

DESARROLLO DE UNA PASTA DE REVELADO BASADA EN EL REACTIVO DE FRY

DEVELOPMENT OF AN ETCHING PASTE BASED ON FRY'S REAGENT

Roberto Puentes¹, Eduardo Kremer¹, Julia Torres¹, Carlos Kremer¹

(1) Universidad de la República, Facultad de Química, Departamento Estrella Campos,
Casilla de Correos 1157, Montevideo - Uruguay
(e-mail: ckremer@fq.edu.uy)

Recibido: 12/09/2011 - Evaluado: 26/10/2011 - Aceptado: 22/11/2011

RESUMEN

En el presente trabajo se realiza el diseño de un agente de revelado o revenido químico basado en una pasta conteniendo el reactivo de Fry (una solución de CuCl_2 en HCl) y bentonita. Esta pasta de revelado, puede aplicarse a diversas muestras de hierro y aceros similares a las encontradas en muchos motores de vehículos. La eficiencia del revelado es similar a la que presenta el uso del reactivo líquido. Además, esta pasta de revelado presenta ventajas para su aplicación, pues evita los problemas de derrame de soluciones ácidas durante su aplicación por técnicos y peritos policiales. Los ensayos por microscopía electrónica muestran asimismo que no se produce una alteración morfológica de la superficie metálica durante el proceso. Actualmente la pasta desarrollada está siendo eficientemente utilizada por personal policial en Uruguay.

ABSTRACT

The present work reports the development of a paste containing Fry's reagent (a CuCl_2 solution in HCl) and bentonite that can be used to restore engraved marks on iron and steel surfaces. The efficiency as an etching reagent is similar than that reported for the liquid Fry's solution. The ease of using this paste gives distinct advantages over the liquid reagent, such as avoiding acid solution spoilage during etching by technicians and police experts. The work is completed with a morphological study of the metallic surface after the procedure by electron microscopy. The surface is not altered by the applications of the reagent. This paste is currently used by police staff in Uruguay.

Palabras clave: revenido químico; identificación vehicular; bentonita; solución de Fry
Keywords: chemical etching; vehicle identification; bentonite; Fry's solution

INTRODUCCIÓN

Diversos objetos como herramientas, armas, automóviles, cámaras de foto, etc., llevan marcas y números de serie. Estos números permiten la individualización de los mismos y por lo tanto su identificación. El control de los números es un aspecto clave en la recuperación de los objetos en caso de ser hurtados y es diariamente utilizado por los agentes policiales en todas partes del mundo. En contrapartida, la adulteración de los números es un fenómeno habitual realizado por los delincuentes. Esto puede realizarse simplemente por un borrado de los mismos (generalmente por métodos abrasivos), por grabado de números encima de los ya existentes o por una combinación de las dos técnicas anteriores. Por ello, la recuperación de los números de identificación constituye una tarea de suma importancia dentro de las técnicas policiales.

En el caso particular de los automóviles, este número de identificación es el VIN (Vehicle Identification Number), que es asignado y grabado al vehículo durante el proceso de fabricación, generalmente en el chasis. Constituye una prueba de la identidad del vehículo y por lo tanto la única fuente confiable de identificación. Salvo condiciones extremas de cambio de chasis, este número asignado y grabado acompaña toda la vida útil del automóvil.

Cuando estos números grabados son borrados con fines delictivos, distintas técnicas químicas y físicas son utilizadas para la recuperación (usualmente llamado revelado) de los números de identificación (Bell, 2006; Osorio, 2005; Heard, 2008; O'Hara & O'Hara, 1994). Entre ellas cabe mencionar: i) revenido químico en distintas variantes, ii) cavitación en agua, inducida por ultrasonido y iii) técnicas magnéticas. La elección de la técnica dependerá esencialmente del material donde se encuentran grabados los números. Mayoritariamente serán superficies metálicas de hierro, acero, aluminio o zinc, y en ciertos casos materiales plásticos. Para los metales, las técnicas llamadas de revenido químico son las más utilizadas por ser las más sencillas, baratas y que no requieren de un equipamiento especializado para su ejecución. La base de este procedimiento es lijar la superficie adulterada y luego tratarla mediante un agente químico (un ácido, un oxidante, etc.). Este agente atacará las capas de metal que estaban por debajo del número borrado y que ahora están expuestas. Debido a que luego del proceso de punción del metal realizado para imprimir los números, las capas inferiores del mismo quedan comprimidas, éstas son ahora diferencialmente atacadas, produciéndose una alteración selectiva de los planos de reflexión para la luz incidente sobre la superficie, disminuyendo su brillo (Thornton & Cashman, 1976). Así, la acción del agente químico produce la aparición de zonas oscuras donde hubo una impresión mecánica, de ahí la denominación de "revelado" del número.

Este revelado por revenido químico es la técnica de elección para la identificación vehicular en los casos de adulteración (borrado) de los números de identificación grabados por los fabricantes en chasis o motores. Al tratarse de superficies metálicas como hierro o acero, el revenido químico universalmente utilizado es alguna variante del reactivo de Fry. Este consiste en una solución ácida (HCl) de CuCl_2 . Diferentes variantes han sido reportadas (Whightman & Matthew, 2008a; Whightman & Matthew, 2008b; Yin & Kuppuswamy, 2009; Zaili *et al.*, 2007). Las alternativas varían en la concentración de HCl, CuCl_2 , e incluso el solvente que puede ser agua o mezclas alcohol-agua. En forma general, la solución es aplicada sobre la superficie donde se encontraba el número durante un tiempo (usualmente 5 – 10 minutos). Luego es removida y eventualmente puede realizarse un tratamiento similar con ácido nítrico. Este procedimiento es repetido varias veces hasta la visualización total o parcial del número de identificación. Uno de los inconvenientes que implica la aplicación de esta técnica es el uso de ácidos concentrados sobre superficies metálicas. Esto suele provocar escurridos parciales de la solución ácida por fuera de la muestra en estudio, especialmente si se encuentra en posición vertical o no es plana. Esta situación es particularmente crítica cuando las muestras no pueden ser procesadas en los laboratorios, por ejemplo en motores de vehículos que están siendo investigados en una ruta.

En base a lo anteriormente expuesto, el presente trabajo presenta una alternativa de aplicación del reactivo de Fry en forma de pasta que utiliza bentonita como agente espesante inerte. La eficiencia de esta formulación es ensayada en muestras de hierro y acero en distintas condiciones experimentales.

METODOLOGIA

Preparación de muestras de ensayo

Las muestras de ensayo fueron preparadas por punción directa sobre placas de hierro o acero AISI-SAE 1045 de 5 mm de espesor. Mediante distintas presiones aplicadas, se obtuvieron números grabados con distintas profundidades, entre 450 y 900 μm . La profundidad fue determinada mediante el análisis de imágenes obtenidas por un microscopio electrónico de barrido Jeol 5900LV. En todos los casos se grabaron números de 5/16 pulgadas mediante troqueles comerciales y se obtuvo un registro fotográfico de la superficie. Los números fueron posteriormente borrados mediante desbaste mecánico hasta desaparición visual de los números. Se realizó un segundo registro fotográfico. De esta manera, es posible la comparación del grabado original con el revelado final.

Tratamiento preliminar de las muestras

El método general para el revenido químico, implica primero la limpieza de la superficie a revelar, en particular eliminando todo resto de pintura o grasa, aplicando acetona u otro disolvente. Posteriormente, la muestra es tratada hasta obtener una superficie casi espejada, de manera de eliminar las zonas más rayadas que luego del revelado aparecerían sumadas a los números a detectar. Para ello se realiza un lijado (lija esmeril grano 80) primario y en una segunda etapa un lijado más fino (lija esmeril grano 120 y 240). Finalmente, la superficie se limpia con acetona y se seca con un papel absorbente. Nuevamente se registra fotográficamente la muestra.

Preparación de la pasta de bentonita-solución de Fry

La reactivo de Fry se prepara en una solución de HCl de concentración acorde a lo previamente establecido (Yin y Kuppuswamy, 2009). La cantidad de CuCl_2 se escoge de manera de tener una concentración ligeramente por debajo de la saturación. Se disuelven 33 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 45 mL de agua y luego se añaden 54 mL de HCl concentrado. La pasta se preparó mezclando 3.5 mL de la solución de Fry con 4.5 g de bentonita, agitando con varilla de vidrio hasta obtener una pasta homogénea.

Procedimiento de revelado mediante pasta de bentonita-solución de Fry

La pasta de revenido se aplica sobre la superficie metálica mediante una espátula de plástico o madera hasta que la misma quede totalmente cubierta, permitiendo que el espesor de la pasta sobre la superficie sea de 1-2 mm. Se deja actuar durante 15 minutos y entonces se retira. La superficie se limpia con acetona y se seca con papel absorbente. En caso en que no aparezca un número revelado o la definición sea insatisfactoria, el procedimiento se repite hasta 5 veces. Cuando el número es visible pero con bajo contraste, puede mejorarse la detección tratando la superficie con un hisopo humedecido en HNO_3 15%. En todos los casos, las distintas etapas del proceso son registradas fotográficamente.

Estudios por microscopía electrónica de barrido

Las superficies metálicas antes y después del tratamiento químico fueron analizadas con un microscopio electrónico de barrido (Jeol 5900LV) de manera de estudiar los posibles cambios morfológicos de la superficie.

RESULTADOS Y DISCUSION

La bentonita es una arcilla natural de bajo costo, conocida por su capacidad de incorporar grandes cantidades de agua (Shackelford & Doremus, 2008). Al ser además un silicato químicamente inerte al ataque de ácidos moderadamente concentrados a temperatura ambiente, permite formar una pasta homogénea con el reactivo de Fry. La viscosidad de esta pasta evita el deslizamiento del agente de revelado.

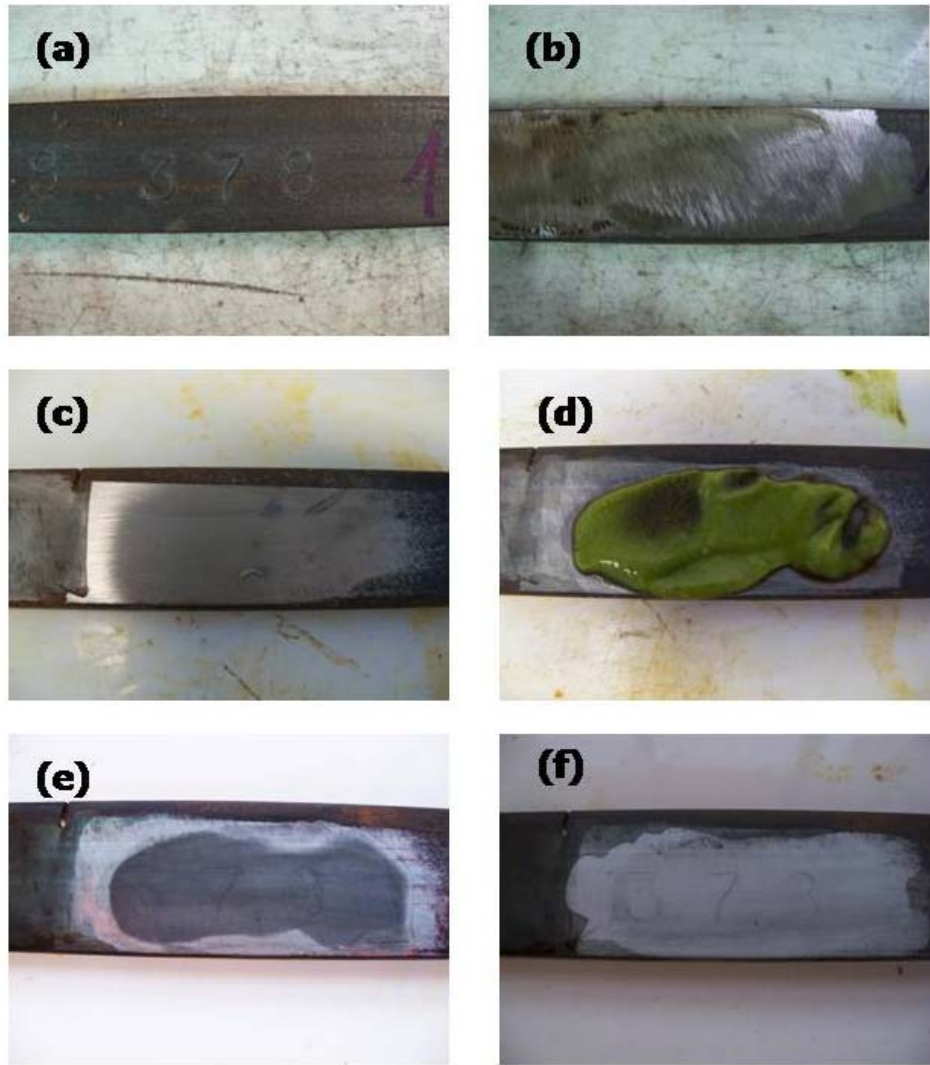


Fig. 1: Distintas etapas en el revelado mediante la pasta de bentonita-solución de Fry. (a) Número originalmente grabado, 378. (b) Superficie desbastada. (c) Superficie pulida previa al tratamiento químico. (d) Aplicación de la pasta. (e) Superficie luego de retirarse la pasta. (f) Revelado luego del tratamiento con HNO_3 .

La Figura 1 muestra las distintas etapas de un proceso típico de revelado a partir de una muestra de hierro grabada (Figura 1a). Luego del desbaste de los números grabados, los mismos no son legibles (Figura 1b). El tratamiento preliminar permite obtener una superficie pulida (Figura 1c) que será sometida al tratamiento químico con la pasta de bentonita. La pasta, de color verde debido a la presencia del Cu(II) en medio clorhídrico, se va tornando negra al transcurrir el tiempo de aplicación (Figura 1d). Al retirarse de la superficie, los números ya son visibles, de un color gris oscuro sobre fondo más claro (Figura 1e). El contraste puede mejorarse mediante una limpieza con HNO_3 15% (Figura 1f). La visualización del número luego de revelado permanece durante un periodo de al menos 20 horas, lo que facilita el registro fotográfico.

El procedimiento ha sido ensayado en más de 100 muestras independientes, tanto de hierro como de acero, mostrando una eficiencia (porcentaje de números efectivamente revelados) superior al 90%. Debe destacarse que estos porcentajes de revelados son similares a los reportados para el reactivo de Fry en solución (Zaili *et al.*, 2007).

El procedimiento fue ensayado además en números grabados a diferente profundidad. Las muestras fueron desbastadas hasta desaparición de los números, lo que implica que en aquellas grabadas más profundamente fueron removidas más capas atómicas del metal. Los revelados no mostraron pérdida de eficiencia, lo que indica que la profundidad del grabado no es una variable importante en el éxito del proceso.

El mecanismo químico por el que se produce el revelado, no está claramente establecido. Si bien se acepta que la alteración selectiva de los planos de reflexión para la luz incidente sobre la superficie hacen disminuir el brillo en las zonas impactadas (Thornton & Cashman, 1976), la complejidad de los procesos químicos que eventualmente se pueden producir provocaría la formación de depósitos oscuros de óxidos de hierro o cobre (Whightman & Matthew, 2008a; Whightman & Matthew, 2008b). Para estudiar este fenómeno se obtuvieron fotografías con un microscopio electrónico de barrido. Las mismas se muestran en la Figura 2. La comparación de la superficie en las zonas dentro y fuera del número revelado, no muestra una diferencia morfológica apreciable. Por lo tanto, no existen pruebas experimentales sobre la formación de algún tipo de depósito superficial (por ejemplo Cu metálico, óxido de Cu o cloruro de Cu) como responsable del fenómeno de revelado. El mecanismo planteado de que el revelado se origina produciéndose una alteración selectiva de los planos de reflexión para la luz incidente sobre la superficie resulta razonable en el contexto de la aplicación del reactivo de Fry aplicado en pasta.

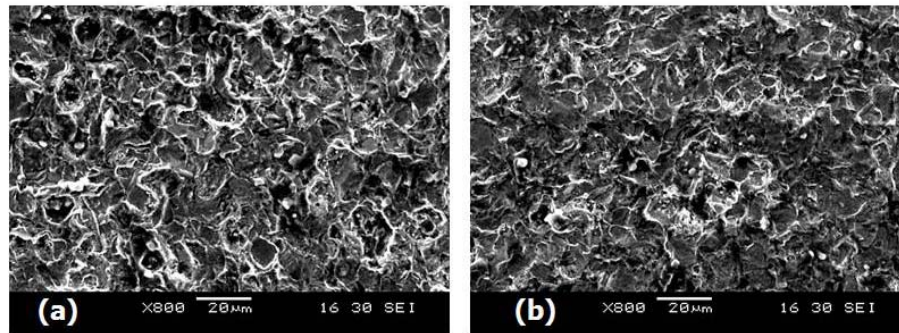


Fig. 2: Fotografía (aumento x800) de la superficie de la placa metálica luego del tratamiento con la pasta de Fry. (a) Zona dentro del número revelado. (b) Zona fuera del número revelado.

CONCLUSIONES

El desarrollo de un agente de revenido en forma de pasta con un aditivo de muy bajo costo resulta un avance importante para la aplicación de esta técnica de identificación vehicular. Su preparación es muy sencilla y permite su utilización por personal técnico policial entrenado. Otra de las ventajas es que puede aplicarse sobre superficies verticales, que evitan el derrame de ácidos.

La eficiencia de esta pasta es similar a la obtenida por el reactivo de Fry en forma líquida. Actualmente está siendo eficientemente utilizada por personal policial en Uruguay.

AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo agradecen la financiación otorgada por la Agencia Nacional de Investigación e Innovación (ANII, Uruguay), proyecto PR-AIS-2009-2-455.

REFERENCIAS

1. Bell, S. (2006). Forensic Chemistry, Pearson Education Inc., New Jersey, 669p.

2. Heard, B.J. (2008). Handbook of Firearms and Ballistics, 2nd. Edition, Wiley, 260p.
3. O'Hara, C. & O'Hara, G. L. (1994). Fundamentals of Criminal Investigation, 6th Edition, C. Tomas, 907p.
4. Osorio, L.C. (2005). Química Forense, Imprenta Nacional de Colombia, 44p.
5. Shackelford, J.F. & Doremus, R.H. (2008). Ceramic and Glass Materials, Springer, 122p.
6. Thornton, J.I. & Cashman, P.J. (1976). The mechanism of the restoration of obliterated serial numbers by acid etching. *J. Forens. Sci. Soc.:* 16, 69-71.
7. Whightman, G. & Matthew, J. (2008a). Development of an etching paste. *Forensic Sci. Int.:* 180, 54-57.
8. Whightman, G. & Matthew, J. (2008b). Restoration of stamp marks on steel components. *Forensic Sci. Int.:* 180, 32-36.
9. Yin, S.H. & Kuppaswamy, R. (2009). On the sensitivity of some common metallographic reagents to restoring obliterated marks on medium carbon (0.31% C) steel surfaces. *Forensic Sci. Int.:* 183, 50-53.
10. Zaili, M.A.M., Kuppaswamy, R. & Harum, H. (2007). Restoration of engraved marks on steel surfaces by etching technique. *Forensic Sci. Int.:* 171, 27-32.