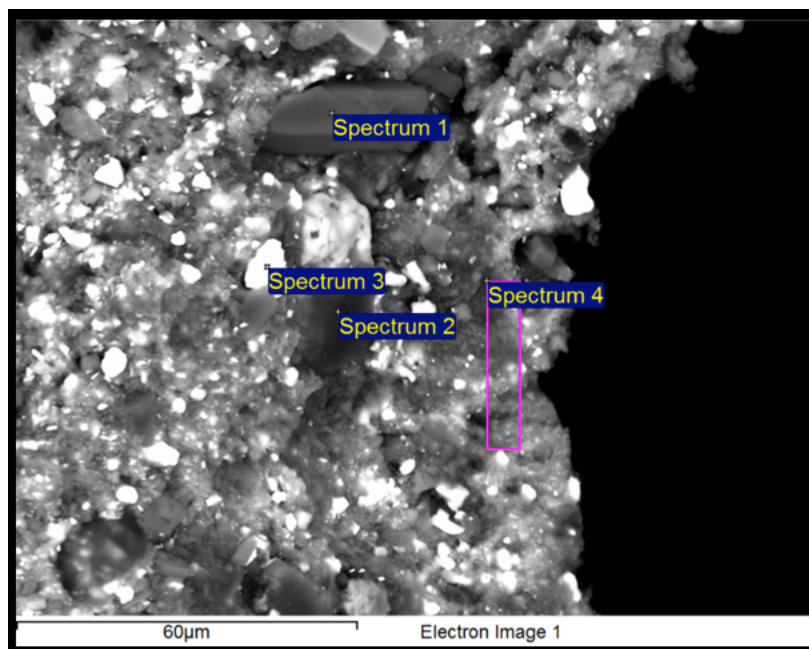


Figura 12. Zona del borde de la muestra esférica. Imagen SEM que indica las zonas puntuales en las que se toman los espectros de análisis químico EDS (señaladas como “spectrum”) para la determinación de su concentración en porcentaje en peso de cada elemento químico encontrado. Resultados en conjunto de tablas agrupados en Tabla 2.

Tabla 2. Conjunto de valores de porcentaje en peso (%p/p) de cada elemento obtenido de espectros EDS evaluados en diferentes partículas dispersas en la matriz según figura 11.

Elemento	C	O	Si	Total
%p/p ZONA Spectrum 1	15,64	41,52	42,84	100,00

Elemento	C	Al	K	Ca	Mn	Fe	Total
%p/p ZONA Spectrum 2	27,47	5,84	2,12	8,64	5,98	49,95	100,00

Elemento	C	O	Al	Ca	Fe	Tc	Pb	Total
%p/p ZONA Spectrum 3	2,71	9,26	2,16	1,32	1,21	7,66	75,68	100,00

Elemento	O	Al	Si	S	Cl	Ca	Cr	Mn	Fe	Zn	Ba	Total
%p/p ZONA Spectrum 4	19,29	3,84	6,07	6,42	0,16	23,78	1,37	1,84	17,22	15,55	4,46	100,00

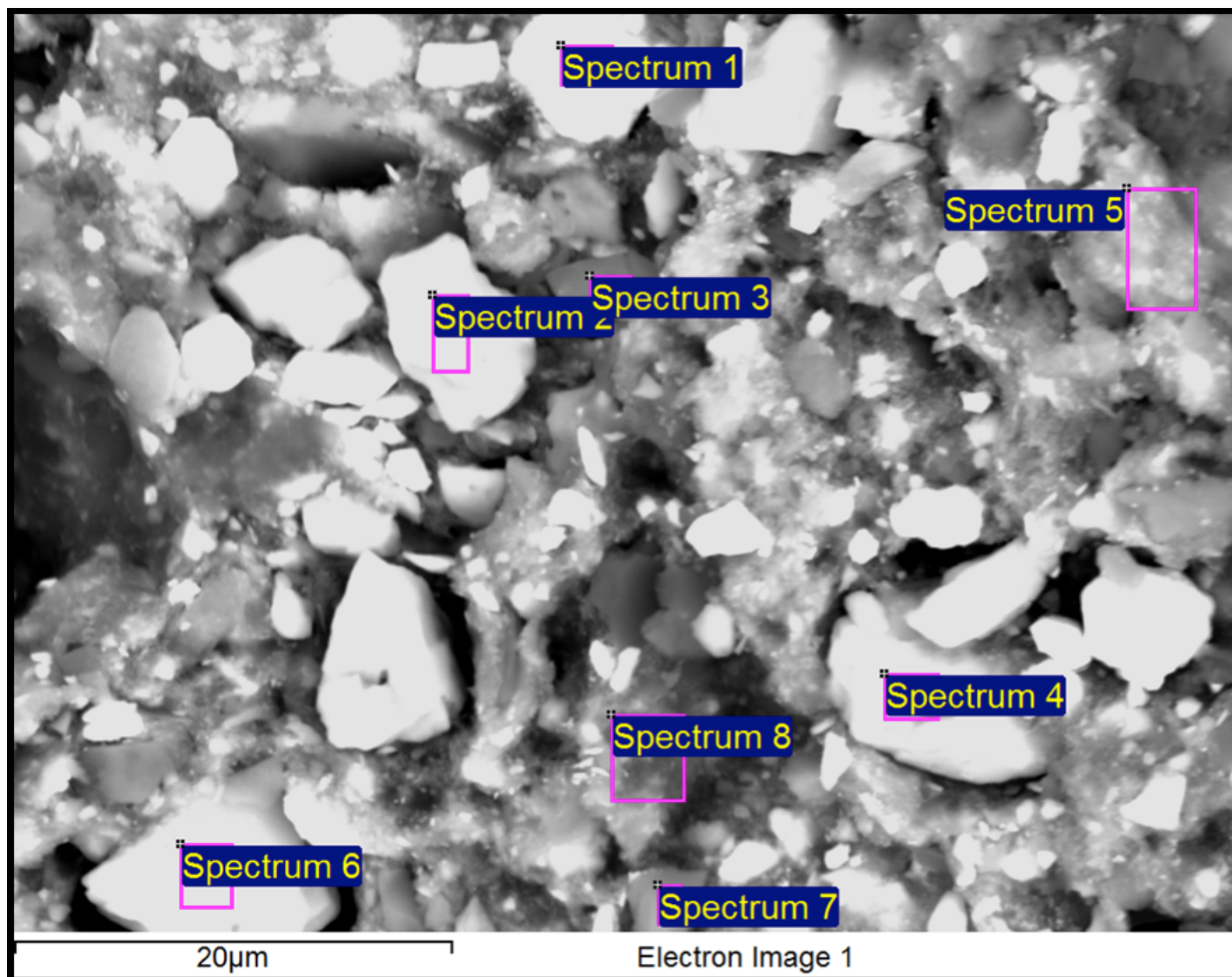


Figura 13. Zona del interior de la muestra esférica. Imagen SEM que indica las zonas puntuales en las que se toman los espectros de análisis químico EDS (señaladas como “spectrum”) para la determinación de su concentración en porcentaje en peso de cada elemento químico encontrado. Resultados en conjunto de tablas agrupadas en Tabla 3.

Tabla 3. Conjunto de valores de porcentajes en peso (%p/p) de cada elemento obtenido de espectros EDS evaluados en diferentes partículas dispersas en la matriz según figura 12.

Elemento	O	Al	Ca	Fe	Pb	Total
%p/p ZONA Spectrum 1	12,55	0,42	0,93	0,74	85,36	100,00

Elemento	C	O	Al	Si	S	Ca	Fe	Sr	Ba	Total
%p/p ZONA Spectrum 2	11,84	31,89	0,26	0,46	11,39	0,44	0,30	1,76	41,66	100,00

Elemento	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Mn	Fe	Zn	Ba	Pb	Total
%p/p ZONA Spectrum 3	45,11	0,42	1,49	2,76	4,48	15,62	0,66	3,06	2,58	7,90	15,92	100,00

Elemento	C	O	S	Ca	Fe	Sr	Ba	Total
%p/p ZONA Spectrum 4	5,60	30,83	12,90	0,44	0,31	1,38	48,54	100,00

Elemento	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Mn	Fe	Zn	Ba	Pb	Total
%p/p ZONA Spectrum 5	33,35	0,63	2,54	3,93	6,56	0,32	5,81	0,93	7,65	2,92	3,29	32,07	100,00

Elemento	C	O	S	Ca	Fe	Sr	Ba	Total
%p/p ZONA Spectrum 6	5,27	19,47	12,53	0,26	0,39	1,14	60,94	100,00

Elemento	O	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca	Mn	Fe	Zn	Ba	Total
%p/p ZONA Spectrum 7	44,76	0,35	1,81	2,59	6,61	0,26	31,62	0,99	2,95	2,63	5,43	100,00

Elemento	O	Al	Si	S	K	Ca	Mn	Fe	Zn	Ba	Pb	Total
%p/p ZONA Spectrum 8	17,69	2,37	4,00	8,49	0,50	11,01	2,06	9,62	3,93	9,60	30,73	100,00

Informe de análisis de espectroscopía infrarroja (IR)

La figura 14 presenta el espectro IR de un fragmento del objeto muestreado. La banda cercana a 1500 cm^{-1} se podría asociar a la presencia de caucho. El resto de las bandas se pueden asociar a la presencia de sílice.

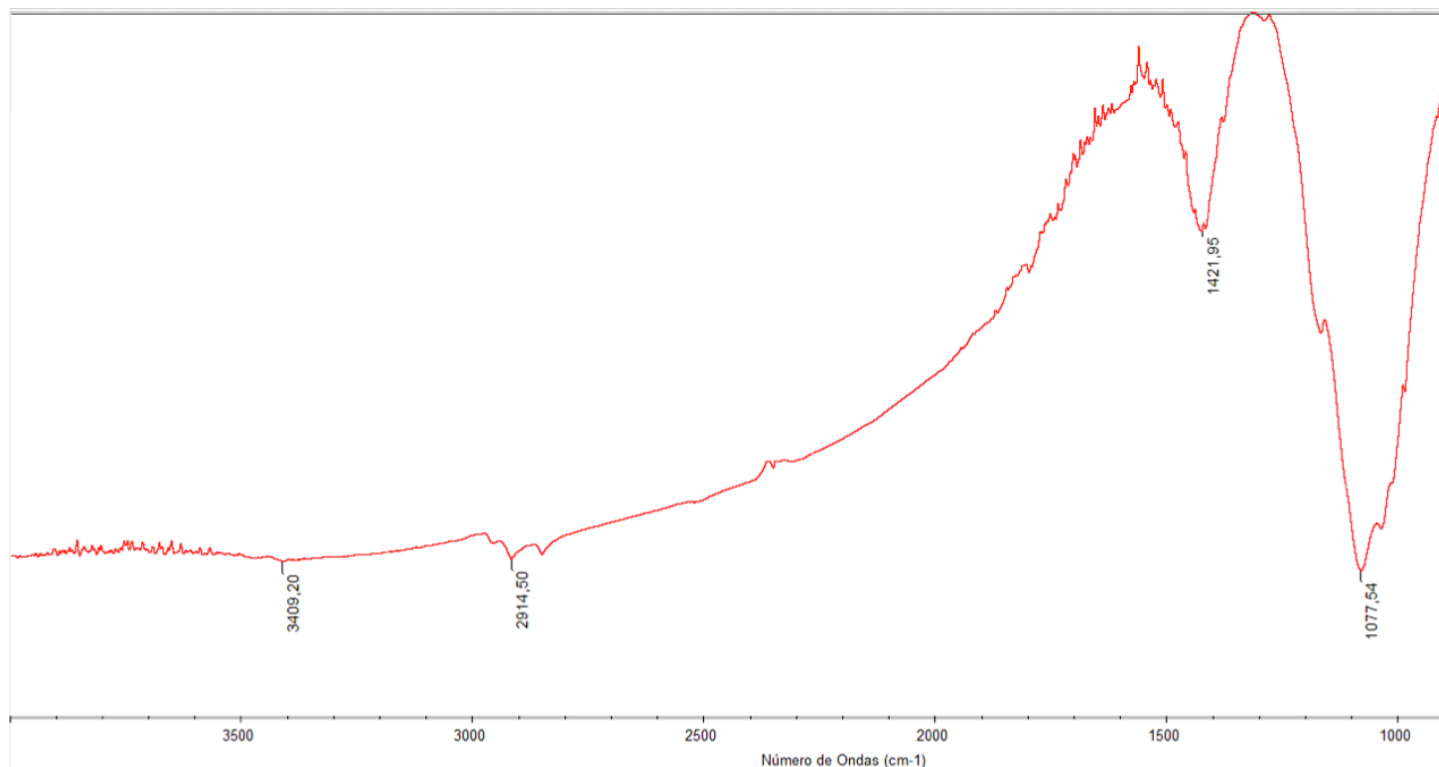


Figura 14. Espectro IR del objeto muestreado.

Discusión:

La distribución de las densidades de los CE obtenidos permite inferir la presencia de dos tipos de CE; a) los de mayor frecuencia, con mediana de 16.910 UH y b) los de menor frecuencia, con mediana de 30.906 UH. Ambos corresponden por su densidad imagenológica a objetos con componentes metálicos. En el análisis no se visualizan curvas con CE con densidades menores al rango de metal.

Cualitativamente se observa artefacto de endurecimiento de haz en los estudios imagenológicos de tomografía computada que contienen los CE (figura 2b) y en las muestras de los proyectiles estudiados (figura 6b). Dicho comportamiento, en tomografía computada, suele presentarse al estudiar tejidos que contengan objetos de naturaleza metálica, permitiendo inferir que la composición de los proyectiles incluye materiales de alta densidad.

Considerando lo anteriormente expresado respecto al número atómico alto y la implicancia de éste en los resultados de las UH, se deduce que los CE estudiados están compuestos de elementos de un alto número atómico, representado en las imágenes de tomografía computada como estructuras hiperdensas.

Como resultado del análisis imagenológico, se concluye que las muestras estudiadas estarían compuestas por elementos químicos de alto número atómico. Por tanto, se consideró pertinente realizar pruebas complementarias, lo que condujo a un estudio fisicoquímico.

El detalle del análisis químico de la región superficial del fragmento esférico, así como de su sección interna, confirman una distribución uniforme de materia orgánica, presumiblemente de origen polimérico (ver informe de análisis IR), junto a materia inorgánica de diversa composición química. Dicha materia inorgánica se encuentra distribuida como si se tratase de un material compuesto, es decir aquel en que existen partículas de diferente contenido químico y tamaño dispersas en una matriz, formando así el objeto completo.

En la tabla 1 y figura 11, se aprecia que el análisis del espectro EDS de una zona representativa presenta un primer grupo de elementos muy concentrado (oxígeno y plomo), seguido de un segundo grupo intermedio (silicio, hierro, bario, calcio, azufre, aluminio, cinc y manganeso). Un tercer y último grupo presenta una concentración en peso más baja (magnesio, cromo, cobre y potasio). Del análisis de las diferentes partículas dispersas en la matriz (figuras 12 y 13, tablas 2 y 3) se revelan diferentes distribuciones de elementos químicos que probablemente corresponden a materiales cerámicos.

Dada la presencia de partículas de origen inorgánico, dispersas en una matriz, se recomienda realizar ensayos mecánicos, puesto que es conocido que en materiales compuestos, el tipo, tamaño y la forma de las partículas dispersas en la matriz pueden tener un efecto en las propiedades mecánicas de dicho material. Por ejemplo, se podrían reforzar propiedades tales como dureza, resistencia al impacto, entre otros. Esta información debe verificarse mediante dichos ensayos.

Conclusión

El conjunto de análisis realizados colaborativamente, revela que los objetos analizados son de origen tanto orgánico como inorgánico, con una carga variada de elementos que forman partículas de diferentes tamaños y composiciones químicas, dispersas en una matriz. Destaca la elevada presencia de plomo distribuido en forma homogénea en las muestras de los proyectiles, lo cual se correlaciona con la alta densidad demostrada en los cuerpos extraños detectada en los estudios imagenológicos correspondientes.

Referencias:

1. Carabineros de Chile. Protocolos para el Mantenimiento del Orden Público; 2014. 28 p.
2. Goodman LR, Felson B. Felson's Principles of Chest Roentgenology. Elsevier Health Sciences; 2007. 243 p.
3. Haaga JR, Boll DT. CT and MRI of the Whole Body. Mosby; 2016. 2832 p.
4. Paulis LE, Kroll J, Heijnsens L, Huijnen M, Gerretsen R, Backes WH, et al. Is CT bulletproof? On the use of CT for characterization of bullets in forensic radiology. Int J Legal Med. 2019 Nov;133(6):1869–77.
5. Askeland D.R., Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Grupo E. Iberoaméric, 1998.