





eman ta zabal zazu



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea

## **AVANCES ANALÍTICOS EN LA DATACIÓN FORENSE DE TINTAS Y DOCUMENTOS**

MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

**Magdalena Ezcurra Gondra**

**Junio de 2012**



**Investigar es ver lo que todo el mundo ha visto, y pensar lo que nadie más  
ha pensado.**

Albert Szent Gyorgi  
(1893-1986) médico húngaro



***In memoriam,***

*A mi padre, que me inculcó el sentido del esfuerzo y el espíritu de trabajo  
A mi querida madre, que se reunió con él hace seis meses sin llegar a ver  
concluido este trabajo*

***Hic et nunc,***

*A Xabier, como a él le gusta, compañero del alma  
A Argia, Iratxe y Peio, que viven su vida y llenan la mía  
A Inmaculada, mentora*

***Ex aequo,***

*A Demócrito, Heródoto e Ícaro, tres hombres esenciales en mi vida a los que  
debo mucho*





## **AGRADECIMIENTOS**

Estas palabras corren el riesgo de ser eternas, porque tengo mucho que agradecer y a muchas personas de muy diferentes ámbitos de mi vida, así que voy a abreviar. Gracias a mis directoras de tesis, a mi socio y sin embargo amigo, a la gente del labo, del Sgiker, de Zaragoza, de Lausanne, a la gente de SIPDO, a todos los amig@s que me han aguantado, escuchado, estimulado, etc, a mi familia que ha cedido de su tiempo conmigo, a aquell@s que se han encargado de las tareas que yo no podía realizar por estar inmersa en este proyecto, a los de aquí, y a los de allá, al otro lado del charco, aunque estéis lejos no me olvido. Gracias a todos los que a lo largo de los 22 años de ejercicio profesional me han enseñado algo. No quiero dar nombres porque no me perdonaría dejarme alguno, inclúyete y recibe mi agradecimiento porque estás en mi lista.

Hay una concreción necesaria, dos excepciones a la norma que me he auto impuesto de no dar nombres, gracias con mayúsculas a Julia que abriste para mí una ventana a un mundo al que no tenía acceso, y a Tony, que has estado ahí siempre que he necesitado de tu sabiduría y consejo, me has apoyado, motivado y has estimulado mi cerebro una y otra vez.



## **RESUMEN**

Uno de los problemas a los que más frecuentemente se enfrenta el analista forense de documentos es el de datar los mismos. En este trabajo se enfrenta el tema *sensu lato*. Para ello, en la primera parte se contextualiza la cuestión y, se hace un estudio exhaustivo de las investigaciones que se han llevado a cabo hasta la fecha sobre la datación de tintas y la resolución del orden secuencial de cruzamientos.

La segunda parte está dedicada al estudio de envejecimiento y datación de tintas. El capítulo dos enfrenta el estudio de los métodos de datación de tintas mediante el seguimiento de la evaporación de volátiles: la toma de muestra, optimización de la extracción, utilización de la herramienta RTL al aplicar la técnica GC-MS para poner en evidencia diferencias entre lotes de tintas, seguimiento de la evaporación de volátiles cuando se tienen varias capas de papel, y una propuesta de curvas de envejecimiento independientes de la masa basadas en la pérdida de volátiles. Este capítulo se ilustra con un caso judicial real en el que se han aplicado las diferentes técnicas y conclusiones obtenidas en el mismo.

En el tercer capítulo se realiza un estudio sobre las resinas utilizadas en la formulación de las tintas, su envejecimiento y el seguimiento del mismo. Se proponen varias técnicas para el estudio de la evolución de las resinas con el tiempo: desarrollo de un modelo predictivo con los datos obtenidos de las medidas de reflectancia UV-Vis-NIR, estudio de los trazos con microscopía de barrido electrónico, y seguimiento de las bandas de grupos funcionales en los espectros FTIR de las muestras de tinta. Los resultados

obtenidos revelan un camino prometedor para llegar a la resolución del problema planteado.

En la Sección tercera se abre el campo de la datación entendiéndola esta como el establecimiento de la secuencia temporal entre elementos que conforman el documento. Se aplican técnicas como la microscopía confocal, el microscopio de fuerza atómica y el microscopio metalográfico. Al final del capítulo se presenta otro caso judicial real en el que se ha aplicado una de estas técnicas para su resolución.

## **LABURPENA**

Auzitegiko dokumentu-analistak sarritan topatzen duen problemaren bat hau da: dokumentuak noizkoak diren esatea. Ikerlan honetan, arazo honi aurre egiten zaio *sensu lato*. Horretarako, lehenengo atalean, problemari testuingurua eman zaio, eta bai tinten datazioari buruz ari diren lanei eta baita gurutzaketen orden sekuentzialari erabakia ematen dizkioten ikerketei azterketa sakona egin zaie, orain arte argitaratu direnak aipatuz.

Bigarren Atala tinten zahartze eta datazioari buruzkoa da. Bigarren kapituluaren, tintak noizkoak diren jakitearen arazoari aurre egiten zaio, horretarako dauden metodoen azterketaz, lurrunkorren baporizazioa jarraituz: lagina hartzea, erauztearen optimizazioa, tinta-sorten arteko ezberditasunak argi ikusteko RTL tresna erabilpena, lurrunkorren baporizazioaren jarraipena paperezko geruza batzuen izaten direnean, eta masari lotu gabeko zahartze kurbaren proposamena, lurrunkorren galeran oinarrituta. Kapitulu hau epailearen kasu erreal batez argitu da. Kasu

horretan, kapituluaren zehar erabilitako teknika ezberdinak eta lortutako ondorioak praktikan jarri dira.

Hirugarren kapituluaren tinten formulazioan erabilitako erretxinei buruzko azterketa egin da, euren zahartze eta zahartze honen jarraipena. Teknika batzuek proposatu dira denborari lotutako erretxinen garapen azterketarako: iragarpen eredu bat garapena UV-vis-NIR islapenaren neurrietatik lortu diren datuekin, trazuen azterketa elektroiekorketa mikroskopiaz, eta talde funtzionalen banden jarraipena tintaren laginen FTIR espektroetan. Iragarpen eredurako emaitzak, planteatutako arazoaren erabakirako etorkizun handikoak dira.

Hirugarren Atalean datazioaren zelaia zabaldu da, ulertzen hau dokumentua osatzen dituzten elementuen arteko segida zehaztearen prozesu bezala. Mikroskopia konfokala, indar atomikoko mikroskopia eta mikroskopia metalografikoaren teknikak aplikatu dira. Kapituluaren amaieran beste epailearen kasu erreala aurkeztu da, eta kasu honen erabakirako hauen arteko teknika bat erabili da.

## ***ABSTRACT***

Dating documents is one of the most frequent problems the Forensic Document Examiners deal with. This research faces the problem *sensu lato*. For this purpose, the topic is contextualized, and an exhaustive study of the conducted research in the field of dating inks and in the resolution of the sequential order of crossings, is done.

The second section is dedicated on the subject of aging and dating inks. The second chapter faces the study of ink dating methods by monitoring the evaporation of volatile components: on sampling, optimization of the extraction, using RTL tool in GC-MS to highlight differences between batches of inks, monitoring the evaporation of volatiles when there are several layers of paper, and a proposal for mass independent aging curves based on the loss of volatile compounds. A real court case, in which different techniques and conclusions of this chapter have been applied, is developed to illustrate it.

In the third chapter, a study about the binder resins used in ink formulations and its aging processes is performed. Various techniques for studying the effect of the evolution of resins with time are proposed: development of a predictive model with data obtained from UV-Vis-NIR reflectance spectra, study of the strokes with scanning electron microscopy, and monitoring the bands of functional groups in the FTIR spectra of the ink samples. The results for the predictive model are promising to get to the resolution of the raised problem.

In the fourth chapter, the field of dating opens understanding this as the establishment of the temporal sequence between different elements of the document. Techniques as confocal and atomic force microscopy, as well as metallographic microscope are applied. At the end of the chapter another real court case in which one of these techniques has been applied for its resolution, is presented.

La investigación desarrollada, ha sido financiada con la aportación económica del proyecto de investigación e innovación tecnológica UE09+/56, participado del Departamento de Pintura, el Departamento de Química Analítica y de la empresa LEYAS, con título: *Métodos Analíticos Aplicados Al Análisis Forense De Documentos*, así como por la empresa LEYAS, S.L.

Se agradece la ayuda técnica y humana aportada por el Servicio Central de Investigación SGIKER de la Universidad del País Vasco UPV/EHU, (Ministerio de Educación y Ciencia MEC, Gobierno Vasco GV/EJ y Fondos Sociales de Europa), así como la del CSIC de la Universidad de Zaragoza y la de la empresa LEYAS S.L.





**ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS**

<b><i>Acrónimos</i></b>	<b><i>Significado</i></b>
<b>AL</b>	<i>Ablación Láser</i>
<b>AFM</b>	<i>Microscopía de Fuerza Atómica // Atomic Force Microscopy</i>
<b>ATR-FTIR</b>	<i>Reflectancia total atenuada - Infrarrojo con transformada de Fourier // Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Microscopy</i>
<b>CI</b>	<i>Índice de color // Color index</i>
<b>CPC</b>	<i>Ftalocianina de cobre // Cooper Pthalocyanine</i>
<b>CV</b>	<i>Violeta Cristal // Crystal Violet</i>
<b>DRX</b>	<i>Difracción de rayos X // X Ray Diffraction</i>
<b>ESDA</b>	<i>Equipo de detección electrostática // Electrostatic Detection Apparatus</i>
<b>ESI-MS</b>	<i>Ionización por electrospray // electrospray ionization mass spectrometry</i>
<b>ESI-MS/MS</b>	<i>Espectrometría de masas en tandem con ionización por electrospray // electrospray ionization tandem mass spectrometry</i>
<b>FRX</b>	<i>Fluorescencia de rayos X // X Ray Fluorescence</i>
<b>FTIR</b>	<i>Infrarrojo con Transformada de Fourier // Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
<b>FTICR</b>	<i>Transformada de Fourier de Resonancia del Ion Ciclotrón // Fourier transform ion cyclotron resonance</i>
<b>GC-FID</b>	<i>Cromatografía de gases con detector de ionización de llama // Gas Chromatography flame ionization detector</i>
<b>GC-MS</b>	<i>Cromatografía de gases espectrometría de masas // Gas Chromatography-Mass Spectrometry</i>

## **Acrónimos y abreviaturas**

<b>HPLC- DAD UV-Vis</b>	<i>Cromatografía líquida de alta resolución con detector de fila de diodos y ultravioleta-visible // High Performance liquid Chromatography Diodo Array Detector and Ultraviolet Visible</i>
<b>HPLC-IP</b>	<i>Cromatografía líquida de alta resolución de pares iónicos // Ion Pair High Performance Liquid</i>
<b>IMEDD</b>	<i>Equipo de materialización electrostática de indentaciones documentales // Indentation Materializer Electrostatic Document Device</i>
<b>IR</b>	<i>Infrarrojo</i>
<b>LD-MS</b>	<i>Fuente de Desorción por láser –Espectrometría de masas // Laser Desorption Mass Spectrometry</i>
<b>LDI-MS</b>	<i>Desorción/Ionización por Laser-Espectrometría de Masas // Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry</i>
<b>MALDI-MS</b>	<i>Espectrometría de masas con desorción/ionización láser asistida por matriz // Matrix-assisted laser desorption/ionization</i>
<b>MV</b>	<i>Violeta de metilo // Methyl Violet</i>
<b>PCA</b>	<i>Análisis de Componentes Principales // Principal Components Analysis</i>
<b>PCR</b>	<i>Regresión de componentes principales // Principal Components Regression</i>
<b>PE</b>	<i>Fenoxietanol // Phenoxyethanol</i>
<b>RSD</b>	<i>Desviación Estándar Relativa // Relative Standard Deviation</i>
<b>RTL</b>	<i>Bloqueo del tiempo de retención // Retention Time Locking</i>

## ***Acrónimos y abreviaturas***

<b><i>SEM</i></b>	<i>Microscopio Electrónico de Barrido //Scanning Electron Microscopy</i>
<b><i>SEM – EDX</i></b>	<i>Microscopio Electrónico de Barrido-Espectroscopía por Energía Dispersiva de Rayos X // Scaning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>
<b><i>SPME</i></b>	<i>Microextracción en fase sólida // Solid Phase Microextraction</i>
<b><i>SNC</i></b>	<i>Sistema Nervioso Central</i>
<b><i>TD</i></b>	<i>Desorción térmica // Termal Desorption</i>
<b><i>TPR</i></b>	<i>Tetrametil para rosanilina // Tetra methyl para rosaniline</i>
<b><i>TOF-SIMS</i></b>	<i>Espectrometría de masas de ión secundario con analizador de tiempo de vuelo // Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry</i>
<b><i>UV</i></b>	<i>Ultravioleta</i>
<b><i>VB</i></b>	<i>Azul Victoria // Victoria Blue</i>
<b><i>VIS</i></b>	<i>Visible</i>

## ***Acrónimos y abreviaturas***



## **ÍNDICE**



# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN A LA DATACIÓN EN EL CAMPO FORENSE DE DOCUMENTOS**

<b>1.1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>3</b>
1.1.1 Datación: sensu estricto, sensu lato.....	4
1.1.1.1 Análisis de indentaciones.....	8
1.1.1.2 Análisis de los contenidos.....	9
1.1.1.3 Análisis de los sistemas de impresión y de los útiles de escritura manual.....	10
1.1.1.4 Análisis de papel.....	10
1.1.1.5 Análisis de tintas.....	11
1.1.2 Establecimiento de la secuencia temporal.....	13
<b>1.2. CONCEPTOS BÁSICOS PARA LA DATACIÓN MEDIANTE EL ANÁLISIS DE TINTAS.....</b>	<b>15</b>
1.2.1 Componentes de las tintas.....	16
1.2.1.1 Composición de las tintas de bolígrafo.....	19
1.2.1.2 Composición de las tintas gel.....	23
1.2.2 Sistema abierto – sistema cerrado.....	26
1.2.3 Perfil estático – perfil dinámico.....	27
1.2.4 Edad relativa - edad absoluta.....	31
1.2.5 Independencia de la masa.....	33
<b>1.3. ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL .....</b>	<b>33</b>
1.3.1 Antecedentes.....	33
1.3.2 Métodos de datación de tintas basados en el estudio de las resinas.....	37
1.3.3 Métodos de datación de tintas basados en los compuestos volátiles.....	41
1.3.4 Métodos de datación de tintas basados en el estudio los colorantes.....	50
1.3.5 Métodos de datación para las tintas gel.....	55
1.3.6 Métodos para el establecimiento de la secuencia temporal: cruzamientos.....	57

<b>1.4. OBJETIVO DE LA TESIS.....</b>	<b>67</b>
1.4.1 Objetivo general.....	67
1.4.2 Etapas y plan de trabajo.....	68

## **CAPÍTULO 2**

### **ESTUDIO DE LA PÉRDIDA DE VOLÁTILES EN TINTAS DE ESCRITURA SOBRE PAPEL**

<b>2.1. OBJETIVOS.....</b>	<b>74</b>
<b>2.2. COMPONENTES VOLÁTILES Y SU COMPORTAMIENTO EN LAS TINTAS.....</b>	<b>75</b>
2.2.1. Las tintas de bolígrafo.....	75
2.2.2. Las tintas gel.....	79
2.2.3. Comportamiento de los compuestos volátiles presentes en las tintas. Fundamento teórico.....	79
2.2.4. Curvas de envejecimiento para compuestos volátiles.....	83
<b>2.3. TOMA DE MUESTRA.....</b>	<b>91</b>
<b>2.4. OPTIMIZACIÓN DE LA EXTRACCIÓN DEL FENOXIETANOL.....</b>	<b>97</b>
2.4.1. Etapas en la aplicación del diseño experimental.....	103
2.4.2. Parte Experimental.....	109
<b>2.5. CINÉTICAS DE PÉRDIDA DE FENOXIETANOL.....</b>	<b>124</b>
2.5.1. Análisis de las tintas de bolígrafo BIC utilizando la herramienta RTL para el análisis de PE mediante GC-MS.....	125
2.5.2. Evaluación de la pérdida de PE de una tinta de bolígrafo con el tiempo mediante GC-MS dependiendo de la localización de la firma en el documento.....	147
<b>2.6. INDEPENDENCIA DE LA MASA.....</b>	<b>159</b>
<b>2.7. ESTUDIO DE LOS VOLÁTILES DE LAS TINTAS GEL.....</b>	<b>164</b>
<b>2.8. CONCLUSIONES.....</b>	<b>176</b>
<b>2.9. INFORME DE UN CASO REAL.....</b>	<b>179</b>



## **CAPÍTULO 3**

### **ESTUDIO DE LAS RESINAS Y SU PROCESO DE POLIMERIZACIÓN EN LAS TINTAS SOBRE PAPEL**

<b>3.1. OBJETIVOS.....</b>	<b>194</b>
<b>3.2. RESINAS SINTÉTICAS UTILIZADAS EN TINTAS.....</b>	<b>194</b>
3.2.1. Introducción a las resinas sintéticas de las tintas.....	194
3.2.2. Mecanismos de envejecimiento.....	203
<b>3.3. TECNICAS DE ANÁLISIS.....</b>	<b>207</b>
3.3.1. Medidas de reflectancia UV-Vis-NIR.....	208
3.3.2. Microscopía de barrido electrónico (SEM).....	210
3.3.3. Espectroscopía IR con Transformada de Fourier (FTIR).....	211
<b>3.4. ANÁLISIS MULTIVARIANTE.....</b>	<b>212</b>
3.4.1. Mínimos Cuadrados Parciales.....	215
<b>3.5. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>217</b>
3.5.1. Reflectancia – Absorbancia UV-Vis-NIR.....	217
3.5.2. Microscopía de barrido electrónico.....	230
3.5.3. Espectroscopía IR con Transformada de Fourier.....	233
<b>3.6. CONCLUSIONES.....</b>	<b>249</b>

## **CAPÍTULO 4**

### **ESTABLECIMIENTO DE LA SECUENCIA TEMPORAL: CRUZAMIENTOS**

<b>4.1. OBJETIVO.....</b>	<b>254</b>
<b>4.2. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>254</b>
4.2.1. Cruzamientos.....	255
4.2.1.1. Cruzamientos Indirectos.....	258
4.2.1.2. Cruzamientos Directos.....	260
4.2.2. Microscopía.....	
<b>4.3. TÉCNICAS DE ANÁLISIS.....</b>	<b>274</b>
4.3.1. Microscopio óptico metalográfico.....	275
4.3.2. Microscopía confocal láser.....	276
4.3.3. Microscopía de fuerza atómica.....	280
<b>4.4. CRUZAMIENTOS INDIRECTOS.....</b>	<b>282</b>
4.4.1. Estudio de cruzamientos indirectos entre dos trazos de escritura manual con microscopía confocal láser.....	282
<b>4.5. CRUZAMIENTOS DIRECTOS.....</b>	<b>288</b>
4.5.1. Estudio de cruzamientos directos entre trazos de escritura manual con microscopía confocal láser.....	288
4.5.2. Estudio de cruzamientos entre textos impresos con impresoras inkjet y diferentes trazos de escritura manual mediante microscopía de fuerza atómica (AFM).....	297
4.5.3. Estudio de la secuencia temporal con microscopio metalográfico entre texto de impresión láser y firmas sin cruzamientos.....	316
<b>4.6. CONCLUSIONES.....</b>	<b>322</b>
<b>4.7. INFORME DE UN CASO.....</b>	<b>323</b>

## **CAPÍTULO 5**

### **CONCLUSIONES**

5.1. CONCLUSIONES FINALES.....	331
--------------------------------	-----

## **ANEXOS**

ANEXO I. GLOSARIO DE TÉRMINOS FORENSES.....	335
---	-----

ANEXO II. PUBLICACIONES.....	346
------------------------------	-----

## *Índice*



## ***CAPÍTULO 1***

### ***INTRODUCCIÓN A LA DATACIÓN EN EL CAMPO FORENSE DE DOCUMENTOS***



---

# **1** *INTRODUCCIÓN A LA DATACIÓN EN EL CAMPO*

## *FORENSE DE DOCUMENTOS*

---

### **1.1. INTRODUCCIÓN**

- 1.1.1 Datación: sensu estricto, sensu lato
  - 1.1.1.1 Análisis de indentaciones
  - 1.1.1.2 Análisis de los contenidos
  - 1.1.1.3 Análisis de los sistemas de impresión y de los útiles de escritura manual
  - 1.1.1.4 Análisis de papel
  - 1.1.1.5 Análisis de tintas
- 1.1.2 Establecimiento de la secuencia temporal

### **1.2. CONCEPTOS BÁSICOS PARA LA DATACIÓN MEDIANTE EL ANÁLISIS DE TINTAS**

- 1.2.1 Componentes de las tintas
  - 1.2.1.1 Composición de las tintas de bolígrafo
  - 1.2.1.2 Composición de las tintas gel
- 1.2.2 Sistema abierto – sistema cerrado
- 1.2.3 Perfil estático – perfil dinámico
- 1.2.4 Edad relativa - edad absoluta
- 1.2.5 Independencia de la masa

### **1.3. ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL**

- 1.3.1 Antecedentes
- 1.3.2 Métodos de datación de tintas basados en el estudio de las resinas
- 1.3.3 Métodos de datación de tintas basados en los compuestos volátiles
- 1.3.4 Métodos de datación de tintas basados en el estudio los colorantes
- 1.3.5 Métodos de datación para las tintas gel
- 1.3.6 Métodos para el establecimiento de la secuencia temporal: cruzamientos

### **1.4. OBJETIVO DE LA TESIS**

- 1.4.1 Objetivo general
- 1.4.2 Etapas y plan de trabajo

### 1.1. INTRODUCCIÓN

---

#### 1.1.1. Datación: sensu stricto, sensu lato

Las ciencias forenses son el conjunto de disciplinas cuyo objetivo común es la materialización de la prueba a efectos judiciales mediante una metodología científica. Cualquier ciencia se convierte en forense en el momento en que sirve al procedimiento judicial<sup>1</sup>.

Dentro de las ciencias forenses se distinguen diferentes campos. Entre los más frecuentes se destacan los siguientes: acústica o análisis de voz, accidentología, antropología forense, balística, drogas, entomología forense, explosivos, genética forense, incendios, informática forense, lofoscopia, medicina legal, química forense, etc. y dejada para el final, pero con un alto grado de incidencia en la casuística **la documentoscopia o documentología** que consiste en el estudio de documentos desde el punto de vista forense.

El análisis de documentos se convierte en una pieza fundamental en el ámbito judicial, en el que la sentencia puede bascular en torno al resultado de la prueba pericial realizada a uno o varios documentos. Las dificultades para poner en evidencia las falsificaciones y/o manipulaciones son

---

<sup>1</sup> Viñals Carrera, F.; Puente Balsells, M.L.; *Diccionario Jurídico-Pericial del Documento Escrito*. Herder, Barcelona 2006: 89.



crecientes debido al refinamiento de las técnicas utilizadas en su producción; su incidencia es así mismo variable dependiendo de la situación económica del país, ya que es notorio el número ascendente de casos que llegan a los tribunales en esta materia en época de crisis económica.

Un documento se define como cualquier material que contenga marcas, símbolos o signos con un significado o mensaje<sup>2</sup>. Por lo que, aunque habitualmente tiende a llamarse *documento* a un papel con contenido escrito, hay otros de muy distinta naturaleza como por ejemplo una firma en una pelota de futbol, un mensaje escrito en un espejo con una barra de labios o un grafiti en una pared o en un ostracón o el registro de un tacógrafo.

Un documento está constituido por elementos materiales, *corpus*, y elementos significativos o con contenido conceptual, *ánimus*<sup>3</sup>.

El *corpus* de un documento es el material que recoge la información y está a su vez compuesto por:

- a) Un sustrato físico-químico en el que se asientan las inscripciones, generalmente una hoja de papel, pero puede ser también cerámica, tela, etc, y por las tintas o mezclas que hacen visible la información del documento.

---

<sup>2</sup> Seaman Kelly, J; Lindblom Brian S.; *Scientific Examination of Questioned Documents*. CRC Press, Taylor&Francis Group. Boca Ratón, FL. 2006: 9

<sup>3</sup> Velásquez Posada, L. G.; *Falsedad Documental y Laboratorio Forense*. Señal Editora. Medellín, 2004: 121 y ss.

## CAPÍTULO 1

- b) Elementos alegóricos de carácter declarativo, simbólico o simplemente representativo que están constituidos por dibujos, figuras, o grafías que contienen el mensaje que soporta el documento.

El *ánimus* es el contenido ideal o informativo del documento, es decir, lo que éste registra o comunica.

Dentro del trabajo a desarrollar por el/la analista forense de documentos se encuentra el de datar un documento y/o determinar si el *ánimus* o contenido informativo de la pieza, muestra coherencia en sí mismo y con los elementos fisicoquímicos constitutivos del corpus, en particular en lo que respecta a la data.

La definición que da el diccionario de uso del español de María Moliner<sup>4</sup> para el verbo “datar” es: “1.-Determinar la fecha de algo. 2.-Tener una cosa su origen o principio en determinado tiempo” (sic).

Por lo tanto, datar *stricto sensu* o *sensu estricto* (s.s.) implicará determinar la fecha en la que ha sido originado un documento.

El concepto de datación *sensu estricto* genera varios planteamientos:

- ¿Datar un documento consiste en determinar la fecha en la que se han originado el sustrato físico-químico del documento?, es decir,

---

<sup>4</sup> María Moliner. *Diccionario del Uso del Español Edición Abreviada*. Madrid 2008: 513

¿el establecimiento de la fecha en la que se ha manufacturado el papel y/o la tinta daría respuesta a la datación?

Obviamente la respuesta es no. Es decir, la determinación de la fecha de fabricación de la tinta y el papel únicamente marcarían la cota inferior del período.

- ¿Si se establece la fecha en la que se ha originado el documento queda datado el mismo?, en este caso la respuesta es afirmativa siempre y cuando todo el documento haya sido realizado en una única unidad de acto y no en varias, o no se haya añadido o modificado parte del mismo en otro momento diferente al inicial. En el ámbito judicial adquieren habitualmente, mucha más importancia estos añadidos posteriores a la fecha originaria del documento, siendo ésta también de interés.
- ¿Es necesario datar todo el documento o una datación parcial puede resolver el problema planteado? En muchas ocasiones el establecer una secuencia de inscripción y/o el relacionar temporalmente dos partes independientes del documento es suficiente para soportar la prueba.

Estos planteamientos obligan a ampliar el término datación. En el ámbito judicial se emplea el termino sensu lato (s.l.), que amplía el concepto del establecimiento de una fecha de origen al de fechas relativas y/o relaciones temporales entre los elementos constituyentes del documento. Esta forma de “datación” s.l. se ajustaría a los problemas que se plantean en la casuística forense, en la que a veces la puesta en evidencia de un

## **CAPÍTULO 1**

anacronismo o el establecimiento de una secuencia temporal resulta tanto o más valioso que el establecimiento de una fecha absoluta.

Otro de los puntos a tener en cuenta en el marco forense es la conservación del documento, prueba o evidencia. Esto implica la progresión desde técnicas no destructivas del documento a técnicas semi-destructivas del mismo. Serán siempre preferibles las primeras a las segundas. Cualquier análisis destructivo deberá justificarse y ser autorizado. Igualmente, deberá conservarse una copia fiel al original antes de su manipulación.

Cualquier elemento constitutivo del documento (corpus, ánimus) tiene valor para la datación. Esto es, clips, grapas, sellos, fluidos correctores, sobres, matasellos, etc. Por ello, es habitualmente necesario, un análisis completo del documento para poder llegar a conclusiones sobre la vida del mismo.

Los métodos que sirven al analista forense de documentos para establecer fechas y/o secuencias, comenzando por los menos destructivos son los recogidos en los apartados siguientes.

### **1.1.1.1. Análisis de indentaciones**

Una indentación es una marca, señal o surco que queda en el papel debido al aplastamiento que sufren sus fibras por efecto de una presión ejercida sobre ellas. Estas marcas no están entintadas por lo que pueden pasar desapercibidas a simple vista, pero se podrán revelar con las técnicas

adecuadas. Un ejemplo claro de indentación es la marca que se deja sobre la hoja de papel siguiente a aquella en la que se escribe al utilizar un cuaderno.

En la creación de un documento concurren actos planificados i.e. texto, firmas... y actos casuales no planificados que pueden llegar al documento en el momento de la preparación del mismo o en momentos posteriores con el manejo o almacenamiento. Estos actos casuales pueden dejar un rastro no visible en apariencia como son las indentaciones o impresiones latentes. La puesta en evidencia de las mismas, con luz rasante y/o con un equipo de detección electrostática (DocuStat<sup>5</sup>, ESDA<sup>6</sup>, IMEDD<sup>7</sup>, VacuBox<sup>TM8</sup>, Electrostatic Vacuum Box<sup>9</sup>) puede llevar a la identificación del autor o creador de un documento, pero puede igualmente aportar evidencias concluyentes en relación a la fecha del mismo.

#### 1.1.1.2. Análisis de los contenidos

Una de las formas de datar es encontrar un anacronismo entre la fecha de data del documento y cualquiera de las informaciones impresas o pre-impresas en encabezados y/o pies de página que contenga el documento, e.g. un código postal inexistente en ese año, la dirección de una página web cuyo dominio haya sido registrado con posterioridad, etc. Estos datos pueden arrojar luz sobre la cota inferior del documento.

---

<sup>5</sup> DocuStat DS-220 Electrostatic System Projectina AG.

<sup>6</sup> ESDA Electrostatic Detection Apparatus, Foster and Freeman.

<sup>7</sup> IMEDD Indentation Materializer Electrostatic Document Device, Kinderprint.

<sup>8</sup> VacuBox<sup>TM</sup> Indented Writing Forensic Tech Limited.

<sup>9</sup> Electrostatic Vacuum Box 4-5525.

## **CAPÍTULO 1**

Por otra parte, el hecho de que no exista un anacronismo no implicará en absoluto que la fecha inscrita sea la correcta.

### **1.1.1.3. Análisis de los sistemas de impresión y de los útiles de escritura manual**

El mayor porcentaje de los documentos que maneja un analista forense son los compuestos por papel y tinta. En este caso, los elementos materiales que pueden estudiarse son los siguientes:

*Sistema de impresión* – equipo utilizado para la impresión: la identificación del sistema de impresión empleado para generar un documento, así como el conseguir determinar la marca y modelo de la máquina (impresora, máquina de escribir, fotocopidora...) que lo ha producido, marcará inmediatamente como cota inferior de su posible creación la fecha de fabricación de la misma.

*Útil de escritura manual*: al igual que en el caso anterior la identificación del tipo de útil empleado acotará inferiormente el periodo con la fecha de aparición en el mercado de dicho útil.

### **1.1.1.4. Análisis de papel**

Los materiales con los que está fabricado el papel contienen información sobre la fecha de primera manufactura de ese tipo de papel. El tipo de fibra

que contiene, los blanqueantes, las cargas, las colas, etc., tienen una primera fecha de incorporación a la industria del papel.

Otro método no destructivo usado para la determinación de la fuente del papel y su fecha de fabricación son las marcas de agua. En el libro “Historia del Papel en España”<sup>10</sup> se encuentra la más amplia colección de marcas de agua desde la introducción del papel en España.

#### 1.1.1.5. Análisis de tintas

Datar una tinta no es equivalente a datar un documento pues la tinta ha podido permanecer guardada durante años desde su fabricación hasta que ha pasado a formar parte del documento. El dato de la edad de la tinta en si misma únicamente marcará la fecha límite inferior en la que ha podido ser realizado el documento.

El analista forense de documentos se enfrenta a un reto mayor que el de determinar la edad real de la tinta, su objetivo se centra generalmente en saber cuánto tiempo lleva una determinada tinta depositada en el papel. La edad de una tinta sobre el papel es un problema al que hoy en día sólo se le han encontrado soluciones parciales, y constituye uno de los problemas de más difícil solución en el análisis forense. Esta dificultad es debida por un lado a la gran cantidad de tintas que hay en el mercado, por otro, a la complejidad de los procesos físico-químicos que tienen lugar en la matriz, una vez que la tinta se deposita en el papel, y por último a la multitud de

---

<sup>10</sup> Gayoso Carreira, G. *Historia del Papel en España. Tomo I, Tomo II, Tomo III.* Servicio de Publicaciones Diputación Provincial Lugo, Lugo 1994.

## CAPÍTULO 1

otros factores externos que pueden influenciar su proceso de envejecimiento como son los factores ambientales: luz, humedad, temperatura, y condiciones de almacenaje del documento. A todo esto hay que añadir la mínima cantidad de tinta con la que se cuenta para hacer los análisis.

La edad de una tinta puede estimarse por:

- El sistema de etiquetado<sup>11,12,13</sup>: A principios de los años setenta, el Laboratorio Americano de Alcohol, Tabaco y Armas de Fuego inició un proceso de etiquetado de las tintas con complejos organometálicos de tierras raras o con trazas de blanqueantes ópticos. En la actualidad únicamente una de las empresas fabricantes de tintas de Estados Unidos sigue manteniendo el programa de adición de etiquetas a sus formulaciones<sup>14</sup>.
- Comparación con un estándar: Para datar por comparación con un estándar es necesario poseer una extensa base de datos de tintas actualizada. El desarrollo de placas de cromatografía de capa fina (TLC) permite la discriminación de los tintes que componen la tinta y los resultados pueden compararse con los datos contenidos en las

---

<sup>11</sup> Ames Laboratory, ERDA, Iowa State University; *Development of an Ink Tagging Program*. Ames, Iowa (USA), March 1973. Proceedings of International Forensic Science Symposium, Saint Cloud (France), July 1975.

<sup>12</sup> Brunelle, R., Cantú, A.; *New Developments in the Dating of Inks*. Proceedings of Interpol Meeting 4th International Forensic Science Symposium, Saint Cloud (France), July 1975.

<sup>13</sup> Brunelle, R., Cantú, A., Lyter III A.H.; *Current Status of Ink Analysis*. Proceedings of Annual Meeting of ASQDE, 1978.

<sup>14</sup> Cantú A., comunicación personal.



bibliotecas de tintas, que permitirán al analista establecer la primera fecha comercial para dicha tinta. Con esta asociación podrá probarse que el documento no ha podido ser escrito en una determinada fecha porque la tinta no estaba disponible.

La determinación de la edad de la tinta sobre el papel requiere de otros métodos y técnicas más complejas, constituyendo esto último uno de los objetivos de la presente tesis. En la actualidad los métodos más utilizados para determinar el tiempo que lleva una tinta depositada en el papel consisten en la evaluación de la pérdida de los componentes volátiles de la misma, cuyo proceso de volatilización comenzará una vez que el trazo se deposite sobre el papel. Ninguno de estos métodos de análisis forense dirigido a la datación de las tintas sobre papel está validado internacionalmente en la actualidad<sup>15</sup>.

### **1.1.2. Establecimiento de la secuencia temporal**

En muchas ocasiones el establecer la fecha exacta en la que se ha estampado una firma en un documento se convierte en un problema de muy difícil o imposible solución. No obstante, la imposibilidad de atribuir una fecha no implica necesariamente que el problema quede sin solución. En una parte de la casuística forense de documentos la cuestión se

---

<sup>15</sup> Weyerman, C.; *Mass Spectrometric Investigation of the Aging Processes of Ballpoint Ink for the Examination of Questioned Documents*. Doctoral Thesis. University Giessen 2005.

## **CAPÍTULO 1**

resolvería, sin la necesidad de fijar una fecha, estableciendo una relación temporal entre varias partes y/o tintas del documento.

Un ejemplo de este caso es el abuso de firma en blanco, es decir, establecer si una firma ha sido estampada en el papel antes que un texto o viceversa. De este modo, se podrá determinar si un documento ha sido realizado en el orden lógico: texto-firma, y por tanto si el sujeto firmante avalaba con su firma el texto del documento, o si por el contrario la firma estaba allí antes de que parte o todo el texto estuviera presente.

La mayor parte de los casos se resuelven por medio del estudio de los cruzamientos que se pueden definir como intersecciones que se producen entre distintos elementos o trazos constituyentes de un documento.

Los cruzamientos se denominan homogéneos cuando ambos trazos son idénticos, es decir provienen del mismo útil escritural o sistema de impresión. Se denominan heterogéneos cuando ambos trazos son de naturaleza diferente. Pueden ser mixtos, cruces entre trazos de útil de escritura manual y de texto impreso, o no, es decir cruces entre dos útiles de escritura manual diferentes entre sí, o cruces entre dos impresiones diferentes entre sí.

Otra clasificación de los cruzamientos sería: 1) los cruzamientos directos, definidos como aquellos cuyos trazos establecen un contacto directo entre sí, y 2) cruzamientos indirectos cuando entre ambos trazos media el papel, es decir existe cruzamiento pero uno de los trazos está en el anverso de la página y el otro está en el reverso.

El problema del establecimiento de la secuencia temporal de los trazos que componen un cruzamiento, al igual que en el caso de la datación de las tintas sobre papel, está parcialmente resuelto. En un estudio ciego realizado por Lyter en 2007<sup>16</sup> se obtuvieron datos descorazonadores con respecto al grado de acierto de los profesionales en la resolución de la secuencia temporal de intersecciones, porque no superaba en ningún caso el acierto que puede obtenerse con una interpretación al azar. Esta realidad puesta en evidencia en el estudio de Lyter ha impulsado el desarrollo de una parte importante de esta tesis doctoral.

## **1.2. CONCEPTOS BÁSICOS PARA LA DATACIÓN MEDIANTE EL ANÁLISIS DE TINTAS**

---

Los útiles de escritura manual, que actualmente se encuentran en el mercado, excepción hecha de los lápices de grafito, se pueden dividir en dos grandes grupos en función de la composición química de la tinta que contienen<sup>17</sup>:

- a) *Bolígrafos*. Aquellos cuyas tintas tienen un carácter viscoso y cuyos colorantes son tintes.

---

<sup>16</sup> Lyter, Albert H. *Determination of Line Sequence-A Blind Study. Proceedings of the Annual Meeting of American Society of Questioned Document Examiners*. Boulder 11-16 August 2007.

<sup>17</sup> Cantú, A.; Agüí Palomo, A.L.; *Análisis Forense de Tintas*. Curso de Avances en Criminalística y Genética Forense. Instituto de Medicina Legal de Valencia 2006.

## CAPÍTULO 1

- b) *No Bolígrafos*. Aquellos que contienen tintas con base acuosa y cuyos colorantes son tintes, pigmentos, o ambos. En este segundo grupo se encuentran las plumas estilográficas, los rotuladores, y los útiles gel.

En la Tabla 1.1, se recogen las fechas más significativas en lo relativo a la introducción en el mercado de los diferentes útiles y/o componentes que forman parte de sus tintas durante el siglo XX.

**Tabla 1.1.** *Fechas de relevancia en el mercado de los útiles de escritura.*

<b>Año</b>	<b>Evento</b>
<b>1945</b>	<i>Bolígrafo</i>
<b>1950</b>	<i>Glicoles como disolventes de las tintas</i>
<b>1955</b>	<i>Ftalocianinas de cobre como tintes</i>
<b>1963</b>	<i>Útiles de punta fieltro</i>
<b>1967</b>	<i>Útiles roller ball</i>
<b>1970</b>	<i>Marcadores - rotuladores</i>
<b>1979</b>	<i>Tintas borrables</i>
<b>1984</b>	<i>Útiles de tinta gel en Japón</i>
<b>1990</b>	<i>Útiles de tinta gel en USA</i>

### 1.2.1. Componentes de las tintas

En todo estudio sobre datación de tintas, es necesario conocer y tener en cuenta los elementos que se ven afectados en los procesos de envejecimiento físico-químicos desde el momento en el que una tinta es

depositada en el papel. Se puede decir que las tintas de escritura manual están compuestas por un colorante o mezcla de colorantes, y un vehículo que contiene uno o más disolventes y una o más resinas<sup>18</sup>.

- **Los colorantes** están divididos en tintes, compuestos orgánicos solubles en el vehículo y usados tanto en las tintas viscosas como en las fluidas, y pigmentos, compuestos inorgánicos dispersos en el vehículo y usados, en algunos casos, en las tintas fluidas junto con los tintes.
  
- **El vehículo** contiene:
  - un disolvente o mezcla de ellos que suelen ser disolventes orgánicos de secado rápido o agua.
  - Una o más resinas que contribuyen a las propiedades reológicas de las tintas, tales como la viscosidad y la adherencia de la tinta en el papel, etc.
  
- **Otros aditivos:** Las tintas, tanto las de escritura como las de impresión, pueden contener a veces y dependiendo de su uso otros compuestos.
  - i) **etiquetas o marcadores químicos** son compuestos organometálicos de tierras raras y trazas de blanqueantes ópticos<sup>19,20</sup> que los fabricantes incluían

---

<sup>18</sup> Brunelle, R., Reed, W.R.; *Forensic Examination of Ink and Paper*. C.C. Thomas Publisher. Springfield 1984: 9-42.

<sup>19</sup> Ames Laboratory, ERDA, Iowa State University; *Development of an Ink Tagging Program*. Ames, Iowa (USA), March 1973.

## CAPÍTULO 1

en sus formulaciones en concentraciones de 10 mg/L los primeros, y niveles del 0,1% en los segundos, de acuerdo con el programa promovido por el Laboratorio de Alcohol, Tabaco y Armas de Fuego del Departamento del Tesoro Americano desde principios de los años 70.

- ii) **Secantes:** suelen ser sales inorgánicas que catalizan la oxidación de los aceites secantes.
  
- iii) **Plastificantes:** Son disolventes de baja volatilidad que reducen la fragilidad de la tinta.
  
- iv) **Surfactantes:** Normalmente son jabones y detergentes cuya función consiste en modificar la tensión superficial de la tinta.
  
- v) **Ceras:** Pueden ser ceras hidrocarbonadas o grasas como la vaselina. Incrementan la flexibilidad y reducen la fragilidad.

En la Tabla 1.2., se recogen los constituyentes principales en la formulación de una tinta.

---

<sup>20</sup> Brunelle, R., Cantú, A; *New Developments in the Dating of Inks*. Proceedings of Interpol Meeting 4<sup>th</sup> International Forensic Science Symposium, Saint Clud (France), July 1975.

**Tabla 1.2.** *Componentes principales en una tinta y sus propiedades.*

COMPONENTE DE LA TINTA	PROPIEDAD
<b>Material Colorante</b>	
Tintes Pigmentos	Apariencia y Color
<b>Vehículo</b>	
Aceites Disolventes Resinas	Características de flujo y Capacidad de secado
<b>Otros aditivos</b>	
Etiquetas o marcadores químicos	Identificación fabricante y fecha
Agentes secantes	Aceleradores de secado
Agentes plastificantes	Estabilizadores de la película de tinta
Surfactantes	Capacidad humectante
Ceras	Dureza, flexibilidad

Del mismo modo que los elementos que componen una tinta son fundamentales en su datación, ya que se ven afectados por los procesos de envejecimiento, hay otros factores a tener en cuenta en estos procesos que obligan a definir los conceptos que se detallan en los siguientes apartados.

#### 1.2.1.1. Composición de las tintas de bolígrafo

La mayoría de los estudios realizados en datación de tintas se han llevado a cabo sobre tintas de bolígrafo. Las tintas de estos instrumentos son viscosas e insolubles en agua. Siguiendo el esquema general de composición de las tintas presentado con anterioridad, las de bolígrafo están compuestas por tintes disueltos en uno o varios disolventes y resinas. Además pueden contener otros compuestos que pueden ser añadidos como aditivos con el fin de modificar las propiedades reológicas de las tintas, como

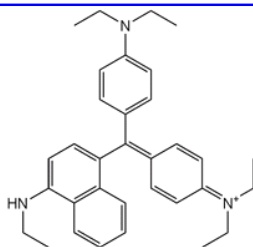
## **CAPÍTULO 1**

modificadores de viscosidad, modificadores de elasticidad, inhibidores de corrosión o lubricantes de la esfera de la punta.

Los **tintes** utilizados son colorantes solubles en el vehículo, entre los más usados están los siguientes: azul victoria (VB), rodamina B y 6G, las pararosanilinas del grupo del violeta de metilo (MV) con cuatro, cinco o seis metilos (denominado con los acrónimos CV, MV y TPR), y ftalocianinas de cobre (CPC) introducidas en la industria de las tintas de bolígrafo en 1954, Fig. 1.1.

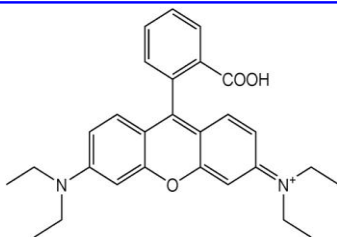
Aunque las ftalocianinas son pigmentos, los colorantes se producen a partir de las mismas por sustitución de los hidrógenos de los anillos bencénicos que forman parte del anillo tetraiminoisoindolino por grupos solubilizantes como cloro o grupos sulfónicos, e.g.: CI solvent blue 38, una sal de amina de CPC usadas en tintas de bolígrafo; CI 48, una sal de amina de CPC, utilizada en tintas flexográficas; CI direct blue 199, derivado de CPC empleado en tintas con base acuosa, y CI direct blue 86, derivado de CPC, utilizado también en tintas con base acuosa.



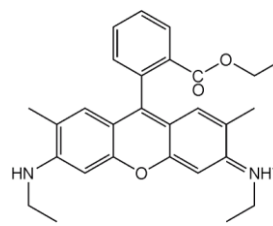


a) Victoria Azul

**RODAMINAS**

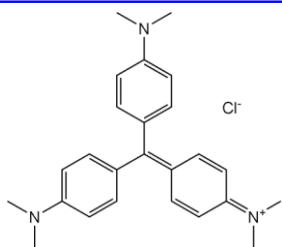


b) Rodamina B

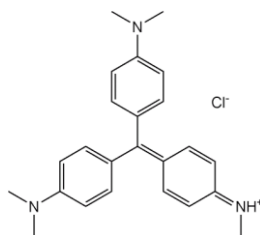


c) Rodamina 6G

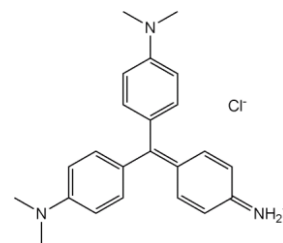
**PARAROSANILINAS**



d) Violeta de metilo 10B

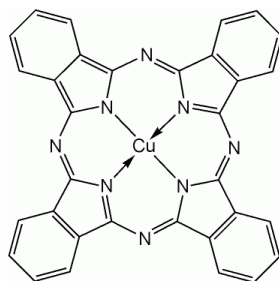


e) Violeta de metilo 6B

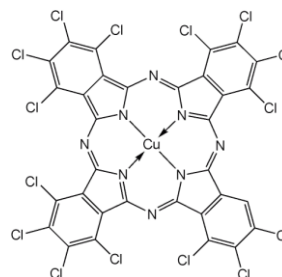


f) Violeta de metilo 2B

**FTALOCIANINAS**



e) Ftalocianina azul



f) Ftalocianina verde

Fig. 1.1. Estructura de los colorantes usados más habitualmente en las tintas de bolígrafo.

## CAPÍTULO 1

Los **disolventes** usados en un principio para las tintas fueron oleína, aceite de castor y aceite mineral. En los años 50, se introdujeron los glicoles como disolventes. Los disolventes más usados en la actualidad para este grupo de tintas son: fenoxietanol, fenoxietoxietanol, dipropileno glicol, anhídrido ftálico, ácido oleico, alcohol bencílico, 2-pirrolidona, y butileno glicol entre otros<sup>21,22</sup>.

Las **resinas** son sustancias naturales o sintéticas de alto peso molecular, solubles en los disolventes orgánicos utilizados en las tintas e insolubles en agua. El empleo de las resinas se debe a diversos factores. Por un lado, son necesarias para ajustar el grado de viscosidad, aumentando el grosor de la película, y por otro para mejorar la calidad de la fluidez de la tinta sobre el papel. Además, tienen la propiedad de adherir la tinta al papel, dada su capacidad de secado<sup>23</sup>.

Entre las resinas más comúnmente usadas en las tintas de bolígrafo, Brunelle y Crawford<sup>24</sup> incluyen las resinas alquídicas, las resinas de poliéster y las resinas fenólicas. Posteriormente, Weyermann<sup>25</sup> cita en su tesis: el cloruro y acetato de vinilo, etoxilato de oleilamina, éster de ácido ftálico, acetofenona hidrogenada, y formaldehído condensado.

---

<sup>21</sup> Brunelle, R., Crawford, K.; *Advances in the Forensic Analysis and Dating of Writing Ink*. Charles C Thomas Publisher, LTD. Springfield, Illinois, USA 2002.

<sup>22</sup> Weyermann, C.; *Mass Spectrometric Investigation of the Aging Processes of Ballpoint Ink for the Examination of Questioned Documents. Doctoral Thesis*. September 2005. University Giessen –Germany.

<sup>23</sup> Brunelle, R., Reed, R.; *Forensic Examination of Ink and Paper*. Charles C Thomas Publisher, LTD. Springfield, Illinois, USA 1984.

<sup>24</sup> Brunelle, R., Crawford, K.; *Advances in the Forensic Analysis and Dating of Writing Ink*. Charles C Thomas Publisher, LTD. Springfield, Illinois, the USA 2002.

<sup>25</sup> Sen, N.K., Ghosh P.C.; *Dating Iron-Base Ink Writings on Documents*. Journal of Forensic Sciences. 1971, 16 (4): 511-520.

La degradación de los componentes de una tinta puede aportar datos decisivos respecto a la edad de la misma. Determinar la evolución cronológica de sus distintos componentes (colorantes, disolventes y resinas) permitirá evaluar su grado de envejecimiento y por tanto, el tiempo que lleva depositada sobre el papel. En el campo de la datación de tintas con objetivos forenses, se han desarrollado tres líneas de investigación teniendo en cuenta los siguientes fenómenos de envejecimiento:

- 1.- Polimerización y endurecimiento de las resinas con el tiempo.
- 2.- Pérdida de los disolventes con el tiempo.
- 3.- Degradación de los tintes.

Los procesos de envejecimiento que sufre una tinta tras ser depositada en el papel están interrelacionados entre sí. Se hace difícil establecer compartimentos estancos en la clasificación, las resinas polimerizan reteniendo cantidades de compuestos volátiles en su secado e interactuando con el papel, y los tintes interaccionan con las resinas formando uniones entre ellos.

#### **1.2.1.2. Composición de las tintas gel**

Desde su fabricación en 1984, los útiles de tinta gel se han hecho populares en todo el mundo debido a las características de su escritura.

## CAPÍTULO 1

Las diferencias fundamentales en la composición de estas tintas en relación con las tintas de bolígrafo consisten en:

- 1.- Las tintas gel poseen base acuosa.
- 2.- En la formulación de las tintas no se utiliza el fenoxietanol (PE) como disolvente en su formulación.
- 3.- Se utilizan pigmentos en combinación o no con los tintes. Mazzela y Buzzini<sup>26</sup> establecieron que entre las tintas azules basadas en pigmentos los más frecuentemente detectados fueron el azul 15 - (C.I. 74160) - ftalocianina azul y Violeta 23 - (C.I. 51319) - violeta carbazol. (Fig. 1.2.).

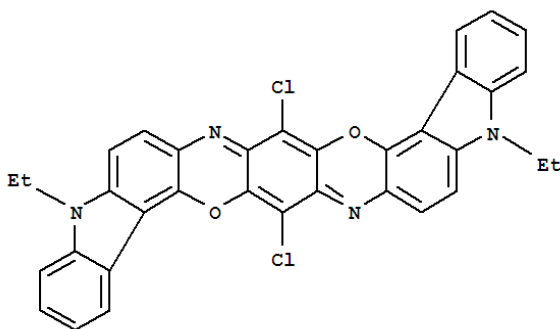
Mazzela y Kanmy-Vital<sup>27</sup> examinaron y clasificaron varias tintas gel utilizando la espectroscopía Raman y la microscopía electrónica de barrido (SEM). Por otro lado, Wilson et al<sup>28</sup> desarrollaron una metodología de determinación sistemática de las tintas negras de gel, empleando técnicas ópticas como microscopia, reflectancia Vis-NIR, luminiscencia NIR y cromatográficas como TLC, y GC/MS.

---

<sup>26</sup> Mazzella, W.D., Buzzini, P.; *Raman Spectroscopy of Blue Gel Pen Inks*. Forensic Science International, 2005, 152: 241-247.

<sup>27</sup> Mazzela, W.D., Khanmy-Vital, A.; *A Study to Investigate the Evidential Value of the Blue Gel Pen Inks*. Journal of Forensic Science, 2003, 48: 419-424.

<sup>28</sup> Wilson, D., LaPorte, G.M., Cantú, A.A.; *Differentiation of Black Gel Ink using Optical Chemical Techniques*. Journal Forensic Sciences, 2004, 49: 1-7.



Violeta Carbazol

**Fig. 1.2.** Estructura del violeta carbazol uno de los dos principales pigmentos utilizados en las tintas gel azules.

En la Tabla 1.3 se muestra una comparativa de dos patentes de tintas de bolígrafo y tintas de útiles gel.

**Tabla 1.3.** Composición química de dos patentes de tinta de bolígrafo y tinta gel.

Patente de tinta de bolígrafo nº 5.414.531	Patente de tinta Gel nº 5.993.098
<b>C.I. Basic blue 8</b>	Negro carbón..... 8.0 %peso
Colorante triarilmetano. <b>60.0 partes</b>	Resina acrílica (peso molecular 5,000)..... 1.5 % peso
<b>Mezcla base:..... 100.0 partes</b>	Aminometilpropanol..... 0.7 % peso
Fenoxietanol..... 60.0 partes	Alquifosfatos..... 1.0 % peso
Hidroxipropil celulosa.....0.5 partes	Goma Xantán..... 0.4 % peso
Resina sintética SK..... 40.0 partes	Glicerina..... 5.0 %peso
	Propilenglicol.....20.0% peso
	Agua desionizada.....63.4% peso

## CAPÍTULO 1

### 1.2.2. Sistema abierto – sistema cerrado

Desde los primeros estudios sobre la datación de tintas, se asumió que éstas no sufrían variaciones de consideración cuando estaban almacenadas dentro del depósito del bolígrafo. El primer estudio que se realizó con el propósito de determinar si esta hipótesis era correcta o si la tinta, por el contrario, se degradaba dentro del cargador del bolígrafo antes de tomar contacto con el papel, está fechado en 2002<sup>29</sup>. Usando la técnica de Espectrometría de masas con desorción laser (Laser Desorption Mass Spectrometry, LD-MS), el autor concluyó que la mayoría de las tintas estudiadas no envejecían dentro del reservorio tal y como se había supuesto hasta ese momento. No obstante, el resultado con algunas tintas sugieren un cierto envejecimiento dentro del cartucho.

En 2005, Andrasko y Kunicki<sup>30</sup> llevaron a cabo un nuevo estudio analizando las tintas del interior de los depósitos. Estos autores no detectaron cambios en la composición de los colorantes dentro de la cámara en un bolígrafo usado con regularidad, pero detectaron un considerable envejecimiento de la tinta cercana a la punta en los bolígrafos que no se habían usado para escribir durante varios años. En este caso detectaron la evaporación de los componentes volátiles al igual que la degradación de la mezcla de colorantes. Estos hechos se observaron en los tres primeros centímetros de trazo de escritura, a excepción de los bolígrafos marca BIC para los que se constató durante los primeros 50 cm.

---

<sup>29</sup> Grim, D.; *Does Ink Age Inside of Print Cartridge?*. Journal of Forensic Sciences. November 2002, 47(6): 1294-1297.

<sup>30</sup> Andrasko, J., Kunicki, R; *Inhomogeneity and Aging of Ballpoint Pen Inks Inside of Pen Cartridges*. Journal of Forensic Sciences. May 2005, 50(3): 542-547.

En este contexto, se definen los conceptos:

- **Sistema cerrado:** referido a la tinta dentro del depósito del útil de escritura.
- **Sistema abierto:** referido a la tinta cuando esta ha sido depositada en el papel al escribir.

### **1.2.3. Perfil estático – perfil dinámico**

En los sistemas abiertos, se establecen los conceptos de perfil estático y perfil dinámico<sup>31</sup>:

- **Perfil estático:** se define como el perfil analítico de una tinta que incluye las propiedades estables de la misma, es decir, aquellas propiedades que no varían con el tiempo. Los perfiles estáticos de las tintas están habitualmente constituidos por un registro de sus propiedades ópticas y su cromatograma de capa fina, que permite establecer la existencia de los diferentes colorantes que componen la tinta. Cuanto más detallado sea el perfil estático tanto mejor será el grado de discriminación que se pueda establecer entre dos tintas basándonos en el mismo.

El enfoque estático permite determinar:

---

<sup>31</sup> Cantú, A., Agüi Palomo, A.L.; *Análisis Forense de Tintas*. Curso de Avances en Criminalística y Genética Forense. Instituto de Medicina Legal de Valencia 2006.

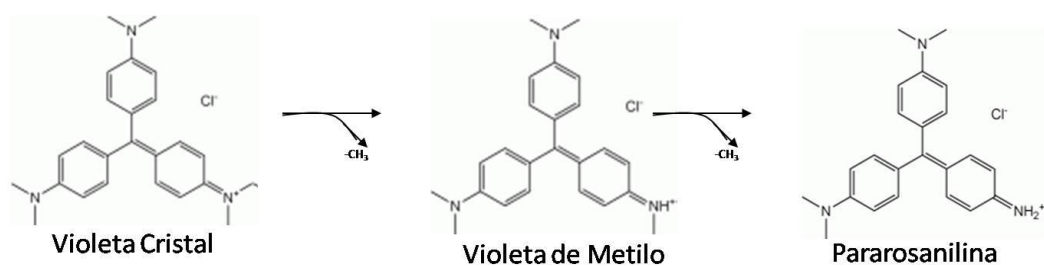
## **CAPÍTULO 1**

- i) Si dos tintas presentan diferencias entre sí. Para ello se comparan sus perfiles estáticos. La no existencia de diferencias no permitiría concluir la identidad de las mismas.
  
  - ii) La exclusión o la identificación de una determinada fuente para una tinta en función de la coincidencia de su perfil estático con el perfil de alguna tinta patrón de una base de datos de tintas. Cuanto más amplia sea la base de datos más fiable será el resultado de esta identificación o descarte.
  
  - iii) La fecha de introducción en el mercado de una determinada tinta. Si los investigadores tienen acceso a una base de datos de tintas, sus componentes, etiquetas y el año de su fabricación, pueden delimitar el periodo de tiempo identificando la tinta. El extremo inferior de este periodo será siempre el primer año de introducción de la tinta en el mercado comunicado por los fabricantes. Como resultado de este hecho, detectando anacronismos se detectará el fraude.
- **Perfil dinámico:** Se define como un perfil analítico de la tinta que considera los procesos y cambios que suceden en los diferentes componentes de la tinta, una vez que está ha sido depositada en el papel y empieza su contacto con el aire, la luz y la humedad. El perfil dinámico permitirá distinguir entre dos tintas que solo se diferencien en su edad: igual formulación pero diferente tiempo de depósito sobre el papel.



En el momento en el que se escribe y la tinta queda sobre el papel, comienzan los siguientes procesos físico-químicos:

i) **Degradación de colorantes:** Algunos de los colorantes más habitualmente utilizados en la industria productora de tintas para instrumentos de escritura se descomponen gradualmente. Esto ocurre cuando en la composición de las tintas hay compuestos fotolábiles, como aquellos de la familia del violeta de metilo que se descomponen por efecto de la luz, a veces de forma apreciable a simple vista, sufriendo una pérdida de color. En la familia de los colorantes del violeta de metilo, cuantos más grupos metilo hay en su estructura, más intenso es el color que presentan. El proceso de degradación de estos colorantes por la sucesiva pérdida del grupo metilo se muestra en la Fig. 1.3.



**Fig. 1.3.** *Proceso de pérdida sucesiva del grupo metilo que sufre el pigmento violeta cristal.*

Éste no es el único proceso de degradación que sufren, ya que la acción del oxígeno del aire los somete a procesos de oxidación incluso en la oscuridad. Por otro lado, los colorantes derivados

del trifenilmetano pueden dimerizar bien en tipo sándwich o bien en cadena<sup>32</sup>.

ii) **Evaporación de disolventes:** Los componentes volátiles de las tintas depositadas sobre papel disminuyen con el tiempo. Cerca de un 90% de los componentes volátiles presentes en las tintas desaparecen en los primeros minutos, justo después de que la tinta es depositada sobre el papel. Posteriormente, va decreciendo la pérdida de estos componentes hasta que la cantidad de los compuestos volátiles presentes se estabiliza. El período de estabilización se establece para los bolígrafos de tinta viscosa entre uno y dos años. El tiempo que transcurre hasta la estabilización depende de la fórmula de la tinta así como de las condiciones de almacenamiento de la misma.

iii) **Endurecimiento y polimerización de las resinas:** Las resinas presentes en las tintas comienzan su endurecimiento tan pronto como la tinta se deposita en el papel. La solidificación o endurecimiento de las resinas es un proceso físico-químico muy complejo que incluye: proceso de polimerización, disminución de las distancias intermoleculares, enlaces cruzados, etc. Cuando una resina endurece, su solubilidad disminuye pero lo que es más importante, atrapa los colorantes y los compuestos volátiles de tal forma que, cuanto más tiempo lleva la tinta

---

<sup>32</sup> Duxbury, D. F.; *The Photochemistry and Photophysics of Triphenylmethane Dyes In Solid and Liquid Media*. Chemical Reviews, 1993, 93 (1): 381-433.

depositada en el papel, mayor dificultad adquiere la extracción de estos componentes.

Si se pretende estimar el tiempo que lleva una tinta depositada en el papel, será necesario establecer una relación entre los procesos físico-químicos detallados anteriormente con parámetros medibles y reproducibles. Igualmente, se precisará establecer una correlación entre la variación de los mencionados parámetros y el tiempo.

#### **1.2.4. Edad relativa y edad absoluta**

Dentro del marco del perfil dinámico, el establecimiento de la edad de la tinta puede realizarse según dos criterios<sup>33</sup>:

- **Edad relativa:** este concepto se refiere al establecimiento de cuál de dos trazos realizados con tinta de la misma fórmula ha sido depositado antes que el otro sobre el mismo papel.

El concepto de edad relativa exige dos condiciones *sine qua non*:

**a)** las tintas comparadas tienen que tener la misma fórmula, tienen que haber sido depositadas en el mismo papel y haber sido guardadas con las mismas condiciones de almacenaje.

**b)** La cantidad de tinta de las muestras a comparar ha de ser igual en todos los casos.

---

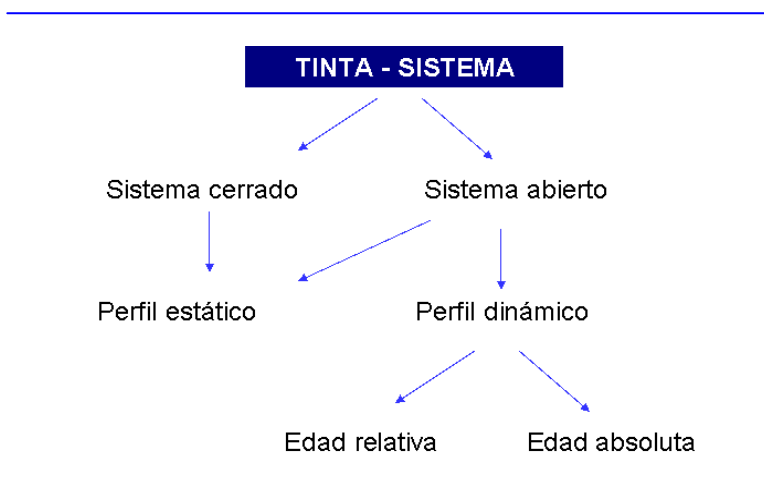
<sup>33</sup> Cantú, A., Brunelle, R; *The Relative Aging of Ink*. Technical Communication in the Annual Meeting of the American Society of Questioned Documents Examiners, 1980 Vancouver, Canadá.

## CAPÍTULO 1

- **Edad absoluta:** Este concepto se introdujo de forma operacional por Aginsky<sup>34</sup> para estimar la edad de una tinta, sin previa identificación de la fórmula de la misma y sin un patrón de comparación.

Su propuesta era inducir un envejecimiento artificial de la tinta por medio de calor con el fin de poder comparar el estado de envejecimiento de la tinta no calentada con el de la tinta previamente calentada.

En el Esquema 1.1, se presenta un resumen de la relación de los conceptos definidos hasta el momento.



**Esquema 1.1.** Esquema de los conceptos básicos definidos en relación con tintas de escritura manual.

---

<sup>34</sup> Aginsky, V.; *Current Methods for Dating Inks – Which is the Best?*. Proceedings of 49<sup>th</sup> Annual Meeting American Academy of Forensic Sciences. New York 1997.

### **1.2.5. Independencia de la masa**

Puesto que datar una tinta requiere siempre la realización de una comparación, la cantidad de tinta muestreada debería de ser la misma para todas las muestras, de modo que los resultados no dependan de la cantidad de tinta muestreada.

Desafortunadamente, idénticas longitudes de trazo de escritura no contienen la misma cantidad de tinta, incluso si se trata de trazos de similares características en cuanto a grosor, presión, anchura, etc. Este hecho implica la necesidad de una metodología que asegure que las mediciones sean independientes de la cantidad de tinta muestreada, **“independencia de la masa”**<sup>35</sup>. Una solución a este problema consiste en normalizar mediante relaciones entre dos medidas que dependen linealmente de la cantidad de tinta muestreada. Por lo tanto, su razón será independiente de la masa de tinta utilizada en la toma de muestra.

## **1.3. ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL**

---

### **1.3.1. Antecedentes**

Hasta los años 50, los primeros y escasos estudios de datación que se realizaron fueron sobre tintas ferrogalotánicas<sup>36,37,38,39,40</sup>, de uso habitual en

---

<sup>35</sup> Aginsky, V.; *Current Methods for Dating Inks – Which is the Best?*. Proceedings of 49<sup>th</sup> Annual Meeting American Academy of Forensic Sciences. New York 1997.

<sup>36</sup> Mitchell, C.; *Examination of the Age of Ink in Writing*. The Analyst, July 1920, XLV(532): 247-258.

## CAPÍTULO 1

aquella época. A partir de ese momento, se observa un incremento exponencial en el número de publicaciones en este campo, que no ha dejado de crecer hasta la actualidad, Fig. 1.4.



**Fig.1.4.** Evolución histórica del número de publicaciones realizadas sobre tintas de escritura manual.

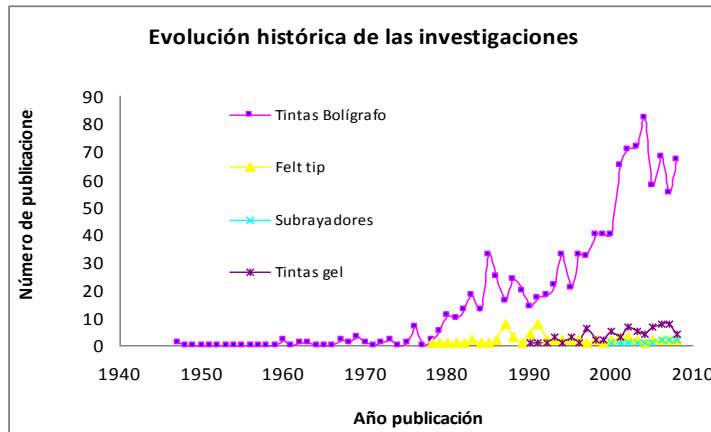
El mayor número de publicaciones se centran, desde su introducción en el mercado, en las tintas de bolígrafo, siendo los artículos sobre otras tintas como: roller, marcadores y gel, meramente testimoniales, Fig. 1.5.

<sup>37</sup> Sen, N; Ghosh,P.; *Dating Iron-base Ink Writings on Documents*. Journal of Forensic Sciende, Octubre 1971, 16 (4): 511-520.

<sup>38</sup> Kikuchi, Y.; *Estimation of Age of Blue Black Ink Writing (I)*. Japanese Police Science Laboratory Report, 1959, 12 (3): 379-386.

<sup>39</sup> Kikuchi, Y.; *Studies on the Age of Iron-Gallotannate Ink Writing (II) the Chromatic Study of Ink Stain*. Journal of Criminology, 1960, 26 (2): 39-59.

<sup>40</sup> Kikuchi, Y.; *Estimation of Age of Blue Black Ink Writing (III)*. Japanese Police Science Report, 1963, 16 (1): 83-86.



**Fig.1.5.** Evolución histórica de las publicaciones llevadas a cabo sobre útiles de escritura manual: tintas bolígrafo, puntas de fieltro (felt tip), subrayadores y tintas gel.

Los estudios de datación de tintas de útiles de escritura manual actuales están basados en los estudios realizados para las tintas ferrogalotánicas.

Con estas tintas se realizaban tres tipos diferentes de test:

- i) **Test de migración:** Mitchell (1920)<sup>41</sup> estudió la cantidad de tinta que se difunde aplicando una gota de disolución de ácido oxálico ( $C_2O_4H_2$ ) sobre el trazo, en base a la velocidad de reacción y a la cantidad de tinta que migra. A mayor velocidad de reacción más fresca se considera la tinta.

Yukie Kikuchi<sup>42,43,44</sup> realizó un estudio similar al anterior consistente en depositar una gota de ácido oxálico sobre el trazo de tinta y

<sup>41</sup> Mitchell, C.; *Examination of the Age of Ink in Writing*. The Analyst, July 1920, XLV(532): 247-258.

<sup>42</sup> Kikuchi, Y.; *Estimation of Age of Blue Black Ink Writing (I)*. Japanese Police Science Laboratory Report, 1959, 12 (3): 379-386.

## CAPÍTULO 1

examinar la dispersión que tiene lugar. Las diferencias con el test anterior son las siguientes:

- a) Disminución de la concentración de la disolución de ácido oxálico con respecto a la usada por Mitchell,
- b) Introducción del análisis cuantitativo en base a mediciones de tiempo y de un blanco de papel.
- c) Construcción de curvas de envejecimiento teniendo en cuenta la variable tiempo de disolución con respecto a la edad de la tinta.

ii) **Test de Cambio de color:** Soderman y O'Connel (1935)<sup>45</sup> compararon la degradación del color que sufrían unos trazos de tinta sometidos a la exposición de rayos U.V. controlada, con el resto del documento que no ha sido sometido a dicha radiación.

Por otro lado, a Sen y a Ghosh<sup>46</sup> se les debe la introducción de la utilización de relaciones para la normalización de la masa de tinta, con el fin de eliminar la dependencia de la misma en las medidas tomadas.

Los conceptos utilizados en estos trabajos subyacen en las investigaciones llevadas a cabo con tintas de bolígrafo, como son:

---

<sup>43</sup> Kikuchi, Y.; *Studies on the Age of Iron-Gallotannate Ink Writing (II) the Chromatic Study of Ink Stain*. Journal of Criminology, 1960, 26 (2): 39-59.

<sup>44</sup> Kikuchi, Y.; *Estimation of Age of Blue Black Ink Writing (III)*. Japanese Police Science Report, 1963, 16 (1): 83-86.

<sup>45</sup> Soderman, H., O'Connel, J.; *Modern Criminal Investigation*, 1st edition. Literary Digest Books, Funk & Wagnalls Company, New York/London, 1935: 408.

<sup>46</sup> Sen, N.K., Ghosh P.C.; *Dating Iron-Base Ink Writings on Documents*. Journal of Forensic Sciences, 1971, 16 (4): 511-520.



- 1.- Los cambios en la extracción con el tiempo.
- 2.- La comparación de una tinta con ella misma sometida a un proceso de envejecimiento acelerado.
- 3.- El cálculo de relaciones para resolver el problema de la independencia de la masa.
- 4.- El empleo de blancos (muestras de papel sin tintas).

### **1.3.2. Métodos de datación de tintas basados en el estudio de las resinas**

Las primeras investigaciones<sup>47</sup> desarrolladas en base a la cantidad y a la facilidad con la que un determinado compuesto es extraído por un disolvente se sitúan en 1988. Estos estudios se fundamentan en el hecho de que cuanto mayor sea el grado de secado y de endurecimiento de las resinas, mayor dificultad se observará en la extracción de los componentes de la tinta que han quedado atrapados por ellas.

La eficiencia de la extracción se refleja en dos conceptos:

- i)** *La facilidad de la extracción* definida como la velocidad con la que se extrae la tinta. Hay dos parámetros que permiten caracterizar este concepto. **a)** R-ratio o relación de la cantidad de tinta extraída a un tiempo  $t$ , como una fracción de la cantidad de tinta extraída tras un período más largo ( $t + t_{\infty}$ ). Es de esperar que el valor de R decrezca con la edad de la tinta sobre el papel. **b)** Tiempo de extracción  $t_L$ : es

---

<sup>47</sup> Cantú, A.; *Comments on the Accelerated Aging of Ink*. Journal of Forensic Sciences, May 1988, 33 (3):744 -750.

## CAPÍTULO 1

el tiempo que se tarda en extraer L, donde L es la cantidad de tinta extraída del papel. En este caso, el valor de  $t_L$  aumentará con la edad.

- ii) *La cantidad de tinta que puede ser extraída.* El parámetro con el que se caracteriza este concepto es el porcentaje de extracción P, o porcentaje de una tinta que puede ser extraída . Se espera una disminución del valor de P con la edad.

Cantú y Prough<sup>48</sup> desarrollaron y describieron en profundidad la llamada “Técnica de Extracción con Disolvente” (“Solvent Extraction Technique”), para medir la edad relativa de una tinta. Esta técnica está basada en la premisa de que cuanto más tiempo lleve una tinta depositada en el papel más seca estará y será más difícil extraerla o, lo que es lo mismo, la eficiencia de la extracción será menor.

Con posterioridad Brunelle et al<sup>49</sup> desarrollaron la “Técnica de extracción con Disolvente Único” o “Single-Solvent Extraction Technique”. Ahora bien, esta técnica es dependiente de la masa. Con el fin de solucionar este handicap, Brunelle y Lee<sup>50</sup> desarrollaron otra técnica para datar tintas de bolígrafo denominada “Técnica de la Proporción de Colorantes” o “Dye

---

<sup>48</sup> Cantú, A., Prough, R.; *On the Relative Aging of Ink – The Solvent Extraction Technique*. Journal of Forensic Sciences JFSCA, Sept. 1987, 32 (5):1151-1174.

<sup>49</sup> Brunelle, R.; Breedlove, C.; Midkiff, C.; *Determining the Relative Age of Ballpoint inks using a Single-Solvent Extraction Technique*. Journal of Forensic Sciences, Nov. 1987, 32 (6): 1511-1521.

<sup>50</sup> Brunelle, R.; Lee, H.; *Determining the Relative Age of Ballpoint Ink Using to Single-Solvent Extraction Mass-Independent Approach*. Journal of Forensic Sciences, 1989, 34(5): 1166-1182.

Ratio Technique”, en la que se extraen los colorantes de la tinta con disolventes débiles. En esta técnica se supone que: a) Los componentes de las tintas disminuyen su solubilidad en los disolventes orgánicos cuando la tinta envejece y b) la ligera decoloración de los tintes es, también, un factor del envejecimiento de las tintas.

Isaacs y Clayton<sup>51</sup>, en un intento de reducir los errores de manipulación de las muestras de los métodos de Cantú y Brunelle, utilizaron disolventes polares para extraer los colorantes. Por ello, emplearon la técnica de cromatografía líquida de alta resolución con detector de fila de diodos y ultravioleta/visible (High Performance Liquid Chromatography Diode Array Detector and Ultraviolet-Visible, HPLC- DAD UV-Vis) con el fin de obtener las curvas de extracción. Estos investigadores no llegaron a resultados concluyentes.

Las resinas en sí mismas han sido poco estudiadas en este campo debido a la dificultad que entrañan por su complejidad, tanto por la diversidad en la formación de las cadenas poliméricas como por su interacción con otros compuestos presentes en la formulación de las tintas.

Aginsky<sup>52,53</sup> fue el primero que propuso el uso de la cromatografía de capa fina con el fin de realizar un seguimiento con el tiempo de la evolución de

---

<sup>51</sup> Isaacs M., Clayton, N.; *The examination of Aged Ballpoint Ink Writing by Solvent Extraction/Spectrophotometry*. Technical note No 749. Central Research and Support Establishment, Home Office Forensic Science Service, Aldermaston, Reading, Berkshire, RG7 4PN. May 1990.

<sup>52</sup> Aginsky, V.; *Some New Ideas for Dating Ballpoint Inks-A Feasibility Study*. Journal of Forensic Sciences, 1993, 38 (5): 1134-1150.

## CAPÍTULO 1

los componentes no coloreados de las tintas, entre los que se encuentran las resinas.

En esta misma línea de investigación, con técnicas más actuales se estudian los procesos de envejecimiento de las resinas. Kirsch et al<sup>54,55,56</sup> demostraron que la identificación y cuantificación directa de los componentes moleculares y de las sustancias resultado del envejecimiento de las resinas pueden estudiarse empleando la técnica de espectrometría de masas con desorción/ionización láser asistida por matriz y/o Ionización por electrospray (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization and/or electrospray ionization mass spectrometry, MALDI-MS y/o ESI-MS). Los resultados obtenidos permitieron identificar determinados lotes y determinar la fecha de su producción así como detectar la descomposición térmica y fotoquímica en los procesos de envejecimiento. Además de las técnicas MALDI y ESI-MS, Kirsch et al utilizaron Resonancia del Ion Ciclotrón con transformada de Fourier (Fourier transform ion cyclotron resonance FTICR) con el fin de evitar trabajar con los complejos espectros de masas proporcionados por las resinas.

---

<sup>53</sup> Aginsky, V.; *Determination of the Age of Ballpoint Pen Ink by Gas and Densitometric Thin-Layer Chromatography*. Journal of Chromatography A., 1994. 678(1): 119-125.

<sup>54</sup> Kirsch, D., Weyermann, C., Spengler, B.; *Untersuchungen zum Alterungsverhalten on Kugelschreibereinträgen*. 38th DGMS conference (Deutsche Gesellschaft für Massenspektrometri), Rostock. 6-9 march 2005.

<sup>55</sup> Kirsch, D., Weyermann, C., Koehler, F., Spengler, B., *Mass Spectrometric Investigation of the Aging of Ballpoint Inks*. 53<sup>th</sup> ASMS conference. San Antonio Texas. USA, June 2005.

<sup>56</sup> Kirsch, D.; *Explorative Project to Determine Resins and their Aging Products in Ballpoint inks by Mass Spectrometry*. 4<sup>th</sup> Conference of the European Document Expert Working Group. Netherlands 27-30 September 2006.

### **1.3.3. Métodos de datación de tintas basados en el estudio de los componentes volátiles**

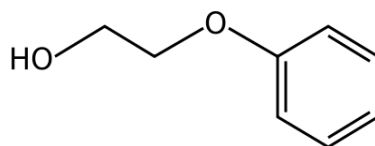
En este grupo están descritos los métodos de datación que se relacionan con los compuestos volátiles de las tintas. Los componentes volátiles comienzan su proceso de evaporación tan pronto como la tinta se deposita en el papel y, a su vez, como en el caso de los colorantes, se verán atrapados en la estructura de las resinas debido a los procesos de polimerización que sufren las mismas; disminuyendo la facilidad de extracción de dichos compuestos volátiles. La cantidad de componente volátil extraído en un momento determinado dependerá de la cantidad que se haya volatilizado, así como del grado de polimerización que han alcanzado las resinas, hasta ese momento.

El primer trabajo desarrollado en esta línea corresponde a Stewart<sup>57</sup>, quien determinó que la proporción de los componentes volátiles de una tinta decrece con el tiempo desde que la tinta se ha depositado en el papel. Stewart monitorizó esta disminución de los componentes volátiles por medio de cromatografía de gases con detector de ionización de llama (Gas Chromatography Flame Ionization Detector, GC-FID). Sin embargo, Stewart no especificaba cuál es el compuesto volátil del que se hace el seguimiento, si bien en los trabajos posteriores de LaPorte<sup>58</sup> y de Gaudreau-Brazeau<sup>59</sup> se indicaba que se trata del fenoxietanol (PE), Fig. 1.6.

---

<sup>57</sup>Stewart, L. F.; *Ballpoint Ink Age Determination by Volatile compounds Component Comparison - A Preliminary Study*. Journal of Forensic Sciences JFSCA, April 1985, 30 (2): 405-411.

<sup>58</sup>LaPorte, G., Wilson, J., Cantu, A., Mancke, S.A., Fortunato, S.L.; *The Identification of 2-Phenoxyethanol in Ballpoint inks Using Gas Chromatography/Mass*



P.E. 247 °C

---

**Fig. 1.6.** Estructura del fenoxietanol.

El método de Stewart presenta dos limitaciones claras: 1) que se necesita saber o identificar la fórmula de la tinta problema y obtener información sobre sus componentes volátiles a través de la industria fabricante y 2) Las condiciones de almacenamiento de la tinta cuestionada deben ser conocidas e idénticas a las de la tinta patrón.

Humecki<sup>60</sup> introdujo el empleo de la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) para el estudio del comportamiento de las tintas de bolígrafo con el tiempo midiendo la disminución de la banda de vibración del grupo hidroxilo(-OH), que parece estar relacionada con la pérdida de componentes volátiles con el tiempo; aunque sería factible suponer que esta banda pueda estar también influida por los procesos de polimerización y oxidación que tienen lugar en las resinas.

---

*Spectrometry-Relevance to Ink Dating.* Journal of Forensic Sciences, Jan. 2004, 49 (1):155-9.

<sup>59</sup> Brazeau, L.; Gaudreau, M.; *Ink Dating using to Solvent Loss Ratio Method.* Proceedings of the 60<sup>th</sup> Annual conference of the American Society of Questioned Document Examiners - San Diego, California August 14 - 19, 2002.

<sup>60</sup> Humecki, H.J.; *Experiments in Ball Point Ink Aging Using Infrared Spectroscopy.* Technique Communication in the International Symposium on Questioned Documents, July 30-August 1, 1985, FBI Academy, Quantico, VA, U.S. Government Printing Office, Washington, DC 20402: 131-135.

La representación de una curva de envejecimiento en función de la razón de las bandas de absorción OH/CH y del tiempo daba lugar a una curva fuertemente decreciente durante los primeros años, cuyo decrecimiento se atenuaba con posterioridad; convirtiéndose en asintótica alrededor de los 10 años.

Aginsky desarrolló entre 1993 y 1997 varios métodos basados en el estudio de los componentes volátiles:

En el primero de ellos<sup>61</sup>, tras la identificación de la tinta por cromatografía de capa fina (Thin Layer Chromatography, TLC), se extraen los componentes volátiles presentes y se analizan por cromatografía gaseosa-espectrometría de masas (Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS). A continuación, se extraen los tintes de la misma muestra con piridina; midiendo sus valores de absorbancia. Posteriormente, se establecen todas las relaciones posibles entre compuestos volátiles y entre tintes y compuestos volátiles, etc. Se comparan estas relaciones con las de la tinta previamente identificada con fines de datación.

En el segundo de ellos, se realiza una extracción secuencial<sup>47</sup>. Primero se extraen los componentes volátiles con un extractante débil, es decir que no permita una extracción total, analizando el resultado de la extracción mediante GC y, tras llevar la muestra a sequedad, se realiza una nueva extracción de los componentes volátiles restantes con un extractante fuerte

---

<sup>61</sup> Aginsky, V.; *Some for New Ideas Dating Ballpoint Inks-A Feasibility Study. Journal of Forensic Sciences*, 1993, 38 (5): 1134-1150.

## CAPÍTULO 1

que permita extraer en su totalidad los volátiles, volviendo a analizar el resultado mediante GC-MS. Finalmente, se establece un porcentaje de la cantidad de masa de componente volátil extraído con el disolvente débil respecto al total extraído con el disolvente fuerte, utilizando estos porcentajes para realizar las curvas de envejecimiento.

En estos dos métodos es necesario conocer la fórmula de la tinta a analizar así como obtener información de los fabricantes de la misma.

Para solventar este problema, Aginsky<sup>62</sup> desarrolló en 1994 un nuevo procedimiento en el que utilizaba la técnica de cromatografía gaseosa para determinar los componentes volátiles con mediciones realizadas a la propia tinta sometida a un envejecimiento acelerado y sin envejecer.

Basado en los avances de Aginsky<sup>48,63</sup>, Brazeau y Gaudreau<sup>64</sup> presentaron en el año 2002 un nuevo método denominado "*Método de la Proporción de Pérdida de Disolvente*" o "*Solvent Loss Ratio Method*" (SLRM). Este método se sigue usando en la actualidad en la Agencia de Ingresos y Aduanas de Canadá para datar documentos.

---

<sup>62</sup> Aginsky, V.; *Determination of the Age of Ballpoint Pen Ink by Gas and Densitometric Thin-Layer Chromatography*. Journal of Chromatography A., 1994, 678(1): 119-125.

<sup>63</sup> Aginsky, V.; *Dating and Characterizing Writing Stamp Pad and Jet Printer Inks by Gas Chromatography/Mass Spectrometry*. International Journal of Forensic Science Document Examiner, 1996, 2 (2): 103-116.

<sup>64</sup> Brazeau, L., Gaudreau, M.; *Ink Dating using to Solvent Loss Ratio Method*. Presented at the 60<sup>th</sup> Annual conference of the American Society of Questioned Document Examiners - San Diego, California August 14 - 19, 2002.



Como su propio nombre indica mide la evaporación de los disolventes en la tinta para conseguir una estimación del tiempo que lleva la misma depositada en el papel. Este método puede ser empleado cuando una tinta contenga fenoxietanol y no hay necesidad de tener una base de datos de tintas toda vez que se compara la tinta con ella misma. La mayor limitación es que la pérdida del PE se estabiliza en torno a los dos años.

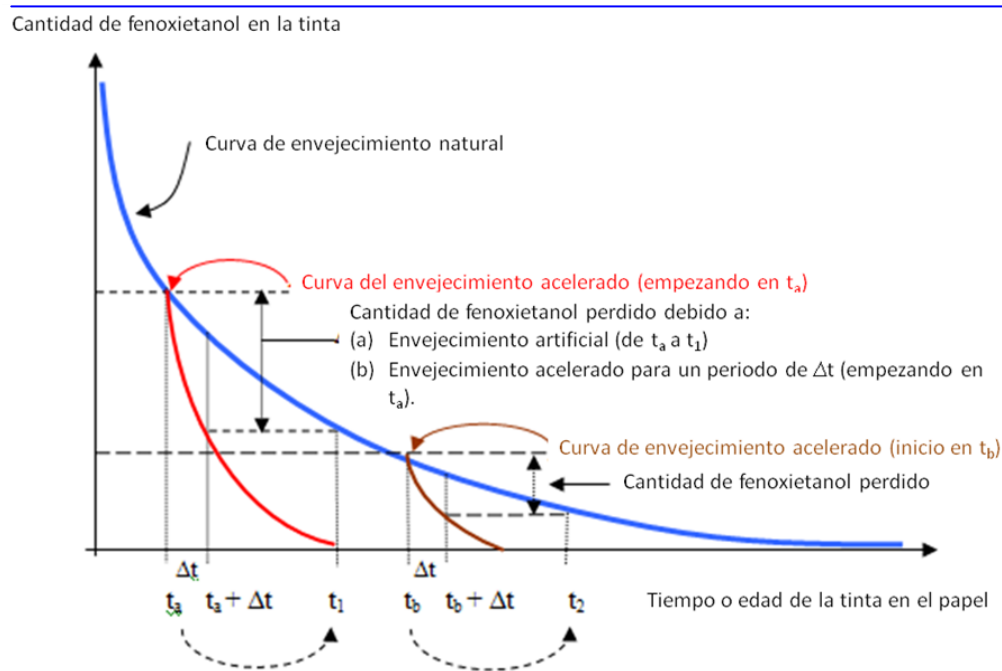
Dicho método se basa en la cinética de vaporización del PE: La cantidad de fenoxietanol contenido en la tinta se volatiliza a gran velocidad en los primeros seis a ocho meses desde que la tinta ha sido depositada sobre el papel. Entre los seis y los dieciocho meses disminuye el grado de pérdida de PE hasta llegar a estabilizarse en torno a los dos años.

El establecimiento del porcentaje de pérdida de disolvente a una edad determinada de la tinta se lleva a cabo cuantificando la cantidad de PE presente en la tinta problema mediante GC-MS. Este valor se relaciona con la cantidad de PE presente en una muestra idéntica de la misma tinta que ha sido sometida a un envejecimiento artificial por calentamiento. La expresión matemática para determinar el porcentaje de pérdida se muestra en la Ec. 1.1.

$$R(\%) = [(PE_{\text{tinta sin calentar}} - PE_{\text{tinta calentada}}) / PE_{\text{tinta sin calentar}}] \times 100 \quad \text{Ec. 1.1}$$

La edad de la tinta en el papel dependerá de R%. Si este porcentaje es mayor o igual que 50, se establecerá un periodo de hasta 150 días de la tinta sobre el papel; si el porcentaje está entre el 50 y el 25, se establecerá un periodo de hasta 300 días; y si es menor que 25, de más de 300 días.

Este método queda esquematizado en la Figura 1.7.



**Fig. 1.7.** Representación gráfica de la cinética de evaporación de fenoxietanol de una tinta en el proceso de envejecimiento natural y artificial, de forma comparativa. (Imagen por cortesía de los autores).

En otro estudio elaborado por LaPorte et al<sup>65</sup>, se cuantificó la frecuencia de utilización de fenoxietanol en la formulación de las tintas de bolígrafo, resultando ser en torno al 85% en las negras, y el 83% en las azules.

Con respecto al sistema de extracción de los componentes volátiles se ha venido utilizando la extracción sólido-líquido, aunque en el año 2000

<sup>65</sup> LaPorte, G., Wilson, J., Cantu, A., Mancke, S.A., Fortunato, S.L.; *The Identification of 2-Phenoxyethanol in Ballpoint inks Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry-Relevance to Ink Dating*. Journal of Forensic Sciences, Jan. 2004, 49 (1): 364-370.

Brazeau y Gaudreau<sup>66,67</sup> y más recientemente en el 2003 Andrasko<sup>68</sup>, propusieron la microextracción en fase sólida (Solid Phase Microextraction, SPME) como una alternativa no destructiva.

Bügler, Buchner y Dallmayer emplean la desorción térmica (Thermal Desorption, TD) acoplada a GC-MS para datar tintas de bolígrafo<sup>69,70</sup>. Este método aplica una técnica de desorción térmica en dos etapas a la misma muestra de tinta. Los autores proponen su método como independiente de la cantidad de tinta muestreada y con la ventaja de evitar cualquier contaminación debida al tratamiento de la muestra.

Para la determinación de la edad de la tinta del trazo estudiado, se establece la razón V entre la cantidad de compuestos volátiles extraídos por desorción térmica a baja temperatura (70°C, 20 min.), M<sub>1</sub>, y la cantidad de compuestos volátiles extraídos a una temperatura elevada (200°C, 5 min.), M<sub>2</sub>, según la Ec. 1.2.

$$V = [M_1 / (M_1 + M_2)] \times 100 \quad \text{Ec. 1.2}$$

---

<sup>66</sup> Brazeau, L., Gaudreau, M.; *The Use of Solid Phase Micro-Extraction (SPME) in the Development of a Method to Determine the Ageing Characteristics of Inks*. Proceedings of 58<sup>th</sup> Meeting of the ASQDE in Ottawa 2000.

<sup>67</sup> Brazeau, L., Gaudreau, M.; *Ballpoint Pen Inks: The Quantitative Analysis of Ink Solvents on Paper by Solid-Phase Microextraction*. Journal of Forensic Sciences, 2007, 52 (1): 209-215.

<sup>68</sup> Andrasko, J.; *A Simple Method for Distinguishing between Fresh and Old Ballpoint Pen Ink Entries*. Forensic Science International, 2003, 136 (1): 80-81.

<sup>69</sup> Bügler, J., Buchner, H., Dallmayer, A.; *Age Determination of Ballpoint Ink by Thermal Desorption and Gas Chromatography-Mass Spectrometry*. Proceedings of Annual ASQDE Meeting – Montreal, Canada, 2005.

<sup>70</sup> Bügler, J., Buchner, H., Dallmayer, A.; *Age Determination of Ballpoint Ink by Thermal Desorption and Gas Chromatography-Mass Spectrometry*. Journal of Forensic Sciences, 2008, 53 (4): 982-988.

## **CAPÍTULO 1**

Bügler, Buchner y Dallmayer encontraron tres grupos diferentes de tintas en función de su comportamiento:

1. Tintas que no tienen una cantidad detectable de fenoxietanol cuando se las calienta a 70°C. Estas suponen el 38,5% del total de tintas analizadas.
2. Tintas de secado rápido o tintas cuyos valores de V disminuyen por debajo de un 10% en las dos semanas siguientes al haber sido depositadas sobre el papel y siguen en los mismos niveles durante los siguientes 20 meses. Estas son un 25% del total de las tintas analizadas.
3. Tintas de secado lento o tintas cuyos valores de V son mayores para tintas frescas, pero que disminuyen hasta por debajo del 10% durante el tiempo de duración de la prueba. Estas tintas constituyen el 36,5% del total de tintas analizadas.

Este método es aplicable a las tintas del tercer grupo y que tengan una edad en el papel de menos de 2 años.

Weyerman y Spengler<sup>71</sup> han desarrollado una transformación matemática que permite establecer un paralelismo entre las curvas de envejecimiento artificial y el modelo de envejecimiento natural proporcionando una buena simulación, especialmente para los disolventes de las tintas.

Los métodos mayoritariamente empleados a nivel judicial son los desarrollados por Agynsky, Brazeau y Gaudreau, y Bügler et al. En la búsqueda de una aplicación correcta y ética de estos métodos en casos reales que se siguen en los tribunales, Weyermann et al<sup>72</sup> examinan, a la luz de un caso real, los requerimientos mínimos para la aplicación de los métodos basados en el análisis de los disolventes. Contemplan variables como la formulación de las tintas, la cantidad inicial de tinta depositada sobre el papel, el tipo de papel, y las condiciones ambientales y de almacenamiento.

Por último, Cantú<sup>73</sup>, utilizando como modelo una disolución de un soluto en un disolvente volátil no higroscópico, y basándose en la ley de Raoult que relaciona la presión de vapor de los componentes individuales y las fracciones molares, desarrolla una ecuación para el proceso de secado de una tinta que da soporte teórico a las teorías desarrolladas con anterioridad y en las que se basan los métodos anteriormente descritos. En el caso de

---

<sup>71</sup> Weyermann, C., Spengler, B.; *The Potential of Artificial Aging for Modelling of Natural Aging Processes of Ballpoint Ink*. Forensic Science International, 2008, 180: 23-31.

<sup>72</sup> Weyermann, C., Almog, J., Bügler, J., Cantu, A.A.; *Minimum Requirements for Application of Ink Dating Methods Based on Solvent Analysis in Casework*. Forensic Science International, 2011, in press.

<sup>73</sup> Cantú, A.; *A study of the Evaporation of a Solvent from a Solution – Application to Writing Ink Aging*. Forensic Science International, 2012, in Press.

## **CAPÍTULO 1**

los polímeros, la ley de Raoult se reemplaza por la teoría sobre disoluciones de Flory-Huggings.

### **1.3.4. Métodos de datación de tintas basados en el estudio de los colorantes**

Todos los métodos descritos en este apartado implican el estudio de la degradación de los compuestos coloreados de las tintas de bolígrafo con el tiempo.

En relación con los colorantes Aginsky<sup>74</sup> desarrolló un método de determinación microespectroscópico, basado en los cambios espectrales, a nivel microscópico, de la velocidad del cambio de color de la tinta cuando ésta se expone a bases orgánicas fuertes como la bencilamina o la piperidina.

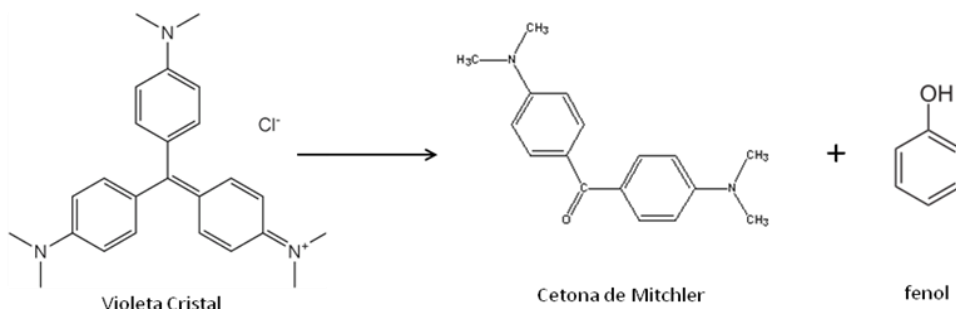
El mismo Aginsky<sup>75</sup> presentó en el congreso de la Asociación Internacional de Ciencias Forenses del año 1993 los resultados de un estudio sobre el envejecimiento del violeta cristal (CV) y el violeta de metilo (MV), dos de los colorantes usados normalmente en las tintas de bolígrafo azules, violetas y negras. Estos colorantes son fotolábiles por lo que si se guardasen en carpetas oscuras, protegidos de la luz, no cabría esperar cambios de color significativos. Sin embargo, Aginsky demostró que esos tintes, incluso en la oscuridad, sufrían un proceso oxidativo con el oxígeno del aire formando

---

<sup>74</sup> Aginsky, V.; *Some for New Ideas Dating Ballpoint Inks-A Feasibility Study*. Journal of Forensic Sciences, 1993, 38 (5): 1134-1150.

<sup>75</sup> Aginsky, V. *Advances in Forensic Science, Vol. 3*. Proceedings of 13<sup>th</sup> Meeting of the International Association of Forensic Sciences. Dusseldorf 1993.

derivados de difenilmetano (cetona de Mitchler) y fenol (Fig. 1.8). No encontró correlación entre la cetona de Mitchler y el tiempo que la tinta lleva depositada en el papel.



**Fig. 1.8.** Formación de Cetona de Mitchler a partir de VC.

Con el fin de determinar la edad relativa de la tinta en función de sus colorantes, Aginsky<sup>76</sup> desarrolló un método no destructivo basado en la microespectrofotometría.

El método consistía en comparar los valores de reflectancia especular y de reflectancia difusa de las capas superficiales y de las capas más profundas del trazo de tinta. El fundamento teórico de este método es que cuando una tinta envejece los mayores cambios tienen lugar en las capas superficiales del trazo de tinta, aquellas que están en contacto con el ambiente. En la superficie, los colorantes inestables sufren más cambios que los colorantes estables, y por tanto, su porcentaje disminuye con la edad. Estudiando las relaciones entre ambos en capas superficiales y profundas se podrá estimar el tiempo que la tinta lleva expuesta.

---

<sup>76</sup> Aginsky, V.; *A Microspectrophotometric Method for Dating Ballpoint Inks – A Feasibility Study*. *Journal of Forensic Sciences*, 1995, 40 (3): 475-478.

## CAPÍTULO 1

Aunque Lyter y McKeown<sup>77</sup> realizaron una investigación con la técnica de Espectrometría de Masas de Ión Secundario con Analizador de Tiempo de Vuelo (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, TOF-SIMS) y examinaron tintas envejecidas natural y artificialmente llegando a la conclusión de que este método podía distinguir escritos de diferentes fechas, en base a la presencia de diferentes proporciones de tintes presentes en las tintas, los trabajos más relevantes en este campo son los realizados por Andrasko<sup>78,79</sup>.

En el primero de ellos, estudiaba los cambios que se producen en los colorantes que componen las tintas de bolígrafos expuestas a la luz natural y a la luz artificial (luz fluorescente). Hizo un seguimiento de los tintes CV, MV y TPR, que se encuentran habitualmente como cationes en los valores de pH estudiados.

Estos tres tintes tienen poca resistencia a la luz, especialmente el CV y el MV se descomponen bajo la luz del día. La descomposición implica una sucesiva pérdida de los grupos metilo que son remplazados por hidrógenos. Esto es, CV se descompone en MV y MV en TPR, mientras que el TPR se descompone en otras sustancias similares debido a la gradual pérdida de los grupos metilo.

---

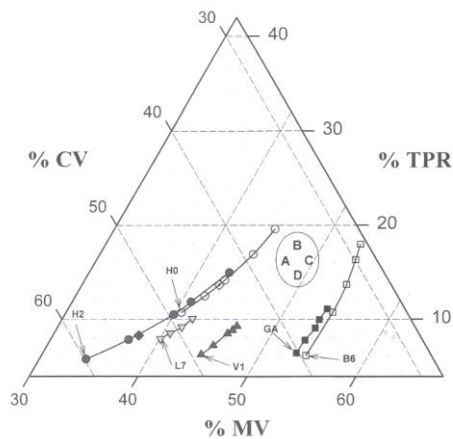
<sup>77</sup> Lyter, A., McKeown, P.; *A Study of Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS) as a Tool for the Dating of Writing Ink*. Annual Meeting of the American Academy of Forensic Sciences, Seattle, Washington, 2001:297.

<sup>78</sup> Andrasko, J.; *HPLC Analysis of Ballpoint Pen Inks Stored at Different Light Conditions*. Journal of Forensic Sciences, 2001, 46(1): 21-30.

<sup>79</sup> Andrasko J.; *Changes in Composition of Ballpoint Pen Inks on Aging in Darkness*. Journal of Forensic Sciences, 2002, 47 (2): 324-327.



Andrasko ilustró los cambios de composición de la tinta en diagramas ternarios (Fig. 1.9). Estos tres compuestos están relacionados entre sí de forma que la suma del área de los tres picos detectados a 540 nm es el 100%, sin considerar la presencia y concentración de otros compuestos.



**Fig. 1.9.** *Diagrama ternario de los cambios de composición de CV, MV y TPR y las diferentes condiciones de luz presentado por Andrasko en el mencionado artículo. Imagen cortesía del autor.*

La conclusión de Andrasko en este trabajo fue que no siempre es fácil determinar que dos entradas de tintas de diferentes documentos son diferentes, ya que una pequeña exposición a la luz hace que, en cualquier momento, las propiedades ópticas (color, luminiscencia infrarroja) y las propiedades químicas varíen como se ha explicado con anterioridad (CV→MV→TPR). Igualmente concluyó que con la evaluación de estos cambios se puede llegar a determinar la edad de varias entradas de tinta depositadas sobre un mismo documento.

## CAPÍTULO 1

En el segundo estudio, Andrasko<sup>80</sup> estudió los cambios químicos que sufren los compuestos en la oscuridad, concluyendo que eran los mismos que se habían descrito para tintas expuestas a la luz y a la humedad pero mucho más lentos. Al igual que en el caso previo, la edad de la tinta fue monitorizada a través de un diagrama ternario que combinaba los tintes CV, MV, TPR y azul victoria (VB), proponiendo este sistema sobre diagramas ternarios para concluir la edad relativa de dos tintas de la misma composición que están depositadas en el mismo papel.

Ambos estudios tendrían su aplicación principal en documentos como diarios y documentos similares donde dos tintas o más se pueden encontrar en orden cronológico.

Siegel et al<sup>81</sup> realizaron igualmente un estudio mediante Espectrometría de Masas con desorción/ionización Laser (Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry, LDI-MS) para explicar las estructuras de los colorantes presentes en las tintas y seguir sus variaciones químicas con el tiempo. Los tintes se envejecieron artificialmente usando luz UV o luz incandescente; siendo analizados por LDI/MS para su caracterización.

---

<sup>80</sup> Andrasko J.; *Changes in Composition of Ballpoint Pen Inks on Aging in Darkness*. Journal of Forensic Sciences, 2002, 47(2): 324-327.

<sup>81</sup> Siegel, J., Allison, J., Mohr, D., Dunn, J.; *The Use of Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry in the Analysis of Inks in Questioned Documents*. Journal of Forensic Sciences, 2005, 46(6): 425-429.

Weyermann et al<sup>82</sup> estudiaron los procesos de envejecimiento y más específicamente la pérdida de color de los tintes de las tintas de bolígrafo sobre el papel. En concreto, investigaron los procesos de degradación del violeta de metilo (MV) y del violeta de etilo (EV), haciendo uso de las técnicas LDI y MALDI – MS, y llegaron a las siguientes conclusiones:

- 1.- La extracción de los analitos con determinados disolventes pueden inducir efectos indeseables.
- 2.- Los resultados obtenidos mediante las técnicas MALDI y LDI-MS proporcionan información valiosa sobre la degradación de las tintas.
- 3.- Las curvas de envejecimiento utilizadas son una herramienta que da gran información sobre los procesos de degradación de los tintes con resultados reproducibles y un pequeño margen de error.

### **1.3.5. Métodos de datación para tintas gel**

La bibliografía recoge tres trabajos publicados en el año 2006 sobre la datación de las tintas gel:

- 1.- Estudio de la degradación de las tintas gel azules mediante la técnica de cromatografía líquida de alta resolución de par iónico (Ion-Pair High

---

<sup>82</sup> Weyermann C., Kirsch D., Costa-Vera, C., and Spengler, B.; *Photo-fading of Ballpoint Dyes Studied on Paper by LDI and MALDI MS*; Journal of American Society of Mass Spectrometry, 2006, 17: 297-306.

## CAPÍTULO 1

Performance Liquid Chromatography IP-HPLC) y por espectrometría de masas en tandem con ionización por electro spray (Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry, ESI-MS/MS<sup>83</sup>).

2.- Datación de trazos negros de roller y útiles gel por cromatografía de gases y espectrofotometría UV-Vis<sup>84</sup>.

3.- Clasificación y datación de las tintas de gel negras por cromatografía líquida de alta resolución de pares iónicos (IP-HPLC)<sup>85</sup>.

En el primero de los trabajos se realizó inicialmente una prueba de solubilidad en metanol con el fin de dividir las tintas gel en dos grandes grupos en función de sus colorantes: las basadas en pigmentos y las basadas en tintes. Se estudiaron estas últimas siguiendo la evolución de los tintes de las tintas gel azules y sus productos de foto-degradación tras los procesos de envejecimiento.

En la segunda investigación se evaluó la datación de tintas con base acuosa, tanto roller como gel, estudiando la pérdida de disolventes de la tinta con el tiempo, creando una curva de envejecimiento por cada uno de los

---

<sup>83</sup> Yi-Zi L., Jing Y., Meng-Xia X., Yuan L., Jie H., Ting Ting J.; *Classification and Dating of Black Gel Pen Ink by Ion-Pairing High-Performance Liquid Chromatography*. Journal of Chromatography, 2006, 1135: 57-64.

<sup>84</sup> Yuanyuan X., Jinghan W., Licuan Y.; *Dating the Writing Ink of Black to Roller and Gel Inks by Gas Chromatography and UV-Vis Spectrophotometry*. Forensic Science International, 2006, 162: 140-143.

<sup>85</sup> Yi-Zi L., Jing Y., Meng-Xia X., Ye chen, Jian Guo-Yu, Yue G.; *Studies on the Degradation of Blue Gel Pen Dyes by Ion-Pairing High Performance Liquid Chromatography and Electrospray Tandem Mass Spectrometry*. Journal of Chromatography, 2006, 1125: 95-103.

disolventes presentes en las curvas. Con el fin de obtener las edades absolutas de las tintas se calcularon los porcentajes de extracción al igual que se hace para las tintas de bolígrafo.

En ningún caso a lo largo de todo el trabajo se hace referencia a qué disolvente(s) se está/n analizando.

El último de los trabajos consiste en la clasificación y datación de las tintas negras de gel. Al igual que con las tintas azules, se hace una prueba de solubilidad con metanol dividiéndolas en dos grandes grupos: las que contienen pigmentos y las que contienen tintes. Se estudia la degradación de los tintes suponiendo que el seguimiento de los mismos ofrece una información más útil para valorar la edad de la tinta que el estudio de los pigmentos.

Como puede comprobarse, los estudios de datación para las tintas gel son escasos tanto en número como en los avances obtenidos con los mismos.

#### **1.3.6. Métodos para el establecimiento de la secuencia temporal: cruzamientos**

Cuando se estudia un documento dubitado, muchas veces, como ya se ha explicado en la introducción, es imprescindible la determinación del orden de implantación de los distintos elementos constituyentes del mismo.

## CAPÍTULO 1

No existe ningún estudio sistemático sobre la resolución de secuencias de implantación o cruzamientos<sup>86</sup>, la bibliografía existente está constituida por una serie de publicaciones inconexas unas con otras. Muy probablemente, este hecho sea debido, a que el abanico de casos es muy amplio y su naturaleza muy diversa. En este campo se impone estudiar cada caso, y en particular las características de sus intervinientes, para poder dar con la solución adecuada.

Los cruzamientos pueden darse entre cualquiera de los elementos presentes en un documento tanto si implican tinta como si no, como por ejemplo un doblez, un desgarró<sup>87</sup>, una indentación<sup>88</sup>, una huella<sup>89</sup>, una mancha y un trazo de escritura, o bien entre elementos similares, implicando ambos una tinta, como por ejemplo un cruzamiento entre un texto impreso y una firma, o entre trazos de firmas diferentes<sup>90</sup>, etc.

En cualquier caso, los cruzamientos de trazos de instrumentos manuales o de estos con textos mecánicos, pueden dividirse en dos grandes

---

<sup>86</sup> Autores, editors Wiley Encyclopedia of Forensic Science; John Wiley & Sons Ltd. 2009: 1594-1599.

<sup>87</sup> Osborn, P.; *Discussion of the Sequence of Fluid Ink Lines and Intersecting Paper Folds, Perforations, Tears, and Cut Edges*. Journal of Criminal Law and Criminology, 1964, 55: 412-419.

<sup>88</sup> Radley, R.W.; *Determination of Sequence of Writing Impressions and Ballpoint Ink Strokes using the ESDA Technique*, Journal of the Forensic Science Society, 1993, 33: 69.

<sup>89</sup> Fieldhouse S. J., Kalantzis, N., Platt, A.; *Determination of the Sequence of Latent Fingermarks and Writing or Printing on White Office Paper*. Forensic Science International, 2011, 206: 155-160.

<sup>90</sup> Gupta, A.K., Rai, G., Chugh, O.P.; *Determination of Writing Sequence of Strokes of Ballpoint Pen versus Ballpoint Pen and other Conventional Writing Instruments*. Forensic Science International, 1987, 34(3): 217-223.

grupos<sup>91,92,93</sup>: los heterogéneos y los homogéneos según hayan sido generados por distinto o el mismo útil, respectivamente.

Para contextualizar aún más la amplitud del campo se puede hablar de cruzamientos directos, aquellos en los que los trazos que dan lugar al cruce se encuentran en la misma cara del papel y cruzamientos indirectos, aquellos en los que la intersección se produce cuando los elementos gráficos se ubican en caras opuestas<sup>94, 95, 96</sup>.

En todos los casos el objetivo forense es el mismo: determinar en qué orden se han ejecutado ambos. La resolución de este problema tiene consecuencias bien dispares, desde conducirnos a determinar si un documento ha sido firmado en blanco, hasta la valoración de autoría de un carácter chino<sup>97</sup>, pasando por un largo etcétera como intercalaciones de texto, alteraciones en documentos hospitalarios, médicos, manipulación dolosa de un documento para la confección de otro...

---

<sup>91</sup> Mathyer, J.; *The Problem of Establishing the Sequence of Superimposed Lines (Part I)*, International Criminal Police Review, 1980, 342: 238-250.

<sup>92</sup> Mathyer, J.; *The Problem of Establishing the Sequence of Superimposed Lines (Part II)*, International Criminal Police Review, 1980, 343: 271-281.

<sup>93</sup> Lau K.K, Yuen P.C., Tang Y.Y, *Stroke Extraction and Stroke Sequence Estimation on Signatures*. Pattern Recognition, 2002, 3:119 – 122.

<sup>94</sup> Caponi, A.I.; *Determination of the Sequence of Writing Written on Both Sides of a Paper*. Forensic Science, 1976, 8(2): 165-174.

<sup>95</sup> Strach, S.J. ; *Statistical Evaluation of a Method for Determining the Sequence of Writings on the Front and Back of one Sheet of Paper*. Advances in Forensic Science, 1993, 3: 97.

<sup>96</sup> Pellegrini, Baró Graf, C; *Nuevas Microscopías para el Estudio de Cruzamientos* Procede: V Congreso Internacional de SIPDO. Porto Alegre, Brasil. 2008.

<sup>97</sup> Tang K-T, Leung H, *Reconstructing Strokes and Writing Sequence from Chinese Character Images*. Machine Learning and Cybernetics, 2007, 1: 160-165.

## CAPÍTULO 1

Este extremo, aún sin solucionar en muchos casos, ha preocupado siempre a los analistas forenses de documentos. Ya en 1901, Ames<sup>98</sup> expuso el problema de la ilusión óptica que sucede al examinador al intentar resolver un cruzamiento por medios puramente ópticos. A partir de ahí, todos los autores<sup>99,100,101,102,103</sup> que han tratado este tema coinciden: cuando dos trazos se cruzan el más oscuro y el más denso parece siempre estar encima.

En 1996, Poulin<sup>104</sup> en su artículo sobre el estado del arte en el estudio de cruzamientos, muestra casi una treintena de métodos, representando en una tabla los diferentes cruzamientos y los medios propuestos para su resolución: Microscopía general (sic), estereomicroscopio con anillo de luz, estereomicroscopio con luz rasante, reacciones químicas, video espectro comparación, levantamiento o *lifting* con papel kromekote, *lifting* con cera, Microscopio Electrónico de Barrido (Scanning Electron Microscopy SEM) y SEM con levantamiento. Algunas de estas técnicas se han quedado totalmente obsoletas, y otras, como la utilización del SEM, son menos deseables por su carácter destructivo del documento que aquellas que no supongan extraer el cruzamiento para su análisis. Ahora bien, puede ser

---

<sup>98</sup> Ames, D. *Ames on Forgery*. The Boston Book. Boston 1901: 67.

<sup>99</sup> Mitchell, A.C, Ward, T.J., *The Sequence of Strokes in Writing*. The Analyst. 1927, 52: 580

<sup>100</sup> Osborn, A.; *Questioned Documents*. Lawyers' co-operative Publishing Company, 2<sup>nd</sup> Edition. 1929.

<sup>101</sup> Poulin, G. *Establishing the Sequence of strokes: the state of the art*. International Journal of Forensic Document Examiners, 1996, 2, 16-32.

<sup>102</sup> Conway, J. *Evidential Documents*. Charles C. Thomas, Springfield, 1959.

<sup>103</sup> Hilton. O. *Scientific Examination of Questioned Documents*. Revised Edition, Elsevier Science Publishing, New York, 1982: 110.

<sup>104</sup> Poulin, G. *Establishing the Sequence of strokes: the state of the art*. International Journal of Forensic Document Examiners, 1996, 2: 16-32.



deseable la experimentación con el nuevo SEM no destructivo y que no necesita metalización.

*Técnicas de levantamiento o lifting*

La técnica del “*lifting*”<sup>105</sup>, es una técnica semi-destructiva que usa el papel Kromekote para levantar una imagen del punto de intersección, y estudiar luego sus trazas en el papel. Estas técnicas, no son muy usadas hoy en día y han sido en numerosas ocasiones utilizadas junto con microscopía electrónica<sup>106,107</sup>.

Actualmente (2010) hay documentada<sup>108</sup> por el servicio de aduanas de Canadá, una variación de esta técnica que emplea la pasta que se usa para el levantamiento de huellas sutiles de marcas de herramientas o impresiones en la escena del crimen, Mikrosil<sup>TM</sup>, con el mismo propósito.

---

<sup>105</sup>Igoe, T.J., Reynolds, B.L.; *A Lifting Process for Determining the Writing Sequence of Two Intersecting Ball-Point Strokes*. Forensic Science International, 1982, 20: 201.

<sup>106</sup>Mathyer, J., Pfister, R.; *The determination of sequence of crossing strokes by the “Kromekote” paper lifting process and by the scanning electron microscopic method*. Forensic Science International 1984, 24(2):113–124.

<sup>107</sup>Koons, RD.; *Sequencing of Intersecting Lines by Combined Lifting Process and Scanning Electron Microscopy*. Forensic Science International, 1985, 27(4): 261–276.

<sup>108</sup>Binette, J, Barton, A., Ostrum, R.B. *Sequence Determination between Blue Ballpoint Pens and Toner Using Mikrosil Casting of the Intersection*. Proceedings of the International Conference of Questioned Documents. Dresden, 2010.

## CAPÍTULO 1

### Técnicas ópticas

Otras técnicas utilizadas son las que permiten los video espectro comparadores (VSC) que son equipos que disponen de fuentes de emisión de luz del ultravioleta al infrarrojo cercano pasando por el visible con diferentes filtros de corte y de banda. Estos equipos son útiles en particular cuando en el cruzamiento interviene una tinta que presenta luminiscencia infrarroja y otra que no<sup>109,110,111,112</sup>.

Han sido igualmente documentadas otras técnicas ópticas y de procesamiento de imagen que implican únicamente medidas de cromaticidad y posteriores técnicas de agrupamiento y reconocimiento de patrones<sup>113</sup>, así como el empleo del sistema CIELAB<sup>114</sup> y el duplicado de muestras.

---

<sup>109</sup>Radley; *Examination of Infrared Luminescence Responses of Ballpoint Pen Inks Using Luminescent Backgrounds*. International Journal of Forensic Document Examiners, 1996, 2: 2.

<sup>110</sup>Howes, D.; *A Rapid Screening Device for Infrared Luminescence Examination of Questioned Documents*. CSFSJ, 1978, 11 (1): 23-40

<sup>111</sup>Howes, D.; *Sequence of Writing – Pencil and Porous Tip Pen*. Proceedings of the ASQDE Meeting Montreal, Canada, 1985.

<sup>112</sup>Kelly, J., Lindblom, B; *Scientific Examination of Questioned Documents*, 2<sup>nd</sup> Edition, CRC Press, Boca Raton 2006: 327-328.

<sup>113</sup>Liu, K., Cheng, K., Shieh, T., Miou, C., Jeng, B.; *The Determination of the Order of Writing of Cross Strokes by Chromaticity Measurements and Clustering Techniques*. International Journal of Forensic Document Examiners, 1997, 3: 138-145.

<sup>114</sup>Cheng, K., Liu, K., Lee, S., Shieh, D.; *Determination of the Writing Sequence of Crossing Strokes by CIELAB Color System and Sample Duplication*. International Journal of Forensic Document Examiners, 1998, 4: 12-21.

*Técnicas espectroscópicas:*

Con un tratamiento matemático de los espectros de reflexión en el visible Vaid et al<sup>115</sup> consiguen determinar la secuencia temporal de dos trazos de bolígrafo.

La Reflectancia total atenuada-Infarroja con transformada de Fourier (ATR-FTIR)<sup>116,117</sup>, se ha utilizado para resolver el orden de las intersecciones, consiguiendo buenos resultados cuando en el cruzamiento están implicados un trazo de tóner y otro de bolígrafo.

Otras técnicas espectroscópicas utilizadas tanto para cruzamientos homogéneos como heterogéneos han sido la espectroscopía Raman<sup>118</sup>. En este sentido se recogen los espectros Raman de cada uno de los trazos que están involucrados en el cruzamiento, pero fuera de él, y el espectro de puntos dentro del mismo cruzamiento con el fin de determinar, tras un tratamiento matemático, la secuencia de establecimiento de los trazos<sup>119</sup>.

---

<sup>115</sup>Vaid, B., Rana, R.S., Dhawan, C.; *Determination of Sequence of Strokes through Reflection Spectra*. Problems of Forensic Sciences, 2011, 87:193–203.

<sup>116</sup>Bojko, K; Roux, C.; Reedy, B.; *An Examination of the Sequence of Intersecting Lines Using Attenuated Total Reflectance–Fourier Transform Infrared Spectral Imaging*. Journal of Forensic Sciences, 2008, 53(6):1458-1467.

<sup>117</sup>Gal, T., Sandor, J., Karoly, A.; *Determining the Sequence of Crossed Lines by FT-IR-ATR-microscopy*. Global Forensic Science Today, 2007, 1: 8-11.

<sup>118</sup>Fabiańska E., Kunicki M., *Raman Spectroscopy as a New Technique for Determining the Sequence of Intersecting Lines*. Problems of Forensic Sciences 2003, 53: 60–73.

<sup>119</sup> Andrade Gomes, J., Silva Sercheli M.; *Um Novo Método Analítico para Investigação Forense em Cruzamento de Traços*. Proviene de Premio Léttera II Edición. Octubre 2010.

## CAPÍTULO 1

### Técnica del Electrostatic Detection Apparatus o ESDA

El *Electrostatic Detection Apparatus*, ESDA, capaz de poner en evidencia los surcos o ductus latentes en el papel y no visibles con el ojo desnudo, es un equipo ampliamente utilizado en el problema de resolución de la secuencia temporal de trazos en un cruzamiento. Aunque generalmente, se usa para detectar indentaciones en el papel, en el caso de cruzamientos se ha usado tanto para determinar el orden de imposición de trazos de bolígrafo, rotulador, rollerball, marcadores<sup>120, 121, 122, 123</sup> así como para establecer la secuencia entre impresiones de chorro de tinta con indentaciones, pero no ha resultado válido para impresiones láser con surcos<sup>124</sup>.

Por otro lado Daéid et al<sup>125</sup>, estudian el efecto del papel, tipo de bolígrafo, el ángulo del mismo y la presión ejercida al escribir, a la hora de resolver un

---

<sup>120</sup>Radley, R.; *Determination of Sequence of Writing Impressions and Ball Pen Ink Strokes Using the ESDA Technique*. Journal of the Forensic Science Society, 1993, 33: 69-72.

<sup>121</sup>Giles, A; *Extending the ESDA's Capability: the Determination of the Order of Writing and Impressions Using the Technique of Electrostatic Detection*. Forensic Science International, 1993, 59: 163-168.

<sup>122</sup>Radley, R.; *Determination of Sequence of Intersecting ESDA Impressions and Porous Tip, Fiber Tip, and Rollerball Pen Inks*. Science and Justice, 1995, 35:267-272.

<sup>123</sup>Allen, M.; *Using ESDA to sequence highlighter ink and impressions*, International Journal of Forensic Document Examiners, 1997, 1(3): 49-51.

<sup>124</sup>Mohammed, L.; *Sequencing Writing Impressions and Laser Printing or Inkjet Printing Using the ESDA Thechnique*. Journal of the American Society of Questioned Document Examiners, 1998, 1: 40-42.

<sup>125</sup>Daéid,N., Whitehead L., Allen M.; *Examining the Effects of Paper Type, Pen Type, Writing Pressure and Angle of Intersection on White and Dark Dominance in ESDA Impressions of Sequenced Strokes—An Application of the Likelihood Ratio*. Forensic Science International, 2008, 181: 32–35.

cruzamiento utilizando el ESDA, concluyendo, entre otras cosas, que la influencia de papeles de baja calidad es patente en este método.

*Técnicas microscópicas:*

Entre las técnicas microscópicas, el estereomicroscopio con diferentes luces sigue siendo una de las más utilizadas. Su ventaja: es una técnica barata y no destructiva. Su inconveniente: son necesarias muchas horas de entrenamiento en resolución de cruzamientos para llegar a resolverlos con garantías y no siempre es posible.

A esta técnica se le une el microscopio de barrido electrónico, SEM<sup>126,127,128,129,130,131,132,133</sup>, bien sólo o junto con algún levantamiento

---

<sup>126</sup>Korda E.J., MacDonell, H.L., Williams, J.; *Forensic Applications of the Scanning Electron Microscope*. The Journal of Criminal Law, Criminology, and Police Science, 1970, 61: 3.

<sup>127</sup>Horan, J.; *Scanning Electron Microscope in Document Examination*, Proceedings of the Annual Meeting ASQDE, 1975.

<sup>128</sup>Waeschle, P.; *Examination of Line Crossings by Scanning Electron Microscopy*. Journal of Forensic Sciences, 1979, 24: 569-577.

<sup>129</sup>Oron, M., Tamir, V.; *Developpement of SEM Methods for Solving Forensic Problems Encountered in Handwriting and Printing Documents*. Int. Crim. Pol. Rev. 1979, 324: 24-30.

<sup>130</sup>Nolan, P.; *Methods for Examining Questioned Documents Using the Scanning Electron Microscope with Emphasis on Sequence of Writing Problems*. Scanning Electron Microscopy 1982, 2: 599-610.

<sup>131</sup>Baier, P.; *Technical Improvements of Scanning Electron Microscope Methods in Documents Examination*. Forensic Science International, 1983, 22: 265-278.

<sup>132</sup>Mathyer, J., Pfister, R.; *The Determination of Sequence of Crossing Strokes by the Scanning Electron Microscopic Method*. Forensic Science International, 1984, 24: 113-124.

<sup>133</sup>Tollkamp-Schierjot, C; Fackler, H.; *Use of Low Voltage SEM in the Detections of Forgeries*. International Journal of Forensic Document Examiners, 1996, 2: 333-341.

## **CAPÍTULO 1**

(lifting) previo<sup>134</sup>. Igualmente se utiliza el Microscopio Electrónico de Barrido - Espectroscopía por Energía Dispersiva de Rayos X (Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, SEM – EDX)<sup>135</sup>.

Otra microscopía introducida para el estudio de cruzamientos entre bolígrafo y trazo de impresora de agujas es la microscopía de fuerza atómica (Atomic Force Microscopy AFM)<sup>136</sup>.

Estas dos últimas microscopías son la primera, una técnica destructiva del documento y de la muestra y, la segunda, una técnica destructiva del documento que no de la muestra. En ambos casos habría que sacar/extraer el cruzamiento del documento para analizarlo.

### *Profilometría Láser 3D*

La profilometría láser 3D<sup>137,138,139</sup> es una técnica que permite crear perfiles o micro-topografías en 3 dimensiones de una forma no invasiva, incluso en

---

<sup>134</sup>Koons, R.; *Sequencing of Intersecting Lines by Combined Lifting Process and Scanning Electron Microscopy*. Forensic Science International, 1985, 27: 261-276.

<sup>135</sup>Wang, Y., Li, B.; *Determination of the Sequence of Intersecting Lines from Laser Toner and Seal Ink by Fourier Transform Infrared Microspectroscopy and Scanning Electron Microscope / Energy Dispersive X-ray Mapping*. Science and Justice, 2011, in press. On line.

<sup>136</sup>Kasas S., Khanmy-Vital, A.,Dietler G.; *Examination of Line Crossings by Atomic Force Microscopy*. Forensic Science International, 2001, 119: 290–298.

<sup>137</sup>De Kinder, J., Berx, V.; *The Application of Profilometry in the Analysis of the Lines Crossing*. Journal of the American Society of Questioned Document Examiners, 2005, 8: 1-8.

<sup>138</sup>Spagnolo, G; *Potentialy of 3D Laser Profilometry to determine the sequence of homogenous crossing lines on questioned documents*. Forensic Science International, 2006, 164: 102–109.

superficies con reflectancia irregular , como es el papel. Una de las grandes ventajas con respecto a técnicas anteriores (excepto la espectroscopía Raman) es que se trata de una técnica no destructiva del documento. Otra de las ventajas es que permite la resolución de cruzamientos homogéneos o de tintas del mismo color.

A pesar del empleo de todas las técnicas desarrolladas en este campo, el problema de establecer el orden de asentamiento de varios elementos constituyentes del documento, aún no está resuelto en su integridad quedando a menudo casos en los que no se puede emitir una opinión definitiva, contándose entre los más problemáticos los cruzamientos homogéneos en los cuales ambos trazos presentan la misma tinta y, por lo tanto, las mismas propiedades físicas y químicas.

## **1.4. OBJETIVO DE LA TESIS**

---

### **1.4.1. Objetivo general**

El análisis forense de documentos es un área multidisciplinar que se nutre y se auxilia de varias ciencias para su desarrollo.

Tal y como se ha explicado con anterioridad, uno de los problemas principales a solucionar es el de la datación de los documentos. La casuística forense permite afrontar este problema en un marco amplio,

---

<sup>139</sup>Montani I., Mazzella W., Guichard, M., Marquis R.; *Examination of Heterogeneous Crossing Sequences between Toner and Rollerball Pen Strokes by Digital Microscopy and 3-D Laser Profilometry*. Journal of Forensic Sciences, 2012, in press.

## **CAPÍTULO 1**

siendo sus objetivos principales 1) la datación de tintas y 2) el establecimiento de secuencias temporales de implantación o impresión entre los distintos elementos constituyentes de un documento.

Una revisión de la casuística forense pone de manifiesto importantes problemas aún sin resolver; así como la necesidad de aportar un criterio científico que ofrezca soluciones validadas en esta área forense.

Esta Tesis pretende contribuir a la comprensión y al desarrollo de soluciones analíticas para la resolución del problema de la datación de documentos, marcándose como **objetivo general**:

**La introducción o desarrollo de nuevas alternativas en el análisis forense de documentos: datación de tintas y establecimiento de secuencias temporales.**

Para la consecución del objetivo general se han planteado el siguiente plan de trabajo:

### **1.4.2. Etapas y plan de trabajo**

1.- Optimización de metodologías, para la datación de tintas, basadas en la pérdida de compuestos volátiles con el tiempo:

- 1.1. Toma de muestra
- 1.2. Optimización de la extracción



- 1.3. Determinación de la concentración de fenoxietanol (PE) en diferentes formulaciones de tintas
- 1.4. Utilización de la herramienta RTL para el estudio de diferentes tintas mediante GC-MS.
- 1.5. Estudio de la pérdida de PE en función de la ubicación de la firma en el documento.
- 1.6. Resolución del problema de la independencia de la masa.

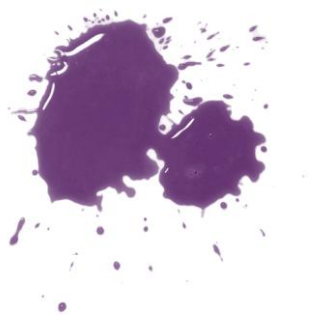
2.- Desarrollo de otras metodologías para la datación de tintas.

- 2.1. Aplicación de la reflectancia UV-Vis-NIR a tintas con diferente grado de envejecimiento.
- 2.2. Estudio de las modificaciones morfológicas en la capa superficial de la tinta mediante SEM.
- 2.3. Estudio de la evolución de los espectros FTIR con el tiempo.

3.- Métodos para el establecimiento de la secuencia temporal: cruzamientos

- 3.1. Estudio de cruzamientos directos e indirectos con el microscopio confocal de materiales.
- 3.2. Utilización del microscopio de fuerza atómica para la resolución de cruzamientos heterogéneos.
- 3.3. Estudio sobre los cruzamientos de las partículas de tóner con trazos de tinta para el establecimiento de la secuencia temporal.

## ***CAPÍTULO 1***



## ***Capítulo 2***

### ***ESTUDIO DE LA PÉRDIDA DE COMPUESTOS VOLÁTILES EN TINTAS DE ESCRITURA***



---

# **2** ESTUDIO DE LA PÉRDIDA DE COMPUESTOS VOLÁTILES EN TINTAS DE ESCRITURA

---

## **2.1. OBJETIVOS**

## **2.2. COMPONENTES VOLÁTILES Y SU COMPORTAMIENTO EN LAS TINTAS**

2.2.1. Las tintas de bolígrafo

2.2.2. Las tintas gel

2.2.3. Comportamiento de los compuestos volátiles presentes en las tintas. Fundamento teórico

2.2.4. Curvas de envejecimiento para compuestos volátiles

## **2.3. TOMA DE MUESTRA**

## **2.4. OPTIMIZACIÓN DE LA EXTRACCIÓN DEL FENOXIETANOL**

2.4.1. Etapas en la aplicación del diseño experimental

2.4.2. Parte Experimental

## **2.5. CINÉTICAS DEL PROCESO DE EVAPORACIÓN DE FENOXIETANOL**

2.5.1. Análisis de las tintas de bolígrafo BIC utilizando la herramienta RTL en el análisis de fenoxietanol mediante GC-MS

2.5.2. Evaluación de la pérdida de fenoxietanol de una tinta de bolígrafo con el tiempo mediante GC-MS, en función de la localización de la firma en el documento

## **2.6. INDEPENDENCIA DE LA MASA**

## **2.7. ESTUDIO DE LOS COMPONENTES VOLÁTILES DE LAS TINTAS GEL**

2.7.1. Análisis de los componentes volátiles

2.7.2. Evaporación de los compuestos volátiles

## **2.8. CONCLUSIONES**

## **2.9. INFORME DE UN CASO**

## **2.1. OBJETIVOS**

---

El presente capítulo está centrado en el estudio de la cinética del proceso de evaporación de compuestos volátiles de las tintas de escritura manual sobre papel con el fin de determinar, si es posible, el período de tiempo que la tinta puede llevar depositada sobre el papel.

En concreto, se estudian las particularidades de la pérdida de fenoxietanol (PE) de las tintas de escritura de bolígrafo tras ser depositadas sobre el papel, con el fin de encontrar una vía para la datación de las mismas. Para ello se va a aplicar y evaluar el método del cálculo de la proporción de pérdida de disolvente, desarrollado por Brazeau y Gaudreau<sup>140</sup> en 2002, basándose en los trabajos previos de Aginsky<sup>141,142</sup>.

Las tintas que no son de bolígrafos, entre ellas las tintas gel, no llevan en su formulación PE. Se va a realizar, por tanto, un estudio

---

<sup>140</sup>Brazeau, L.; Gaudreau, M.; *Ink Dating using to Solvent Loss Ratio Method*. Presented at the 60<sup>th</sup> Annual conference of the American Society of Questioned Document Examiners - San Diego, California August 14 - 19, 2002.

<sup>141</sup>Aginsky, V.; *Determination of the Age of Ballpoint Pen Ink by Gas and Densitometric Thin-Layer Chromatography*. Journal of Chromatography A. 1994, 678(1):119-125.

<sup>142</sup>Aginsky, V.; *Dating and Characterizing Writing Stamp Pad and Jet Printer Inks by Gas Chromatography/Mass Spectrometry*. International Journal of Forensic Science Document Examiner, 1996, 2 (2):103-116.

preliminar de los componentes volátiles presentes en estas formulaciones con el fin de determinar si existe algún componente mayoritario cuya cinética de evaporación pueda ser comparable a la del PE en los bolígrafos.

## **2.2. COMPONENTES VOLÁTILES Y SU COMPORTAMIENTO EN LAS TINTAS**

---

En términos generales la composición de una tinta consiste en un colorante (tinte o pigmento) más un vehículo que, a su vez, se compone de uno o una mezcla de disolventes, y una o varias resinas. En la Tabla 2.1 se recoge un resumen de los posibles componentes que pueden encontrarse en una tinta. El que estén presentes unos u otros en la formulación, dependerá del tipo de instrumento o del sistema de escritura en el que se vaya a emplear esa tinta. La gama de las tintas va desde las acuosas, muy fluidas, como las de las plumas fuente hasta, en el otro extremo, tintas muy viscosas más similares a las pinturas, como las empleadas en las impresiones calcográficas u offset.

### **2.2.1. Las tintas de bolígrafo:**

Inicialmente las tintas de bolígrafo contenían un soporte oleoso como oleína, aceite de castor, aceite mineral, derivados de éter de petróleo

## Capítulo 2

o benceno. Los glicoles se introdujeron<sup>143</sup> como vehículo en 1950 según Witte o en 1951 según Harrison. Entre los más utilizados están el etilenglicol, polietilenglicol, 1,3-butilenglicol, octilenglicol, 1,2-propilenglicol, hexilenglicol y glicerina.

**Tabla 2.1.** Resumen de los componentes de una tinta y las propiedades que los mismos confieren a una tinta

COMPONENTES DE LA TINTA	CARACTERÍSTICAS	PROPIEDADES
<b>Colorante</b>		<b>Apariencia</b>
<b>Tintes</b>	Ácidos, básicos, directos, etc, Son solubles	Color
<b>Pigmentos</b>	Consisten en partículas multimoleculares. Son insolubles.	Color
<b>Vehículo</b>		<b>Características de flujo y sequedad</b>
<b>Aceites</b>	Linaza, soja, mineral, etc.	secado
<b>Disolventes</b>	Orgánicos o agua	Viscosidad
<b>Resinas</b>	Naturales o sintéticas	Secado, endurecimiento
<b>Otros aditivos</b>		
<b>Secantes</b>	Catalizan la oxidación de los aceites	Secantes
<b>Plastificantes</b>	Confieren a la tinta más elasticidad	Modificación de la película de tinta
<b>Surfactantes</b>	Modifican la tensión superficial de la tinta.	Capacidad humectante
<b>Ceras</b>	Incrementan la flexibilidad de las tintas. Ceras hidrocarbonadas, grasas como vaselina.	Dureza, flexibilidad
<b>Marcadores químicos</b>	Quelatos de tierras raras y sustancias fluorescentes	Etiquetado

<sup>143</sup>Capello, R, Gobbi, E., Palacios C.A., Poggio de Palacios, C., Guatrelli, M.A., González Rossi, C.S., Pérez Roller, G.M.; *Tratado de Criminalística. Tomo 1. Documentos, Su Estudio Analítico-Pericial.* Edición especial Editorial Policial. BsAs, 1983.



Tal y como indican Brunelle y Crawford<sup>144</sup>, el principal cambio sufrido en la composición de las tintas de bolígrafo en los últimos 20 años ha sido el de la eliminación del benceno y tolueno en su formulación.

Stewart<sup>145</sup>, en 1985, hace un listado de los disolventes más frecuentemente utilizados: 1,3-propilenglicol; dietilenglicolfenil éter, alcohol bencílico; ácido 2-etil hexoico; etilenglicol; 2,3-butilenglicol; monofenil éter; 1,2-propilenglicol; etilen éter de dietilenglicol y de monometilo, hexilenglicol, octilenglicol; 1,3-butilenglicol, di y trietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, PE y fenoxietilenglicol. En la figura 2.1. se recopila un listado con los disolventes que con mayor frecuencia pueden encontrarse hoy en día en las tintas de bolígrafo. De todos ellos, el PE es uno de los más ampliamente utilizados. LaPorte et al<sup>146</sup> determinaron la frecuencia de utilización del mismo en las tintas viscosas o de bolígrafo para lo cual analizaron 633 bolígrafos utilizando GC-MS y establecieron que el PE aparecía en un

---

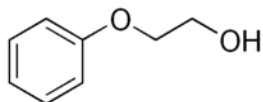
<sup>144</sup>Brunelle, R., Crawford; *Advances in the forensic analysis and dating of writing ink*. Charles C.Thomas Publisher Ltd. Springfield, Illinois, U.S.A. 2003

<sup>145</sup>Stewart, L.; *BallpointInk Age Determination by Volatile Component Comparison: Preliminary Study*. Journal of Forensic Sciences, 1985, 30(2): 405-411.

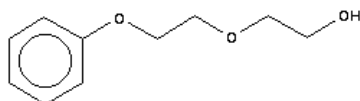
<sup>146</sup> La Porte, G.; Wilson, A.; Cantu, A.; Mancke, S.A.; Fortunato, S.L.; *The identification of 2-phenoxyethanol in ball point pen inks using gas chromatography/mass spectrometry relevance to ink dating*. Journal of Forensic Sciences, 2004, 49(1):155-9.

85% de las tintas de bolígrafo negro y un 83% de las tintas de bolígrafo azules.

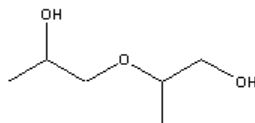
**Fenoxietanol**



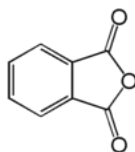
**Fenoxietoxietanol**



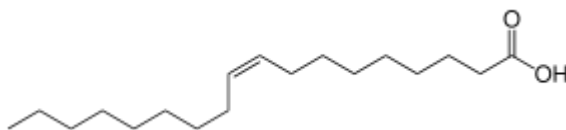
**Dipropilenglicol**



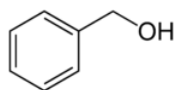
**Anhídrido ftálico**



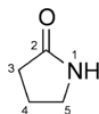
**Ácido oleico**



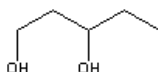
**Alcohol bencílico**



**2-Pirrolidinona**



**Butilenglicol**



**Fig. 2.1.** Disolventes más empleados en la composición de las tintas de bolígrafo.

### **2.2.2. Las tintas gel**

En el resto de las tintas de escritura manual, incluyendo las tintas gel, no se utiliza el PE como disolvente. En concreto, el vehículo de las tintas gel se compone de un heteropolisacárido, agua y otros disolventes orgánicos<sup>147</sup>.

El gel está formado por biopolímeros como la goma xantana (polisacárido modificador reológico que en este caso se emplea para aumentar la viscosidad del líquido), y la goma tragacanto (mezcla de polisacáridos solubles en agua), así como algunos tipos de poliacrilatos y agua, en la que están disueltos además de otros disolventes orgánicos, que serán objeto de estudio en la parte final de este capítulo.

### **2.2.3. Comportamiento de los compuestos volátiles presentes en las tintas. Fundamento teórico**

Como ya se ha mencionado, una tinta es un sistema de vehículo y colorantes. El vehículo consiste primordialmente en un disolvente que es normalmente de secado rápido y en el que pueden disolverse los tintes o dispersarse los pigmentos, y al que se le añade una resina. En

---

<sup>147</sup>Ezcurra, M; Grávalos, G.R; *Instrumentos de Escritura Manual y sus Tintas, Col. Análisis Forense de Documentos*. Ediciones La Rocca. Buenos Aires 2010: 110-113.

## Capítulo 2

los bolígrafos en particular, las resinas se disuelven en el disolvente con el fin de espesar las tintas haciéndolas más viscosas.

El procedimiento de secado de una tinta comienza cuando la tinta se deposita sobre el papel. Uno de los principales mecanismos de secado de la tinta sobre el papel, si bien no el único, es la evaporación de los componentes volátiles.

El disolvente tras vencer la tensión superficial escapa en forma gaseosa de la superficie de la tinta, pero también se difunde en el papel lateralmente y hacia abajo. Con posterioridad continúa el proceso de evaporación en dos etapas, una primera de secado rápido y una segunda de secado lento.

Locicirio et al<sup>148</sup>, proponen una ecuación de funciones exponenciales para este proceso de secado (ec. 2.1).

$$y(t) = m_0 + m_f e^{-\left(\frac{t}{t_f}\right)^{1/2}} + m_s e^{-\left(\frac{t}{t_s}\right)^{1/2}} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde:

$y(t)$ = evaporación de PE con el tiempo. Razón de dos medidas.

$m_0$ = una constante aditiva

$m_f$ = coeficiente de reparto de la función secado rápido

$m_s$ = coeficiente de reparto de la función secado lento

$t_f$ = constante del tiempo para el secado rápido

---

<sup>148</sup>Locicirio, S.;Mazzella, W.; Dujourdy, E.; Lock,E.; Margot, P.; *Dynamic of the Ageing of Ballpoint pen Inks: quantification of phenoxyethanol by GC-MS*. Science & Justice, 2004, 44 (3): 165-177.

$t_s$  = constante del tiempo para el secado lento

La derivada, y por tanto la resolución, de la ecuación 2.1 es muy compleja.

Cantú<sup>149</sup> a su vez, en 2011, desarrolla una ecuación teórica para el proceso de secado basada en un modelo sencillo. Éste considera la evaporación de una disolución, en un contenedor vertical, consistente en un disolvente volátil y no-higroscópico y un soluto no volátil disuelto en él.

Realiza tres supuestos de partida:

- La velocidad de evaporación es proporcional a la presión de vapor de la disolución y al área superficial expuesta.
- La presión de vapor de la disolución es proporcional a la presión de vapor del disolvente, cuya constante de proporcionalidad es la fracción molar del disolvente (Ley de Raoult).
- Una pequeña cantidad de disolvente queda atrapado en el soluto cuando el proceso de evaporación termina.

---

<sup>149</sup>Cantú, A.A.; *A Study of the Evaporation of a Solvent from a Solution – Application to Writing Ink Aging*. Forensic Science International. 2012, 219: 119–128.

## Capítulo 2

De este planteamiento teórico se deriva una ecuación diferencial (Ec. 2.2) que cuando se resuelve proporciona el peso del disolvente en función del tiempo,  $W(t)$ , como una ecuación implícita. Lo que surge de forma natural al derivar esta ecuación en busca de la velocidad de evaporación  $W'(t)$  y la aceleración de evaporación  $W''(t)$ , es el hecho de que la función  $W(t)$  presenta un punto de máxima aceleración. Antes de ese punto el proceso de secado es rápido y después de este punto, el proceso de secado es lento. Una aproximación de  $W(t)$  se toma como la suma de dos funciones exponenciales, una que describe el proceso de secado rápido y la segunda que describe la región de secado lento. Si a esta función le sumamos el parámetro  $\varepsilon$  que es el disolvente atrapado en el soluto del primer supuesto, tendremos la función  $\hat{W}_{\text{approx}}(t)$ , que representa el peso de disolvente en función del tiempo.

$$\hat{W}_{\text{approx}}(t) = \varepsilon + a_f e^{-\left(\frac{t}{t_f}\right)} + a_s e^{-\left(\frac{t}{t_s}\right)} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Siendo:

$a_f$  el coeficiente de reparto de la función de secado rápido,  $(e^{-\left(\frac{t}{t_f}\right)})$ .

$a_s$  el coeficiente de reparto de la función de secado lento,  $(e^{-\left(\frac{t}{t_s}\right)})$ .

El sistema consistente en una tinta sobre una matriz de papel es un sistema complejo con múltiples procesos dinámicos que tienen lugar

durante el secado. Ahora bien, el proceso principal de secado es el de evaporación del disolvente y podría aproximarse a las ecuaciones teóricas descritas.

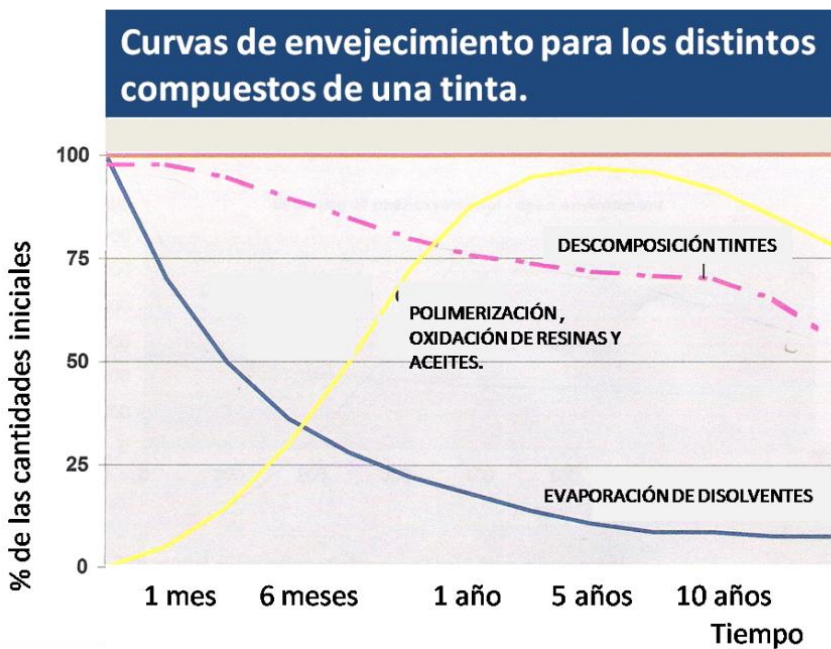
#### **2.2.4. Curvas de envejecimiento para compuestos volátiles**

Entendemos por curvas de envejecimiento las representaciones gráficas de la evolución de los parámetros de envejecimiento medidos con el tiempo.

En el caso de las tintas tendremos tres curvas de envejecimiento cuya aproximación teórica se representa en la Figura 2.2: la correspondiente a los compuestos volátiles (azul), la correspondiente a los colorantes (magenta) y la correspondiente a las resinas (amarillo).

En esta representación se puede ver como se espera una caída drástica de la concentración de los componentes volátiles en los primeros días tras el depósito de la tinta sobre el papel (escritura), disminuyéndose la velocidad de pérdida a partir de un punto hasta hacerse asintótica a partir de los, aproximadamente, dos años. Por otro lado el comportamiento esperado para los tintes consistirá en una lenta degradación con el tiempo, mientras que, a la vez se prevé desde un inicio el comienzo de los procesos de polimerización para las resinas.

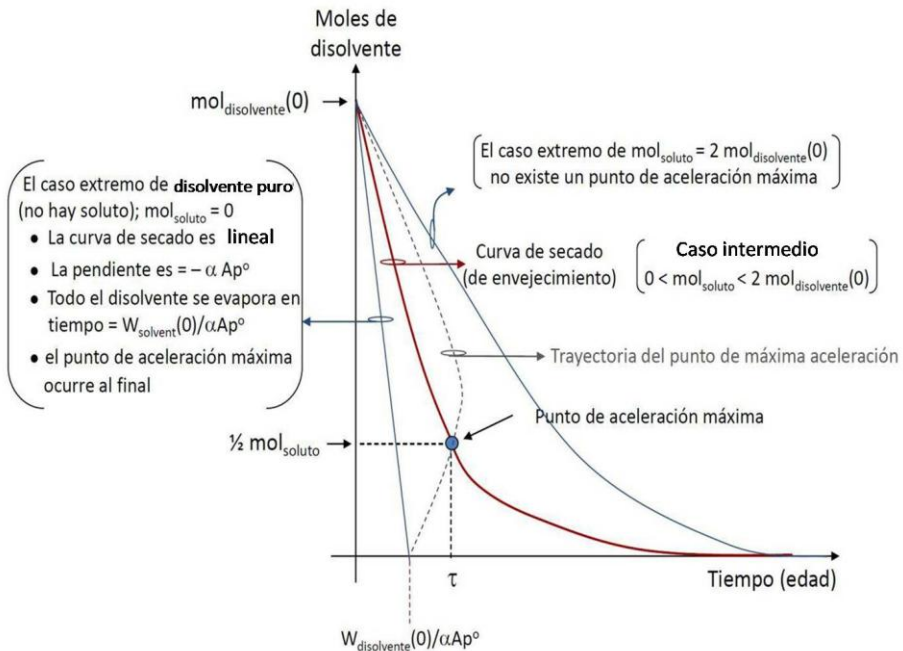
Cualquiera de esas tres curvas puede verse alterada dependiendo de las condiciones de almacenamiento del documento. Por ejemplo, la curva debida a la degradación de los tintes puede incrementar su pendiente si el documento se ve sometido a una sobreexposición lumínica.



**Fig. 2.2.** Curvas de envejecimiento hipotéticas para los distintos compuestos de una tinta. En azul se puede ver la pérdida de los disolventes con el tiempo. En amarillo la evolución de resinas y aceites y en rosa el proceso de descomposición de los tintes con el tiempo.



Si nos centramos en el comportamiento de los compuestos volátiles presentes en una tinta de bolígrafo cuando ésta ha sido depositada sobre el papel la resolución de la ecuación de Cantú proporciona las curvas de evaporación representadas en la Figura 2.3.

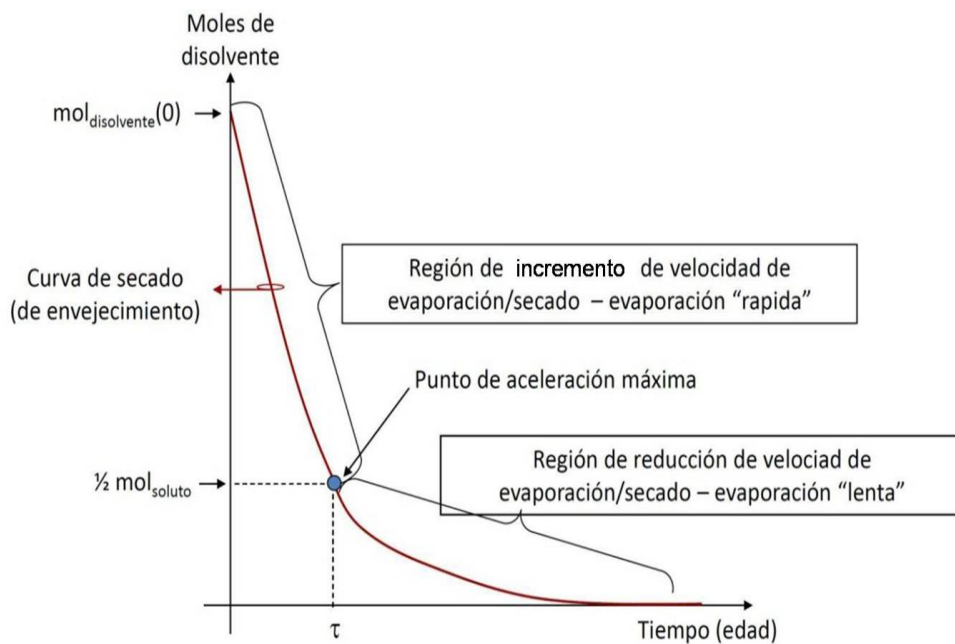


**Fig. 2.3.** Figura cortesía de A. Cantú. Curvas de evaporación:

1. Curva de evaporación del disolvente.
2. Curva de evaporación cuando  $0 < moles_{soluto} < 2 \cdot moles_{disolvente}(0)$
3. Curva de evaporación cuando los moles  $mol_{soluto} = 2 \cdot moles_{disolvente}(0)$

Cuando se cumpla en una tinta la condición  $mol_{disolvente}(0) > \frac{1}{2} mol_{soluto}$ , una aproximación de la curva de evaporación del disolvente, o dicho

de otro modo la curva de envejecimiento de una tinta basada en la pérdida de compuestos volátiles sería la representada en la Fig. 2.4. Nótese que la curva que se representa es  $W(t)$  y no  $\hat{W}(t)$ , diferenciadas por la cantidad de disolvente remanente atrapado por el soluto,  $\varepsilon$ .



**Fig. 2.4.** Figura Cortesía de A. Cantú. Punto de máxima aceleración de pérdida de disolvente y regiones de secado de la tinta: la de evaporación rápida y la de evaporación lenta.

La curva de la Fig. 2.4 muestra claramente la región de evaporación rápida y la región de evaporación lenta, separadas por el punto de

aceleración máxima que corresponderá al momento en el cual los moles de disolvente sean la mitad de los moles de soluto.

Los resultados obtenidos por Cantú soportan teóricamente el método de porcentaje de pérdida de disolvente desarrollado en 2002 para datar tintas sobre papel<sup>150</sup>. Por otro lado, si realizamos un análisis de los mismos, podemos poner en evidencia la relación entre la incertidumbre en la pérdida de peso de disolvente y la incertidumbre en el tiempo en días que la tinta lleva sobre el papel. A partir de lo cual enunciamos dos corolarios que deberán ser tenidos en cuenta tanto a la hora del muestreo como a la hora de estimar la edad de una tinta en base a las concentraciones de PE medidas.

- Primer corolario: Como se ha desarrollado anteriormente, es un hecho probado que existe un período de tiempo en el cual la evaporación del PE se realiza a velocidad creciente, hasta que la aceleración llega a un máximo<sup>151</sup>. En este período pequeñas diferencias de tiempo en la extracción del papel de dos muestras idénticas de tinta así como, posteriormente, el intervalo de tiempo que transcurre entre el análisis en el cromatógrafo de la primera y la segunda de ellas, pueden proporcionar importantes variaciones en la

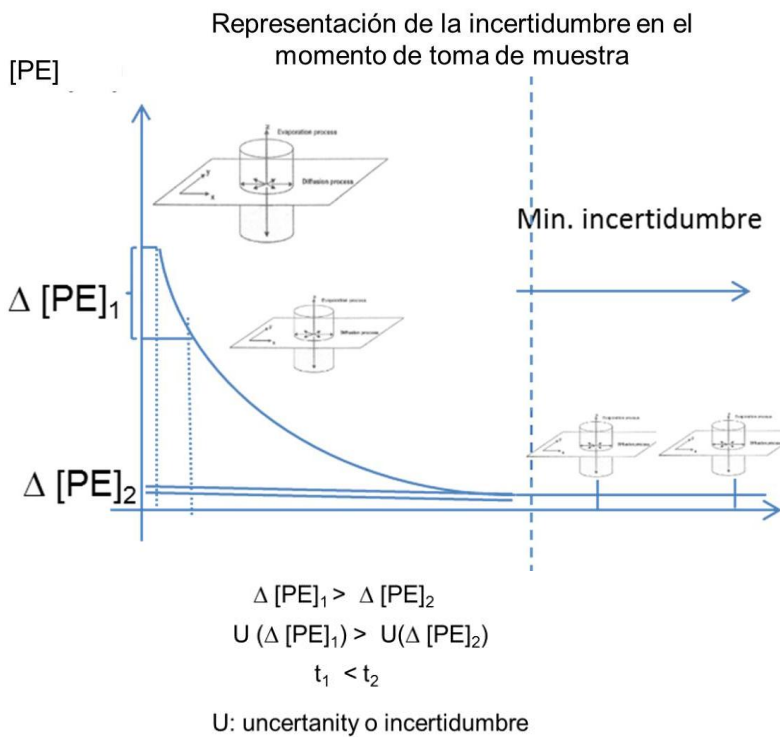
---

<sup>150</sup>Brazeau, L.; Gaudreau, M.; *Ink dating using to solvent loss ratio method*, in: Presented at the 60th Annual conference of the American Society of Questioned Document examiners, San Diego, CA, August 14–19, 2002.

<sup>151</sup>Cantú, A. *A study of the evaporation of a solvent from a solution—Application to writing ink aging* FSI, 2012, 219: 119–128.

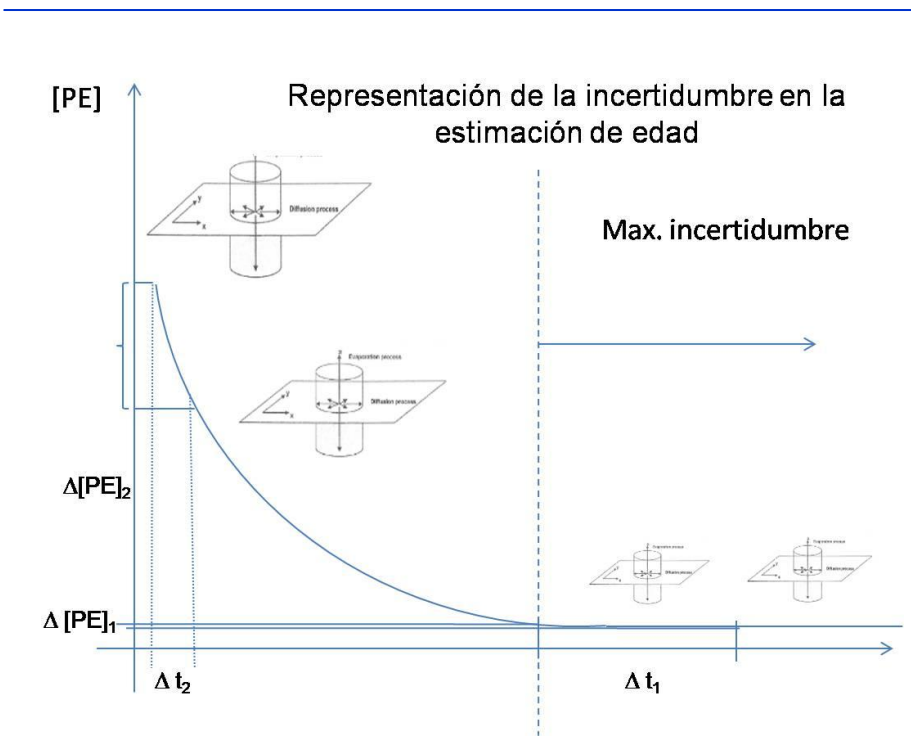
concentración de PE aunque ambas muestras sean idénticas, toda vez que se habrá evaporado una cantidad creciente de PE de la muestra tomada y analizada en segundo lugar.

La incertidumbre asociada a la variación en concentración de PE es, por tanto, superior cuando la toma de muestra se realiza en el primer periodo de la ecuación de 2.2. Fig. 2.5.



**Fig. 2.5.** Variación de la incertidumbre producida por el tiempo transcurrido entre el depósito de la tinta en el papel y la toma de muestra.

- Segundo corolario: La incertidumbre en la estimación de la edad de la tinta sobre el papel crece a medida que decrece el error en la toma de muestra explicado anteriormente. Para el período de secado lento de la tinta la incertidumbre en la toma de muestra es asumible pero esto implica no poder precisar con exactitud un tiempo exacto de depósito sobre el papel para esa tinta. Fig. 2.6.



**Fig. 2.6.** Representación de la incertidumbre producida en la estimación de la edad de la tinta al minimizar el error en la toma de muestra.

### **Valoración de los errores e incertidumbres<sup>152</sup> en la concentración de PE vs t en el secado de una tinta de bolígrafo:**

La función  $W(t)$ , pérdida de disolvente está definida como:

$W = a_f e^{-\left(\frac{t}{t_f}\right)} + a_s e^{-\left(\frac{t}{t_s}\right)}$ . De la representación gráfica  $W(t)$  vs  $t$ , se tiene:

- En la zona de secado rápido: se observa un error muy grande en  $W$  para  $\Delta t$  muy pequeños
- En la zona de secado lento: Disminuye en gran medida la incertidumbre en  $W$ , pero aumenta el error en el período de tiempo.

El peso de disolvente en la zona de secado rápido se rige por la parte

de la ecuación:  $W = a_f e^{-\left(\frac{t}{t_f}\right)}$  (1); el peso del disolvente en la zona de

secado lento se rige por la parte de la ecuación:  $W = a_s e^{-\left(\frac{t}{t_s}\right)}$  (2).

Si se define el error absoluto como la diferencia entre el valor de la medida y el valor tomado como exacto. Y el error relativo como el cociente entre el error absoluto y el valor exacto. El error relativo en el tiempo ( $\Delta t/t$ ) para un error constante de peso de disolvente  $\Delta W$  y para diferentes valores de  $W_1$  y  $W_2$  será  $(\Delta t_1/t_1, \Delta t_2/t_2)$ .

---

<sup>152</sup> Peters, D.G., Hayes, J.M., Hieftje, G.M.; *Chemical Separation and Measurements*, Saunders Golden Sunburst Series. Toronto, Canada 1974: 637-639.

Matemáticamente puede resolverse con las ecuaciones (1) y (2) ya que  $t$  es  $t(W)$ , es decir una constante por  $\ln W$ .

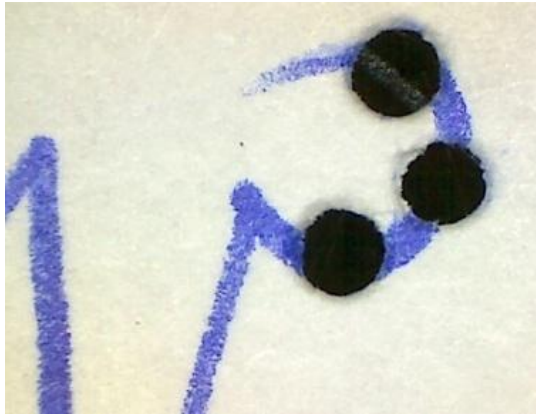
La resolución de ambas ecuaciones permite obtener que el error relativo en el tiempo que la tinta lleva depositada en el papel, para cada zona de secado, será directamente proporcional a la incertidumbre absoluta del peso de disolvente ( $dW$ ) e inversamente proporcional al producto  $WdW$ .

Estos hechos nos permiten establecer una consecuencia directa para la formulación de las conclusiones de los estudios de datación de una tinta. En las mismas no se podrá precisar con exactitud la edad de la tinta sino que sólo podrá indicarse que la tinta está fresca o lo que es lo mismo está aun en el período de secado por evaporación de disolventes o bien, que la tinta ha secado ya, bien por un proceso de secado natural, bien por un envejecimiento acelerado.

### **2.3. LA TOMA DE MUESTRA**

---

La muestra de tinta sobre matriz de papel a analizar con motivos forenses está constituida por fragmentos de trazos de escritura, que son los que conforman firmas, escritura y/o dibujos, Fig.2.7.



**Fig. 2.7.** *Trazo de tinta de bolígrafo azul con perforaciones de 1 mm de diámetro de dónde se ha extraído la muestra de tinta.*

Las características particulares de esta muestra le confieren varias limitaciones que van a tener consecuencias en el muestreo y su posterior análisis:

- La primera de ellas es lo exiguo de la muestra. Se cuenta únicamente con los centímetros lineales que tenga la firma a analizar. Esto implica, por un lado, que, en los casos reales, hay que optimizar la cantidad de tinta a muestrear con el fin de que sea la mínima posible y, por otro, que no va a ser posible realizar varias medias, toda vez que no se va a contar con muestra suficiente, ni, por descontado, para realizar réplicas.
- En segundo lugar: no todos los trazos de escritura tienen la misma cantidad de tinta. Cada escritor depositará una



cantidad diferente de tinta al escribir<sup>153</sup>. La mayor o menor presión que ejerce un sujeto sobre el bolígrafo al escribir va a condicionar la cantidad de tinta depositada sobre el papel, diferenciando a un autor de otro.

Pero más allá de este hecho, el mismo escritor presenta alternancias o variaciones de presión dependiendo de la dirección del trazo, del soporte sobre el que escribe, etc. Cuando un sujeto escribe, realiza diversos movimientos, en aquellos en los que utiliza los músculos flexores de la mano, i.e. movimientos descendentes, va a poder ejercer más presión que en aquellos en los que utiliza los músculos extensores de la mano, i.e. movimientos ascendente<sup>154</sup>. Esta realidad queda demostrada al escribir o realizar una firma sobre una tableta digital y medir la presión con el software Caligraph<sup>155</sup> tal y como se muestra en la Fig. 2.8. En la misma se puede ver una firma en varios tonos del blanco al negro, pasando por diferentes tonalidades de azules. Los colores indicarían siete niveles de presión del escritor, de más ligera a más fuerte. En la parte inferior derecha de la imagen se ve una gráfica. En la ordenada se recoge la presión y en la abscisa el tiempo, y se representan las variaciones de la presión al

---

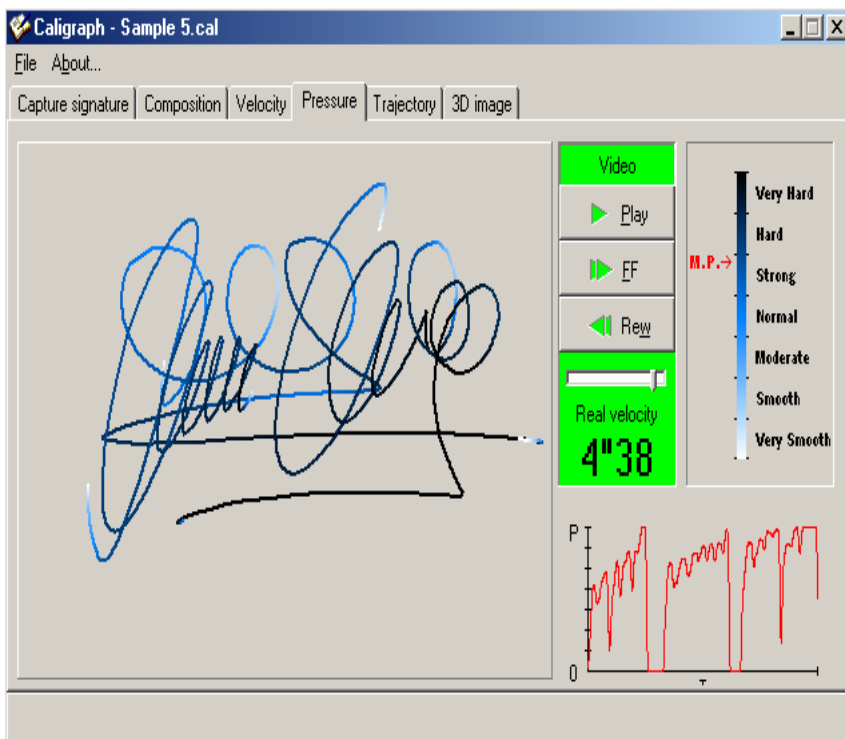
<sup>153</sup>Osborn, Albert, S.; *Questioned Documents*.Ed. Boyd Printing Company. Second Edition.Albany, N.Y. USA. 1929:121 y ss.

<sup>154</sup>Serratrice, Habib; *Escritura y Cerebro*. Ed. Masson. Barcelona 1996.

<sup>155</sup>EzcurraGondra, M. *Pen Pressure Investigation*. 61<sup>th</sup> Annual Meeting of American Society of Questioned Document Examiners. Baltimore USA 2003.

realizar la firma. La función representa las variaciones en la presión que ejerce el sujeto con el bolígrafo sobre el papel a medida que avanza sobre él para realizar su firma.

Un aumento de presión sobre la punta del bolígrafo implicará que una mayor cantidad de tinta quede depositada en el trazo sobre el papel y, con toda seguridad, que ésta quede depositada más profundamente.



**Fig. 2.8.** Gráfica de presiones de una firma recogida por el software Caligraph en la que se observa las diferencias de presión entre unos trazos y otros, de blanco a negro con diferentes tonalidades de azules intermedias. Más oscuro, más presionado, más cantidad de tinta, más claro, menos presionado, menos cantidad de tinta depositada.

Este hecho tiene una consecuencia directa sobre el muestreo: idénticas longitudes de trazo de escritura no contienen la misma cantidad de tinta, incluso si se trata de trazos de similares características de grosor, presión, anchura, etc., una muestra con idéntica cantidad en unidades lineales de trazo no va a contener la misma cantidad de tinta. Es decir, las medidas del analito dependerán de la masa de tinta depositada por unidad lineal de trazo. Por otro lado, no es factible recurrir al peso de la muestra ya que el proceso de evaporación de los compuestos volátiles de la tinta promueve un continuo cambio del mismo con el tiempo<sup>156</sup>.

Si dos medidas dependen linealmente de la cantidad de tinta muestreada, su razón será independiente de la masa. Siguiendo este principio, una posible solución a este problema sería la obtención de relaciones. Ello implicaría realizar medidas de dos analitos de la misma muestra, por supuesto, siempre que haya varios presentes.

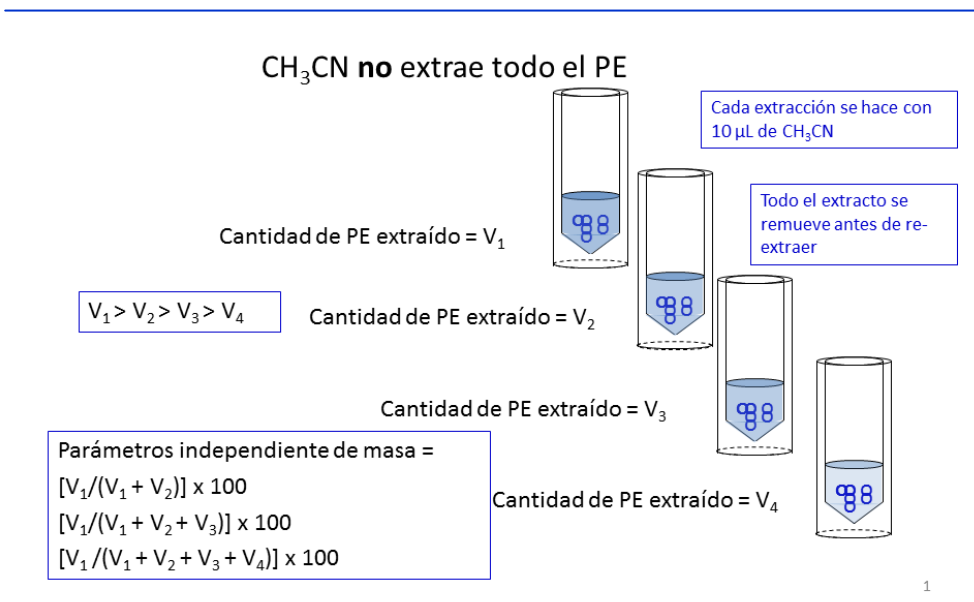
Otra posible solución al problema de la dependencia de la masa, puede desarrollarse a partir de la observación de Wilson y Cantú<sup>157</sup>: Utilizar para la extracción del analito un extractante como el ACN (CH<sub>3</sub>CN) que, de acuerdo con sus trabajos, es un

---

<sup>156</sup> Aginsky, V.; *Current Methods for Dating Inks – Which is the Best?*. 49<sup>th</sup> Annual Meeting American Academy of Forensic Sciences. New York 1997.

<sup>157</sup> Cantú A., correspondencia privada.

extractante débil para el PE, y realizar varias extracciones consecutivas, calculando los cocientes de la concentraciones obtenidas en las extracciones a cada tiempo tal y como se muestra en la Fig. 2.9, cedida por los autores.



**Fig. 2.9.** Figura cortesía de los autores, correspondiente a la observación de Wilson-Cantú, en la que pueden verse las medidas relativas realizadas con el fin de obtener medidas independientes de la masa.

- Por último, conviene recordar las dos regiones de evaporación/secado de la muestra que se han puesto en evidencia con la resolución de la ecuación 2.2. La concentración del analito (PE), en la misma cantidad de

muestra, tendrá variaciones drásticas en periodos muy cortos de tiempo si ésta se mide en la fase del aumento de la velocidad de evaporación hasta la llegada al punto máximo de la aceleración. La variación en la concentración del analito en idéntica cantidad de muestra no presenta, sin embargo, grandes variaciones en cortos periodos de tiempo, cuando se muestrea en la región de secado lento o deceleración de la velocidad de evaporación del disolvente.

## **2.4. OPTIMIZACIÓN DE LA EXTRACCIÓN DEL FENOXIETANOL**

---

La extracción del analito es la primera etapa del análisis. El objetivo de esta etapa del método analítico es aislarlo de su matriz de la forma más completa y eficaz posible evitando la presencia de interferencias. Por lo tanto, hay que evaluar la naturaleza no sólo del analito sino también de la matriz, para que esta etapa resulte lo más eficiente posible.

Para la optimización de cualquier tipo de proceso o método analítico es necesario conocer qué variables influyen significativamente en el sistema y cómo le afectan. A menudo, esta información no está disponible y se genera experimentando de modo que se varían las

## **Capítulo 2**

condiciones que afectan a los ensayos y se observa la variable respuesta. Del análisis y estudio de la información recogida se obtienen las conclusiones sobre el sistema en estudio y se deciden las actuaciones futuras.

En nuestro caso, tratándose de tinta sobre papel y siendo el analito el PE, se lleva a cabo la extracción sólido-líquido en la que el PE se transfiere desde la matriz al disolvente seleccionado. La eficiencia de la extracción depende de tres factores relacionados entre sí tales como la solubilidad, la transferencia de la masa y el efecto de la matriz. La solubilidad de un analito depende del tipo de disolvente y está influenciada por la temperatura y la presión. En nuestro caso la extracción, debido a la naturaleza volátil del analito debe de ser hecha a temperatura ambiente, por lo que la temperatura no es una variable a tener en cuenta.

Por otro lado, y en general, la transferencia de masa depende del coeficiente de difusión y del tamaño de partícula de la matriz y se ve favorecida por el uso de disolventes de baja viscosidad, la agitación, temperatura y presión elevadas y un tamaño de partícula pequeño. En nuestro caso en particular y teniendo en cuenta la matriz, la mejora deberá limitarse a la elección del disolvente y a la agitación.

En la bibliografía se recoge el uso de varios disolventes para la extracción del PE, como son el cloroformo, diclorometano<sup>158</sup> y acetonitrilo<sup>159,160</sup>, proporcionando todos ellos resultados muy similares. En nuestro caso se ha elegido trabajar con acetonitrilo por ser menos volátil y menos contaminante que los disolventes clorados.

Otra razón para la elección es que se pretende experimentar con extracciones sucesivas de PE en ACN siguiendo la “observación” de Wilson-Cantú (Fig.2.9), con el fin de plantear una solución para la dependencia de la masa explicada en la toma de muestra.

La extracción sólido-líquido se puede realizar de distintas formas dependiendo de la estabilidad de las interacciones entre los analitos y la matriz. La extracción con agitación<sup>161</sup> y la extracción asistida por

---

<sup>158</sup>Weyermann, C., Kirsch,D., Costa Vera, C., Spengler, B., *A GC/MS study of the drying of ball point pen ink on paper*, Forensic Science International,2007, 168 (2–3): 119–127.

<sup>159</sup>Brazeau, L., Gaudreau, M, *Ink dating using to solvent loss ratio method*, in: Presented at the 60th Annual conference of the American Society of Questioned Document Examiners, San Diego, CA, August 14–19, 2002.

<sup>160</sup>Aginky,V., *Dating and characterizing writing stamp pad and jet printer inks by gas chromatography/mass spectrometry*, International Journal of Forensic Science Document Examiner, 1996, 2 (2).

<sup>161</sup>Brazeau, L., Gaudreau, M, *Ink dating using to solvent loss ratio method*, in: Presented at the 60th Annual conference of the American Society of Questioned Document Examiners, San Diego, CA, August 14–19, 2002.

## Capítulo 2

ultrasonidos<sup>162</sup> son los procedimientos de extracción sólido-líquido más utilizados para los análisis de tintas sobre papel.

La extracción con agitación se lleva a cabo sumergiendo la muestra en un disolvente orgánico y agitando la mezcla para que se produzca la transferencia del analito de la matriz al disolvente. El método es adecuado cuando el analito es muy soluble en ese disolvente y la muestra bastante porosa.

La extracción asistida por radiación de ultrasonidos o sonicación, utiliza las vibraciones ultrasónicas para asegurar el contacto íntimo entre la muestra y el disolvente. Ha sido utilizada en la extracción de analitos presentes en tintas sobre papel, es rápida pero podría llevar a la degradación de algunos compuestos.

En principio no se han hallado diferencias significativas entre los resultados obtenidos mediante extracción asistida por ultrasonidos o agitación.

Una vez fijado el acetonitrilo como extractante por las razones antes expuestas y la agitación como método de extracción, la extracción

---

<sup>162</sup>Weyermann, C., Kirsch, D., Costa Vera, C., Spengler, B., *A GC/MS study of the drying of ball point pen ink on paper*, Forensic Science International, 2007, 168 (2-3):119-127.



sólido-líquido de PE en acetonitrilo dependerá, a priori, de las siguientes variables: velocidad de agitación, tiempo de extracción, cantidad de muestra, y cantidad de disolvente.

La forma tradicional de realizar la optimización de un proceso consiste en recoger en una lista todas las variables que podrían influir en la respuesta, que es la variable de interés, y que se mide como consecuencia de la experimentación. A continuación, se realizan una serie de experimentos en los cuales cada uno de los factores se mantiene constante excepto el que se está estudiando. El procedimiento se repite para todos los factores. Finalmente, se obtiene la información comparando la variación de la respuesta entre experimentos. Esta metodología se conoce con el nombre de OVAT (One Variable At a Time)<sup>163</sup>.

El elevado coste de la experimentación y las limitaciones de tiempo y recursos obligan a reducir el número de experimentos ejecutando sólo los imprescindibles. Además, el método tradicional de variar un factor cada vez no suele ser la mejor opción ya que puede implicar más experimentos de los necesarios y a pesar de ello, proporcionar sólo información parcial. El razonamiento que soporta este modo de actuación es que a partir de la variación de dos o más factores entre

---

<sup>163</sup> Ferré, J., Rius, F.X., *Introducción al Diseño Estadístico de Experimentos, Técnicas de Laboratorio 2002*, 274(24): 648-653.

## **Capítulo 2**

dos experimentos consecutivos, no sería posible conocer si el cambio en la respuesta ha sido debido al cambio de un factor, al de otro, o al de todos a la vez. De esta forma, no se informa sobre cómo un factor interactúa con los otros o cómo estas interacciones afectan a la respuesta, con lo cual sólo se obtiene un conocimiento limitado de los efectos de los factores. Tampoco proporciona la posición de las condiciones óptimas porque cambiando un factor cada vez la respuesta mejora, pero se puede encontrar lejos del óptimo real. Aunque se puede reiniciar la experimentación partiendo del pseudo - óptimo encontrado, esta solución es ineficaz cuando se deben estudiar muchos factores a diferentes valores, puesto que el método OVAT requeriría demasiados experimentos y un tiempo excesivo.

Para superar los inconvenientes del método tradicional provenientes de variar un factor cada vez, surge la optimización de procesos mediante el empleo del diseño de experimentos. Esta metodología se basa en estudiar simultáneamente los efectos de todas las variables de interés, proporcionando mejores resultados con un menor coste. En general, las conclusiones obtenidas se reflejarán en forma de modelos matemáticos que establecen la respuesta en función de las variables del sistema y los parámetros del modelo.

Mediante el empleo del diseño de experimentos se pretenden lograr habitualmente los siguientes objetivos:

- Obtener un conocimiento inicial sobre un sistema en estudio. ¿En qué valores de los factores se puede centrar la investigación?
- Determinar la influencia de los factores sobre las repuestas observadas. De entre todos los factores que afectan al proceso, ¿cuáles influyen más?, ¿cómo interaccionan entre ellos?
- Optimizar respuestas. ¿Qué valores de los factores proporcionan las respuestas de mayor calidad?
- Determinar la robustez del sistema. ¿Cómo afectan a la respuesta variaciones no controladas en el valor de los factores?

#### **2.4.1. Etapas en la aplicación del diseño experimental**

La aplicación del diseño de experimentos requiere considerar las etapas descritas a continuación:

##### **1. Planteamiento del problema y definición del objetivo**

Se trata de establecer cuál es el objetivo que se quiere alcanzar y definir la respuesta a estudiar, que será indicativa de dicho objetivo. Para ello, se hace necesario recopilar toda la información disponible

sobre el sistema en estudio, y que pueda ser relevante para la experimentación que se realizará. A continuación, se debe definir qué respuesta experimental se va a observar. Según el objetivo perseguido, puede ser necesario observar más de una respuesta y encontrar un compromiso entre ellas.

### 2. Factores y dominio experimental

Es muy importante identificar y listar todas las variables que se crea que pueden tener influencia en el proceso y en la respuesta, aunque se piense que pueden tener poca importancia. Se entiende por factores las variables que se modificarán para estudiar su efecto en la respuesta. Basándose en la experiencia previa, bibliográfica o en las necesidades de la experimentación (criterios de rentabilidad, limitaciones experimentales, etc.) se debe elegir qué factores interesa estudiar y el intervalo de valores que pueden tomar.

No siempre es posible o deseable cualquier combinación de valores para los factores. Pueden existir restricciones experimentales o económicas por las cuales el dominio experimental inicial se reduce a un dominio experimental de interés<sup>164</sup>. Por ejemplo, tras excluir

---

<sup>164</sup> De Aguiar, P.F., Bourguignon, B., Khots, M.S., Massart, D. L., Phan-Thau-Luu, R.D., *Optimal Designs*, Chemical Intelligent Laboratory System 1995, 30 (2): 199-210.

aquellos experimentos que no interesan por su peligrosidad, su elevado coste, etc.

### **3. Planificación de los experimentos. Elección del diseño experimental**

Es frecuente realizar la experimentación en diversas etapas secuencialmente. En cada etapa, las series de experimentos se agrupan en diseños denominados matrices de experimentos. La selección de una matriz u otra depende del objetivo de cada etapa y de otras características como las indicadas a continuación<sup>165</sup>:

- Naturaleza del problema, información ya conocida del problema y tipo de información que se desea obtener según el objetivo planteado
- Número de factores e interacciones que se deben estudiar
- Complejidad a la hora de utilizar cada diseño
- Validez estadística y efectividad de cada diseño
- Facilidad de comprensión e implementación
- Restricciones operativas, de coste y tiempo

El diseño estadístico de experimentos contempla una amplia variedad de estrategias experimentales que son óptimas para generar la información que se busca. A continuación, se identifican distintos

---

<sup>165</sup> Ferré, J., Ruis, F.X., *Introducción al Diseño Estadístico de Experimentos*, [www.quimica.urv.es/quimio](http://www.quimica.urv.es/quimio)

objetivos y los tipos de diseños que se pueden aplicar a cada caso<sup>166,167</sup>

### Diseños de Screening

Se trata del estudio cuantitativo del efecto de los factores seleccionados sobre la respuesta y sus interacciones. Para este objetivo se utilizan los diseños:

#### - *Diseño factorial completo*

Describe los experimentos más adecuados para conocer simultáneamente qué efecto tienen k factores sobre una respuesta y averiguar si interaccionan entre ellos.

#### - *Diseño factorial fraccionado*

Es una alternativa más económica al diseño factorial completo, en la cual una o más variables se expresan en función del resto. El número de variables puede variar de 3 a 15, y el de niveles a las que pueden ser estudiadas es dos.

#### - *Diseño de bloques*

En este diseño, el experimentador agrupa las unidades experimentales en bloques. A continuación, determina la distribución de los tratamientos en cada bloque, y por último,

---

<sup>166</sup> Erikson, L., Johansson, E., Dettaneh-Wold, N., Wilström, C., Wold, S., *Design of Experiments. Principles and Applications*, Umetrics AB, Umea, Suecia 2008.

<sup>167</sup> Bayne, C.K., Rubin, I.B., *Practical Experimental Designs and Optimization Methods for Chemists*, VCH Publishers, Deerfield Beach, FL, USA, 1996.

asigna al azar las unidades experimentales a los tratamientos dentro de cada bloque.

*- Diseño Plackett-Burman*

Estos diseños se usan para un primer screening cuando se quiere estudiar el efecto de un gran número de variables (superior a 32), a dos niveles, con el menor número de experimentos posibles.

**Diseños de optimización**

Se utilizan para conocer qué valores de los factores proporcionan una respuesta con la calidad deseada. Éstos se pueden conocer calculando un modelo matemático (denominado superficie de respuesta) que relaciona los factores más relevantes con la respuesta. Los experimentos más adecuados para calcular dichos modelos están descritos en los diseños:

*- Diseño Compuesto Central*

Este tipo de diseño se utiliza cuando el objetivo es la optimización de una o varias respuestas respecto a 2 - 6 variables o cuando se quieren reutilizar experimentos de un diseño factorial.

*- Diseño Box-Behnken*

Se utilizan para la optimización de una a varias respuestas respecto a 3 - 6 variables, y cuando se quieren evitar

situaciones extremas (todas las variables en su nivel más bajo/alto al mismo tiempo).

### **Diseño de mezclas**

Se utilizan en experimentos donde la respuesta depende sólo de las proporciones de los componentes en la mezcla más que de su cantidad. Su particularidad es que los factores se expresan en porcentajes de los constituyentes y suman el 100 %.

### **4. Realización de la experimentación**

El diseño experimental elegido suele estar descrito mediante variables codificadas. Estas se particularizan para los factores en estudio. Se comprueba si los experimentos son posibles y si es así, se realiza la experimentación en orden aleatorio respecto al orden en el cual están listados. Esto es necesario para asegurar que los factores no contemplados introduzcan confusión y sesgo en los resultados.

### **5. Interpretación de los resultados y conclusiones**

Una vez que se dispone de los resultados experimentales se pueden calcular los efectos de los factores, así como sus interacciones. Los



test estadísticos permiten estimar el nivel de significación de cada factor e interacción.

El modelo matemático especificado debe indicar la relación que se supone que existe entre la variable respuesta y las principales fuentes de variación identificadas en el paso 2.

También se debe comprobar que el efecto en la respuesta se debe a un efecto real de cada factor y no al error experimental, que se suele estimar como la desviación estándar de las respuestas al repetir un experimento<sup>168,169</sup>. Suele ser habitual ampliar el diseño propuesto con experimentos que contemplen alguna repetición.

## **2.4.2. Parte experimental**

### **2.4.2.1. Materiales y equipos**

Se ha procedido a la optimización de la extracción del disolvente PE presente en una tinta de escritura manual sobre papel utilizando como muestra trazos de bolígrafo Bic médium negro, sobre papel blanco multiusos de 80 g/m<sup>2</sup>.

---

<sup>168</sup>Massart, D.L., Vandeginste, B. G. M., Buydens, L. M. C., de Jong, S., Lewi, P. J., Smeyers-Verbeke, J., *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A*, Elsevier, Amsterdam 1997.

<sup>169</sup> Box, G. E. P., Hunter, W. G., Hunter, J. S., *Estadística para Experimentadores*. Reverté, Barcelona 1989.

## **Capítulo 2**

La muestra ha sido extraída del papel con un micro-sacabocados Harris micro-punch, 1.00 mm.

Se ha utilizado como extractante acetonitrilo de Scharlab Chemie S.A. de calidad HPLC. Se ha usado un agitador orbital marca SBS modelo ART- 4. Se ha contado con un equipo de cromatografía de gases Agilent Technologies 6890N Network GC System acoplado a un espectrómetro de masas Agilent Technologies 5975 inert Mass Selective Detector con un inyector Agilent Technologies 7683B Series Injector. La columna empleada fue una columna capilar de 30m x 0.25mm x 0.25µm con un 5% de fenilmetilpolisiloxano (HP-5MS, J&W Scientific, Agilent Technologies). El PE utilizado como estándar

Para realizar el análisis se ha utilizado como estándar PE de la marca Fluka con pureza del 99% y como estándar interno o-cresol de Sigma Aldrich con pureza del 99%.

### **2.4.2.2. Optimización del proceso de extracción de PE**

**Definición de la respuesta:** concentración de PE

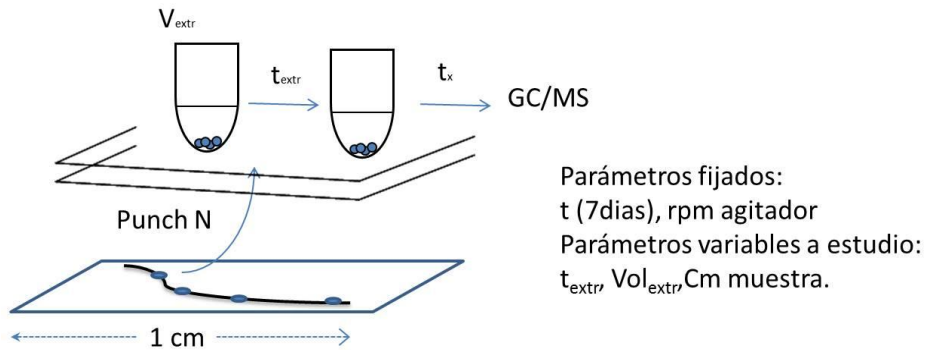
Según lo anteriormente expuesto en este capítulo, las variables definidas para esa extracción serán:

1. **Agitación:** se cuantificará el grado de agitación en base a la velocidad en r.p.m del agitador orbital utilizado.
2. **Tiempo de extracción:** se definirá como el tiempo (en minutos) que la muestra esté en el agitador, que será el tiempo que transcurre entre la adición del extractante y el posterior análisis en el equipo de GC-MS.
3. **Volumen de extractante:** definido como los microlitros de extractante adicionados a la muestra sólida.
4. **Cantidad de muestra:** medida en centímetros lineales de trazo y definida como número de confeti de papel con trazo de tinta de 1 mm de diámetro obtenidos con un sacabocados ad hoc.

Durante el estudio del proceso de optimización de la extracción de PE en muestras de tinta sobre papel, se ha mantenido constante el tiempo en el que se realiza la toma de muestra desde el momento en el que se deposita la tinta sobre el papel mediante la escritura.

La toma de muestra se definió en el espacio temporal a partir de una semana, de modo que la cinética de pérdida de PE se encuentre en la etapa lenta. Fijar este parámetro en este espacio de tiempo, permite minimizar la variabilidad de las medidas de concentración de PE y conseguir por tanto una repetitividad aceptable de las mismas. Fig. 2.10.

Téngase en cuenta que todas las medidas que se tomen de las muestras van a ser dependientes de la masa.



**Fig. 2.10.** Imagen que representa los parámetros fijados y aquellos que serán las variables del diseño experimental.

### Intervalos de los parámetros variables

Se han elegido los siguientes límites para los intervalos de variación de las variables:

- 1.- Las revoluciones por minuto se han fijado entre el máximo y el mínimo de las ofrecidas por el agitador orbital.
- 2.- El intervalo del tiempo de extracción se ha establecido entre 1 minuto y 1 hora. Se han utilizado tiempos de extracción de 2 a 8 minutos, según lo recogido en bibliografía, pero se ha considerado alargar el tiempo hasta 60 min con el fin de permitir que todo el PE presente en la muestra se extrajera. En esta elección del

tiempo máximo no se ha tenido en cuenta la observación de Wilson-Cantú<sup>170</sup>, en la cual se indica que el ACN no extrae todo el PE en los primeros dos minutos, sino que la disolución se satura y es necesario filtrar y volver a adicionar ACN con el fin de realizar extracciones sucesivas que lleven a una mayor extracción del PE. Sin embargo ésta se tomará en cuenta para la interpretación de los resultados, así como para la posterior propuesta de curvas de envejecimiento independientes de la masa.

3.- El volumen mínimo de extractante viene determinado por la cantidad de muestra mínima que se necesita para el posterior análisis por GC-MS. Un cambio en la aguja del inyector a una que minimiza el volumen necesario para la cromatografía, Jeringa Gold standard (5µL) (HP, Agilent Technologies), proporciona un volumen mínimo de extractante de 20 µL. Partiendo de este volumen se ha tomado un volumen máximo de 70 µL que permitiría dos mediciones y la consecuente realización de medias.

4.- La cantidad de muestra mínima se ha establecido en 3 mm, y la máxima en 1 cm (que es la que actualmente se referencia en bibliografía), lo que significa variaciones en la cantidad de muestra entre 3 y 10 confetis de papel de 1 mm de diámetro conteniendo un fragmento de trazo de tinta. En este punto es preciso recalcar

---

<sup>170</sup> Cantú A., comunicación personal.

## Capítulo 2

la necesidad de extraer todas las micro-muestras de ubicaciones en el trazo que sean homogéneas (igual grosor, profundidad, color, etc). Respecto a esta variable añadir que, si se tiene en cuenta la poca cantidad de tinta en centímetros lineales que contiene una firma, sería deseable encontrar el menor número de confetis de muestra necesarios para que la extracción sea eficiente.

Desde los primeros ensayos quedó establecido que la velocidad de agitación, no era una variable a tener en cuenta en el proceso de extracción, por lo que se fijó en el valor medio del agitador orbital utilizado.

Las variables junto con los correspondientes intervalos de variación elegidos se representan en la Tabla 2.2.

**Tabla 2.2.** Variables e intervalos de variación de las magnitudes experimentales elegidas.

Variables	Intervalo de variación		
	-1	0	+1
$t_{\text{extr}}(\text{min})$	1	30	60
$V_{\text{extr}}(\mu\text{L})$	20	45	70
Nº confetis	3	5	10

La ecuación genérica propuesta para establecer la función respuesta tiene en cuenta tanto las variables como las interacciones entre ellas según la Ec. 2.3:

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ij} x_i x_j \quad \text{Ecuación. 2.3.}$$

Siendo  $\beta_0$  el coeficiente independiente,  $\beta_i$  y  $\beta_{ij}$  el coeficiente correspondiente a cada variable e interacciones entre variables, respectivamente.

## **Diseño de optimización**

### **a. Diseño de screening**

La optimización del proceso de extracción del PE comienza por el estudio del diseño de screening, una vez elegidas las variables o factores que afectan al sistema y sus intervalos de variación. En esta etapa conoceremos las variables más significativas, la interacción entre ellas así como los efectos que provocan en la respuesta. En este sentido, se seleccionó un diseño de screening de partida con las tres variables descritas.

## **Capítulo 2**

El tipo de diseño de screening que se ha seleccionado para la optimización del proceso de extracción del PE es un diseño factorial completo o full factorial. Tabla 2.3.

Una vez conocidas las variables más significativas de entre las tres elegidas, se procede a realizar el estudio de diseño de optimización mediante diseño compuesto central.

Cada una de las muestras se ha realizado por duplicado con el fin de establecer medias con los resultados de ambas.

### **Resultados**

Los resultados obtenidos en los experimentos derivados de la matriz experimental del diseño factorial completo para la optimización del proceso de optimización de PE se recogen en la Tabla 2.3.



**Tabla 2.3.** Matriz experimental desarrollada en el diseño factorial completo para el estudio de la influencia de las variables: número de confetis, volumen de extracción ( $\mu\text{L}$ ) y tiempo de extracción (min) junto con el valor de la respuesta expresada como concentraciones medias de PE en mg/L

Secuencia experimental				Respuesta [PE] mg/L
Nº exp.	N	V <sub>extr</sub> ( $\mu\text{L}$ )	t <sub>extr</sub> (min)	
1	3	20	1	0.115
2	10	20	1	1.475
3	3	70	1	0.015
4	10	70	1	0.39
5	3	20	60	0.305
6	10	20	60	1.375
7	3	70	60	0.075
8	10	70	60	0.43
9	6.5	45	30	0.21
10	6.5	45	30	0.25
11	6.5	45	30	0.39

El análisis de resultados se realizó usando el programa The Unscrambler® v 5.2. Este programa define la respuesta como una función de las variables consideradas usando el análisis de varianza. El tratamiento de estos datos y el análisis de varianza dieron los resultados mostrados en la Tabla 2.4, en la cual se recogen los valores de los coeficientes de cada una de las variables e interacciones entre las variables significativas, y del parámetro estadístico p. Sus

## Capítulo 2

interacciones son recogidas cualitativamente, considerando un nivel de significancia del 95% (si el valor  $p < 0.05$ , el efecto se considera significativo).

**Tabla 2.4.** Valores obtenidos de los parámetros estadísticos  $\beta$  y  $p$  para el modelado de la función respuesta (concentración de PE) a partir del diseño factorial completo realizado para la optimización del proceso de extracción de PE en tintas.

Variable	Parámetro $p$		$\beta \pm s_B (*)$
	Valor	Significativa	
$N$ (cm)	0.005	si	$0.11 \pm 0.02$
$V_{extr}$ ( $\mu L$ )	0.01	si	$-12 \pm 2$
$t_{extr}$ (min)	0.7	no	$0.001 \pm 0.002$
$N^* V_{extr}$	0.03	si	$-0.17 \pm 0.05$
$N^* t_{ext}$	0.6	no	$-0.03 \pm 0.05$
$V^* t_{extr}$	1.0	no	$0.001 \pm 0.005$

(\*)  $s_{\beta_i}$ , desviación estándar asociada a cada parámetro  $\beta_i$ .

Los parámetros  $\beta$  de la ecuación de la respuesta son los parámetros significativos a un nivel de confianza del 95 %, siendo la varianza mínima explicada del 97%. La falta de ajuste del modelo no es significativa dado el valor de  $p$  0.1177. En el caso que nos ocupa, la

ecuación genérica de la respuesta queda constituida por las tres variables definidas y sus interacciones del modo siguiente (ecuación 2.4):

$$PE (\%) = \beta_1 N + \beta_2 V + \beta_{12} N*V \quad \text{Ecuación 2.4.}$$

Donde:

- N: Número de confetis  
V: Volumen de extracción, ( $\mu\text{L}$ )

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, las variables cm lineales de muestra, volumen de extractante y su interacción son significativas mientras que el tiempo de extracción no influye significativamente en el valor de la respuesta (concentración de PE).

Atendiendo a los resultados de los coeficientes de las variables, cabe destacar el valor elevado del coef. del vol. de extractante dada su importancia así como el valor negativo del mismo. Este hecho es indicativo de que a mayor volumen de extractante su influencia en la respuesta, concentración de PE, es menor.

Estos resultados, y en concreto la falta de influencia del tiempo de agitación en la extracción, pueden parecer a primera vista contradictorios con la observación Wilson-Cantú descrita en el apartado 2.3, Fig. 2.5 de este mismo capítulo, sin embargo y por el contrario, son coherentes. Esto se explica porque, si la cantidad de PE

## Capítulo 2

extraída por el ACN alcanza la saturación en los primeros segundos, aunque en la muestra haya una concentración mayor de PE no podrá ser extraído pese a que el tiempo de extracción sea mayor, a no ser que se hagan extracciones sucesivas.

Para obtener una extracción completa del PE sería necesario, tal y como hicieron Wilson y Cantú filtrar la muestra con el fin de recoger toda la fase orgánica antes de adicionar nuevamente ACN y repetir la extracción.

La conclusión fundamental es que en la extracción del PE con acetonitrilo no depende del tiempo de extracción pero si del volumen de extractante y de la cantidad de muestra y que estas dos variables están interrelacionadas entre sí. Igualmente, la extracción de PE en acetonitrilo debe producirse en la fase lenta de evaporación del PE, si se desea minimizar la incertidumbre.

### **b. Diseño compuesto central**

Una vez conocidas las variables significativas de las tres elegidas, se procede a realizar el estudio de diseño de optimización mediante diseño compuesto central. Se procedió al estudio del diseño compuesto central siendo 19 el número de experimentos  $[(2^2+2*2)* 2 + 3$  replicas de los puntos centrales].

Los valores de las variables y sus intervalos de variación para el estudio del diseño compuesto central se recogen en la Tabla 2.5. El tiempo de extracción se fija, de acuerdo con la bibliografía, en dos minutos. La tinta llevaba siete días sobre el papel. El valor mínimo 1.1 se ha aproximado a 1 confeti de papel con trazo de escritura y el valor máximo se ha aproximado a 10.

**Tabla 2.5.** *Valores de las variables y niveles de las magnitudes experimentales elegidas para el estudio del diseño compuesto central  $(2^2+2*2)* 2 + 3$ .*

Variables		Nivel				
		-2	-1	0	+1	+2
$x_1$	<b>N</b>	1.1=1	2	5	8	8.9=10
$x_2$	<b>V</b>	25,5	30	45	60	64.5

Los resultados obtenidos en los experimentos de la matriz experimental del diseño compuesto central para la optimización del proceso de optimización de PE se recogen en la Tabla 2.6. La respuesta en este caso fueron áreas normalizadas respecto al estándar interno, IS.

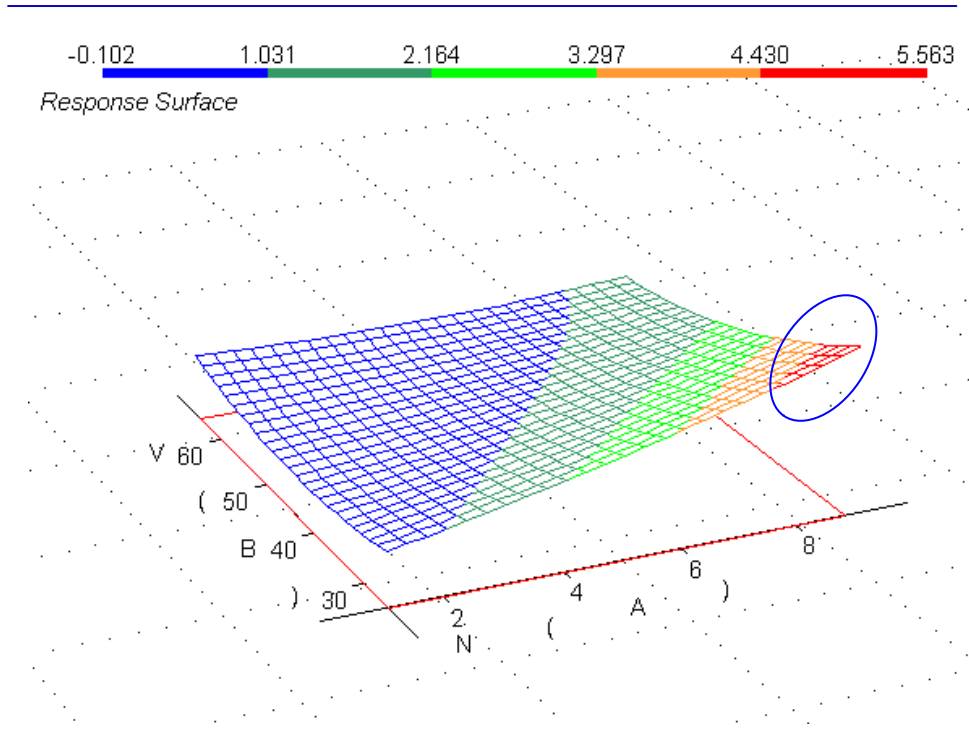
La superficie de respuesta se utiliza en una fase inicial para identificar la región de respuesta óptima o lo que es lo mismo encontrar la configuración de las variables de diseño que dan un valor de respuesta óptima.

## Capítulo 2

**Tabla 2.6:** Secuencia experimental del diseño compuesto central ( $2^2+2*2$ )\*  
2 + 3 junto con los valores de la respuesta obtenidos, áreas normalizadas de  
PE

Secuencia experimental				Respuesta
Nº exp.	N	V (µL)	Áreas	Áreas normalizadas $A_{PE}/A_{IS}$
1	1	45	<b>7854</b>	<b>0.165012</b>
2	1	45	<b>9791</b>	<b>0.205708</b>
3	10	45	74159	1.558071
4	10	45	96887	2.035584
5	5	25	<b>126589</b>	<b>2.659619</b>
6	5	25	<b>93436</b>	<b>1.963079</b>
7	5	64	21441	0.450473
8	5	64	50857	1.068499
9	2	30	<b>27848</b>	<b>0.585083</b>
10	2	30	<b>31140</b>	<b>0.654247</b>
11	8	30	173816	3.651852
12	8	30	274550	5.768261
13	2	60	<b>15986</b>	<b>0.335864</b>
14	2	60	<b>13560</b>	<b>0.284894</b>
15	8	60	67464	1.41741
16	8	60	80128	1.683479
17	5	45	<b>48544</b>	<b>1.019903</b>
18	5	45	<b>49125</b>	<b>1.03211</b>
19	5	45	<b>45121</b>	<b>0.947987</b>

Del análisis de los resultados obtenidos mediante el tratamiento matemático con el programa The Unscrambler, se obtuvo la curva de respuesta que se muestra en la Figura 2.11.



**Fig. 2.11.** Superficie de respuesta obtenida en el estudio del diseño compuesto central, para la optimización de la extracción de PE en tintas.

El punto máximo de la superficie, dónde la respuesta es máxima se corresponde a 25.5  $\mu\text{L}$  de extractante y N 8.9 (lo que se correspondería en la realidad con 10 confetis). En la práctica estos valores pueden ser considerados 1 cm lineal de muestra y entre 20 y 30  $\mu\text{L}$ , dependiendo de la aguja que se utilice en el cromatógrafo.

Los parámetros  $\beta$  de la ecuación de la respuesta son los parámetros significativos a un nivel de confianza del 95 %; siendo la varianza mínima explicada del 95 %.

### 2.5. CINÉTICAS DEL PROCESO DE EVAPORACIÓN DE FENOXIETANOL

---

En este apartado se presentan dos trabajos publicados sobre las cinéticas del proceso de evaporación de PE<sup>171,172</sup>. En el primero de ellos se utilizó la herramienta *Retention Time Lock*, RTL, para fijar los tiempos de retención del pico cromatográfico del PE así como de otros componentes volátiles y se analizaron tintas de bolígrafo de la misma marca pero de diferentes lotes.

En el segundo de los trabajos publicados se estudió la influencia de la ubicación de la firma (en la primera página o en páginas interiores) en

---

<sup>171</sup>Ezcurra,M; Velasco, I; Góngora, Juan M. G.; Maguregui, I, Alonso, R.; *Analysis Of Ball Point Pens Bic Cristal Medium Inks Using Gas-Retention Time Locking Chromatography, Thin Layer Chromatography And Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry*. Journal of American Society of Questioned Document Examiners 2010, 12 (2):57-68.

<sup>172</sup>Ezcurra,M; Góngora, Juan M. G.; Maguregui, I, Alonso, R; *Evaluation Of Loss Of Phenoxyethanol From A Ball Point Pen Ink With Time By GC-MS Depending On The Location Of The Signature On The Document*. Journal of American Society of Questioned Document Examiners 2009, 13(1): 9-14.



un documento cuando se analiza el PE presente en la tinta con fines de datación.

Los artículos reproducidos a continuación son una réplica exacta de los aparecidos en la revista *Journal of American Society of Questioned Document Examiners*.

### **2.5.1. Análisis de las tintas de bolígrafo bic utilizando la herramienta RTL en el análisis GC-MS en el análisis de PE**

#### ***ANALYSIS OF BALL POINT PENS BIC CRISTAL MEDIUM INKS USING GAS-RETENTION TIME LOCKING CHROMATOGRAPHY, THIN LAYER CHROMATOGRAPHY AND LIQUID CHROMATOGRAPHY TANDEM MASS SPECTROMETRY.***

Magdalena Ezcurra G.<sup>a\*</sup>; Itxaso Velasco<sup>a</sup>, Juan M. G. Góngora<sup>a</sup>; M. Itxaso Maguregui<sup>b</sup>; Rosa M. Alonso<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Analytical Chemistry Department, Faculty of Science and Technology, University of Basque Country (UPV-EHU), P.O.Box 644, 48080 Bilbao, Spain.*

<sup>b</sup>*Paint Department, Faculty of Fine Arts, University of Basque Country (UPV-EHU), P.O.Box. 644, 48080 Bilbao, Spain.*

#### **ABSTRACT**

This work studies the ink composition of twenty six BIC Cristal Medium ball point pens, thirteen blue and thirteen black, purchased from various countries around the world in the year 2008. The volatile components of these inks were studied by Gas Chromatography – Mass Spectrometry (GC/MS) preceded by a liquid-solid extraction, with the use of retention time locking (RTL) for the first time in the forensic field. The RTL tool assures reproducible retention times and the realignment of the chromatograms rescaling of the time axis of the chromatogram. In order to determine the qualitative composition of dyes present in each ink, thin layer chromatography (TLC) was

used, followed by the identification of those colorants by Liquid Chromatography tandem Mass Spectrometry (LC/MS-MS). The study reveals that at least two different blue ink formulations were used around the word in this period of time, but that the formulation of the black inks was identical for all the studied pens. The differences found in the blue ink formulations regard not only volatile components but also dyes. The great differences found in the concentration of the volatile component phenoxyethanol (PE) present in the two blue ink formulations lead to important differences in the natural aging process of these two blue formulations as measured by the loss of the amount of PE against the time. The amount of PE varies depending on the BIC ink formulation ca. between 221.9  $\mu\text{g}$  and 84.7  $\mu\text{g}$  per lineal centimeter of ink stroke one day after the ink is deposited on the paper.

**Keywords:** Questioned documents, ball point pen, ink, ink aging, BIC, Retention time locking chromatography, RTL, TLC, LC/MS-MS, GC/MS.

### 1.- INTRODUCTION

The study of an ink and its aging, as well as the matching an ink with another is an important goal in the forensic examination of questioned documents. The association of a given ink with a pen and a model could also be a very interesting point to a forensic document examiner.

Writing inks are complex mixtures of one or several colorants, a carrier or vehicle with one or several solvents, and resins. Ball point pen inks are viscous and insoluble, or only slightly soluble, in water. In this work the study of the ink composition of some ball point pens of the same brand and model (BIC Cristal Medium) was carried out. Two groups of inks were studied, thirteen black and thirteen blue, all of them bought in different countries around the world. Taking into account the common brand and model of the pens, the same colorants were expected with possibly some small differences volatile components.

TLC is a well-known and widely used separation technique for discriminating inks (Capello et al. 1983). From 1971 when Sen and Ghosh (1971) developed a method with this technique to date iron-based inks, until the year 2007, when Weyermann et al (2007) reported the differentiation of blue ball point pens by laser desorption ionization mass spectrometry and high-performance TLC, authors such as Cantu and Brunelle (1980), Cantu and Prough (1987), Brunelle and Lee (1989), Lyter III (1993), Aginsky (1993, 1994, 2006), Tsutsumi and Ohga (1998), Jasuja et al. (2005), described extensively the use of this technique both to discriminate and to date inks. The ASTM Standard Guide (2005) for Test Methods for Forensic Writing Ink Comparison E1422-05 included this technique to reach conclusions on the similar or different origin of two samples of ink. The solvent system n-butanol, ethanol and water (50:10:15) is one of the developing solvents (solvent system II) proposed in that guide.

Although TLC can be used to discriminate between inks that have a different dye composition, it does not characterize these dyes. Similar dyes having the same color and TLC properties might have different molecular structures. In this work LC-MS/MS has been applied for the identification of these dyes in BIC inks, after the development of the TLC plates.

Liquid-solid extraction followed by a GC-MS analysis allows the volatile ink components to be differentiated. This methodology, reported by Aginsky (1993, 1994) as well as by Gaudreau and Brazeau (2002), and Weyermann (2005), is used both to determine the volatile components present in an ink (especially phenoxyethanol, or PE) and to measure their loss due to evaporation after an ink is deposited on the paper.

In the present work, a method of GC-MS has been developed for the separation, further determination and quantifying the ink volatile components. Full scan mode is used to identify the ink volatile components and Selected Ion Mode (SIM) for detection of specific analytes. In SIM mode the MS gathers data for the masses of interest

## Capítulo 2

rather than looking for all the masses over a wide range. In this way the components could be quantitatively evaluated with increased sensitivity compared (by a factor of 10 to 100 times) to full scan mode. GC-MS in scan mode has been used to evaluate the ink volatile components, and the SIM mode was used for quantifying phenoxyethanol (PE), applying in both cases retention time locking (RTL) method.

Variations in GC of system components (column type, carrier gas, detector type...) and of instrumental parameters (pressure, temperature program, etc) imply modifications of peak elution and thus, developing an analytical method requires external standards for elution time correction.

As an alternative, Hewlett-Packard Company has created a software which allows applying “method translation” when system components or instrumental parameters are modified. Method translation is based on rescaling the time axis of a chromatogram without changing peak elution pattern. The most useful applications of method translation found are the following:

- Apply the same method using different column or the same method employing different gas carrier.
- Optimize a method on the same column with variations in gas flow rate and temperature program.
- Adapt a method to different detectors operating at different conditions (e.g. outlet pressure).
- Retention time locking.

The “retention time locking” (RTL) tool is an operating mode that allows evaluating the instrumental variables of the chromatographic system such as the nominal pressure, the length of the column, the flow rate and the oven temperature ramp, minimizing their influence over the retention times.

Retention time is a key parameter in a chromatographic separation since most of the peak identifications are based on their retention times. While carrying out a calibration using the equipment software, keeping the retention times constant is of the greatest importance for the validation of the method.

There are many routine equipment maintenance actions that alter retention times, such as the cutting of the column. Even in multidisciplinary laboratories it is not possible to get exactly the same retention times when a method is transferred from one instrument to another even if the conditions in which the method runs are identical. This necessitates a different calibration for each instrument and precludes comparing chromatograms obtained from different instruments. The RTL allows obtaining virtually the same time from one system to another saving analysis time. The advantages of its use are:

- It is not necessary to update the calibration curve when installing or cutting a column, or when performing routine maintenance.
- The results can be compared between different instruments and/or laboratories.
- Provides the ability to lock a peak and reproduce exactly a method developed in another laboratory or a published method.
- Provides the capability to differentiate between closely eluting peaks.

This is the first time RTL approach has been applied to ink volatile components determination. It is a promising tool to develop a fast and efficient GC method which will facilitate the identification of compounds in complex mixtures like inks.

### 2.- METHODS AND MATERIALS

#### *Chemical and Reagents*

Ethylene glycol (99,8%), Propylene glycol (purity grade  $\geq 99,5\%$ ), Hexylene glycol (99%), Phenol ( $\geq 99\%$ ), Aniline ( $\geq 99,5\%$ ), Ethoxyethoxyethanol (99%), 2-Ethylhexanol ( $\geq 99,6\%$ ), Benzyl alcohol ( $\geq 99\%$ ), Phenylethanol, Phenoxypropanol ( $\geq 93\%$ ), Methoxymethylethoxy propanol (99%), Dimethoxy propane (98%), 2-Aminotoluene (99%), Diethylaniline (99%), Diphenoxyethane (99%), Dipropylene glycol (99%), Crystal violet, Methyl violet2B certified 80% and Victoria blue B were purchased from Sigma Aldrich (Steinheim, Germany) and 2-Phenoxyethanol was obtained from Fluka (Steinheim, Germany). Acetonitrile gradient grade was supplied by Teknokroma (Barcelona, Spain).

#### *Ink Samples*

Lines of BIC blue and black ballpoint inks were placed on an 80g multipurpose white paper. The BIC ballpoint pens used in this work were purchased in the year 2008 around the world: USA, Portugal, Spain, Argentina, Brazil, England, Germany, France, Belgium, Israel and Holland.

Standard solutions of 50mg/l of each analyte were prepared in acetonitrile.

#### *Sampling*

Harris Uni-core (Shunderson Communications, Inc., Canada) 1.20-mm sized hole punches were used to remove 10 plugs of each ink-on-paper sample (equivalent to ca. 1.2 cm). The sampling was carried out at different time intervals beginning with the first sample taken an hour after having written with the ballpoint pen. Three different samples of each ballpoint ink were taken and analyzed.

#### *Extracting Vessels*

Agilent 1.5ml vials with 0.1 ml micro inserts, 28×6 mm with spring bottom (polymer) PK100 were purchased from Supelco.

#### *TLC Materials and procedures*

The inks sampled from paper (10 plugs) were extracted with 100 $\mu$ l of n-butanol:ethanol:water (50:10:15) mixture, and the coloured

extracts were applied on high performance (HP) TLC silica gel 60- (20×20 cm) precoated glass plates (Merck, Germany). The plates were developed in n-butanol:ethanol:water (50:10:15).

#### *GC-MS*

The inks sampled from paper (10 plugs) as well as paper blanks, were extracted in acetonitrile (70 µl) for 2 minutes in a rotary mixer before GC analysis. Two different sampling protocols were used for validating the RTL method and for evaluating the PE amount.

The RTL method was evaluated by analyzing three different samples (a,b,c) of each pen at a time intervals. Two sampling were done: one at one hour after writing, and the second at one day after the ink was deposited on the paper.

For evaluating the amount of PE, the sampling was carried out at different time intervals. The first sample was taken one day after having written with each ballpoint pen. One sample was taken each day for the next six days, and after that, nine samples were arbitrarily taken during the following thirteen weeks.

The extracts were analyzed using an Agilent 6890N gas chromatograph interfaced with an Agilent 5973 inert mass selective detector and equipped with a split/splitless injection system. The column used was a DB-17MS (30m×0.25mm i.d.× 0.25µm film thickness – 50%-Phenyl - methylpolysiloxane).

#### *GC conditions and MS parameters*

The injection volume was 1 µL, and was achieved in splitless mode. Helium was employed as carrier gas with a column flow rate of 1,2mL/min. Initial oven temperature was 60°C, then ramped a 10°C/min to 149°C, and finally raised at 30°C/min to 250°C remaining at this temperature for 2 minutes.

The injector and ion source was set at 250°C, transfer temperature was set at 260°C and the detection voltage at 1588. Quantification of peaks was made in time scheduled selected ion monitoring (SIM mode), choosing the following ions: m/z 94/138/77.

#### *LC-MS/MS*

The inks sampled from paper (10 plugs) were extracted in n-butanol:ethanol:water (50:10:15) mixture (200µl), for 2 minutes in a rotary mixer before HPLC analysis. The extracts were analyzed using

## **Capítulo 2**

an Alliance 2695 coupled to a model 2996 DAD (Waters, Milford, USA). A reversed-phase Luna C18 column (150 x 2.0 mm i.d., particle size 3  $\mu\text{m}$ ; Phenomenex, Torrance USA) with a Phenomenex C18 guard column (4 x 2.0 mm i.d) were used. The eluents were: water/acetic acid (99.5:0.5, v/v) (phase A) and methanol (phase B). An isocratic program was employed for the analysis: 1-solvent A 100% for 20 min, 2-solvent B 100% for 5 min and 3-solvent A 100 % during 7 min.

The flow rate and column temperature was set to 0.250 mL/min and 30°C, respectively.

The injection volume was 10  $\mu\text{L}$ ; complete spectral data was accumulated in the range 190-800 nm each second.

### **3.- RESULTS AND DISCUSSION**

#### **3.1. TLC analysis of dyes**

One widely accepted methodology for separating the various dyes present in inks is thin layer chromatography. Following the guidelines given in the ASTM E 1422-05, 13 blue and 13 black inks were developed in two separate plates. The solvent system employed was n-butanol-ethanol- water, 50:10:15, this is the system II of the mentioned guide.

The results of TLC examinations were documented by indicating the ink examined and the  $R_f$  of the spots visible under white light.

The same composition of colorants was expected for all the blue inks as well as for the black ones. However, based on the  $R_f$  values of (Table 1), at least two different mixtures of dyes can be clearly distinguished for the blue inks analyzed. All the black inks present the same chromatogram (Table 2), showing the same composition with regard to colorants.



**Table 1: List of blue BICs used and Rf values of the different components separated with TLC of the 13 blue ball point pens BIC Medium examined in this work. (\*) Bic9 is a BIC pocket.**

Pen	Source	Rf value			
		Component A violet	Component B violet	Component C violet	Component D blue
Bic1	USA	0,39	0,45	0.48	0.55
Bic2	Portugal	0,39	0,45	0.48	
Bic3	Spain	0,39	0,45	0.48	
Bic4	Argentina	0,39	0,45	0.48	
Bic5	Brazil	0,39	0,45	0.48	0.55
Bic6	Oxford - England	0,39	0,45	0.48	
Bic7	Germany	0,39	0,45	0.48	
Bic8	France	0,39	0,45	0.48	
Bic9*	Pocket Spain	0,39	0,45	0.48	
Bic10	Belgium	0,39	0,45	0.48	
Bic11	Glasgow - Scotland	0,39	0,45	0.48	
Bic12	Tel Aviv - Israel	0,39	0,45	0.48	0.55
Bic13	Holland	0,39	0,45	0.48	

**Table 2: List of black BICs used and Rf values of the different components separated with TLC of the 13 black ball point pen BIC Medium examined in this work. (\*) Bic N9 is an orange BIC.**

Pen	Source	Rf value		
		Component e E violet	Component F violet	Component G yellow
BicN1	USA	0.39	0,44	0,81
BicN2	Portugal	0.39	0,44	0,81
BicN3	Spain	0.39	0,44	0,81
BicN4	Argentina	0.39	0,44	0,81
BicN5	Brazil	0.39	0,44	0,81
BicN6	Oxford - England	0.39	0,44	0,81
BicN7	Germany	0.39	0,44	0,81
BicN8	France	0.39	0,44	0,81
BicN9*	Orange Spain	0.39	0,44	0,81
BicN10	Belgium	0.39	0,44	0,81
BicN11	Glasgow - Scotland	0.39	0,44	0,81
BicN12	Tel Aviv - Israel	0.39	0,44	0,81
BicN13	Holland	0.39	0,44	0,81

From the results shown in Tables 1 and 2, it is obvious that the Rf for the first dye is in both cases 0.39. The two other dyes are separated for the blue inks, but not in the case of the black ones. In this case, the difference in the Rf value could be due to the co-elution of the two dyes.

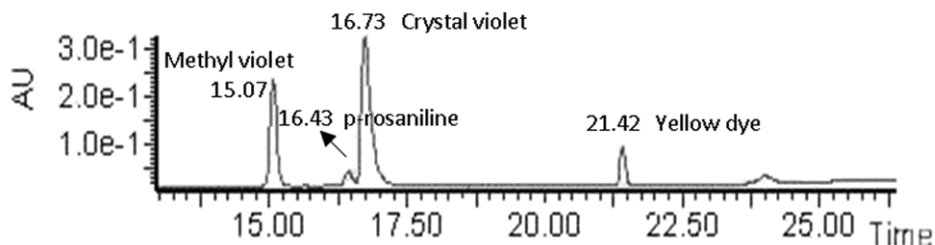
### 3.2. LC-MS/MS analysis

The four blue ink components were analyzed with the LC-MS/MS technique with the aim of determining the molecular composition of these dyes. There were expected to be the three dyes of the Crystal Violet family, and Victoria Blue dye as the fourth.

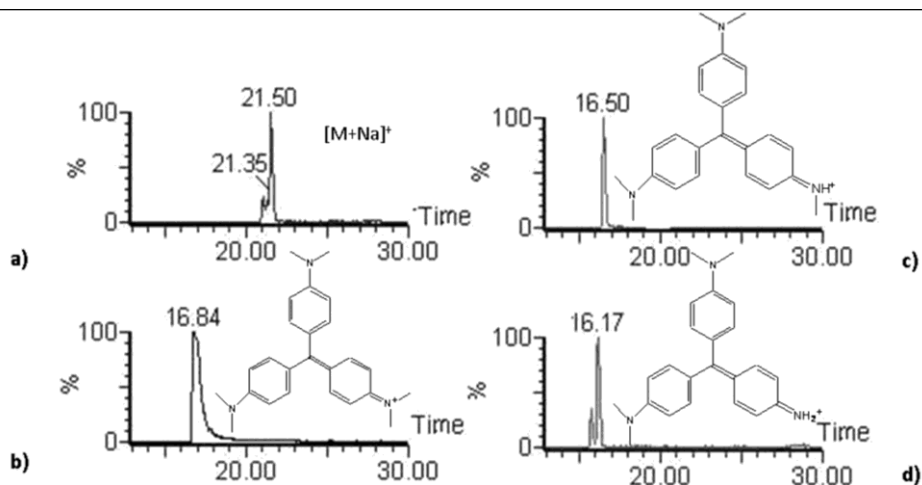
LC-MS/MS is a powerful technique which has very high sensitivity and specificity and allows the detection and identification of chemicals in a complex mixture through their unique fragmentation spectra. Following the routine procedure, the results obtained with LC-MS/MS confirmed the a priori hypothesis of the dyes being triarylmethane dyes and specifically: tetramethylpararosanilin (TPR – Component A), Methyl Violet (MV – Component B), Crystal Violet (CV – Component C), and Victoria Blue (VB – Component D).

The same process was followed with the black inks. From the TLC results, two pararosanilines and a dye absorbing in the yellow region were expected. In this case, the LC-MS/MS allowed the detection of an additional violet dye. Three violet dyes characterized as TPR, MV and CV, and a peak with absorbance at about 590 nm (in the yellow region) were detected as can be seen in Figure 1 and Figure 2.

The yellow dye found, has a molecular ion of 453.1, has at least one methyl group, and forms adduct with sodium. At this moment, we have not managed to characterize the molecular structure of this dye.



**Fig. 1: Chromatogram of the dyes present in a black ink (BICN 1) detected at 280 nm with diode array detector.**



**Fig.2:** ESI-MS spectra in positive mode (voltage cone 45 V) of a) yellow dye, b) crystal violet, c) methyl violet and d) p-rosaniline.

### 3.3. GC-MS

#### 3.3.1 Retention Time Locking

Since gas chromatographic elution shows significant run-to-run variations due to fluctuations in temperature, pressure, column degradation or matrix effects, different approaches have been developed to minimize those variations. One of this approach is the so-called “Retention time locking” (RTL) (Blumberg and Klee, 1998).

To lock a given method one should calibrate the retention time against the head pressure. The procedure to develop a RTL method can be summarized as follows:

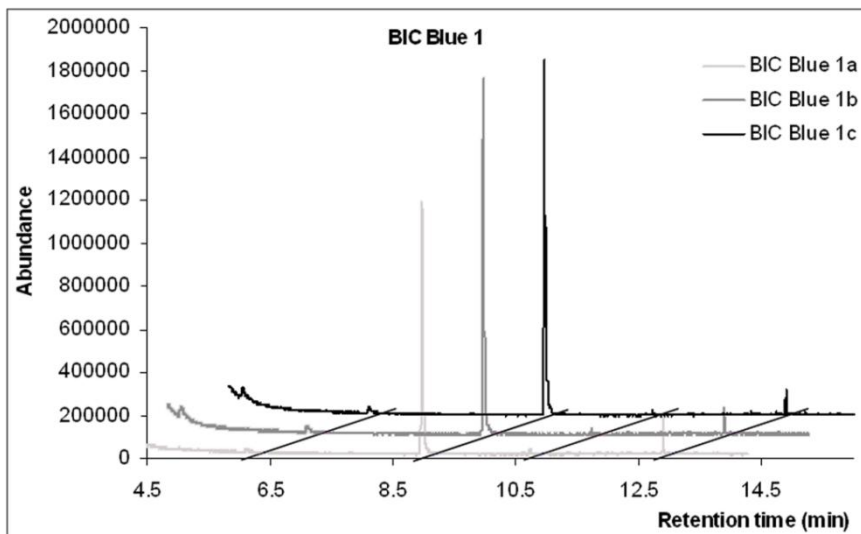
- Select an analyte from the matrix which is included in the calibration standards, easily identifiable and eluting in the most critical part of the chromatogram (neither too soon nor too late). In our case, the analyte was PE.
- Run five calibration at five different head pressures:  $P_n - 20\%$ ,  $P_n - 10\%$ ,  $P_n$ ,  $P_n + 10\%$ ,  $P_n + 20\%$ , taking the head pressure of the nominal method ( $P_n$ ) as the reference.

- The retention time of the target analyte (PE) is determined for each calibration run and the corresponding set of retention times and head pressures are fitted with a polynomial of degree 2. Once the fit is accepted, the calibration is stored and becomes part of the GC method.
- Fix the desired retention time of the target analyte (PE, Rt 9.0 min), so thus, the retention time will become locked and the GC method updated.

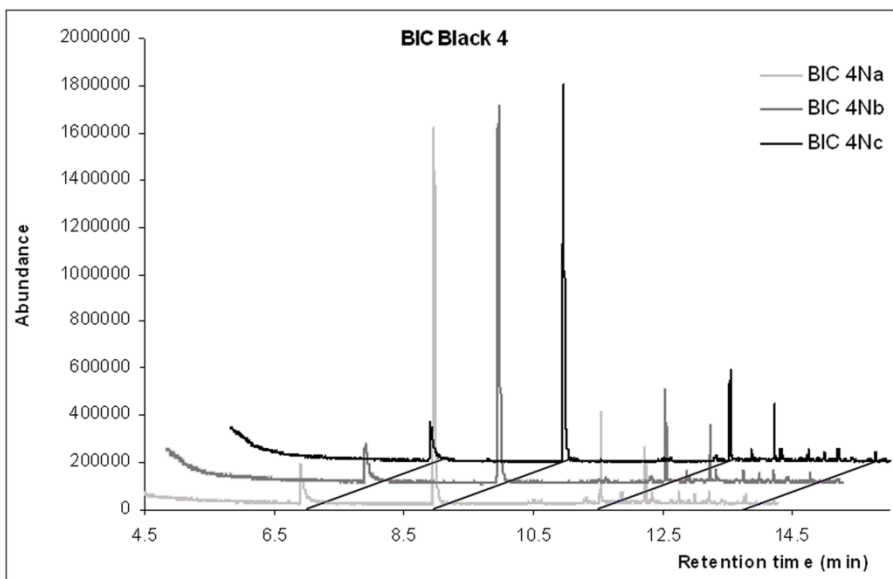
Once following RTL method, retention time for PE was fixed at 9.0 min and subsequently, all the other volatile components retention times were also fixed.

To evaluate the RTL method, each ink was sampled three times. After sample preparation, the three samples were injected in the GC system in RTL mode. Only a peak corresponding to a volatile component was considered; the quantity of the component was not evaluated.

The resulting chromatograms are shown in Fig. 3 and 4. As can be seen the three chromatograms for the same ink can be perfectly overlapped; that indicates a good stability of the retention time for the volatile components of the inks applying RTL method.



**Fig. 3:** GC-RTL chromatograms of three samples (a, b, c) from the same BIC1 and collected at the same time interval, blue ink, in SCAN mode.



**Fig. 4:** GC-RTL chromatograms of three samples (a, b, c) from the same BICN4 and collected at the same time interval, black ink, in SCAN mode.

Despite being a very useful tool in the GC/MS technique, the RTL method is not very well known and is rarely employed in analytical laboratories.

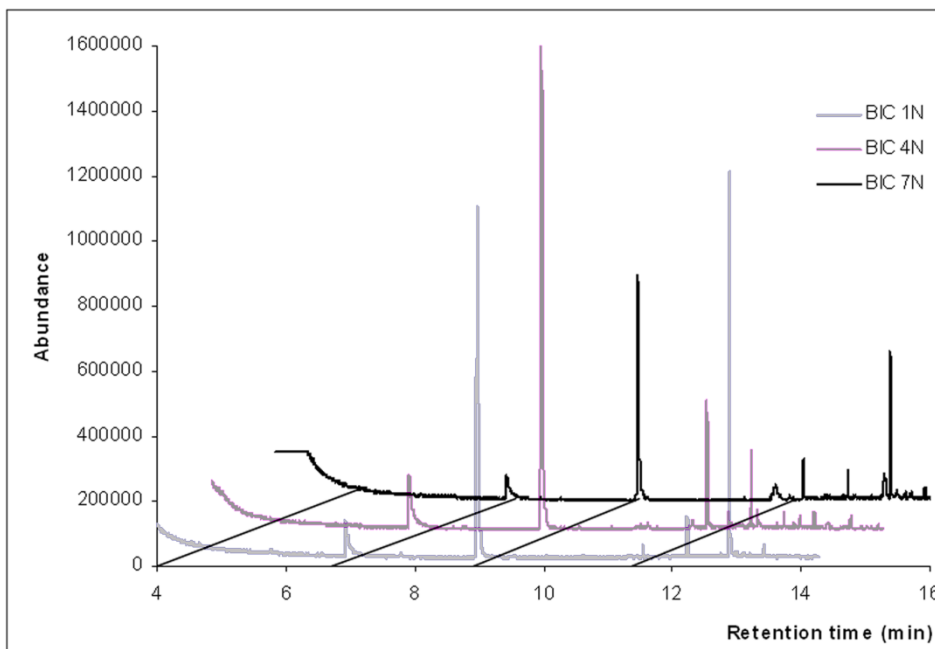
### *3.3.2. Volatile Components*

Once optimized the RTL method, the 26 inks were analyzed by GC-RTL in Scan mode with the aim of comparing the volatile components used in the manufacturing of the inks purchased in different countries.

Little differences between amounts of the volatile components were expected among the inks of each group: the blue one and the black one.

Two completely different behaviors were achieved; while all the black inks maintained the same chromatographic profile, at least two completely different ink formulations were detected for the inks in the blue group.

Three chromatograms in scan mode, arbitrarily chosen, BICN1, BICN4 and BICN7, have been overlapped showing the same volatile compound composition in the three inks, Fig. 5.

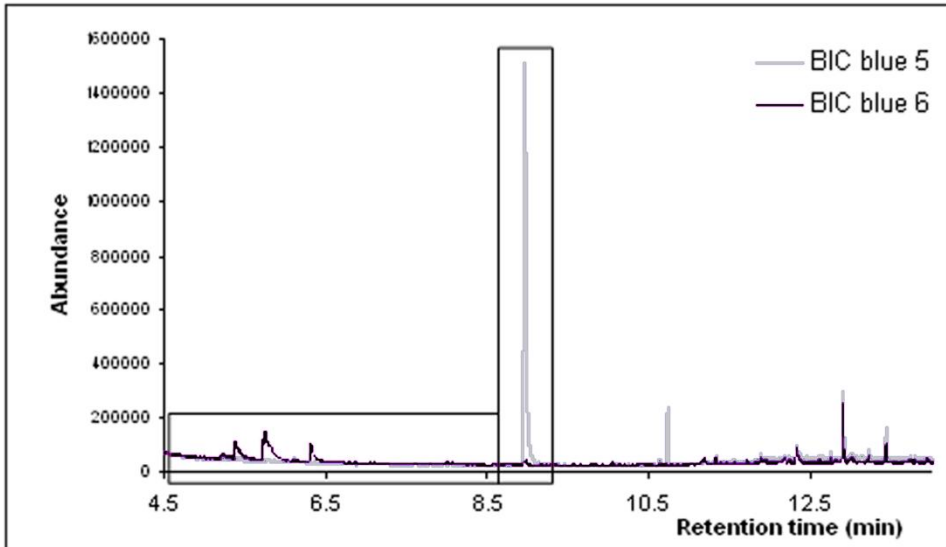


**Fig. 5: GC-RTL chromatograms of samples BICN 1, BICN 4 and BICN 7 in scan mode.**

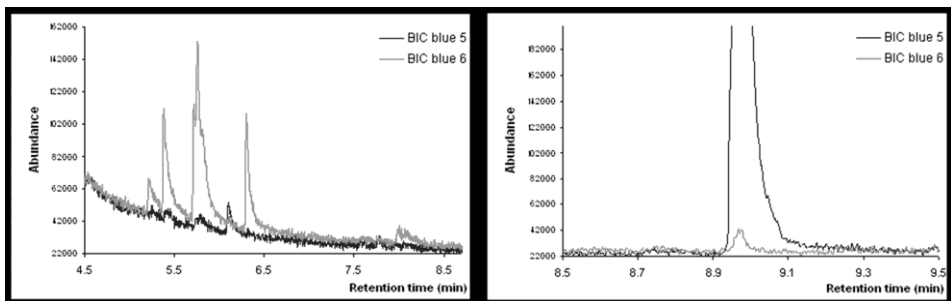
The variations in the spectra after 12 min might be due to batch variations in the inks from different countries.

Scan chromatograms of the blue inks, samples BIC5 and BIC6, each one representative of a different formulation, have been overlapped. As it is shown in Fig.6, there is no peak coincidence, thus, the two inks have different compositions. In Fig. 7, a close up detail of the overlapped chromatograms shows the differences between the detected peaks





**Fig. 6: GC-RTL chromatograms of BIC5 and BIC6 in scan mode.**



**Figs. 7a and 7b: GC/MS-RTL chromatograms amplified from Fig. 4 of BIC5 and BIC6 in scan mode.**

One of the most remarkable differences between the two blue ink compositions is in the amount of PE detected. Although the peak of PE appears in the chromatograms of all the 13 blue inks, the concentration of this substance is completely different from one blue ink formula to another, as can be seen by the differences in the heights of the peaks. Fig. 7b.

Since determination of the loss of PE is one of the methods of choice for dating an ink, the substantial difference in these concentrations should be studied to assess the possible implications on the dating method.

In the inks with a lesser concentration of PE, peaks corresponding to other volatile components appear in the chromatograms (between retention times 4.75 and 6.5 min.), Fig. 7a. A further study is warranted to follow their behaviour.

### 3.3.3. Loss of phenoxyethanol

BIC1 and BIC2 samples have been selected as representative of the two different blue ink formulations. BIC1 ink formulation contains three times more concentration of PE than BIC2 ink after one day deposited on the paper.

PE has been quantified by GC/MS in SIM mode for monitoring its decrease in concentration versus time. Contrary to what would be expected, the two formulations show different behaviors relating to the loss of PE. While the amount of PE in BIC1 ink has a fast decreasing profile in merely the first week; in the BIC2 ink the amount of PE is relatively constant, at around 1.20 mg/L, Fig. 8.

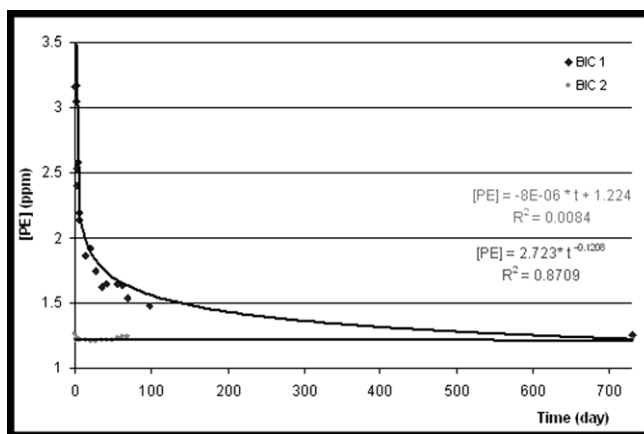


Fig. 8: Aging curves of BIC1 and BIC2.

According to Aginsky (1993-1994), the volatile compounds of ball-point inks level off between 2 or 3 years. Heating an ink at 70° C for 2 h just to the stabilization level would be equivalent to approximately 2 years of a natural aging at 20°C. Therefore, if a questioned ink is fresher there will be differences between the measurement of the volatile compounds of the non-heated ink and the measurements of the heated ink. If, on the contrary, the ink was older than 2 or 3 years, there would be no difference in the measurements of the volatile compounds of both inks (heated or unheated) because of the stabilization of the ink volatile compounds.

In this case TLC formulations were aged artificially by heating at 70° C during 2 h just to the stabilization level. Their final concentrations of PE were measured, and the amounts were approximately 1.20 mg/L in both cases. Taking into account the PE aging concentration profile obtained for BIC1 and BIC2 we could conclude that this ink age predicting method would not be applicable to BIC2 type pens since its PE concentration remains constant at 1.20 mg/L despite of heating.

Detecting a difference in the amount of PE may only be useful in estimating the age of a blue ink of the BIC1 formula, but not blue inks of the BIC2 formula. This would mean that unless we know ahead of time the type of ink we are dealing with (BIC1 or BIC2 type), detecting the same PE concentration in an ink, before and after heating of the samples, could not led to conclusive results for dating the inks of this type of pens.

Furthermore, if a questioned sample shows an initial concentration of approximately 1.20 mg/L, nothing could be concluded regarding its age. The results obtained (no change in the PE concentration) could be due to the ink being effectively old (if BIC type 1) or not (if BIC type 2). Giving a conclusion in the previous situation could lead to error unless the inks were previously identified.

#### **4.- CONCLUSIONS**

The first conclusion of this work is that even if two pens are from the same trade mark and model, specifically BIC Medium, they can contain completely different ink formulations.

At least two different ink formulations (regarding both the dyes and the volatile components) have been found among the thirteen inks of the blue group. The first cluster includes the pens purchased in Brazil, Israel and USA, the second one the BIC Medium blue from Argentina, Belgium, England, France, Germany, Holland, Portugal, Scotland, and Spain.

In contrast, the thirteen black inks appear to have same composition of dyes and volatile components.

Regarding the dye compositions, the blue inks in the first group have one more dye, Victoria blue, than those in the second group.

Regarding the volatile components, one of the most important differences between the blue inks is that one of the formulations has three times more PE than the other.

Studying the loss of the PE once the ink is deposited on the paper disclosed two completely different behaviors. The inks of the first group show a gradual loss of PE over time, while in the inks in the second group, the concentration of PE remains almost constant with time.

This result has important implications in the assessment of the time an ink remains deposited on paper, in terms of the loss of the volatile component PE. When two samples of the same ink formula, one heated and another unheated, show the same amount of PE, one cannot conclude anything about the age of the ink on the paper. If any conclusion is made, an error can result.

A further investigation is necessary in this case identifying and following other volatile components against time.

RTL is a little-known and underused tool patented in 1998. Results of this work make it a highly promising tool in forensic sciences.

## **5.- ACKNOWLEDGEMENTS:**

Authors thank the University of Basque Country (UPV/EHU) for financial support (Project GIU 07/02).

## **6.- REFERENCES:**

Aginsky, V.; *Some New Ideas for Dating Ballpoint Inks-A Feasibility Study*. *Journal of Forensic Sciences*, Sept. 1993, Vol. 38 (5): 1134-1150.

Aginsky, V.; *Forensic Examination of "Slightly Soluble" Ink Pigments Using Thin-Layer Chromatography*. *Journal of Forensic Sciences*, Sept. 1993, Vol. 38(5): 1131-1133.

Aginsky, V.; *Determination of the Age of Ballpoint Pen Ink by Gas and Densitometric Thin-Layer Chromatography*. *Journal of Chromatography A*, 1994, 678: 119-125.

Aginsky, V.; *Using TLC and GC-MS to Determine Whether Inks Came from the Same Manufacturing Batch*. *Journal of American Society of Questioned Documents Examiners* 2006 Vol. 9(1): 19-27.

ASTM International – Standards Worldwide, Standard guide for Test Methods for Forensic Writing Ink Comparison E 1422-05.

Blumberg, L., Klee, M.; *Method Translation and Retention Time Locking in Partition GC*. *Analytical Chemistry*. 1998. Vol.70: 3828-3839.

## Capítulo 2

Brazeau, L.; Gaudreau, M. *Ink Dating using to Solvent Loss Ratio Method*. Presented at the 60th Annual conference of the American Society of Questioned Document Examiners - San Diego, California August 14 - 19, 2002.

Brunelle, R; Lee, H; *Determining the Relative Age of Ballpoint Ink Using to Single-Solvent Extraction Mass-Independent Approach*. Journal of Forensic Sciences, 1989, 34(5): 1166-1182.

Cantú, A., Brunelle, R.; *the Relative Aging of Ink*. Technical Communication in the 1980 Annual Meeting of the American Society of Questioned Document Examiners.

Cantú, A., Prough, R.; *On The Relative Aging of Ink – The Solvent Extraction Technique*. Journal of Forensic Sciences. JFSCA, Sept. 1987, Vol. 32 (5):1151-1174.

Capello, R.; Gobbi, E.; Palacios, C.; Poggio, Celia; Guatelli, M.; González C., Pérez, G.; *Tratado de Criminalística, Tomo I, Documentos, su Estudio Analítico-Pericial*. Editorial Policial. Capital Federal – República Argentina 1983. Pp.:191-219.

Jasuja, O.P., Singla, A.K., Mand, M.K., Lyter, A.H.; *Examination of Gel Pen Inks Using Physical and Thin Layer Chromatographic Examination*. Journal of the American Society of Questioned Document Examiners. 2005. Vol 8(2): 83-87.

Lyter III, A.; *TLC Densitometry of Ink: A Comparison of Instrumental Techniques*. Technical Communication in the American Society of Questioned Document Examiners Annual Meeting in Ottawa, Canada, September 18-22, 1993.

Sen, N.K., Ghosh P.C.; *Dating Iron-Base Ink Writings on Documents*. Journal of Forensic Sciences. 1971, Vol. 16 (4): 511-520.

Tsutsumi, K.; Ohga, K; *Analysis of Writing Ink Dyestuffs by TLC and FT-IR and Its Application to Forensic Science*. Analytical Sciences, 1998, vol. 14: 269-274.

Weyermann, C.; *Mass Spectrometric Investigation of the Aging Processes of Ballpoint Ink for the Examination of Questioned Documents*. Inaugural dissertation for the Doctor degree. September 2005. Giessen –Germany.

Weyermann, C., Marquis, R., Mazzella, W., Spengler, B.; *Differentiation of Blue Ballpoint Pen Inks by Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry and High-Performance Thin-Layer Chromatography*. J. ForensicSci. January 2007, Vol. 52 (1): 216-220.

### **2.5.2. Evaluación de la pérdida de PE de una tinta de bolígrafo con el tiempo con GC-MS dependiendo de la localización de la firma en el documento.**

#### ***EVALUATION OF LOSS OF PHENOXYETHANOL FROM A BALL POINT PEN INK WITH TIME BY GC-MS DEPENDING ON THE LOCATION OF THE SIGNATURE ON THE DOCUMENT***

Magdalena Ezcurra G.<sup>a\*</sup>; Juan M. G. Góngora<sup>b</sup>; Itxaso Maguregui<sup>c</sup>; Rosa Alonso<sup>a</sup>,

<sup>a</sup>*Analytical Chemistry Department, Faculty of Science and Technology, University of Basque Country (UPV-EHU), P.O.Box 644, 48080 Bilbao, Spain.*

<sup>b</sup>*University of Lausanne, Switzerland.*

<sup>c</sup>*Paint Department, Faculty of Fine Arts, University of Basque Country (UPV-EHU, P.O.Box. 644, 48080 Bilbao, Spain*

*\*Corresponding author. Tel.: +34 94 601 2686; fax:+34 94 601 3500.*

*E-mail address: mezcurra@leyas.es*

### **ABSTRACT:**

Quantification of the loss of phenoxyethanol (PE), once an ink is deposited on the paper, is one of the methods used nowadays to determine if an ink has been recently placed on the document or if, on the contrary, it has been placed long ago. This work reports a deep study on the differences in the aging curves, based in the loss of PE, between an ink placed on the first page or an ink placed on an internal page of the document. A possible cross-contamination in the values of PE has been also studied taking into account the amount of PE absorbed and retained by the paper fibres in the pages preceding the one on which the signature is placed. Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) has been used to evaluate the PE.

### **INTRODUCTION:**

The inks for manual writing instruments are composed of a colorant or mixture of colorants, and a carrier or vehicle with one or several solvents and one or several resins. Colorants are divided in dyes (soluble in the vehicle and used in viscous and fluid inks) and pigments (dispersed in the vehicle and used, in certain cases, in fluid inks in addition to dyes). The vehicle contains a solvent or mixture of them (fast drying organic solvents, water). One or several resins contribute to the properties of the inks, such as the viscosity or adhesion of the ink to the paper. Other components are also added in smaller proportion in order to modify the rheological properties of inks. These additives are usually kept secret by the manufacturing industry.

Once an ink is deposited on a paper several processes take place along time, as consequence of the so-called aging process. Such processes include the loss of volatile components (as PE), dye degradation, hardening through resin polymerisation, ink paper interaction or a combination of them (Cantú and Agüí, 2006).



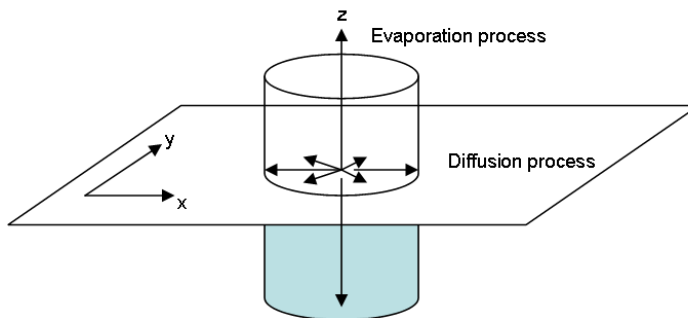
The phenoxyethanol (PE) is an organic volatile compound, a glycol ether (b.p. 247 °C), moderately soluble in water used in the majority of the ball point pen ink formulas (near 90%) as a solvent. (LaPorte et al., 2004). Since Stewart (1985) began the age evaluation of an ink writing based on the loss of volatile components once it is deposited on the paper, many studies have been developed with this purpose. (Aginsky, 1993-1994-1996-1997-1998); (Brazeau and Goudreau, 2000-2002-2007); (Weyermann 2005); (Bügler et al., 2005-2008).

Lociciro et al. (2004) reported the loss of PE as a process in which a large quantity is evaporated very quickly at the ink-air interfase, while the remaining compound is absorbed in the sub-layers of the papers and is diffused. These residual solvent will evaporated gradually with time and crossing the layer of paper and the layer of ink.

Gaudreau and Brazeau (2002) studied the influence of the different kind of storage of a document in plastic folder or cardboard folder in the lost of PE. Weyermann (2005) reported a possible contamination of old strokes through solvent from fresh strokes on adjacent sheets of paper. Thus, contamination of stroke from one page to the other must be taken into account.

If the signature is placed on an internal page of a document when the document is stored, the ink-air interfase will become ink-paper interfase.

Therefore, the PE should evaporate through the overlaying pages of the document, and the question that arises here is: whether this component is absorbed into the fibers of the overlaying papers and whether this value can interfere the measures of PE that are made in these sheets, Fig. 1.



**Fig. 1: Evaporation and diffusion processes of PE when an ink is deposited on a paper.**

This way, an expert might wonder if the aging curves would be the same or could be appreciated differences, when a document would have five signed pages with the same ink and at the same moment. Liquid-solid extraction followed by a GC-MS analysis allows discriminating volatile ink components. This methodology, reported by Aginsky (1993, 1994) as well as by Gaudreau and Brazeau (2002) and Weyermann (2005), is used both to determine the volatile components present in an ink and to determine the loss of them when an ink is deposited on the paper.

The aim of this work is, on one hand, to evaluate the possible differences in aging curves based in the loss of PE when an ink is placed on the first or on an internal page of a document. And, on the other hand, to study the possible cross-contamination in the values of PE taking into account the amount of PE absorbed and retained by the paper fibres in the pages preceding the one on which the signature is placed.

In the present work, a GC-MS method has been developed for the separation, determination and quantization of the ink volatile components. Full scan mode is used to identify the ink volatile components and Selected Ion Mode (SIM) for detection of specific analytes. In SIM mode the MS gathers data for the masses of interest rather than looking for all the masses over a wide range, this way the components can be quantitatively evaluated with increased sensitivity

compared (by a factor of 10 to 100 times) to full scan mode. GC-MS in scan mode has been used to evaluate the ink volatile components, and the SIM mode was used for quantifying phenoxyethanol (PE).

## **METHOD AND MATERIALS**

### *Chemical and Reagents*

Phenoxyethanol (>99%) from Fluka (Steinheim, Germany). Acetonitrile gradient grade was supplied by Teknokroma (Barcelona, Spain).

### *Ink Samples*

USA BIC MEDIUM blue ballpoint ink placed on an 80g multipurpose white paper.

### *Sampling*

Harris Uni-core (Shunderson Communications, Inc., Canada) 1.20-mm sized hole punches were used to remove 10 plugs of each ink-on-paper sample (equivalent to ca. 1.2 cm).

The sampling was carried out on 28 documents divided in 4 groups. Each group contained 7 documents with different ages (1, 9, 22, 36, 43, 50 and 57 days). Group A contained documents with only one page; Group B was constituted by two-page documents; Group C by three-page documents and Group D by five-page documents. All of the 28 documents were signed only on the last page.

### *Extracting Vessels*

Agilent 1.5ml vials with 0.1 ml micro inserts, 28×6 mm with spring bottom (polymer) PK100 were purchased from Supelco.

### *GC-MS*

The inks sampled from paper (10 plugs) as well as paper blanks, were extracted in acetonitrile (30  $\mu$ l) for 2 minutes in a rotary mixer before GC analysis.

## Capítulo 2

The extracts were analyzed using an Agilent 6890N gas chromatograph interfaced with an Agilent 5973 inert mass selective detector and equipped with a split/splitless injection system. The column used was a HP-5MS (30m × 25mm i.d. × 0.25µm film thickness).

### *GC conditions and MS parameters*

The injection volume was 1 µL, and was achieved in splitless mode. Helium was employed as carrier gas with a column flow rate of 1,3 mL/min. Initial oven temperature was 60°C (2 min), then ramped at 15°C/min to 250 °C, remaining at this temperature for 2 minutes.

The injector and ion source was set at 250°C, transfer temperature was set at 260°C and the detection voltage at 1588. Quantification of peaks was made in time scheduled selected ion monitoring (SIM mode), choosing the following ions: m/z 94/138/77.

### *Calibration Method*

The calibration of PE solutions was performed by measuring 8 patterns in the linearity range of concentration from 0.1 mg/ mL to 3 µg /mL. The regression coefficient ( $R^2$ ) obtained was always above 0.9950.

The limit of quantification (LOQ) 0.08 mg/L and the limit of detection (LOD) 0.06 of the instrument were determined from the calibration curve. (The limits are calculated as,  $LOQ=10*s_{blank}$  and  $LOD=3*s_{blank}$ ).

## **RESULTS AND DISCUSSION**

### *First part: Study of loss of PE depending on the number of the pages of the documents*

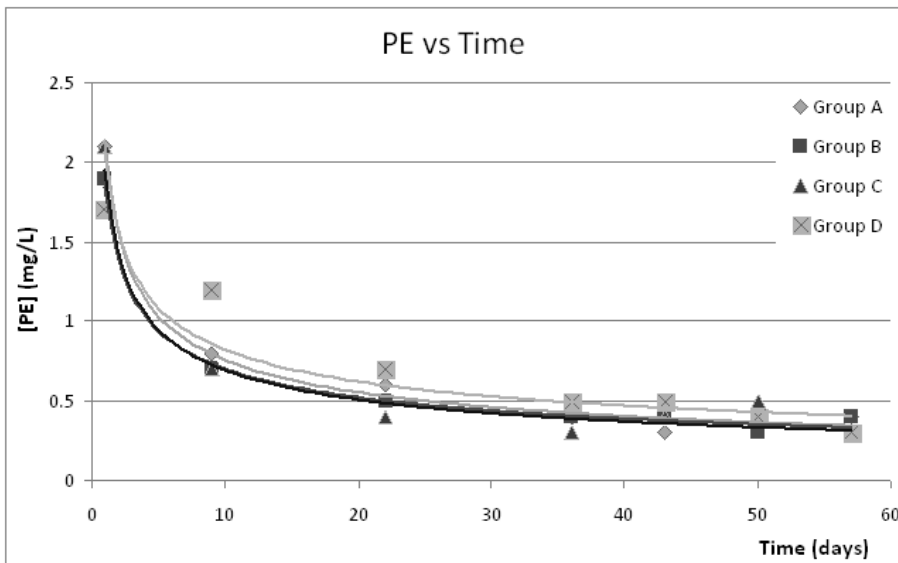
Sampling was carried out taking into account very rigorously the extraction time, as well as the similarity of the strokes. In order to avoid at maximum the variability in the analytical procedure applied, all the samples were immediately measured after two minutes of solid-liquid extraction.

The results obtained for the documents studied are gathered in table 1.

**Table 1: Amount of PE (mg/L) obtained by GC-MS in SIM mode for the 28 samples**

<b>Time Days</b>	<b>Group A- 1st sheet</b>	<b>Group B- 2nd sheet</b>	<b>Group C- 3rd sheet</b>	<b>Group D- 5th sheet</b>
<b>1</b>	2,1	1,9	2,1	1,7
<b>9</b>	0,8	0,7	0,7	1,2
<b>22</b>	0,6	0,5	0,4	0,7
<b>36</b>	0,4	0,4	0,3	0,5
<b>43</b>	0,3	0,4	0,4	0,5
<b>50</b>	0,4	0,3	0,5	0,4
<b>57</b>	0,4	0,4	0,3	0,3

If these results are plotted on a curve (amount of PE (mg/L) versus time the ink is deposited on paper in days), four aging curves for the four groups are formed, as shown in Figure 2.



**Fig.2: Aging curves corresponding to group A (1 page), group B (2-pages), group C (3- pages) and group D (5-pages)**

## Capítulo 2

The aging curves of the different groups fitted to exponential curves attending to  $R^2$  values shown in the following equations:

<b>Group A:</b> [PE] (mg/L) = 2,1167 $t^{-0,4466}$ $R^2 = 0,9540$	Ec. 1
<b>Group B:</b> [PE] (mg/L) = 1,8483 $t^{-0,4207}$ $R^2 = 0,9714$	Ec. 2
<b>Group C:</b> [PE] (mg/L) = 1,9468 $t^{-0,4474}$ $R^2 = 0,8975$	Ec. 3
<b>Group D:</b> [PE] (mg/L) = 2,064 $t^{-0,3994}$ $R^2 = 0,8745$	Ec. 4

$R^2$  values for groups C and D are below than 0.9. If the points “9 days” in group D and “50 days” in group C are considered outliers (test Q), all  $R^2$  values are above 0,95.

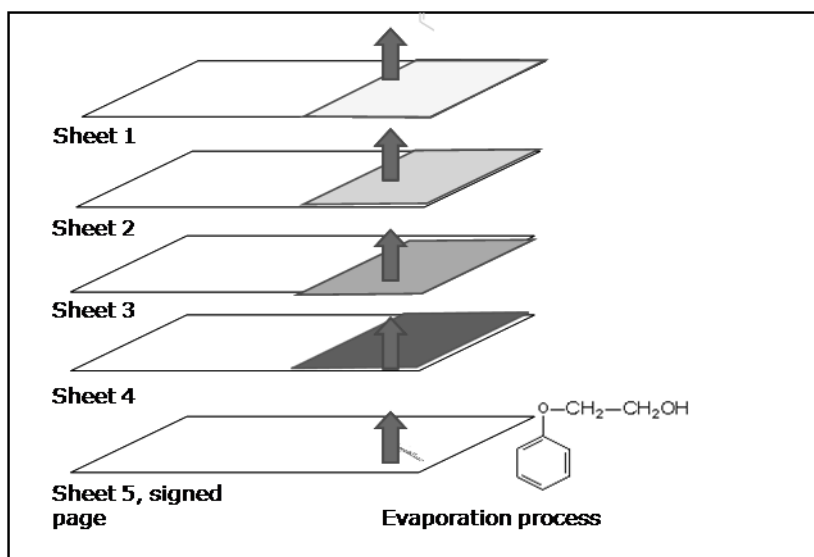
Comparing the four curves no important differences can be found in the dynamic of the loss of PE to the point that even with the inaccurate approximation of one linear centimeter of a stroke always contains the same amount of ink and thus, the aging curves of each group may accurately be overlapped.

This fact means that the kinetics of evaporation of PE present in an ink deposited on a paper is identical if the ink is in contact with air or with another paper surface. Similarly the kinetics of evaporation do not vary with the number of layers of paper that are placed above the sheet containing the signature.

### *Second part: Study of cross-contamination:*

If a paper containing ink is in contact with another paper, the fibres of this second paper can absorb the components of the ink that are volatilizing from the ink through the above pages. The amount of PE retained by the fibres of the sheets located over the signed page of the document in the area of signature has been measured.

The sample procedure was the same as in the previous part (10 punch 1 mm  $\emptyset$ ) from the same area of the signature of pages 1, 2, 3, and 4 of a five-page document, and after 1 h and 5 months a, Fig.3.



**Fig. 3: Diagram of the evaporation of PE of the ink of the signature located on the last page of a five-page document.**

**Table 2: Amount of PE (mg/L) analysed in the same area of the pages situated above the one signed. All (\*) results are below LOD.**

Page 5	[PE] after 1 h (ppm)	[PE] after 5 months (ppm)
Page 4	0.83	0.04 *
Page 3	0.31	0.04 *
Page 2	0.05 ppm*	0.04 *
Page 1	0.05 ppm*	0.04 *

The results obtained from the first 5-page document show that, after an hour from the moment when the document has been signed, that means the ink has been deposited on the 5<sup>th</sup> page of the document, 0.83 ppm of PE was found in the same area of the signature in the 4<sup>th</sup> page; and 0.31 ppm of PE in the 3<sup>rd</sup> page. No significant amount of PE was detected in the second and first pages of the document, both of the amounts were below the LOD.

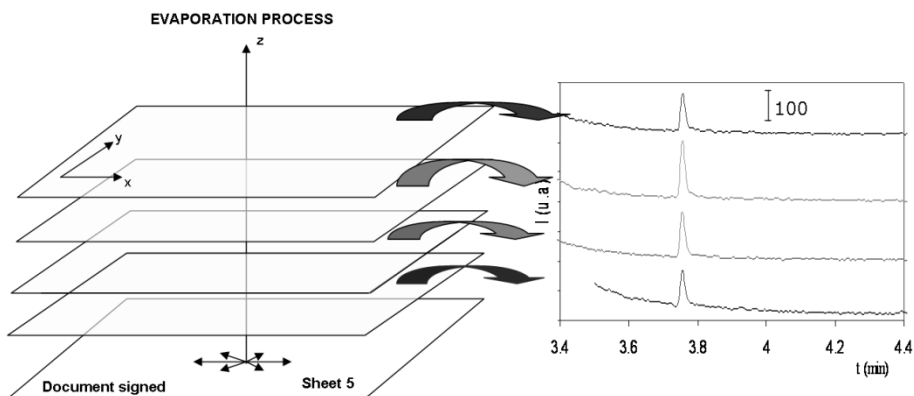
## Capítulo 2

Five months from the moment when the signature was placed on the paper, the measurement process was repeated and no significant amounts of PE were found in any of the four pages.

So, if a signature is placed on the last page of a document, the loss of PE suffered by the ink modifies the amount of PE in the two overlaying pages in the area of the signature.

The PE evaporates through the papers above and the fibres of the papers both retain an amount of the volatile component until saturation.

This small but significant cross-contamination, must be taken into account in the aging curve of an ink which is located in an intermediate sheet of a document that other signatures do is plotted, when the analyte is PE, Fig. 4.



**Fig. 4:Evaporation of PE of the ink of the last page signature of a five-page document.**

## CONCLUSIONS

The number of pages in a document and the location of the signature on the first or the last page has no influence on the kinetics of evaporation of the PE.



If a document is signed in the same area in two or more pages, a possible cross-contamination must take into account but only initially.

## REFERENCES

Aginsky, V. (1993); *Some for New Ideas Dating Ballpoint Inks-A Feasibility Study*. *Journal of Forensic Sciences*, Vol. 38 (5): 1134-1150.

Aginsky, V. (1994); *Determination of the Age of Ballpoint Pen Ink by Gas and Densitometric Thin-Layer Chromatography*. *Journal of Chromatography A.*, Vol. 678(1): 119-125.

Aginsky, V. (1996); *Dating and Characterizing Writing Stamp Pad and Jet Printer Inks by Gas Chromatography/Mass Spectrometry*. *International Journal of Forensic Science Document Examiner*, Vol. 2 (2).

Aginsky, V. (1997); *Current Methods for Dating Inks – which is the Best?*. 49<sup>th</sup> Annual Meeting American Academy of Forensic Sciences. New York.

Aginsky, V. (1998); *Measuring Ink Extractability as a Function of Age-why the Relative Ageing Approach is Unreliable and why it is more Correct to Measure Ink Volatile Components the Dyes*, *International Journal of Forensic Document Examiners*, 4 (3): 214-230.

Brazeau, L., Gaudreau, M. (2000); *The use of Solid Phase Micro-Extraction (SPME) in the development of a method to determine the ageing characteristics of inks*”58<sup>th</sup> meeting of the ASQDE in Ottawa.

Brazeau, L.; Gaudreau, M. (2002); *Ink Dating using to Solvent Loss Ratio Method*. Presented at the 60<sup>th</sup> Annual conference of the American Society of Questioned Document Examiners - San Diego, California August 14 – 19.

## Capítulo 2

Brazeau, L.; Gaudreau, M. (2007); *Ballpoint Pen Inks: The Quantitative Analysis of Ink Solvents on Paper by Solid-Phase Microextraction*. Journal of Forensic Sciences, January, Vol. 52 (1): 209-215.

Bügler, J., Buchner, H., Dallmayer, A. (2005); *Age Determination of Ballpoint Ink by Thermal Desorption and Gas Chromatography-Mass Spectrometry*. Annual ASQDE Meeting – Montreal, Canada.

Bügler, J., Buchner, H., Dallmayer, A. (2008); *Age Determination of Ballpoint Ink by Thermal Desorption and Gas Chromatography-Mass Spectrometry*. Journal of Forensic Sciences, Vol. 53 (4): 982-988.

Cantú, A., Agüí, A.L., (2006); *Análisis Forense de Tintas*. Curso de Avances en Criminalística y Genética Forense. Instituto de Medicina Legal de Valencia.

LaPorte, G., Wilson, J., Cantu, A., Mancke, S.A., Fortunato, S.L. (2004); *The Identification of 2-Phenoxyethanol in Ballpoint Inks Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry-Relevance to Ink Dating*. Journal of Forensic Sciences, Jan., Vol. 49 (1).

Locicero, S., Dujourdy, L., Mazzella, W., Margot, P. (2004); "Dynamic of the aging of ballpoint pen inks: quantification of phenoxyethanol by GC-MS", *Science & Justice*, 44(3), 165-171.

Stewart, L. F. (1985); *Ballpoint Ink Age Determination by Volatile compounds Component Comparison - A Preliminary Study*. Journal of Forensic Sciences. JFSCA. April, Vol. 30 (2): 405-411.

Weyermann, C. (2005); *Mass Spectrometric Investigation of the Aging Processes of Ballpoint Ink for the Examination of Questioned Documents*. Inaugural dissertation for the Doctor degree. September. Giessen –Germany.

## **2.6. INDEPENDENCIA DE LA MASA**

---

Tal y como se ha explicado en el apartado 2.3, cuando se toman dos muestras idénticas de un centímetro lineal de un escrito cualquiera, la cantidad de tinta que contienen ambas muestras puede ser diferente aunque la calidad del trazo sea homogénea.

La medición de la concentración de PE en ambas muestras será, por tanto, dependiente de la masa de tinta contenida en ambas muestras. Hasta este punto no se ha conseguido introducir la independencia de la masa para las curvas de envejecimiento de las tintas sobre papel basadas en la pérdida de PE con el tiempo.

Si se tiene en cuenta la aproximación de Wilson y Cantú, avalada por el hecho de que el tiempo de extracción no es una variable significativa en la extracción del PE con ACN, y, por otro lado, se utilizan los valores óptimos de longitud de trazo y volumen de extractante, se podrán realizar dos extracciones secuenciales de PE con ACN para cada muestra de tinta y crear cocientes entre los valores de concentración obtenidos, que aporten una magnitud independiente de la masa para cada tiempo de depósito de la tinta sobre el papel.

## Capítulo 2

Este hecho permitiría realizar curvas de envejecimiento independientes de la masa representando estos cocientes vs el tiempo que la tinta lleva depositada en el papel.

Para obtener los cocientes adimensionales e independientes de la masa se tomaron dos muestras idénticas de 1 cm lineal, de un trazo de tinta de bolígrafo Bic negro que llevaba depositado en el papel más de 7 días, A y B, y se adicionaron a las mismas 25  $\mu\text{L}$  de ACN, se realizó la extracción durante dos minutos y se introdujeron ambas muestras con posterioridad en el cromatógrafo de gases masas obteniendo unas medidas para la concentración de PE de  $[\text{PEA}]_1$  y  $[\text{PEB}]_1$ .

Tras obtener estos valores se retira todo el ACN restante de ambos viales y se vuelven a añadir otros 25  $\mu\text{L}$  de ACN, repitiendo todo el proceso. Las medidas obtenidas para esta segunda extracción secuencial será de  $[\text{PEA}]_2$  y  $[\text{PEB}]_2$ .

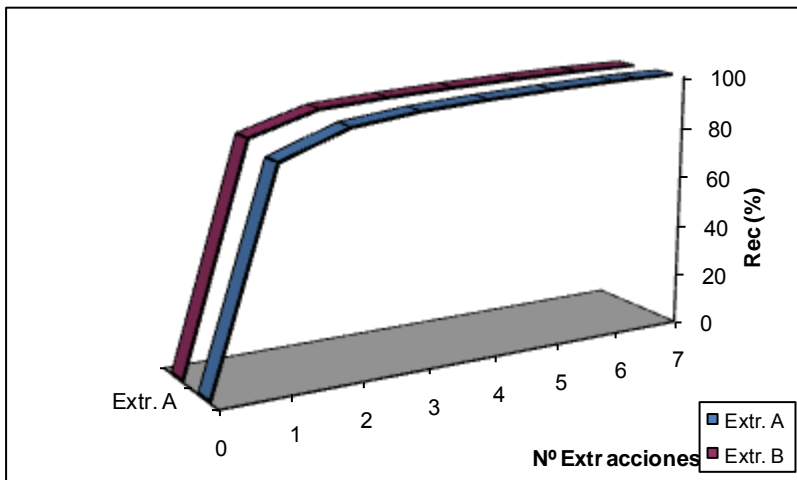
Este procedimiento se repite  $n$  veces hasta que ya no se extraiga más PE, en el caso que nos ocupa, 7 veces, de tal forma que el  $\sum[\text{PE}]_n$ , tanto de la muestra A como de la B nos dará la cantidad total de PE presente en el centímetro lineal de cada una de las muestras A y B.

Cálculo de los porcentajes de PE extraído sobre el total existente en la muestra para cada adición de extractante: Si se realizan los cocientes

$[PE_A]_1/\Sigma[PE_A]_n$  y  $[PE_B]_1/\Sigma[PE_B]_n$  y se multiplican por 100 se obtendrán los porcentajes de extracción con los primeros 25  $\mu$ L de ACN, este cálculo se puede realizar para cada una de las n extracciones. Los porcentajes de PE que se van extrayendo a medida que se va adicionando el ACN sucesivamente están calculados en la Tabla 2.7 y representados en la Figura 2.12.

**Tabla 2.7.** Tabla en la que se recogen los valores de PE de las muestras A y B en las siete extracciones sucesivas, y los porcentajes de extracción sucesivos.

	[PE <sub>A</sub> ]	[PE <sub>B</sub> ]	% extrac. de PE en A	% extrac. de PE en B
0	0	0	0	0
1	157189	180946	83,44694	87,52007
2	17867	16222	92,932	95,36634
3	5717	3459	95,96698	97,03939
4	3035	2456	97,57817	98,22731
5	2142	1895	98,71529	99,14389
6	1594	1211	99,5615	99,72962
7	826	559	100	100
$\Sigma$	188370	206748	--	--



**Fig. 2. 12.** Representación de los porcentajes de las siete extracciones sucesivas de PE con ACN de las muestras A y B correspondientes a 1 cm lineal de muestra

Hasta este momento se ha comprobado la observación de Wilson y Cantú y a la vez se ha llegado a determinar que para extraer todo el PE de un cm lineal de tinta serán necesarias siete extracciones secuenciales.

En cualquier caso, el cociente de dos medidas dependientes linealmente de la cantidad de tinta muestreada nos dará una magnitud que no dependerá de la masa de tinta contenida en el cm lineal de muestra.

Basándose en este hecho se pueden realizar los cocientes  $[PE]_1/[PE]_1+[PE]_2$ , siendo  $[PE]_1$  la cantidad de PE de la primera extracción y  $[PE]_2$  de la segunda extracción, que proporcionarán

magnitudes independientes de la masa Tabla 2.8. Si estos cocientes se calcularan a diferentes tiempos y se representaran frente al tiempo se obtendrían curvas de envejecimiento de la tinta en función de la pérdida de volátiles con el tiempo, con magnitudes que no dependen de la masa.

**Tabla 2.8.** *Tabla en la que se recogen los valores de PE de dos extracciones para las dos muestras A y B y las magnitudes adimensionales independientes de la masa muestreada a un determinado tiempo t.*

	$[PE_A]$	$[PE_B]$	$\frac{[PE_A]_1}{[PE_A]_1+[PE_A]_2}$	$\frac{[PE_B]_1}{[PE_B]_1+[PE_B]_2}$
<b>0</b>	0	0	0	0
<b>1</b>	157189	180946	0,89	0,91
<b>2</b>	17867	16222	--	--

De este modo podríamos concluir que si bien serían necesarias 7 extracciones sucesivas con acetonitrilo para la extracción completa de PE, bastaría con realizar dos extracciones sucesivas a diferentes tiempos para obtener así medidas relativas, que nos permitirían aplicar el método de pérdida de disolvente de forma independiente de la masa de tinta muestreada así como construir curvas de envejecimiento independientes de la masa.

## **2.7. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS VOLÁTILES DE LAS TINTAS GEL**

---

La tinta gel es una tinta acuosa de alta viscosidad capaz de mantener un estado de dispersión y disolución estable del material colorante (inicialmente pigmentos, hoy en día puede tratarse solo de pigmentos o estar mezclados con tintes), incluso después de un período prolongado, y capaz también de mostrar en todo caso una alta fluidez.

El gel es un polímero entrecruzado que ha absorbido una gran cantidad de disolvente. El entrecruzamiento se produce cuando cadenas poliméricas individuales se unen entre sí por medio de enlaces covalentes, para formar una única macro-molécula. Por lo general este tipo de polímeros se hinchan apreciablemente cuando absorben los disolventes.

El vehículo consiste por tanto en agua y biopolímeros como la goma xantana (polisacárido modificador reológico que se emplea para aumentar la viscosidad del líquido) y la goma tragacanto (mezcla de heteropolisacáridos soluble en agua), así como algunos tipos de poliácridatos; a todo ello se le añaden algunos disolventes orgánicos que serán los compuestos volátiles objeto del presente estudio.



### **2.7.1. Análisis de los compuestos volátiles de las tintas gel**

Existe escasa información en la bibliografía sobre los compuestos volátiles presentes en las tintas gel<sup>173</sup>, por lo que el mayor soporte con el que hemos contado han sido las patentes.

El trabajo que se presenta aquí es un estudio preliminar que consiste en el análisis de 22 útiles de escritura con tinta gel de diferentes marcas de colores azul y negro con el fin de determinar los disolventes volátiles presentes en los mismos. El objetivo final es determinar la posible existencia de un compuesto volátil presente en un alto porcentaje de las mismas, tal y como el PE en las tintas viscosas, y estudiar su comportamiento con el tiempo una vez de que la tinta ha sido depositada en el papel, es decir, su cinética de evaporación.

#### **2.7.1.1. Parte Experimental**

##### *Materiales y equipo*

Las muestras a analizar consisten en trazos de 22 bolígrafos con tintas gel (Tabla 2.9) que se han realizado sobre papel blanco multiuso de 80 g/m<sup>2</sup>.

---

<sup>173</sup>Brunelle, R.L., Crawford, K.R.; *Advances in the Forensic Analysis and Dating of Writing Ink.* Charles C Thomas Publisher, Springfield, IL, 2003.

**Tabla 2.9.** Listado de los 22 útiles de tinta gel analizados

	Color	Marca
1	Gel negro	Negro Bicvelocity gel 0,7
2	Gel negro	Negro CLX gel 07 staples
3	Gel azul	Azul CLX gel 07 staples
4	Gel azul	Azul Pilot G-2 0,7
5	Gel azul	Azul Bicvelocity gel 0,7
6	Gel azul	Azul Slick gel inoxcrom 0,7
7	Gel azul	Azul Pilot G-1 0,5 35
8	Gel negro	Negro Uniballsigno 207
9	Gel azul	Azul Stypen Gel Grip 0,8 FINE
10	Gel negro	Negro Papermate Star Geisclis 0,7
11	Gel azul	Azul Papermate Star Geisclis 0,7
12	Gel negro	Negro Bic reaction gel 0,7
13	Gel azul	Azul Bic reaction gel 0,7
14	Gel negro	Negro BicCrystalmedium gel
15	Gel azul	Azul BicCrystalmedium gel
16	Gel azul	Azul Uniball signo 207
17	Gel negro	Negro Uniballsigno broad 1.0 (UM-110)
18	Gel negro	Negro Pilot Alphagel 07
19	Gel azul	Azul Pilot Alphagel 07
20	Gel azul	Azul Uniballsigno broad 1.0 (UM-110)
21	Gel negro	Negro Pilot G-2 0,7
22	Gel azul	Azul Uniball signo 0,7 (UM- 100)

Los compuestos empleados como estándares, de calidad para GC, han sido etilenglicol de Sigma Aldrich al 99%, propilenglicol de Sigma Aldrich al 98% y glicerina de Sigma Aldrich al 99%.

Los disolventes propuestos para la extracción han sido etanol de Romil Pure Chemistry de calidad GC y acetonitrilo de Scharlab Chemie S.A. de calidad HPLC.

Se ha utilizado un equipo de cromatografía de gases Agilent Technologies 6890N Network GC System acoplado a un espectrómetro de masas Agilent Technologies 5973 inert Mass Selective Detector con un inyector Agilent Technologies 7683B Series Injector. El software utilizado es el Chemstation. La columna empleada fue una columna capilar de 30m x 0.25mm x 0.25µm con un 5% de fenilmetilpolisiloxano (HP-5MS, Agilent Technologies).

Para realizar la extracción se ha utilizado un agitador mecánico SBS y un baño de ultrasonidos Elma S 60H Elmasonic.

### *Muestreo*

La toma de muestra ha consistido en la extracción de 10 micro-perforaciones en el papel con trazo de tintas mediante un sacabocados, Harri micro punch de 1.00 mm de diámetro. Depositando este cm lineal de muestra en los viales de 1.5 mL para cromatografía de gases con tapones preparados para la inyección provistos de micro-insertos de 100 µL con amortiguación, para realizar el análisis con el método que se describe a continuación.

## Capítulo 2

### *Condiciones cromatográficas*

Las muestras se analizan con un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas, por lo que se pasan a otro vial de 1.5 mL provisto de un micro-inserto para que la inyección sea posible dada la pequeña cantidad de muestra obtenida. Se realizarán dos inyecciones de cada muestra. Las condiciones del cromatógrafo y el espectrómetro se adecuan del siguiente modo:

El gas portador utilizado es Helio, con un flujo de 1.2 mL/min; se realiza una rampa de temperaturas con una temperatura de partida de 50°C aumentando 10°C por minuto hasta llegar a los 200° dónde se mantiene durante 2 minutos tras lo que se aumenta 25°C cada minuto hasta llegar a los 300°C dónde se mantiene durante 2 min. La cantidad inyectada en el cromatógrafo es de 1 µL. El análisis se realiza en modo splitless.

### *Elección del disolvente*

La elección se ha realizado entre dos disolventes<sup>174</sup> que podían ser adecuados para este tipo de componentes: acetonitrilo con un punto de ebullición de 81°C y etanol con un punto de ebullición de 79°C. Para ello se han preparado las muestras estándar con acetonitrilo por un lado y etanol por otro como disolventes de extracción.

---

<sup>174</sup>Wilson J.D., LaPorte, G.M., Cantú, A.A., *Differentiation of Black Gel Ink Using Optical and Chemical Techniques*, Journal of Forensic Sciences, 2004, 49(2): 155-9

De los resultados obtenidos se puede deducir que no hay diferencias significativas en los resultados obtenidos por ambos disolventes. Por ello, se ha elegido en este trabajo etanol como disolvente de extracción en base a la bibliografía consultada.

#### *Volumen de extractante*

Se ha optado por extraer con 75  $\mu\text{L}$  ya que mediante diversas pruebas realizadas con distintas cantidades de disolvente se ha estimado que era lo mínimo necesario con el material disponible teniendo en cuenta tanto la necesidad de trabajar con la mínima cantidad de disolvente como el requerimiento del cromatógrafo para poder inyectar dos replicas de cada muestra.

#### *Elección del modo de extracción*

En la bibliografía las dos formas más utilizadas de extracción de compuestos volátiles son agitación y ultrasonidos. Se ha realizado la extracción con ambos sistemas, sin que se hayan obtenido diferencias. En este estudio se ha elegido el agitador orbital.

### 2.7.1.2. Resultados y discusión

Tras el análisis cromatográfico de las tintas y la posterior identificación de los picos cromatográficos con los espectros de masas, se han obtenido los resultados que se exponen en la Tabla 2.9 respecto a la presencia de disolventes en las muestras analizadas .

Como puede comprobarse en la Tabla 2.10 no hay un único disolvente que aparezca mayoritariamente en todas las tintas como en el caso del PE en los bolígrafos. Los dos que presentan una frecuencia mayor (50%) son el etilenglicol y la glicerina.

**Tabla 2.10.** *Compuestos volátiles presentes en las tintas analizadas con GC-MS en modo SCAN*

<b>TINTA</b>	<b>DISOLVENTES PRESENTES</b>
<b>1</b> Negro Bicvelocity gel 0.7	Etilenglicol : 2.228 min Glicerina : 5.469 min
<b>2</b> Negro CLX gel 07 staples	Glicerina : 5.472 min
<b>3</b> Azul CLX gel 07 staples	Glicerina : 5.480 min
<b>4</b> Azul Pilot G-2 0.7	Etilenglicol : 2.231 min
<b>5</b> Azul Bicvelocity gel 0.7	Etilenglicol : 2.236 min Glicerina : 5.469 min
<b>6</b> Azul Slick gel inoxcrom 0.7	Propilenglicol : 2.588 min Glicerina : 5.45 min
<b>7</b> Azul Pilot G-1 0.5	Etilenglicol : 2.222 min
<b>8</b> Negro Uniball signo 207	Etilenglicol : 2.236 min Dietilenglicol : 5.461 min
<b>9</b> Azul Stypen Gel Grip 0.8FINE	Glicerina : 5.467 min
<b>10</b> Negro Papermate Star Geisclíc 0.7	Propilenglicol : 2.582 min Glicerina : 5.458 min
<b>11</b> Azul Papermate StarGeisclíc 0.7	Propilenglicol : 2.585 min Glicerina : 5.461 min
<b>12</b> Negro Bicareaction gel 0.7	Etilenglicol : 2.225 min Glicerina : 5.458 min
<b>13</b> Azul Bicareaction gel 0.7	Etilenglicol : 2.239 min Glicerina : 5.453 min
<b>14</b> Negro BicCrystalmédiumgel	Trietilenglicol : 9.425 min
<b>15</b> Azul BicCrystalmédiumgel	Trietilenglicol : 9.417 min
<b>16</b> Azul Uniball signo 207	Dietilenglicol : 5.458 min
<b>17</b> Negro Uniball signo broad1.0 (UM110)	Propilenglicol : 2.579 min
<b>18</b> Negro PilotAlphagel 07	Etilenglicol : 2.225 min
<b>19</b> Azul PilotAlphagel 07	Etilenglicol : 2.225 min
<b>20</b> Azul Uniball signo broad1.0 (UM-110)	Etilenglicol : 2.233 min Propilenglicol : 2.574 min Glicerina : 5.464 min
<b>21</b> Negro Pilot G-2 0.7	Etilenglicol : 2.225 min
<b>22</b> Azul Uniball signo 0.7(UM-100)	Propilenglicol : 2.599 min

### 2.7.2. Evaporación de los compuestos volátiles de las tintas gel sobre papel

Yi-Zi et al<sup>175,176</sup>, y Yuanyuan et al<sup>177</sup>, refieren curvas de envejecimiento en las tintas gel similares a las que se obtienen con el PE. Teniendo en cuenta estos antecedentes, se ha comprobado de forma experimental el comportamiento de los componentes volátiles más frecuente, etilenglicol y glicerina, con el tiempo, desde el momento en el que una tinta gel se deposita sobre el papel.

#### 2.7.2.1. Parte Experimental

Se han elegido como útiles de escritura el Gel 5, Bic Velocity Gel 0.7, que contiene ambos disolventes y el Gel 9, Stypen Gel Grip 0.8 FINE, en el que está presente únicamente la glicerina.

---

<sup>175</sup>Yi-Zi L., Jing Y., Meng-Xia X., Yuan L., Jie H., Ting Ting J.; *Classification and Dating of Black Gel Pen Ink by Ion-Pairing High-Performance Liquid Chromatography*. Journal of Chromatography, 2006, 1135: 57-64.

<sup>176</sup>Yi-Zi L., Jing Y., Meng-Xia X., Ye chen, JianGuo-Yu, Yue G.; *Studies on the Degradation of Blue Gel Pen Dyes by Ion-Pairing High Performance Liquid Chromatography and Electrospray Tandem Mass Spectrometry*. Journal of Chromatography, 2006, 1125: 95-103.

<sup>177</sup>Yuanyuan X., Jinghan W., Licuan Y.; *Dating the Writing Age of Black to Roller and Gel Inks by Gas Chromatography and UV-Vis to Spectrophotometer*. Forensic Science International, 2006, 162: 140-143.



Para preparar la muestra se ha ido escribiendo periódicamente sobre papel blanco con ambos útiles durante un período de 55 días.

Posteriormente, se han tomado tres muestras de cada uno de los trazos del Gel 5, para realizar las mediciones de etilenglicol y glicerina. Igualmente se han tomado tres muestras de cada uno de los trazos del Gel 9 para realizar las mediciones de la glicerina.

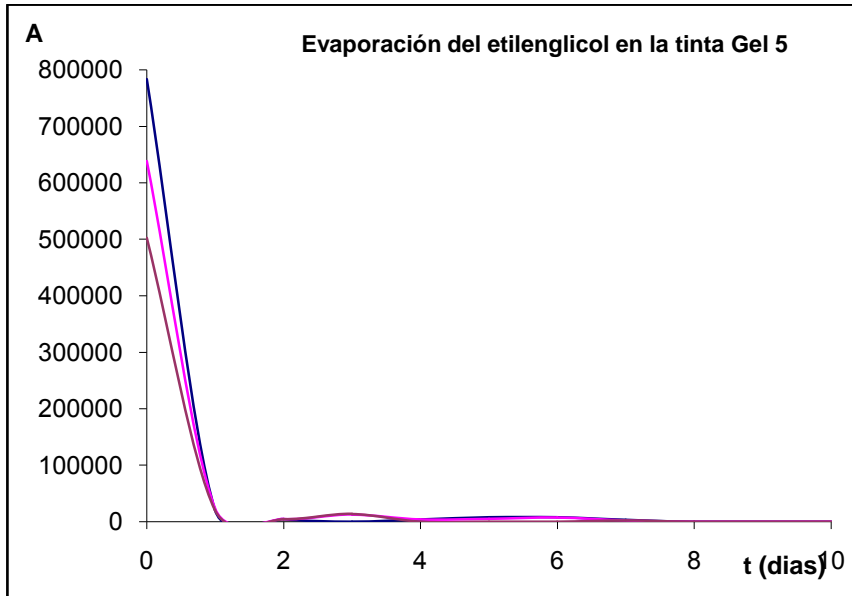
El tratamiento de las muestras y el método cromatográfico que se ha utilizado así como los materiales son los descritos en el apartado anterior.

Se han realizado réplicas de las mediciones en cada muestra con el fin de calcular valores medios.

#### 2.7.2.2. Resultados

En lo que respecta al etilenglicol se ha observado que a partir del octavo día no hay presencia de este compuesto en las muestras de tintas. En la Fig.2.13 están representadas las concentraciones de etilenglicol frente al tiempo de las tres réplicas de la tinta 5. En la misma se puede ver como a partir del octavo día la cantidad de EtG

presente en la tinta sería prácticamente nula, situándose por debajo del límite de detección del método.



**Fig. 2.13.** Variación de la concentración de etilenglicol con el tiempo de las tres réplicas de la tinta Gel 5.

Las variaciones de la concentración de glicerina de ambas tintas (Gel 5 y Gel 9) con el tiempo se han representado en las curvas Fig. 2.14, y Fig. 2.15. En las mismas se puede ver como el comportamiento de la glicerina no es el mismo que en el caso anterior ya que, a los 55 días sigue estando presente en los trazos de tinta.

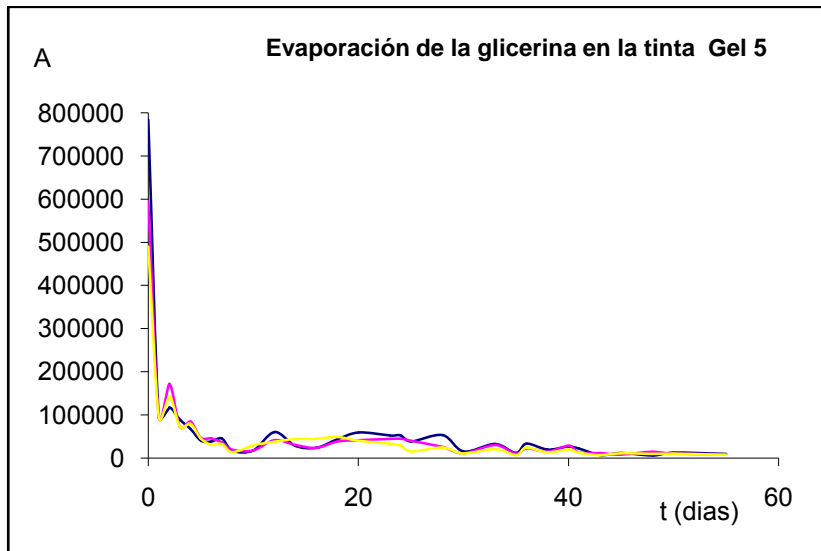


Fig.2.14. Concentraciones de glicerina en función del tiempo de las tres réplicas de la tinta Gel 5

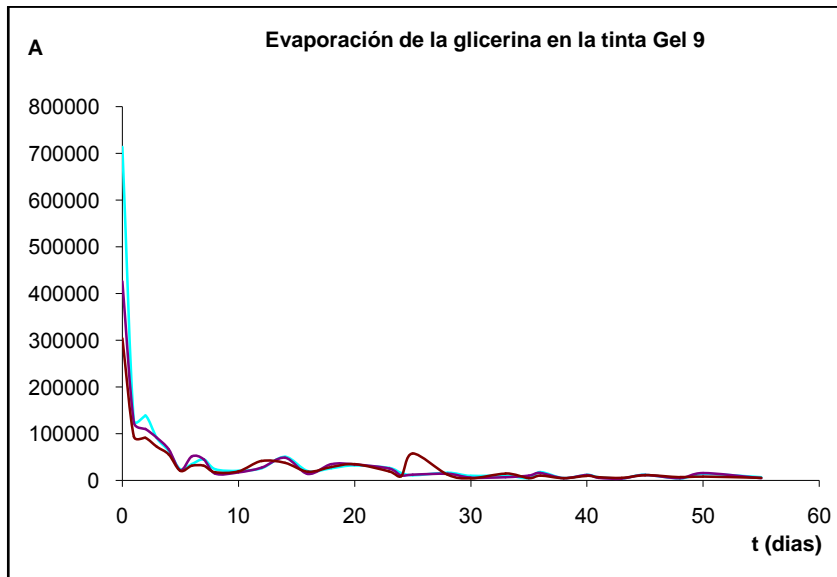


Fig.2.15. Concentraciones de glicerina en función del tiempo de las tres réplicas de la tinta Gel 9

## **Capítulo 2**

Si se superponen las curvas correspondientes a la pérdida de glicerina del útil gel 5 y el 9 se puede ver una uniformidad en el comportamiento del secado de la tinta por evaporación de la glicerina.

Los resultados obtenidos avalarían un estudio más en profundidad y con más muestra para extraer conclusiones validas y extensivas a las tintas gel en general.

## **2.8. CONCLUSIONES**

---

### **TINTAS DE BOLÍGRAFO**

#### **Toma de muestra**

a) Debido a las diferencias en la cantidad de tinta depositada en cada trazo, dos muestras iguales en cuanto a centímetros lineales de tinta no contienen la misma cantidad de tinta, por lo que se hace necesario proponer una solución independiente de la masa para estandarizar los resultados.

b) La toma de muestra debe hacerse en la zona de secado lento de la tinta. El hacerlo en la zona rápida implicaría tal incertidumbre que

conduciría a un error que invalidaría el método debido a la falta de fiabilidad de los resultados finales del análisis.

c) La elección de la zona de secado lento para la toma de muestra implica aumentar la incertidumbre en los tiempos de depósito de la tinta sobre el papel. Eso a su vez lleva aparejado que en los casos reales la conclusión al método de porcentaje de pérdida de disolvente se limitará a si la tinta se encuentra en período de secado en función a la evaporación del disolvente (aprox. 2 años) o si ya se ha evaporado todo el disolvente, bien por el paso del tiempo de forma natural o bien porque se ha inducido un envejecimiento artificial.

### **Optimización de la extracción**

a) Las variables cm lineales de muestra y volumen de extractante son dos variables significativas en la extracción y están relacionadas entre sí.

b) La extracción de PE de una muestra de tinta sobre papel con fines forenses no depende del tiempo de extracción.

- Este hecho puede explicarse en base a la observación Wilson-Cantú de que el ACN se satura con el PE en los primeros minutos.
- La realización de dos medidas de la misma muestra tras adiciones consecutivas de extractante permitirán, realizando

## Capítulo 2

el cociente entre ellas, la construcción de curvas de envejecimiento independientes de la masa.

### **Procedimiento experimental: el método de porcentaje de pérdida de disolvente**

a) El RTL es una herramienta que permite fijar el tiempo de retención de un pico en un cromatograma y, por lo tanto, comparar los mismos en busca de diferencias que permitan distinguir tintas de la misma marca pero de diferente lote.

b) Por diversas razones, centradas principalmente en las diferentes velocidades de secado de las tintas, la conclusión que se saca es idéntica a la 1.c., es decir, las conclusiones se limitarán a señalar si la tinta está en un período de pérdida de disolvente o bien en un período estacionario al respecto.

b) Cuando una firma está ubicada en una página interna de un documento, en la zona de secado lento de la tinta, ésta se comporta igual que si está en la primera página a efectos de pérdida de disolvente.

c) En la zona de secado lento de la tinta no existe contaminación de PE de una hoja a otra de un documento.

## **TINTAS GEL**

### **Pérdida de volátiles para las tintas gel**

a) No existe un disolvente “universal” o usado mayoritariamente en todas las tintas gel. Los porcentajes máximos que se han encontrado son del 50% para el Etilenglicol y para la glicerina.

b) El etilenglicol se evapora de la tinta sobre el papel en los ocho días posteriores a la escritura.

c) La glicerina sigue presente en la tinta sobre papel tras 55 días posteriores a la escritura lo que avala la realización de estudios al respecto.

El método de porcentaje de pérdida de disolvente es un método válido pero con numerosas restricciones, por lo que, se hace necesario buscar métodos más universales y que cubran un periodo de tiempo más amplio.

Una de las posibilidades podría ser el estudio del comportamiento con el tiempo de otros componentes de la tinta, como las resinas.

## **2.9. INFORME DE UN CASO**

---

Con el fin de mostrar un ejemplo de una aplicación práctica a lo tratado en este capítulo, a continuación se expondrá parte del informe pericial presentado en un caso que comenzó en un tribunal de lo social para terminar en uno penal. Este caso fue presentado en el congreso anual de la American Society of Questioned Document Examiners que tuvo lugar en Victoria (Canadá) en Agosto de 2010.

En este caso los documentos a examinar, contratos blindados, estaban compuestos por más de una página por lo que hubo que tomar muestras de diferentes páginas. No existía ningún estudio hasta ese momento en el que se considerara la evaporación del PE de una tinta cuando esta estaba depositada en una de las hojas interiores del documento, desconociéndose si 1) el proceso de evaporación era el mismo que cuando la firma está en la primera página y 2) si existe contaminación de una página a la anterior y a la siguiente, hecho por el cual se planteó el experimento que se ha desarrollado en el apartado 2.5.2. Las conclusiones obtenidas en el experimento se aplicaron a las conclusiones del presente informe.

### **2.9.1. Introducción**



A una empresa constituida por varios socios se le presenta el siguiente problema:

En abril de 2008 la empresa despide al Sr. C , un asociado que a la vez es empleado de la misma, días más tarde el Sr. C presenta una reclamación contra la empresa en el juzgado de lo social que asciende a 980.984,06 € en base a ocho documentos.

El primero de los documentos es un contrato blindado de varias páginas, firmado en todas ellas, fechado en San Sebastián a 10 de Junio de 2002. En el mismo aparece una cláusula que dice que en caso de despido después de cuatro años de la firma de ese contrato el firmante percibirá 500,000 € de la empresa.

El segundo de los documentos, similar al anterior, está fechado diez días más tarde, en San Sebastián a 20 de Junio de 2002. Igual que el anterior está firmado en todas sus páginas. En el mismo hay una cláusula que dice que si el crecimiento anual en ingresos esperado con respecto al año anterior es del 5% la comisión aplicable a abonar al Sr. C calculada sobre la cifra de ingresos será del 2%.

Los seis documentos siguientes son liquidaciones de estas comisiones:

- Doc. 3: Fechado el 20 de Enero de 2003, comisión por importe de 42,740.76 €

## **Capítulo 2**

- Doc. 4: Fechado el 26 de Enero de 2004, comisión por importe de 51,089.66 €
- Doc. 5: Fechado el 26 de Enero de 2005, comisión por importe de 61,549.42 €
- Doc. 6: Fechado el 24 de Enero de 2006, comisión por importe de 93,768.06 €
- Doc. 7: Fechado el 25 de Enero de 2007, comisión por importe de 113,780.58 €
- Doc. 8: Fechado el 29 de Enero de 2008, comisión por importe de 160,796.34 €

Los representantes de la empresa que hasta esa fecha no tenían noticia de estos contratos ni de estas liquidaciones de comisiones, sospechan de la veracidad de los mencionados documentos. A partir de este momento los ocho documentos pasan a ser documentos dubitados objeto de estudio.

### **2.9.2. Objeto del informe**

El objeto del informe es estudiar los documentos dubitados con el fin de:

1. Poner de relieve cualquier posible signo de manipulación o falsificación en los documentos.

2. Determinar si la fecha obrante en los documentos se corresponde con la de ejecución de los mismos.

### **2.9.3. Análisis de las evidencias**

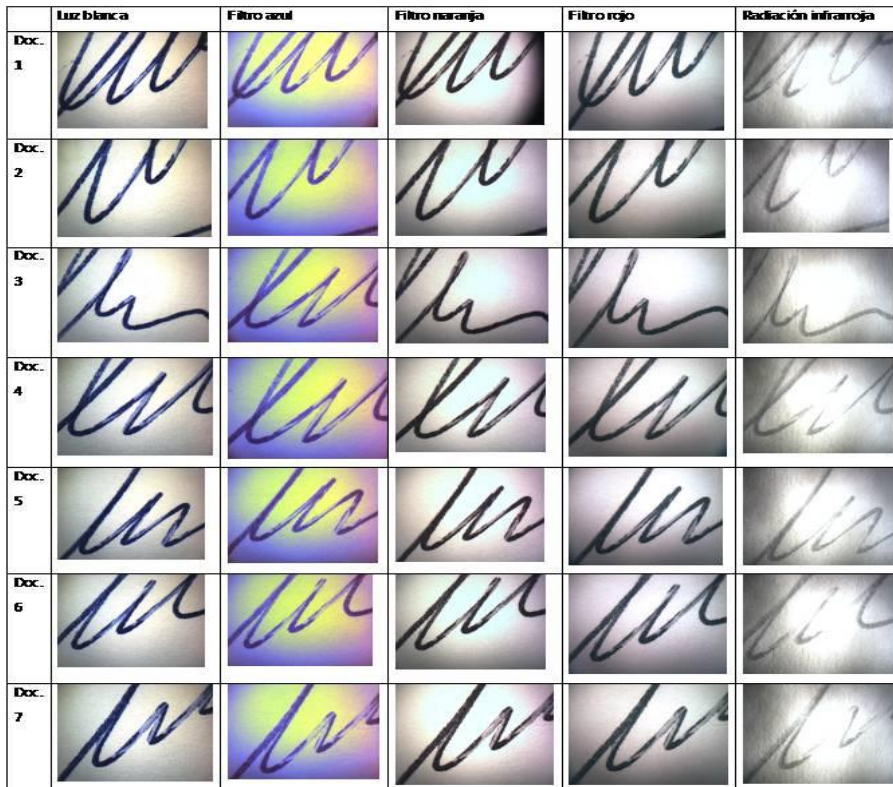
Los estudios realizados sobre la documentación dubitada fueron los siguientes:

#### **1. LUZ RASANTE – ESTUDIO DE INDENTACIONES**

Con este estudio y debido a los surcos dejados por cada firma en la página del documento siguiente se puso en evidencia que: el documento 8 (2008) había sido firmado sobre el 7 (2007), el documento 7 (2007) había sido firmado sobre el 6 (2006), El documento 6 (2006) había sido firmado sobre el 5 (2005), El documento 5 (2005) había sido firmado sobre el 4 (2004), El documento 4 (2004) había sido firmado sobre el 3 (2003).

#### **2. ESTUDIO ÓPTICO**

El estudio óptico de las tintas realizado con Luz blanca con filtros 460 nm, 590 nm, 620 nm, con un filtro de corte para ver la luminiscencia IR, y con radiación IR, no proporcionó diferencias entre las firmas de los ocho documentos. En la Fig. 2.16 pueden verse los resultados, ninguna tinta presentó luminiscencia IR.



---

**Fig. 4.16.** *Imágenes tomadas con diferentes iluminaciones y filtros en las que se ve la misma respuesta óptica de las tintas.*

3. TLC: Estudio de tintas

Con el resultado obtenido para el análisis óptico se ha procedido a realizar una cromatografía de capa fina sobre placas de Gel de

Sílice con base de aluminio de la casa Merck, siguiendo el protocolo de la norma ASTM E 1422-05<sup>178</sup>, utilizando como extractante etanol y como sistema de desarrollo de la placa el sistema n-butanol:etanol:agua (50:10:15).

El resultado es un corrimiento idéntico para las ocho tintas de los ocho documentos.

#### 4. ESTRIACIONES: Estudio de estrías de bolígrafo

Tal y como describieron Black<sup>179</sup>, Poulin<sup>180</sup> y Khanmy-Ross<sup>181</sup> las estrías que se producen en los trazos de bolígrafo por fallos mecánicos y de alojamiento de la bola, diferentes a las largas, en la dirección del trazo presentes en toda escritura de bolígrafo y que constituyen una característica de clase, permiten, cuando aparecen identificar el instrumento escritor.

En la figura 2.17 a) se pueden ver las estrías de los trazos de los bolígrafos de las firmas de los ocho documentos. Son estrías muy

---

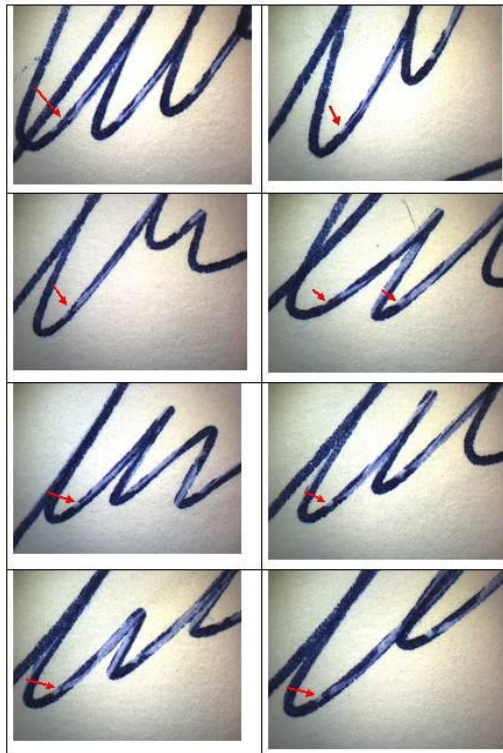
<sup>178</sup>ASTM International – Standards Worldwide, Standard guide for Test Methods for Forensic Writing Ink Comparison E 1422-05.

<sup>179</sup>Black, Identifying ball pens by the burr striation, *Journal of Criminal Law, Criminology and Police Science*. 1970, 6 (2): 280-282.

<sup>180</sup>Poulin, G.; *The Ball point pen Striation Patterns as Evidence in Document Examination*. CSFS/ASQDE conference, Montreal, sep. 1985.

<sup>181</sup>Khanmy, A. Ross, L., *Possible Causes of Inkless Striation in Ball Point Pen Strokes*. Proceedings International Congress of The Society Forensic Handwriting Examination. September 1995. Dutch Ministry of Foreign Affairs.

características, Fig. 2.17 b) que presentan correspondencia entre sí.



---

**Fig. 2.17. a)** Figura en la que se pueden ver las estrías en el trazo debidas a características individualizantes del bolígrafo.



---

**Fig. 2.17. b)** *Figura en la que se aprecian a 100x las estrías individualizantes.*

#### 5. MÉTODO DE DATACIÓN POR PÉRDIDA DE DISOLVENTE

Mediante la cromatografía de gases-espectroscopía de masas se ha analizado la cantidad de PE presente en las tintas comparando esta cantidad con la concentración de PE presente en las mismas tintas llevadas mediante el envejecimiento artificial a un punto de estabilidad en el que ya se ha evaporado todo el PE excepto aquel que queda residual. Este punto de envejecimiento se localiza en torno a los dos años. Si la cantidad de PE presente en la tinta es mayor al que contiene la misma tinta envejecida artificialmente se concluirá que la tinta aún está en su período de secado (2 años). Si la cantidad de PE presente en la tinta es como el de la tinta envejecida artificialmente, no se podrá concluir, toda vez que la

## Capítulo 2

tinta puede ser vieja (más de dos años) o haberse envejecido artificialmente.

Realizados estos análisis en las ocho tintas se ha encontrado que en las mismas la concentración de PE presente es muy superior a la de la tinta envejecida.

### 2.8.4. Conclusiones

Para formular las presentes conclusiones se ha tenido en cuenta que la cinética de evaporación del PE en las tintas de bolígrafo en la primera página y en las páginas internas de un documento no presenta diferencias.

Igualmente, se ha tenido en cuenta que sólo existe contaminación cruzada de la tinta de una hoja con respecto a la anterior en los primeros momentos del proceso de secado de la tinta. Tal y como se concluyó en el experimento realizado al respecto.

1.- Las firmas de los ocho documentos han sido realizadas por el mismo bolígrafo y en un mismo momento escritural:

- El doc. 8, ha sido firmado sobre el 7, el 7 sobre el 6, el 6 sobre el 5, el 5 sobre el 4 y el 4 sobre el 3.
- Todas las firmas están realizadas con un mismo bolígrafo:
  - Las tintas no presentan diferencias ópticas ni químicas (TLC) = misma tinta.



- Los trazos presentan idénticas estriaciones = mismo bolígrafo.

2.- Puede concluirse, en base a la concentración de PE que presentan los trazos de bolígrafo, que las firmas han sido realizados en el año anterior a la realización de la prueba (abril de 2009), es decir a partir de abril de 2008.

**En resumen: Los ocho documentos han sido por tanto firmados en un mismo momento escritural a partir de abril de 2008 y con un mismo bolígrafo.**

#### **2.8.5. Recorrido judicial**

1.- Sr. C. presentó en el Juzgado de lo Social una reclamación a la empresa por importe de 980.984,06 euros.

2.-La empresa presentó el informe pericial del que se ha mostrado un resumen, en el juzgado de lo Social.

3.- El juez de lo Social ve indicios de Delito.

4.- La empresa presenta, basándose en el informe pericial, una querrela por falsificación de documentos en el juzgado de lo Penal contra el Sr. C.

5.- El Sr. C. negocia la retirada de la querrela y su salida de la empresa con una indemnización simbólica de 1 euro.

## ***Capítulo 2***



## ***Capítulo 3***

***ESTUDIO DE LAS RESINAS Y SU PROCESO  
DE POLIMERIZACIÓN EN TINTAS  
SOBRE PAPEL***



---

# **3** *ESTUDIO DE LAS RESINAS Y SU PROCESO DE POLIMERIZACIÓN EN TINTAS SOBRE PAPEL*

---

## **3.1. OBJETIVOS**

## **3.2. RESINAS SINTÉTICAS UTILIZADAS EN TINTAS**

3.2.1. Introducción a las resinas sintéticas de las tintas

3.2.2. Mecanismos de envejecimiento

## **3.3. TECNICAS DE ANÁLISIS**

3.3.1. Medidas de reflectancia UV-Vis-NIR

3.3.2. Microscopía de barrido electrónico (SEM)

3.3.3. Espectroscopía IR con Transformada de Fourier (FTIR)

## **3.4. ANÁLISIS MULTIVARIANTE**

3.4.1. Mínimos Cuadrados Parciales

## **3.5. PARTE EXPERIMENTAL**

3.5.1. Reflectancia – Absorbancia UV-Vis-NIR

3.5.2. Microscopía de barrido electrónico

3.5.3. Espectroscopía IR con Transformada de Fourier

## **3.6. CONCLUSIONES**

### **3.1. OBJETIVOS**

---

En este capítulo se va a acometer el estudio del envejecimiento o degradación de las resinas sintéticas más comúnmente utilizadas en tintas de escritura con el fin de entender sus procesos de polimerización y envejecimiento y poder así plantear métodos alternativos de datación.

Son los primeros pasos de un estudio, cuyo objetivo final no es otro que explorar nuevos caminos para la datación de tintas con un objetivo forense. Se procederá a trasladar los posibles resultados, a las muestras reales de trazos de tinta sobre papel, con el fin de desarrollar un nuevo método de datación más fiable y que abarque un período de tiempo más amplio que los utilizados en la actualidad, basados en el análisis de la pérdida de componentes volátiles de las tintas y que se han tratado en el capítulo anterior.

### **3.2. RESINAS SINTÉTICAS UTILIZADAS EN TINTAS**

---

#### **3.2.1. Introducción a las resinas sintéticas de las tintas**

Las resinas son sustancias de un peso molecular relativamente alto. Pueden ser sólidas o semisólidas. Son solubles en disolventes orgánicos, principalmente alcoholes y aceites esenciales, pero no en agua.

Según su origen pueden ser:

1) Resinas naturales: sustancias que provienen de las secreciones de plantas y árboles.

2) Resinas sintéticas: materiales poliméricos descubiertos en el siglo XIX. , En la actualidad, los materiales poliméricos son ubicuos en la industria, encontrándose en muchos objetos de uso corriente tales como tejidos, pinturas, barnices de muebles, obras de arte, adhesivos, recipientes, moldes, embalajes así como tintas, tanto de impresión como de instrumentos de escritura manual.

En función de cómo se forma la cadena polimérica, existen tres grandes grupos de resinas sintéticas:

1.- El primero de ellos se caracteriza porque la formación de la cadena polimérica se basa en la adición de los monómeros a través de los dobles enlaces mediante reacciones catiónicas, aniónicas o radicalarias.

2.- Las resinas del segundo grupo son polímeros sintetizados por condensación entre grupos reactivos, en este caso se produce la pérdida de sustancias de bajo peso molecular, principalmente agua.

3.- En el tercer grupo, el polímero se forma igualmente por reacciones de condensación, pero en este caso incluye grupos inorgánicos en su estructura.

### Capítulo 3

Las resinas que presentan en esta memoria un especial interés, por ser las empleadas en las tintas de escritura manual, son las resinas cetónicas y las alquídicas, ambas pertenecientes al tercer grupo de resinas formadas por condensación.

Los fabricantes utilizan las resinas para ajustar la viscosidad de las tintas de bolígrafo, para aumentar la resistencia de la película e incrementar las propiedades lubricantes de la tinta a medida que esta fluye sobre la bola. Adicionalmente, mientras las tintas secan, las resinas crean enlaces químicos entre la tinta y el papel. Algunas resinas (como en las tintas gel) dan color a la tinta, pero en general no confieren color. Las resinas pueden ser usadas solas o en una mezcla de ellas en la misma formulación de la tinta<sup>182</sup>.

Bügler et al<sup>183</sup>, tras analizar 121 tintas de bolígrafo elegidas al azar de su colección de 4.500 tintas con TD-GC-MS, concluyeron que los principales aglutinantes usados en los bolígrafos seleccionados estaban basados en resinas acetofenona-formaldehído (AF), resinas ciclohexanona-formaldehído (CF) y varias resinas alquídicas. Un resumen de los monómeros u oligómeros encontrados por estos autores, así como sus nombres comerciales se recogen en la tabla 3.1.

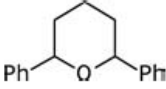
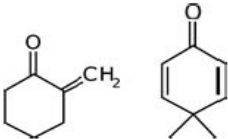
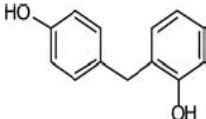
---

<sup>182</sup>Brunelle, RL., Crawford, KR., *Advances in the Forensic Analysis and Dating of Writing Ink*, Charles C Thomas Publisher, Springfield 2003: 13 y ss.

<sup>183</sup>Bügler JH., Buchner H., Dallmayer, A.; *Characterization of Ballpoint Pen Inks by Thermal Desorption and Gas Chromatography-Mass Spectrometry*, Journal of Forensic Sciences, J 2008,53(4):982-8.



**Tabla 3.1.** Resumen de las resinas encontradas por Bögler et al en las tintas de bolígrafo.

Resina-Nombre químico	Nombres comerciales (ejemplos)	Monómeros-oligómeros característicos
Polímero Acetofenona-formaldehído	Resina sintética SK (resina acetofenona/formaldehído modificada deHuls AG, Marl)	
Polímero Ciclohexanona-formaldehído	Resina sintética N	
Polímero alquídico, Poliester modificado	Pthalopal NP, Alkydal BG, Rewopal. Resina SK de Evonik.	1.Anhidrido ftálico 2.Alcoholes (dioles, glicerol, trimetiletano...) 3.Acidos grasos
Resinas naturales	Resina-KPM	Rosin (e.g. Ac. Abiético)
Fenol-formaldehído		

A continuación se recogen las características principales de los tipos de resinas que se han mencionado en la Tabla 3.1.

- *Acetofenonas y resinas modificadas acetofenona formaldehído*<sup>184,185,186</sup>

<sup>184</sup>Stoye and Freitag. *Resins for Coatings: Chemistry, Properties, and Applications*. Ed. Hanser, Munich, Vienna, New York, 1996: 165 y ss.

<sup>185</sup>Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th Edition, Vol.12, Wiley-VCH, Weinheim, 2011.

### Capítulo 3

La acetofenona es un compuesto orgánico con la fórmula  $C_6H_5C(O)CH_3$ . Es la cetona aromática más simple. No tiene color, es un líquido viscoso y es precursor de otras resinas y fragancias muy útiles.

Comercialmente se producen importantes resinas por tratamiento de la acetofenona con formaldehído y una base. Los polímeros resultantes son el resultado de una condensación aldólica. Estas sustancias son componentes de revestimientos y tintas.

Las resinas acetofenona-formaldehído modificadas están producidas por la hidrogenación de las anteriores, proporcionando unas características diferentes. La reacción de los grupos hidroxilo, que se forman de los grupos cetónicos en el curso de la hidrogenación, con diisocianatos alifáticos dan lugar un grupo de aglutinantes específicos. El polirol resultante pueden ser aún más entrecruzado por los diisocianatos.

Estas resinas hidrogenadas, son de colores muy débiles y tienen una resistencia elevada. Dependiendo de las condiciones de hidrogenación, en las resinas que se obtienen, sólo los grupos cetónicos han sido convertidos en grupos hidroxilo, o bien, el anillo aromático ha sido hidrogenado<sup>187</sup>.

Este tipo de resinas se encuentran también en recubrimientos, tintas y adhesivos, mejorando el brillo, la consistencia, el poder cubriente, la adhesión y el secado de las tintas.

---

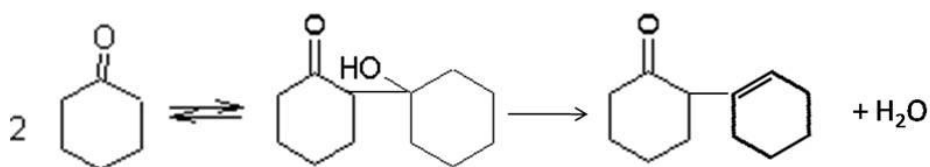
<sup>186</sup>Tuba CakırCanak, NilgünKızılcan, İ. ErsinSerhatlı *Synthesis of Acetophenone formaldehyde resin containing ABA type block copolymers by ATRP*. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119(1): 183–189.

<sup>187</sup>NilgünKızılcan, AhmetAkar, *Modification of Acetophenone–formaldehyde and Cyclohexanone–Formaldehyde resins*. Journal of Applied Polymer Science. 1996, 60 (3):465–476.

- *Ciclohexanonas y resinas ciclohexanona-formaldehído*<sup>188,189, 190</sup>.

La ciclohexanona y metilciclohexanona no sólo pueden co-condensarse con el formaldehído sino que también pueden hacerlo con ellas mismas. En este caso tiene lugar una condensación aldólica entre el grupo carbonilo y el grupo metileno activado de una segunda molécula.

Fig. 3.1.



**Fig. 3.1.** Condensación de la ciclohexanona para dar 1-ciclohexanol-2-ciclohexanona y posterior formación de la 2-ciclohexenil-ciclohexanona por calentamiento del *ketol*.

Las resinas cetónicas tienen un bajo peso molecular, alto índice de refracción (Laropal K 80: 400-500 umas peso molecular, 1,529 índice de refracción). Cuando envejecen presentan un craquelado muy fino y formación de arrugas microscópicas en la superficie.

Estas resinas son propensas a la autooxidación, lo que le lleva a una gran diferencia de solubilidad causando que la resina envejecida sea soluble únicamente en disolventes relativamente polares.

<sup>188</sup>René de la Rie and Shedrinsky. *The Chemistry of Ketone Resins and the Synthesis of a Derivative with Increased Stability and Flexibility*. Studies in Conservation, 1989, 34: 9-19.

<sup>189</sup>Tilichenko, M.N, Zikopa, P.V.; *Chemical Structure of Cyclohexanone-Formaldehyde Resins*. J. Applied Chem., 1952, 25: 64.

<sup>190</sup>Stoye and Freitag. *Resins for Coatings: Chemistry, Properties, and Applications*. Ed. Hanser: Munich, Vienna, New York, 1996.

### Capítulo 3

La ciclohexanona puede reaccionar con aldehídos y especialmente con formaldehído para dar determinados compuestos metilol y productos resinosos. En este caso son la fracción molar de los monómeros y las condiciones de reacción lo que determinan las propiedades de los productos finales.

Las resinas cetónicas, debido a su excelente efecto espesante son muy utilizadas por los fabricantes de tintas de bolígrafo. El uso de estas resinas asegura que las pastas del bolígrafo no sequen hasta que no se escriba.

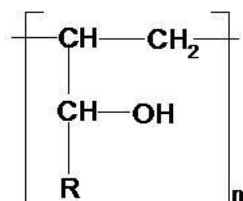
- *Resinas Alquídicas:*

Las resinas alquídicas se desarrollaron alrededor de 1930, a partir de la esterificación entre ácidos policarboxílicos y alcoholes polifuncionales o polialcoholes. Los ácidos más utilizados para la síntesis de los productos comerciales son: ácido ftálico, acidoisoftálico, acidoterftálico, así como los ácidos succínico, hidrosuccinico, málico, tartárico, adípico, sebácico y cítrico. Los polialcoholes más habituales son: etilenglicol, glicerol, pentaeritrol, hexantriol, trimetilpropanol, y 1,6-hexanodiol. El polímero formado se modifica posteriormente mediante la adición de aceites secantes, seguido de calefacción para favorecer la trans-esterificación.

Las resinas alquídicas se preparan a la carta para cada fin específico; particularmente las resinas ftálicas, que son abundantemente usadas en tintas de escritura, son las obtenidas por condensación de los ácidos ftálicos o sus anhídridos, con polialcoholes.

Del estudio de las patentes de las tintas de bolígrafo, así como de los datos aportados por Bügler et al<sup>191</sup>, se identifica la utilización de las siguientes resinas en las tintas:

**Resina SK**: Este polirol de la empresa EVONIC Industries es una resina sintética caracterizada por ser neutra, insaponificable (no posee ácidos grasos), soluble en etanol y en los disolventes usados habitualmente en la industria de las pinturas con excepción de los hidrocarburos alifáticos y aromáticos. Su peso molecular aproximado es de 950 g/mol, Fig. 3.2.



**Fig. 3.2.** Estructura de la resina sintética SK

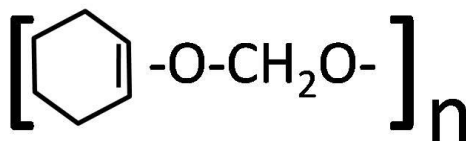
Debido al alto número de grupos hidroxilos la resina sintética SK (aproximadamente un índice de saponificación de 325 mg KOH/g – DIN 53 240 modificado, ASTM E 222 modificado) forma fuertes enlaces de hidrógeno que son los responsables del excelente efecto espesante en las pastas y tintas de bolígrafos. Con ello se consigue el objetivo de garantizar que las pastas y las tintas no se sequen dentro de los instrumentos de escritura, y sin embargo, se asienten rápidamente después de escribir.

---

<sup>191</sup>Bügler J., Buchner H., Dallmayer A.; *Characterization of Ballpoint Pen Inks by Thermal Desorption and Gas Chromatography-Mass Spectrometry*, Journal of Forensic Sciences, 2005, 50 (5):1209-1214.

### Capítulo 3

- *Resina KTR 123*. SuparnaChemicals comercializa esta resina del grupo de las ciclohexanonas-formaldehído (Fig. 3.3) soluble en alcoholes, ésteres, glicol éteres y cetonas. Se utiliza en los bolígrafos porque se asienta muy rápidamente tras el secado y por su alto valor en grupos hidroxilo que le confiere un efecto espesante a través de los puentes de hidrógeno. Como ya se ha referido para la resina SK este hecho permite que la tinta no se seque dentro del cartucho y, sin embargo, tras la escritura se asienta rápidamente.



**Fig. 3.3.** Estructura de la resina KTR 123

- *Resinas Hilack 110 e Hilack 111*: Estas resinas pertenecen a la empresa Hitachi Chemical Co. Ltd (patente nº US 5.942.027). La empresa Toyopolymer Co, Ltd. Presenta una línea Hilack. No se encuentra información disponible de estas resinas por parte de ninguna de las dos empresas.
- *Resinas HK 100 y HK 1000*: Estas resinas cetónicas comercializadas por la casa TRPL, están recomendadas para la manufactura de tintas de bolígrafo debido a su alta viscosidad, a su alta ductibilidad y excelentes propiedades tixotrópicas. Todas ellas son solubles en

alcoholes, excepto en metanol, en cetonas (excepto acetona) y en ésteres, pero no son solubles en agua ni en hidrocarburos alifáticos.

### **3.2.2.Mecanismos de envejecimiento**

El entender la degradación sufrida por un material o una tinta requiere un estudio intensivo pasando desde niveles supramoleculares hasta niveles microestructurales y moleculares.

Los procesos de degradación de un material pueden ser provocados o catalizados por agentes procedentes del exterior tales como: **la humedad ambiental**, sobre todo si se trata de un material con carácter higroscópico; **la temperatura**, que es una de las principales causas de deterioro de los materiales, debido principalmente a que el calor provoca un aumento de velocidad de las reacciones de degradación; **la radiación**, toda vez que la energía recibida permite alcanzar la energía de activación de numerosos procesos químicos, lo que acelera las reacciones químicas y las rupturas de enlaces. La radiación permite la formación de radicales, producidos a partir de la ruptura homolítica de enlaces (principalmente carbono-hidrógeno y carbono-oxígeno, conjugados a dobles enlaces). Estos grupos químicos son muy reactivos, conduciendo rápidamente al deterioro de los materiales, medianterupturas, reorganizaciones y la formación de oligómeros y polímeros, que pueden hacer variar de forma drástica las propiedades de los materiales. En el ambiente existen otras sustancias contaminantes que pueden resultar dañinas y degradar los materiales.

### Capítulo 3

Las resinas sintéticas son materiales susceptibles de experimentar reacciones de degradación, causadas principalmente por la luz, el calor, el oxígeno, el agua, los contaminantes medioambientales y agentes microbiológicos. Las consecuencias generadas por estos factores consisten principalmente en polimerizaciones y entrecruzamientos, así como en rupturas de enlaces y en la aparición de cromóforos que modifican la coloración del material polimérico. En general, los cambios químicos producidos causan la alteración de la estructura y propiedades del polímero, como el color, brillo, solubilidad, adhesividad, fragilidad, etc, Estos factores pueden afectar a la apariencia de lastintas que las contienen.

Otro punto a tener en cuenta es que, al estar presentes otros compuestos en la tinta tales como los colorantes, estos pueden enmascarar los cambios en el color, brillo etc, de las resinas. Duxbury<sup>192</sup> refiere cambios en el espectro de absorción de los colorantes tipo trifenilmetano empleados frecuentemente en tintas (cuando están en presencia de otras especies orgánicas).

Por lo tanto, para estudiar con rigor la evolución o degradación que sufren las resinas con el tiempo se deben estudiar, por un lado, las reacciones químicas que se producen y por otro, los cambios físicos que estas conllevan.

Las reacciones de entrecruzamiento provocan un aumento de la masa molecular media de los polímeros, disminuyendo su solubilidad, mientras

---

<sup>192</sup>Duxbury, D.F.; *The Photochemistry and Photophysics of Triphenylmethane Dyes in Solid and Liquid Media*. Chem. 1993, 93:381-433.



### ***Estudio de las resinas y su proceso de polimerización en tintas sobre papel***

que las fragmentaciones provocaran el efecto contrario. En general, los polímeros, cuya estructura está mantenida por enlaces C-C, serán más estables que los polímeros de condensación. Estos últimos serán más sensibles a los procesos de hidrólisis, que pueden afectar a los enlaces entre monómeros y reducir el grado de polimerización de la resina sintética.

La tendencia a amarillear se debe a la formación de dobles enlaces conjugados y carbonilos sobre las cadenas laterales, mediante una serie de mecanismos catalizados por la radiación UV, o por el calentamiento en la oscuridad. Este proceso se revierte por exposición a la luz, que probablemente provoca la destrucción de los grupos cromóforos.

Por otra parte, las resinas sintéticas también pueden verse afectadas por la degradación provocada por microorganismos, ya que la capacidad de hongos y bacterias para utilizar estos materiales como fuente de carbono y energía, producen en general aperturas de la cadena y la descomposición del polímero. La acción de los microorganismos está favorecida por la humedad ambiental y el calor.

Estaremos en disposición de pronunciarnos sobre la antigüedad si somos capaces de medir el ritmo de los procesos de envejecimiento y los factores, tanto externos como internos que afectan a los mismos.

En resumen, los procesos que sufren las resinas cetónicas y ftálicas con el tiempo conllevan las siguientes alteraciones/modificaciones estructurales:

### **Capítulo 3**

1.- Aumento de la longitud de la cadena por polimerización. La polimerización en este tipo de resinas se realiza por condensación según los procesos explicados anteriormente.

Las consecuencias de este hecho son:

1.1. Aumento del peso molecular. Que implica a su vez una disminución de la solubilidad.

1.2. La formación de largas cadenas, ya sea en formación amorfa, semi-cristalina o cristalina producirá un **cambio en las propiedades ópticas de la resina** tales como el índice de refracción. Variarán por tanto la reflectancia difusa y la absorbancia dependiendo del grado de polimerización. A este nivel se puede apuntar que cuanto más amorfa es la formación más transparente es la resina, siendo más opaca cuanto mayor sea la disposición cristalina del polímero.

1.3. Disminución de algún grupo funcional y/o aparición de otros, debido a la formación de las cadenas poliméricas. En el caso concreto de las resinas ftálicas, tal y como se muestra en la Figura 3.1 los grupos que irán disminuyendo son los grupos C=O. En las resinas cetónicas es más difícil especular a priori sobre como son los procesos de polimerización

2.- Formación de enlaces de hidrógeno: Todas las resinas cetónicas empleadas en tintas comparten la propiedad de tener un alto número de grupos hidroxilos, estos permiten que formen fuertes enlaces de hidrógeno que son los responsables del efecto espesante en las pastas y tintas de bolígrafos. Con ello se consigue el objetivo de garantizar que las pastas y las

tintas en los instrumentos de escritura no se seque, sin embargo se asienta rápidamente después de escribir, porque crean interacciones con el papel.

3.- Las resinas ftálicas contienen en su producto final proporciones variables de aceite secante. Estos aceites a su vez polimerizan, pudiendo dar lugar a la formación de moléculas tipo ácido acelaico, mirístico, etc que actúan como plastificantes, y se oxidan (autooxidación, fotooxidación, etc) <sup>193</sup>.

La monitorización de estas modificaciones permitirá el estudio del proceso de envejecimiento y por tanto, un mayor conocimiento de los mecanismos que entrañan.

### **3.3. TÉCNICAS DE ANÁLISIS**

---

Las técnicas analíticas utilizadas para el seguimiento de los cambios que sufren las tintas, debidos a las modificaciones de las resinas con el tiempo, se han dividido en dos grandes grupos, las que estudian los cambios físicos en las tintas, reflectancia difusa y SEM, y las que estudian los cambios químicos, las espectroscopías FTIR y RAMAN.

---

<sup>193</sup>Jorrit Dirk Jan van den Berg; *Analytical chemical studies on traditional linseed oil paints*. Ph D Thesis, FOM-Institute for Atomic and Molecular Physics (AMOLF). Programme MOLART (Molecular Aspects of Ageing in Painted Art). Abril 2002.

## Capítulo 3

### 3.3.1. Medidas de reflectancia UV-Vis-NIR

Dado que las resinas de la tinta van polimerizando con el tiempo cabe esperar un cambio en los índices refracción de las mismas a medida que van aumentando su grado de polimerización.

Es esperable también, tras la creación de una capa de tinta en el papel, la existencia de diferencias de los valores de reflectancia entre la parte más externa y más interna de la capa de tinta<sup>194</sup>. Cuanto más envejecida esté la tinta, se observarán menos diferencias entre estas capas.

Las resinas cetónicas presentan índices de refracción altos, similares a los de los aceites secantes, de aproximadamente 1.53, y se espera que estos valores varíen con la polimerización.

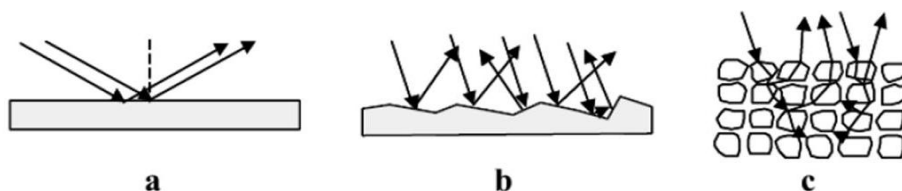
Por otro lado, en una tinta hay también compuestos con color produciéndose una interacción resina-materia colorante. Ambas sustancias (resina y colorante) presentan índices de refracción diferentes, cuanta mayor diferencia entre ellos mayor refracción y mayor reflectancia difusa (más opaca es la película).

Para monitorizar este proceso de cambio con el grado de polimerización se va a emplear el **Análisis de reflectancia difusa (UV-vis-NIR)**, para el cual se utiliza radiación electromagnética de la regiones del, ultravioleta cercano, visible e infrarrojo cercano (NIR) del espectro electromagnético y se recoge el espectro en modo reflectancia.

---

<sup>194</sup>Aginsky V., *Some new ideas for dating ballpoint inks—a feasibility study*, Journal of Forensic Sciences 38 (5) (1993) 1134–1150.

En la Figura 3.4 se puede observar un esquema de los procesos de reflexión en diferentes materiales, en una superficie especular y en una superficie irregular. Asimismo, se muestra el fenómeno de reflectancia difusa.



**Fig. 3.4.** *Procesos de reflexión en un materia especular (a), irregular (b). Fenómeno de reflectancia difusa (c).*

La energía total reflejada por una muestra, es la suma de la reflexión especular (superficial o en forma de espejo) más la reflexión difusa, que es aquella que ha sufrido alguna absorción. Solo esta última forma (reflexión difusa) proporciona información útil acerca de la naturaleza o composición de la muestra<sup>195</sup>.

Ahora bien, la señal que llega al detector (que es lo que realmente se está midiendo en reflectancia difusa) es debida, en su mayor parte, a las características físicas de la muestra, en lugar de a su composición química. En otras palabras, en muchas ocasiones el proceso está dominado por la dispersión de la radiación y no por la absorción. Naturalmente, los fenómenos de dispersión vendrán controlados principalmente por las características de la muestra.

La radiación que se transmite a través de la primera interfase (figura 5.3c) sufrirá absorción por parte de la muestra, por lo que su intensidad

<sup>195</sup>W.W. Wendlandt, H.G. Hecht, *Reflectance Spectroscopy*. Interscience, New York, 1966.

### Capítulo 3

se verá atenuada. Esta radiación que ha atravesado la primera capa de partículas sedifunde a las siguientes capas a través de reflexiones, refracciones y dispersión y sufrirá nuevos fenómenos de atenuación al atravesar nuevas partículas. Al final del proceso dejará la muestra en cualquier dirección<sup>196</sup>. Es esperable que si la estructura de la muestra varía en función de la formación de cadenas poliméricas, variará igualmente la reflectancia difusa.

Se realizarán medidas con el espectrofotómetro uv-vis-NIR con el fin de determinar si existen las esperadas variaciones en la reflectancia de la muestra de tinta a medida que pasa el tiempo y, si las hay, se buscará el establecimiento de una relación entre la variación de la reflectancia y la edad de la tinta.

#### 3.3.2. Microscopía de barrido electrónico SEM

Domenech et al<sup>197</sup>, refieren la aparición de un craquelado o modificación superficial con el tiempo en la capa de las resinas cetónicas usadas como barnices. A veces se añaden plastificantes a las formulaciones de las resinas para hacerlas más flexibles y reducir estos daños<sup>198</sup>.

---

<sup>196</sup>Cairós, C.; *Espectroscopia de imagen en el infrarrojo próximo Caracterización instrumental y aplicación al análisis de productos sólidos*. Tesis Doctoral.UAB. 2009.

<sup>197</sup>Doménech-Carbó, M.T., Yusá-Marco, D., Bitossi, G., Silva, M., Mas-Barberá, X., Osete-Cortina, L. *Study of ageing of ketone resins used as picture varnishes by FTIR spectroscopy, UV-Vis spectrophotometry, atomic force microscopy and scanning electron microscopy, X-ray microanalysis*. Anal BioanalChem (2008) 391:1351–1359

<sup>198</sup>Enciclopedia Online (CAMEO) The Conservation and Art Materials. Museum of Fine Arts. Boston.

Con el fin de poder seguir estas posibles modificaciones morfológicas en la superficie de las tintas sobre papel se ha elegido la microscopía de barrido electrónico que proporciona imágenes de alta resolución de la superficie, pudiendo analizarse las características de la muestra con una alta magnificación. Esta técnica permite la observación y caracterización superficial de materiales, proporcionando información morfológica del material analizado.

Con esta técnica analítica se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de diversos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.

### **3.3.3. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier FTIR**

En un espectro de IR la respuesta del detector indica el grado de interacción de la radiación electromagnética IR con la muestra, ya que mide la intensidad resultante de la radiación IR después de pasar a través de la muestra.

En nuestro trabajo el interés de la aplicación de esta técnica estriba por un lado en determinar que grupos funcionales están presentes en cada resina de las que componen las tintas de bolígrafo, a lo que se podrá llegar elucidando el espectro IR, y, por otro lado, ver si hay evoluciones de las bandas toda vez que, de acuerdo con todo lo expuesto en el apartado 3.2 al respecto de los mecanismos de polimerización de las resinas, cabría esperar

### Capítulo 3

cambios en los grupos funcionales de las mismas a medida que el grado de polimerización vaya aumentando, que se reflejarían en los espectros IR.

El seguimiento de las bandas que varían con el tiempo permitiría establecer relaciones entre los espectros IR y el tiempo que la tinta lleva depositada en el papel.

#### 3.4. ANALISIS MULTIVARIANTE

---

En ocasiones en un análisis instrumental la información no se manifiesta de forma explícita a través de los datos registrados, por lo que se precisa un tratamiento de los datos para extraer la información que contienen.

La quimiometría trata, específicamente, de todos aquellos procesos que transforman señales analíticas y datos más o menos complejos en información<sup>199</sup>. La quimiometría utiliza métodos de origen matemático, estadístico y otros procedentes del campo de la lógica formal para conseguir sus fines y es ampliamente utilizada en espectroscopía<sup>200</sup>, tanto fuera del campo forense<sup>201</sup> como en el análisis forense de tintas<sup>202</sup>. En este trabajo

---

<sup>199</sup>Leardo, R.; *Experimental Design in Chemistry: A Tutorial*, *Analytica Chimica Acta* 652 (2009) 161-172.

<sup>200</sup>Cozzolino, D., Cynkar, W.U., Shah, N., Smith, P. *Multivariate Data Analysis Applied to Spectroscopy: Potential Application to Juice and Fruit Quality*. *Food Research International* 44 (2011) 1888-1896.

<sup>201</sup>Galtier, O., Abbas, O., Le Dreau, Y., Rebufa, C., Kister, J., Artaud, J., Dupuy, N., *Comparison of PLS1-DA, PLS2-DA, and SIMCA for classification by origin of crude petroleum oils by MIR and virgin olive oils by NIR for different spectral regions*. *Vibrational Spectroscopy* 55 (2011) 132-140.

<sup>202</sup>Dirwono, W., Sook-Park, J, Agustín-Camacho, M.R., Kim, J, Park, H-M, Lee, Y., Lee K-B. *Application of Micro-attenuated Total Reflectance FTIR Spectroscopy in the*



se van a utilizar técnicas quimiométricas para analizar la información recogida en los espectros de reflectancia difusa de las muestras de tintas sobre papel.

Siebert<sup>203</sup> define *Laquimiometria como la aplicación de métodos matemáticos y estadísticos así como de los principios de la buena ciencia de la medida para extraer de forma eficiente información útil de datos químicos.*

La capacidad de combinar adecuadamente las variables medidas para formar otras nuevas –denominadas variables latentes o factores– que contengan la información original, forma el núcleo de numerosas técnicas quimiométricas. Con ello se consigue extraer y representar información útil de un conjunto de datos multidimensional (multivariante en lenguaje quimiométrico, dado que usualmente las múltiples variables medidas varían simultáneamente) que, sin duda, contiene la información original pero de forma muy poco transparente y accesible<sup>204</sup>.

También puede interesar conocer si algún conjunto de variables nuevo, objeto nuevo, es parecido o no a los caracterizados anteriormente.

En nuestro caso el interés se centra en relacionar la reflectancia difusa de una muestra con el envejecimiento de la misma. El término envejecimiento

---

*Forensic Study of Questioned Documents Involving Red Seal Inks.* Forensic Science International 199 (2010) 6-8.

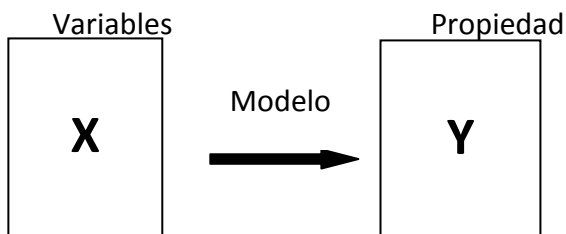
<sup>203</sup>Karl J. Siebert, *Chemometrics in Brewing - A Review.* J Am Soc Brew Chem 2001, 59(4), 147-156.

<sup>204</sup> Miller J.N, Miller J.C., *Estadística y Quimiometría para Química Analítica.* 4ª Edición. Prentice Hall. Madrid 2002.

### Capítulo 3

debe ser claramente identificado. El objetivo, por tanto, es relacionar las variables X (reflectancia difusa de la muestra) con la variable Y (edad o tiempo que la tinta lleva sobre el papel).

Es decir, se tratará de establecer un modelo matemático que relacione la matriz de variables X con la matriz de variables Y. Fig.3.5.



**Fig. 3.5.** Representación de las relaciones entre conjuntos de datos mediante un modelo matemático.

Generalmente, no existen modelos previos que relacionen X e Y, por lo que se crean modelos *ad hoc* que se adaptan a la estructura de los datos. Siendo así, es extremadamente importante que estos modelos sean válidos en el campo de trabajo establecido. La validación de los modelos es pues una etapa fundamental y no debe olvidarse en quimiometría.

Podemos estar interesados en dos tipos de informaciones que proporciona la parte determinista de los modelos:

- 1.- Conocer los coeficientes que relacionan las variables iniciales con las variables latentes. Esto nos dará la medida de la importancia de la relación entre las variables.

2.- Su carácter predictivo. Una vez validado el modelo, lo que se quiere es poder predecir y, o variable respuesta, en nuestro caso el envejecimiento, cuando se han medido las variables  $x$ , en nuestro caso reflectancia difusa. El conjunto de técnicas que se utilizan para esta finalidad recibe el nombre de regresión multivariante.

Excede el objetivo y los límites de este trabajo el realizar un estudio en profundidad de este conjunto de técnicas, quedándonos sólo con los métodos que van a ser aplicados en este capítulo:

#### **3.4.1. Mínimos Cuadrados Parciales (PartialLeastSquares), PLS**

La regresión por mínimos cuadrados parciales (regresión PLS, por sus siglas en inglés), fue introducida por Herman Wold (1975) para ser aplicada en ciencias económicas y sociales. Sin embargo gracias a las contribuciones de su hijo Svante Wold, ha ganado popularidad en el área de la química conocida como quimiometría, en donde se analizan datos que se caracterizan por muchas variables predictoras, con problemas de multicolinealidad, y pocas unidades experimentales en estudio.

La metodología PLS generaliza y combina características del Análisis de Componentes Principales y Análisis de Regresión Múltiple.<sup>205</sup>

---

<sup>205</sup>Vega Vilca, J; *Generalizaciones de Mínimos Cuadrados Parciales con Aplicación en Clasificación Supervisada*. Tesis doctoral. Universidad de Puerto Rico. 2004.

### **Capítulo 3**

En PLS, a diferencia de Componentes Principales, los datos de entrada además de la matriz de predictoras  $\mathbf{X}$ , deben contener una matriz de respuestas  $\mathbf{Y}$ .  $\mathbf{X}$ : matriz de variables predictoras, de orden  $n \times p$ .  $\mathbf{Y}$ : matriz de variables dependientes, de orden  $n \times q$

Las componentes PLS generadas, son combinaciones lineales de las variables predictoras, así como lo son las componentes principales y obtienen sus ponderaciones a partir de las variables predictoras y del vector de clases; mientras que las componentes principales lo hacen sólo a partir de las variables predictoras.

Existe en el mercado diversos software que auxilian para el tratamiento de datos, en concreto, el programa Unscrambler v 9.2® (CamoProcess, Trondheim, Norway). Este programa específico para el tratamiento de datos multivariantes, incorpora los algoritmos de pretratamiento de datos y de calibración multivariante más habituales.

## **3.5. PARTE EXPERIMENTAL**

---

### **3.5.1. Reflectancia – Absorbancia UV-Vis-NIR**

*Materiales y métodos*

-*Muestras*: el Departamento de I + D de Inoxcrom-España nos proporcionó muestras de tinta de bolígrafo tanto azul como negra. Asimismo, nos suministró las dos resinas utilizadas en la elaboración de dichas tintas.

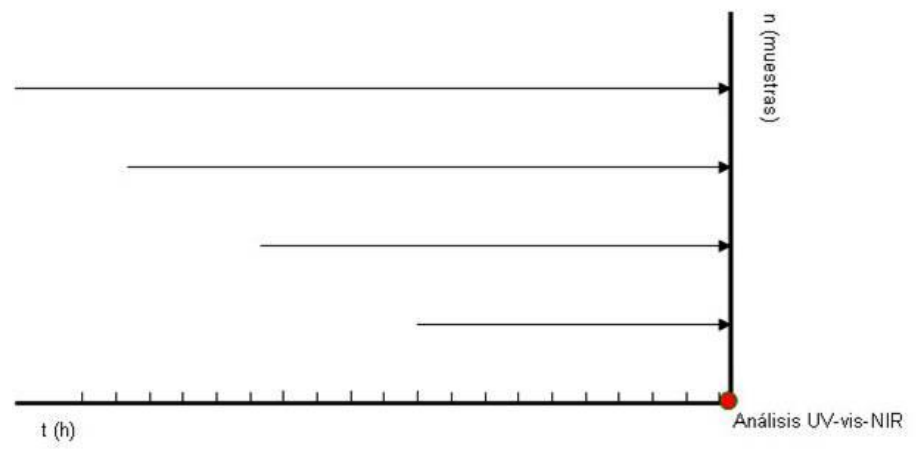
-*Elaboración de probetas*: Se ha procedido a impregnar papel blanco multiusos de 80 g/m<sup>2</sup> con una fina capa de la tinta negra (contiene una única resina) aplicada sobre el mismo con un pincel.

-*Envejecimiento acelerado*: Una vez preparadas las probetas se introdujeron en una cámara de ensayo climático combinado, siguiendo un sistema isócrono de análisis de muestra.

El desarrollo de este sistema es el siguiente, se prepararon las probetas justo en el momento en el que se iban a introducir en la cámara de envejecimiento y estas se fueron metiendo en la cámara de forma escalonada a tiempos previamente definidos. Al final del proceso todas las muestras se sacaron a la vez y se analizaron inmediatamente en un mismo día bajo las mismas condiciones instrumentales. En la Fig. 3.6 se muestra un dibujo explicativo del tipo de sistema empleado.

---

### Capítulo 3



**Fig. 3.6.** Sistema isócrono de preparación de las muestras envejecidas.

*Equipos:* Para realizar los envejecimientos artificiales se utilizó una cámara climática Solarbox 1500. Para las medidas de reflectancia difusa se empleó un espectrofotómetro UV-vis-NIR Cary 5000 (Varian, Palo Alto, USA).

*Las condiciones de la cámara de envejecimiento fueron:* Filtro de luz indoor, la temperatura BST se fijó a 50°C, y la humedad relativa al 40%, con una irradiancia de 600W/m<sup>2</sup>.

Se realizaron 43 muestras de tinta negra Inoxcrom sobre papel blanco multiusos de 80 g/m<sup>2</sup> repartidas de forma aleatoria en un intervalo de 240 horas de degradación (1-240 h). Con posterioridad, además de estas muestras, se realizaron 3 muestras problema a distintos tiempos para validar la técnica de calibración.

Una vez envejecidas todas las muestras de forma acelerada, se realizaron los espectros de cada una de ellas. Para ello se tomaron las muestras de

## ***Estudio de las resinas y su proceso de polimerización en tintas sobre papel***

papel con tinta y se colocaron en la esfera integradora. Se realizó el espectro UV-vis-NIR en un rango de longitudes de onda de 200-2500 nm. Las condiciones de medida del instrumento se recogen en la Tabla 3.2.

**Tabla 3.2.** *Valores de los parámetros del espectrofotómetro UV-vis-NIR*

---

Modo de haz	Doble
Anchura de rendija	Compuesta (no definida)
Velocidad de barrido	600 nm/min
Nivel de Energía	Fijo (1.00)
Unidad de medida espectral	Reflectancia (%R)

---

A todas las medidas realizadas se les restó la medida del blanco. Para la medida del blanco se realizó el espectro sobre un trozo de papel idéntico al que soportaba las muestras de tinta.

Una vez recogidos los espectros, fueron suavizados (1:50) eliminando parte del ruido espectral, y transformados matemáticamente de % R (Reflectancia) en Absorbancia (A) mediante la transformada de Kubelka-Munck.

Los datos (cada uno de los puntos de los espectros recogidos) fueron tratados quimiométricamente mediante el programa estadístico Unscrambler 9.2<sup>®</sup>

### **Capítulo 3**

En el caso de los datos espectroscópicos es conveniente realizar tratamientos matemáticos con el objetivo de minimizar la influencia de efectos como la luz dispersiva (scattering) o efectos de reabsorción y emisión de la luz. En el presente estudio, se probaron de forma independiente cuatro modelos de tratamiento previo de datos: La primera derivada Norris, la segunda derivada de Savitzky-Goley, una corrección de la luz dispersa (MultiplicativeScatterCorrection MSC/EMSC) y una estandarización de espectrosSNV (Standard Normal Variate). A continuación se describe brevemente los parámetros usados para cada uno de los tratamientos matemáticos:

1. *Modelo Primera Derivada Norris:* primera derivada. Tamaño de segmento 3, diferencial 2 nm.
2. *Modelo Segunda Derivada Savitzky-Goley:* segunda derivada. Tres puntos por lado en el promedio. Polinomio de 2º Grado.
3. *Modelo EMSC:* una corrección de la luz dispersiva  $X=(X-a)/b$ .
4. *Modelo de valor nuevo SNV:* Valor nuevo = (valor viejo – media)/desviación

A cada uno de estos modelos (Norris, Savitzky-Goley, EMSC y SNV) se les aplicó una regresión multivariante de mínimos cuadrados (PLS1) mediante una validación cruzada completa (Full Cross Validation) siguiendo pautas consecutivas de análisis:



### ***Estudio de las resinas y su proceso de polimerización en tintas sobre papel***

- Etapa A. Análisis en todo el rango espectral (200-2500 nm) para todas las muestras (43).
- Etapa B. Análisis de parte del espectro (224-800 nm; 1153-2250 nm) eliminando ruido espectral para todas las muestras (43).
- Etapa C. Análisis de parte del espectro (224-800 nm; 1153-2250 nm), para todas las muestras (43) y transformando la variable tiempo (Y) para obtener una distribución normal ( $Y = \text{Log}Y$ ).
- Etapa D y E. Análisis de parte del espectro (224-800 nm; 1153-2250 nm), distribución normal del tiempo ( $Y = \log Y$ ) y eliminación de espurios en muestras (39).

Todos los modelos, una vez creados y antes de ser utilizados para predecir valores de tiempo, fueron validados frente a un set de muestras de validación realizadas por nosotros mismos (test set).

### ***Resultados y discusión***

Cuando se estudiaron los espectros obtenidos directamente de la medida de reflectancia difusa, no se pudo observar ninguna relación entre las señales recogidas en los espectros (X) y la variable tiempo (Y). Este hecho es algo habitual y por eso es necesario el uso de tratamientos quimiométricos de datos para poder obtener información relevante.

### **Capítulo 3**

Siguiendo un estudio consecutivo (Etapas A-E) con cada uno de los tratamientos matemáticos usados para los espectros (Norris, Savitzsky, EMSC y SNV), se pudo ir obteniendo información tanto química como matemática, que nos permitió avanzar hasta poder llegar al modelo de regresión que nos proporcionaba los mejores parámetros de ajuste. Los parámetros seleccionados para ver la bondad de las rectas de regresión fueron el valor de la pendiente ( $m$ ), ordenada ( $o,o$ ), el valor de la  $r$  de Pearson ( $r$ ), el coeficiente de regresión ( $R^2$ ) y la suma de la desviación cuadrática media de errores de la recta de regresión (RMSEC) tanto de la curvas de calibración como de validación.

En la Tabla 3.3 se pueden observar los valores obtenidos para cada uno de los tratamientos matemáticos en cada una de las etapas consecutivas realizadas en el estudio. Los valores recogidos en la etapa A (todas las muestras, con todo el espectro, 200-2500 nm) para las pendientes ( $m \sim 1$ ) y los coeficientes de regresión ( $R^2 > 0,92$ ) son aceptables para todos los modelos usados, excepto para el caso del tratamiento de segunda derivada (Savitzsky).

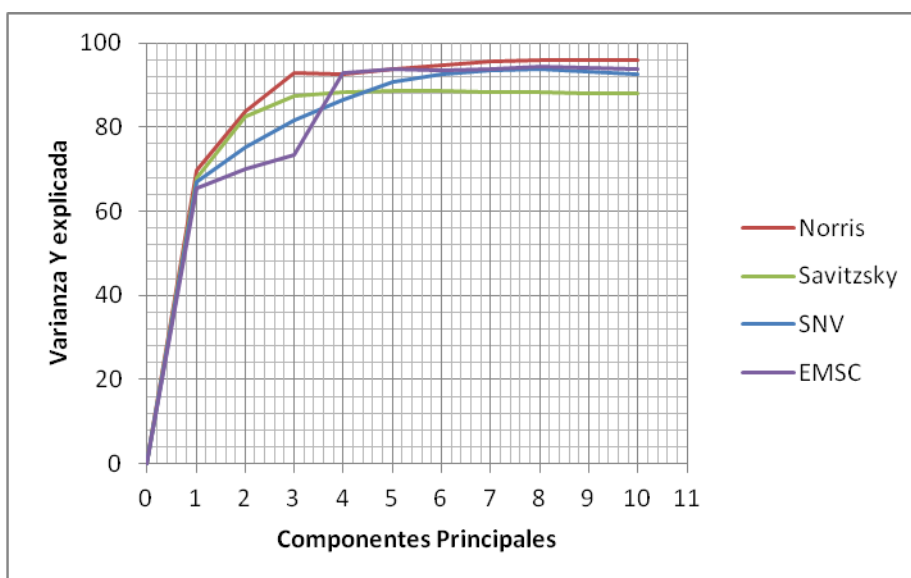
**Tabla 3.3.** Valores de pendiente ( $m$ ), ordenada en el origen ( $o,o$ ), coeficiente de Pearson ( $r$ ), Coeficiente de regresión ( $R^2$ ) y suma de la desviación cuadrática media del error asociado a las curvas de Calibración ( $Cal$ ) y Validación ( $Val$ ) para cada uno de los tratamientos matemáticos usados en el tratamiento de espectros (Norris, Savitzsky, SNV y EMSC) obtenidas en las diferentes etapas del estudio (A-E)

	Norris		Savitzsky		SNV		EMSC		
	Cal	Val	Cal	Val	Cal	Val	Cal	Val	
<b>A</b>	m	0,96	0,92	0,99	0,79	0,97	0,94	0,96	0,93
	o,o	3,9	6,5	0,7	21,1	3,3	5,6	4,3	7,2
	r	0,979	0,962	0,996	0,942	0,983	0,961	0,978	0,959
	R <sup>2</sup>	0,960	0,926	0,992	0,888	0,966	0,924	0,956	0,92
	RMSEC	14,9	23,3	7,3	29,3	15,4	23,2	17,5	23,7
	<b>B</b>	m	0,98	0,92	0,98	0,832	0,96	0,95	0,96
o,o		1,9	7,96	2,1	17,23	4	5,2	4,2	4,3
r		0,99	0,959	0,989	0,953	0,979	0,96	0,978	0,963
R <sup>2</sup>		0,98	0,92	0,979	0,908	0,959	0,922	0,958	0,927
RMSEC		11,7	23,7	12,2	26,2	16,8	23,5	17,2	21
<b>C</b>		m	0,99	0,95	0,996	0,849	0,98	0,98	0,988
	o,o	0,02	0,08	0,01	0,27	0,03	0,03	0,02	0,06
	r	0,995	0,992	0,998	0,979	0,991	0,985	0,994	0,988
	R <sup>2</sup>	0,99	0,984	0,996	9,959	0,982	0,971	0,988	0,977
	RMSEC	0,08	0,05	0,04	0,1	0,08	0,1	0,07	0,1
	<b>D/E</b>	m	0,99	0,95	0,996	0,849	0,98	1	0,988
o,o		0,02	0,1	0,01	0,27	0,04	-0,003	0,02	0,06
r		0,994	0,989	0,998	0,979	0,987	0,983	0,994	0,988
R <sup>2</sup>		0,987	0,98	0,996	9,959	0,976	0,967	0,988	0,977
RMSEC		0,06	0,08	0,04	0,1	0,08	0,09	0,07	0,1

En cambio, los valores para la ordenada en el origen y la desviación de la predicción tanto de las rectas de calibración como de validación son muy altos. Por otro lado, los componentes necesarios para poder explicar la varianza de la población de datos están entre los 3 y los 6 componentes principales (ver Figura 3.7). En algunos de los tratamientos como en el de

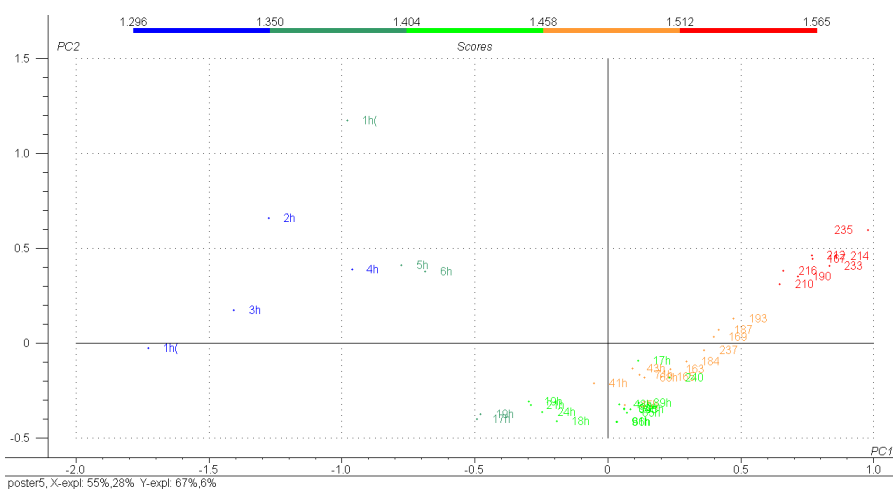
### Capítulo 3

Savintzsky no se ha alcanzado un valor superior al 88% de la varianza. Este hecho, junto con la alta desviación de las predicciones nos llevaron a continuar mejorando la regresión en etapas consecutivas (B-E).



**Fig. 3.7.** Representación de la Varianza de Y (tiempo) explicada frente al nº de componentes principales (PCs) necesarios.

En cualquiera de los modelos estudiados los componentes principales, sobre todo los dos primeros, se observó que estaban ampliamente relacionados con la variable temporal. Como se puede ver en la Figura 3.8, los componentes principales distribuían las muestras (scores) de izquierda a derecha según el tiempo de envejecimiento. Las muestras más envejecidas se agrupaban a la derecha del PC1 mientras que las muestras más recientes estaban distribuidas a la izquierda de este mismo componente. Aunque en la representación sólo está la correspondiente al tratamiento EMSC, se obtuvieron los mismos resultados en los otros 3 modelos.



**Fig. 3.8.** Distribución de las muestras (1-240h) con respecto a los dos primeros componentes principales (PC1/PC2) para el modelo EMSC en la etapa A.

Por último, en esta primera etapa también se ha podido estudiar qué partes del espectro tenían más influencia en el modelo y que partes contribuían más con ruido espectral. De forma generalizada se comprobó que la parte que más información aportaba se encontraba en el rango del UV-Vis. Por esta razón se ha eliminado el rango del espectro comprendido entre los 800 y 1150 nm y de 2250 hasta 2500 nm.

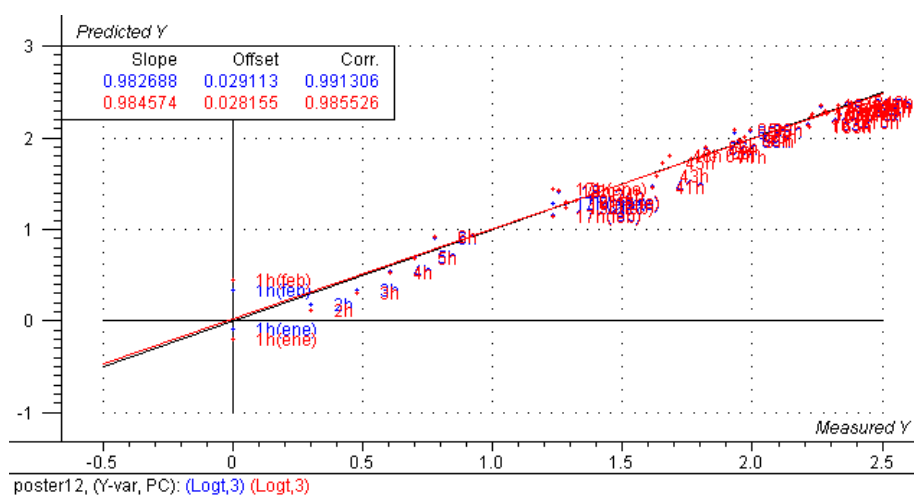
En la siguiente etapa (Etapa B), una vez eliminada la parte del espectro con más ruido, pudimos observar que aunque la varianza de la población de datos aumentaba (~92% varianza explicada en todos los modelos con 3-5 PCs) y los parámetros que marcan la regresión mejoraban (ver tabla 3.3.), la ordenada en el origen y la desviación de la recta todavía continuaban con valores altos (ver Tabla 3.3).

### Capítulo 3

Desde un punto de vista químico, estudiando la representación gráfica de los *loadings* y los *scores*, pudimos obtener información sobre el proceso de envejecimiento de las tintas (Figura 3.9). En la representación de los *scores* y *loadings* se pudo observar qué parte del espectro estaba más relacionada con las muestras más degradadas (rango desde los 600-700 nm la parte del UV) y qué parte estaba relacionada con las muestras más recientes (rango de los 450-500 nm). Una posible explicación a este hecho puede ser que el peso en la contribución a los valores de reflectancia en los primeros momentos sea de los colorantes triaril metilo (los violeta metiloetc) en la zona de los violeta-azul, presentes en un alto porcentaje de tintas. A medida que estos colorantes van sufriendo degradación, dimerizando, interaccionando con las resinas y a su vez éstas polimerizando con el tiempo se produzca un desplazamiento hacia el rojo.

Continuando con la etapa C observamos que la distribución de la variable tiempo era un distribución no normal. Esto probablemente fue debido a que la introducción de las muestras en la cámara de envejecimiento se realizó en los momentos en los que fue posible dentro del intervalo de 240 horas. Esto provocó que hubiera muestras que se diferenciaban en pocas horas y otras (coincidiendo con fines de semana) cuya diferencia era de alrededor de 48 h. Si esta distribución se normalizaba ( $Y = \text{Log}Y$ ), todos los parámetros que definen la regresión por mínimos cuadrados eran mejorados incluyendo la ordenada en el origen y la desviación RMSEC (ver tabla 3.3). Además de ello, todos los modelos explicaban más del 97% de la varianza de la población de datos con un máximo de 3 componentes principales.

Las últimas etapas del proceso (Etapa D y E) se enfocaron a la eliminación de muestras anómalas para lograr el máximo ajuste posible y la máxima explicación de la población de datos en el mínimo número de componentes. A modo de ejemplo en la Figura 3.9 podemos ver la regresión obtenida tanto para la calibración y la validación de datos mediante el modelo SNV en la última etapa. En esta figura se puede observar como la recta de calibración y la de validación coinciden prácticamente en todo el rango de muestras con valores de pendiente y r de Pearson muy aceptables.



**Fig 3.9.** Recta de mínimos cuadrados para las muestras de tinta a través del modelo SNV una vez se eliminaron los puntos anómalos, el ruido espectral y con una distribución normal del tiempo ( $Y=\log Y$ ). En azul recta de calibración y en rojo recta de validación.

### **Capítulo 3**

Una vez calibrados y validados los métodos de regresión se han aplicado los cuatro modelos en su máximo ajuste (etapa E) a tres muestras problema R1, R2 y, R3, expuestas en la cámara de envejecimiento acelerado con tiempos de degradación conocidos de 214 h, 95 h, y 1 h respectivamente. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.4. Como se puede observar la predicción obtenida de todos los modelos en las etapas iniciales son exactos, excepto para los casos de la muestra más reciente (R3). Sin embargo en todos ellos tenemos, sin excepción, una gran imprecisión en las predicciones (ver Tabla 3.4). Una vez llegamos a la etapa C, la precisión aumenta considerablemente rondando valores de desviación de 1 hora.

A su vez, la exactitud a la hora de datar la muestra más reciente (R3) aumenta a valores aceptables debido principalmente a que el valor de la ordenada ha caído varios órdenes de magnitud (ver Tabla 3.3). Teniendo en cuenta los valores de referencia de las muestras problema y los resultados de los parámetros característicos de la regresión por mínimos cuadrados (PLS1), podemos seleccionar al tratamiento SNV como el más adecuado para la predicción de las horas de envejecimiento de una tinta sobre papel aunque, como se puede apreciar en la tabla de resultados, también es posible usar la primera derivada de Norris.



**Tabla 3.4.** Resultados obtenidos aplicando los tres modelos desarrollados a las muestras problema R1, R2 y R3.

NORRIS					
	A	B	C	D	E
R1	219 ± 24	214 ± 23	228 ± 1	240 ± 1	227 ± 1
R2	121 ± 21	215 ± 17	100 ± 1	108 ± 1	95 ± 1
R3	(-8) ± 34	45 ± 31	1 ± 1	1 ± 2	1 ± 2
SNV					
	A	B	C	D	E
R1	210 ± 19	214 ± 21	222 ± 1	222 ± 1	208 ± 1
R2	107 ± 16	119 ± 22	109 ± 1	109 ± 1	104 ± 1
R3	23 ± 35	11 ± 37	1 ± 2	1 ± 2	2 ± 4
SAVITZKY-GOLEY					
	A	B	C	D	E
R1	202 ± 26	198 ± 22	190 ± 1	190 ± 1	189 ± 1
R2	113 ± 24	104 ± 21	68 ± 1	68 ± 1	68 ± 1
R3	7 ± 31	22 ± 34	2 ± 1	2 ± 1	2 ± 1
EMSC					
	A	B	C	D	E
R1	220 ± 22	220 ± 19	240 ± 1	230 ± 1	230 ± 1
R2	88 ± 17	89 ± 16	72 ± 1	70 ± 1	68 ± 1
R3	7 ± 31	11 ± 32	1 ± 1	2 ± 2	1 ± 2

Como conclusión se puede decir que se ha podido predecir las horas de envejecimiento artificial de una tinta viscosa de escritura manual sobre papel mediante una técnica no destructiva de fácil manejo, relativamente barata y de uso sencillo. Con respecto a los tratamientos matemáticos utilizados hay que decir que aunque se han obtenido mejores resultados mediante tratamiento de estandarización (SNV), también es posible utilizar otros con resultados aceptables (Norris). Una vez lograda una metodología de tratamiento de datos, el siguiente paso será comprobar la universalidad de este modelo en diferentes tintas. Por último habría que optimizar la

### **Capítulo 3**

aplicación microscópica de esta técnica de modo que permita la recogida selectiva de espectros en trazos de tinta sobre papel.

#### **3.5.2. Microscopía de Barrido Electrónico**

##### *Materiales y métodos*

Las películas de resina sintética adquieren una mayor fragilidad con el tiempo, produciéndose un adelgazamiento y amarilleamiento de la misma, así como la posible formación de craquelados.

Con el fin de determinar si este efecto se produce igualmente en las tintas se ha realizado un análisis morfológico evolutivo de la superficie del trazo de una tinta de bolígrafo Bic negra y azul, con el fin de observar la aparición, si la hubiera, de microarrugas y deformaciones microscópicas etc.

Las muestras utilizadas, Tabla 3.5, han sido las de las tintas negra y azul de la marca Bic procedentes de una colección de bolígrafos BIC de varios países europeos y americanos, los mismos utilizados en el capítulo anterior en el análisis de compuestos volátiles (methods and materials<sup>206</sup>.) sometidas a envejecimiento natural y artificial.

---

<sup>206</sup>Ezcurra, M; Velasco, I; Góngora, Juan M. G.; Maguregui, I, Alonso, R.; *Analysis Of Ball Point Pens Bic Cristal Medium Inks Using Gas-Retention Time Locking Chromatography, Thin Layer Chromatography And Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry*. Journal of American Society of Questioned Document Examiners 2010 13 (1).

## ***Estudio de las resinas y su proceso de polimerización en tintas sobre papel***

En el caso del envejecimiento natural, se toma una muestra por trimestre de un trazo de línea escrita con el bolígrafo Bic7 Alemania negro y Bic 1 azul USA, durante el periodo comprendido entre Octubre de 2008 y Junio de 2010. Igualmente se toman muestras frescas y envejecidas en cámara de ensayo climático combinado durante 1, 2, 3, 24 y 47 horas (Tabla 3.5). Las condiciones establecidas en la cámara de envejecimiento son las referenciadas en el epígrafe 3.5.1.

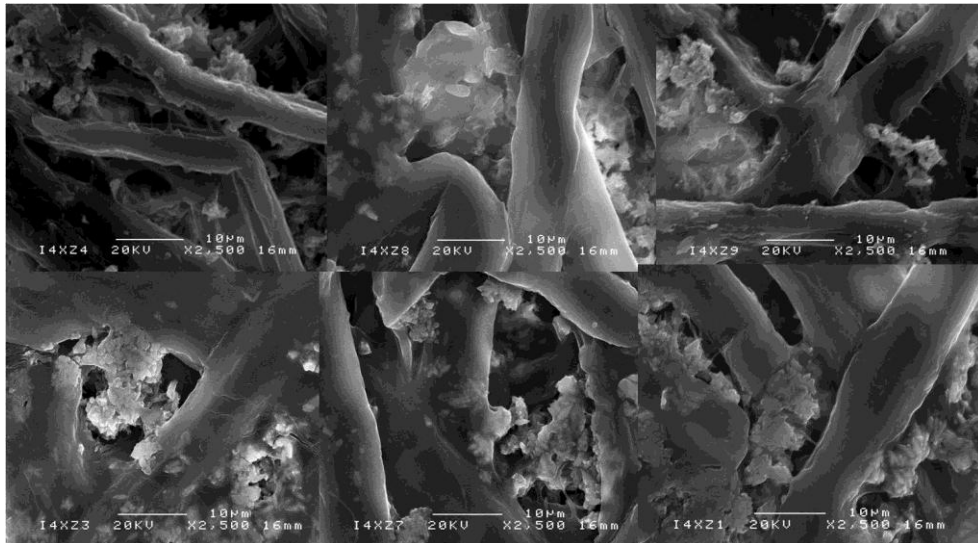
**Tabla 3.5.** *Muestras preparadas con envejecimiento natural y acelerado para su estudio en SEM*

<b>Envejecidas naturalmente</b>		
<b>Muestra 2</b>	BIC 7 NEGRO ALEMANIA	19 ENERO 2009
<b>Muestra 3</b>	BIC 7 NEGRO ALEMANIA	6 ABRIL 2009
<b>Muestra 4</b>	BIC 7 NEGRO ALEMANIA	18 JULIO 2009
<b>Muestra 7</b>	BIC 7 NEGRO ALEMANIA	14 ABRIL 2009
<b>Muestra 9</b>	BIC AZUL 1 USA	28 OCTUBRE 2008
<b>Muestra 10</b>	BIC AZUL 1 USA	28 ENERO 2008
<b>Muestra 11</b>	BIC AZUL 1 USA	29 ABRIL 2009
<b>Muestra 12</b>	BIC AZUL 1 USA	18 JUNIO 2009
<b>Muestra 14</b>	BIC AZUL 1 USA	2 ENERO 2010
<b>Muestra 15</b>	BIC AZUL 1 USA	27 MAYO 2010
<b>Frescas</b>		
<b>Muestra 16</b>	BIC 7 NEGRO ALEMANIA	16 JUNIO 2010 (FRESCA)
<b>Muestra 17</b>	BIC AZUL 1 USA	16 JUNIO 2010 (FRESCA)
<b>Envejecidas artificialmente</b>		
<b>Muestra 18</b>	BIC 7 NEGRO ALEMANIA	1 H CÁMARA ENVEJ
<b>Muestra 19</b>	BIC AZUL 1 USA	1 H CÁMARA ENVEJ
<b>Muestra 20</b>	BIC 7 NEGRO ALEMANIA	2H CÁMARA ENVEJEC.
<b>Muestra 21</b>	BIC AZUL 1 USA	2 H CÁMARA ENVEJ
<b>Muestra 22</b>	BIC 7 NEGRO ALEMANIA	3 H CÁMARA ENVEJ
<b>Muestra 23</b>	BIC AZUL 1 USA	3 H CÁMARA ENVEJ
<b>Muestra 24</b>	BIC 7 NEGRO ALEMANIA	24 H CÁMARA ENVEJ
<b>Muestra 25</b>	BIC AZUL 1 USA	24 H CÁMARA ENVEJ
<b>Muestra 26</b>	BIC 7 NEGRO ALEMANIA	47 H CÁMARA ENVEJ
<b>Muestra 27</b>	BIC AZUL 1 USA	47 H CÁMARA ENVEJ

### Capítulo 3

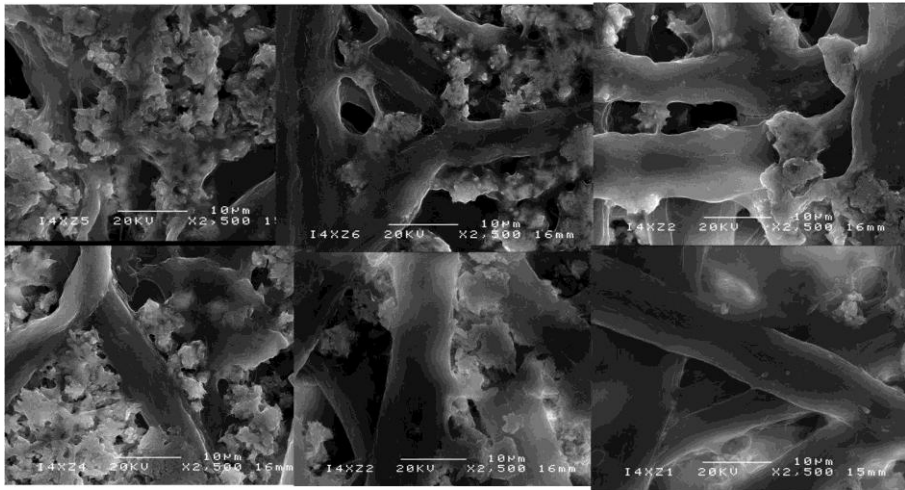
#### Resultados y Discusión

En la figura 3.10 se recogen las imágenes SEM de una muestrade un trazo de bolígrafo azul Bic comprado en USA con diferentes grados de envejecimiento natural y una magnificación de 2500x.



**Fig. 3.10.** Seis imágenes en las que se ven las muestras de las tintas de bolígrafo Bic azul USA envejecidas naturalmente. Muestra más fresca Junio 2010, arriba a la izda, muestra más antigua Octubre 2008, abajo a la dcha.

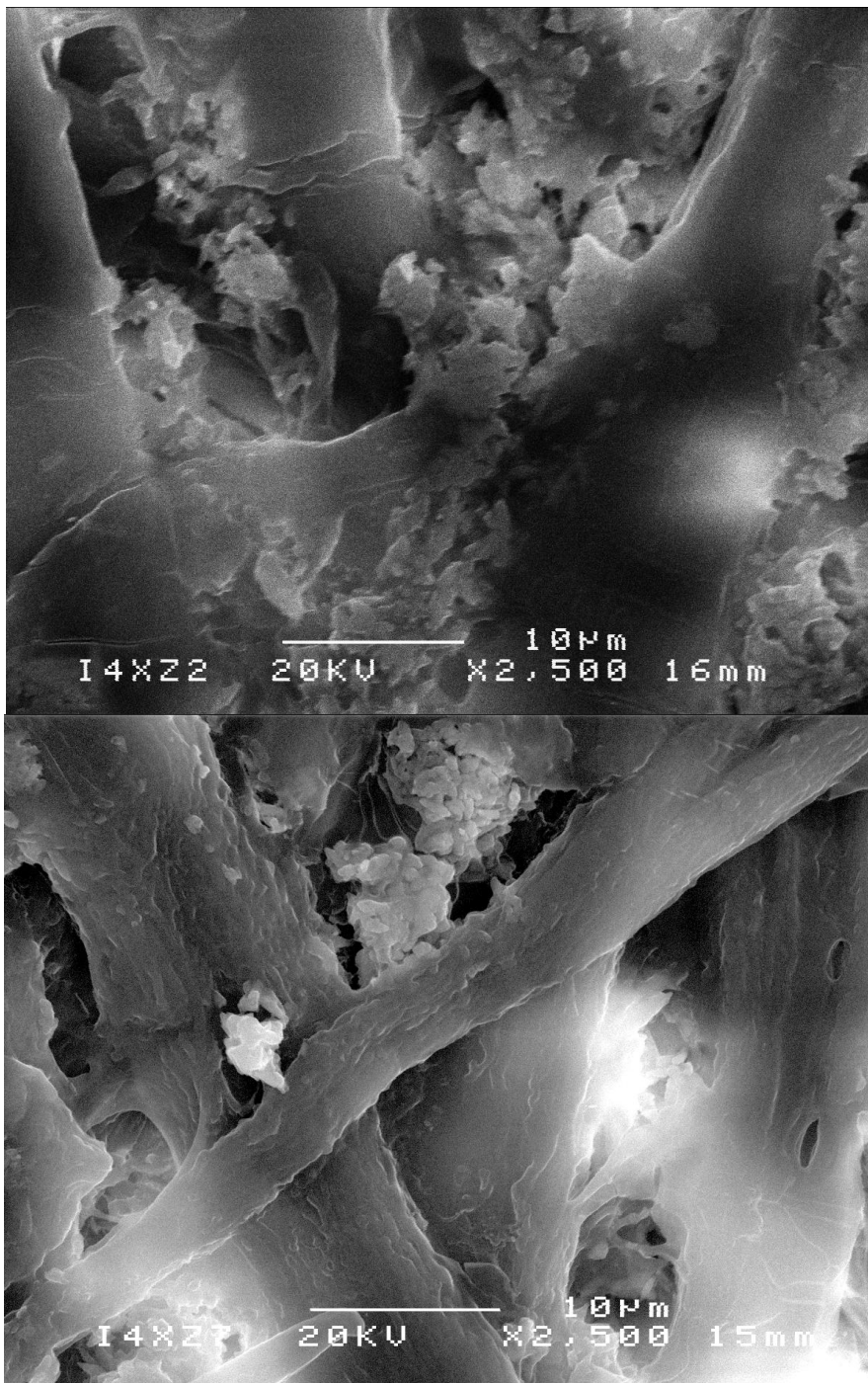
En la figura 3.11 se presentan seis muestras de trazos del mismo bolígrafo que el recogido en la Fig. 3.10, pero envejecidas artificialmente con las condiciones establecidas en el epígrafe 3.5.1.



**Fig. 3.11.** Seis muestras de bolígrafo BIC azul USA envejecidas artificialmente en la cámara Solarbox 1500, en las condiciones descritas en la Tabla 3.6.

En general, se observó que las muestras envejecidas naturalmente (hasta 18 meses) mostraban mayor dificultad en la localización del trazo que las muestras frescas. Una razón explicativa de este hecho podría ser la penetración progresiva de la tinta en el papel. Por otro lado no se observó ninguna otra modificación morfológica reseñable.

Las muestras envejecidas artificialmente mostraban una mayor erosión superficial, a modo de pequeñas arrugas en las fibras del papel, Fig. 3.12, pero no resultó posible establecer un vínculo directo entre el grado de erosión y la edad de la tinta, ni siquiera se pudo establecer una relación lineal entre las microarrugas y el tiempo de exposición.



**Fig. 3.12.** Dos muestras de Bic negro Alemania, arriba tinta fresca, sin arrugas, abajo, 47 horas de envejecimiento artificial en las que se aprecia rugosidad.

### **3.5.3. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier**

Mediante esta técnica se pretende realizar un seguimiento de los posibles cambios en los grupos funcionales de las resinas y las tintas en función de su edad y grado de envejecimiento.

#### *Materiales y métodos*

Se han empleado como materiales de referencia las tintas y las resinas puras proporcionadas por la empresa Inoxcrom España.

Puesto que la formulación de las tintas contiene, además de resinas, otros compuestos orgánicos, tintes y disolventes que también sufren modificaciones con el tiempo, los estudios se han cursado en tres etapas con el fin de facilitar el seguimiento de las bandas correspondientes a los grupos funcionales de las resinas:

- Primeramente se analizaron muestras de las resinas ftálicas y cetónicas facilitadas por la marca comercial Inoxcrom. Dado que se trata de un análisis infrarrojo en estado sólido y teniendo en cuenta la limitación de muestra que plantea un caso real, se ha optimizado el grosor de las pastillas de tal forma que sean lo suficientemente finas y homogéneas, pero sin llegar a quebrarse. De este modo, para la elaboración de las pastillas se ha empleado 1 mg de muestra mezclado con 150 mg de KBr (Background 150 mg KBr). Una vez optimizadas las cantidades de KBr y muestra en la composición de las pastillas, de tal forma que las señales no se saturan, se miden las resinas puras distribuidas por la empresa Inoxcrom, siempre

### Capítulo 3

normalizadas, con corrección de línea base y realizando un background con KBr (este último se realizará de esta manera para todos los ensayos de infrarrojo en estado sólido).

**Tabla 3.7.** *Formulaciones de dos bases de tinta A y B según las patentes*

	<b>BASE A</b> Basada en la patente 5.314.531	<b>BASE B</b> Basado en la patente 5.942.027
<b>DISOLVENTES</b>	Fenoxietanol 60 partes	Fenoxietanol 63,8 %
		Alcohol bencílico 14,5 %
<b>RESINAS</b>	Cetónica 40 partes	Cetónica 11,6 %
		Ftálica 4%
<b>LUBRICANTES</b>	---	Ácido Oleico 4,3%

- En segundo lugar se ha reproducido en el laboratorio la formulación de la base de dos tintas, es decir, la fórmula de la tinta sin colorantes, según las patentes 5.314.531, que contiene únicamente resina cetónica y fenoxietanol y 5.942.027 con varios disolventes (fenoxietanol y alcohol bencílico) así como aceites secantes (ácido oleico). Las patentes están recogidas en la Tabla 3.7. Las bases de tinta se aplican sobre porta objetos de vidrio con ayuda de un pincel. Por lo tanto, este análisis se lleva a cabo también en estado sólido, mediante raspado con escalpelo de la base de tinta sobre el vidrio, tras el proceso de secado. Se coge 1 mg de muestra y se mezcla con 150 mg de KBr para la elaboración de la pastilla (Background 150 mg KBr). Se ha realizado el estudio de ambas bases



## ***Estudio de las resinas y su proceso de polimerización en tintas sobre papel***

de tinta con diferentes grados de envejecimiento: Fresca, en cámara 4h, en cámara 24h y en horno durante 2 horas.

- En tercer lugar se han analizado las propias tintas, aplicadas sobre un porta objetos. Al igual que en el caso de las bases de tinta sobre vidrio, este análisis se lleva a cabo en estado sólido. Las tintas se aplican sobre un porta objetos de cristal con ayuda de un pincel y se procede a su posterior raspado para la elaboración de las pastillas. Las cantidades de muestra para la elaboración de estas últimas, así como los tipos de envejecimientos son las mismas que en los casos anteriores.

Para la realización de los espectros de absorción IR se ha empleado un espectrómetro MATTSON FT-IR 1000, que opera en la región del IR en el intervalo de frecuencias de 4000 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ , equipado con el software WinFIRST y una prensa GrasebySpecac para la preparación de las pastillas de KBr.

### ***Resultados y discusión***

En primer lugar se han realizado los espectros correspondientes a las resinas puras. Posteriormente las bases de tinta y por último las tintas coloreadas, frescas y con diferentes grados de envejecimiento. Se han identificado las bandas características y la evolución o cambios sufridos por las mismas con el tiempo.

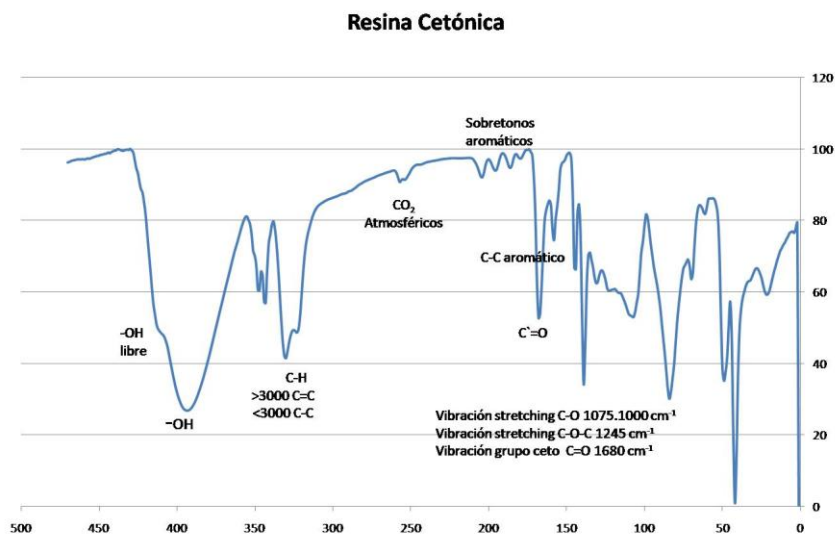
### Capítulo 3

En el presente trabajo se han valorado los espectros cualitativamente, dejando la cuantificación para un trabajo futuro, ya que, para la realización de una valoración cuantitativa se requeriría un mayor número de réplicas con el fin de realizar planteamientos quimiométricos.

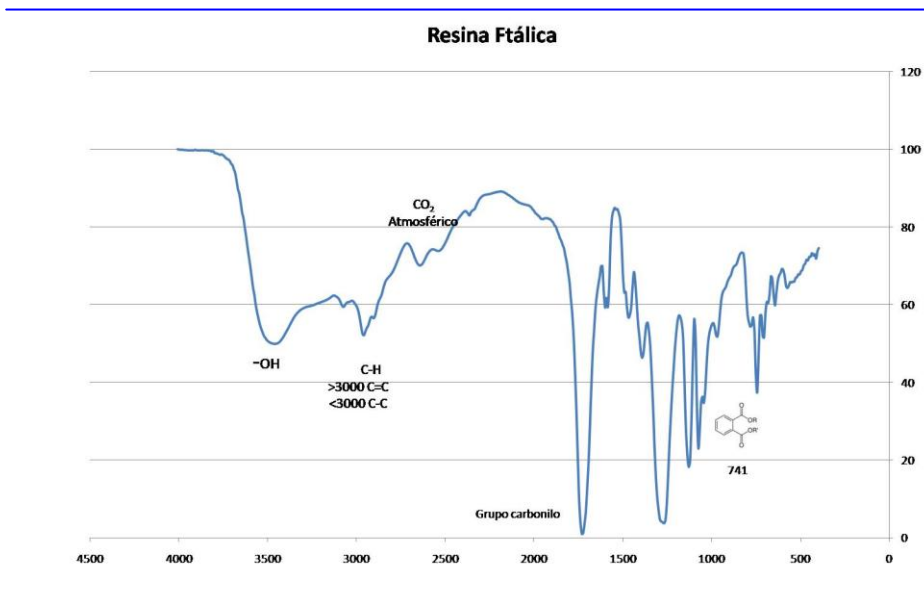
#### Resinas puras:

Se han obtenido los espectros IR de las resinas cetónica y ftálica proporcionadas por la empresa y que son la que están presentes en las tintas negra y azul proporcionadas también por la empresa Inoxcrom.

Los espectros obtenidos se pueden observar en las Figuras 3.13a) y b)



**Fig. 3.13.a)** Espectro FTIR correspondiente a la resina cetónica proporcionada por la empresa.



**Fig. 3.13. b)** *Espectro FTIR correspondiente a la resina ftálica proporcionada por la empresa.*

En el caso de la resina cetónica, se observan las bandas características del esqueleto hidrocarbonado, así como de los grupos cetónicos e hidroxílicos. De esta forma, se puede apreciar una banda amplia entre  $3250\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración asociada al grupo OH. Asimismo, encontramos una banda intensa a  $1670\text{ cm}^{-1}$ , característica de los grupos carbonilo (C=O) asociados a cetonas cíclicas.

En la resina ftálica, al igual que en el caso anterior, se han identificado las bandas características de este tipo de resina como son la correspondiente a los grupos hidroxilos, a una longitud de onda comprendida entre  $2500\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ , la banda característica del grupo carbonilo a  $1700\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente y el pico de absorción debido a los grupos ftalato a  $740\text{ cm}^{-1}$ .

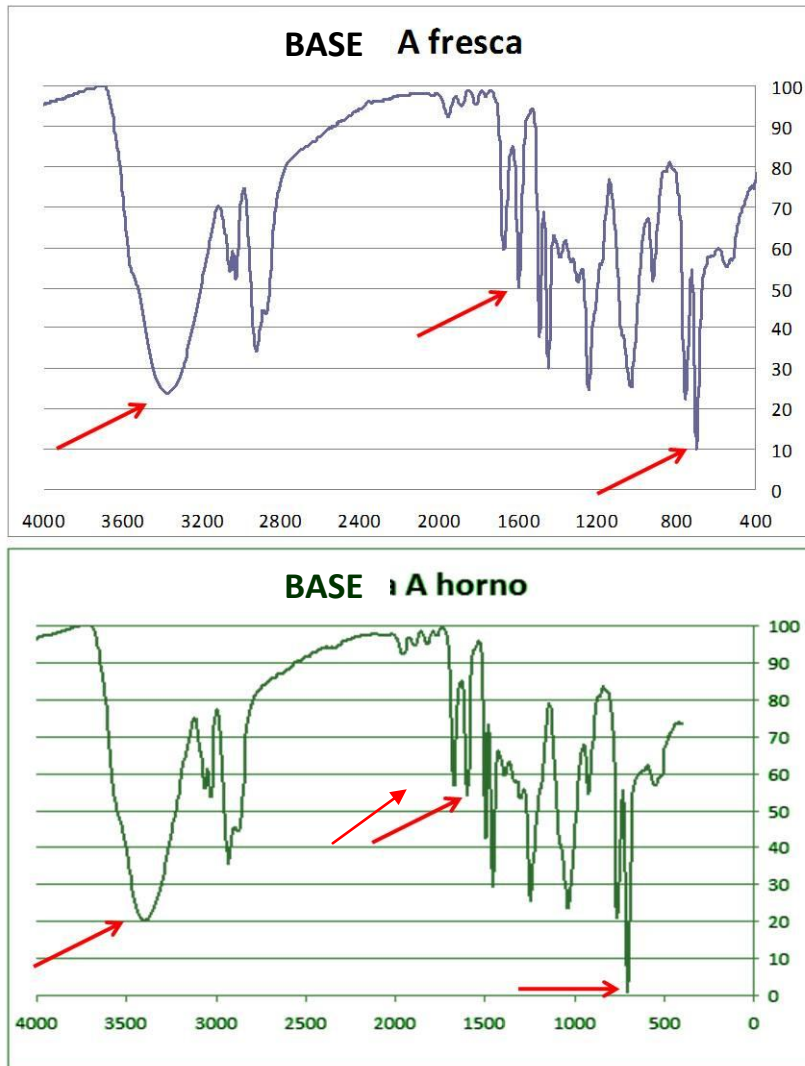
## Capítulo 3

### Bases de las tintas A y B

#### 1.- Base A sobre cristal

Envejecimiento en horno: Hay que tener en cuenta que en esta base de tinta contamos con la resina cetónica, cuyo espectro IR se muestra en la Figura 3.14, a la que le hemos adicionado fenoxietanol.

No se observan diferencias significativas en la zona de la huella dactilar entre la base de tinta fresca y la misma base envejecida en horno, tal y como puede verse en la Figura 3.14. Sin embargo, en la zona del espectro comprendida en torno a  $3500\text{ cm}^{-1}$ , la muestra envejecida en el horno presenta una banda levemente más intensa, es decir un aumento de grupos  $\text{-OH}$ . Igualmente el hombro que se observa en esa banda aparece más suavizado en la muestra calentada en el horno, lo que es coherente con la evaporación del PE, debido al calor.



**Fig. 3.14.** Espectros FTIR de la base A fresca (arriba) y de la base A tras un termo envejecimiento en horno (abajo)

Aparece una banda a  $1600\text{ cm}^{-1}$  atribuible al enlace C=C acíclico conjugado con C=O y una banda atribuible al grupo cetónico C=O sobre  $1720\text{-}1685\text{ cm}^{-1}$ .

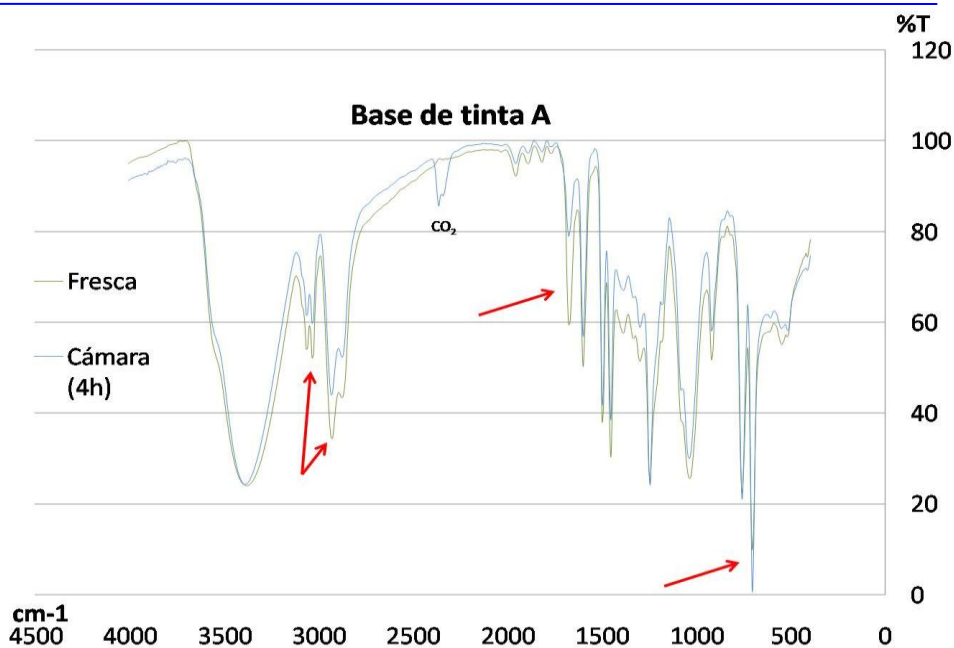
### Capítulo 3

Se aprecia una banda sobre los  $670-700\text{ cm}^{-1}$ , que puede corresponder a los enlaces C-H de un alqueno cis-disustituido, la banda de intensidad media a  $1660\text{ cm}^{-1}$  debida al enlace C=C acíclico refuerza esta atribución.

A modo de conclusión, si se comparan los dos espectros, el de la base de la resina A fresca y el de la base de la resina A tras envejecimiento en, horno se observan las siguientes diferencias:

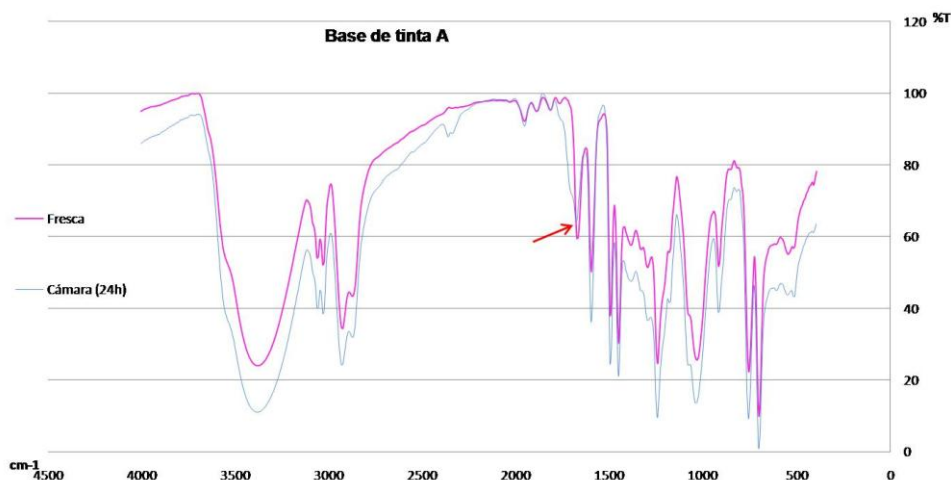
- Aumento de la banda de  $\text{-OH}$  a  $3.400\text{ cm}^{-1}$
- Un ligero aumento de la banda cetónica C=O
- Disminución de la banda atribuible al enlace C=C conjugado a  $1600\text{ cm}^{-1}$
- Importante aumento de la banda a  $700\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los enlaces C=C conjugados.

Por otro lado, el espectro de la muestra envejecida en cámara de ensayo climático durante 4 horas es similar al obtenido para la muestra fresca, a excepción de las bandas situadas entre  $2800-3100$  y a  $1700\text{ cm}^{-1}$ , las cuales son menores, Fig. 3.15.



**Fig. 3.15.** Superposición de los espectros FTIR de la base de la tinta A fresca y tras 4 horas en la cámara de envejecimiento.

En el caso de la muestra envejecida en cámara durante 24 horas, todas las bandas del espectro se ven aumentadas respecto a los otros casos, exceptuando la correspondiente al grupo cetónico ( $1700 \text{ cm}^{-1}$ ), que disminuye claramente con el grado de envejecimiento, Fig. 3.16.



**Fig. 3.16.** Superposición de los espectros FTIR de la base de la tinta A fresca y tras envejecimiento en cámara durante 24 h.

Si se estudian la base de la tinta comparativamente con las tres envejecidas (horno y cámara 4 y 24 h) se pueden ver tres características que permanecen:

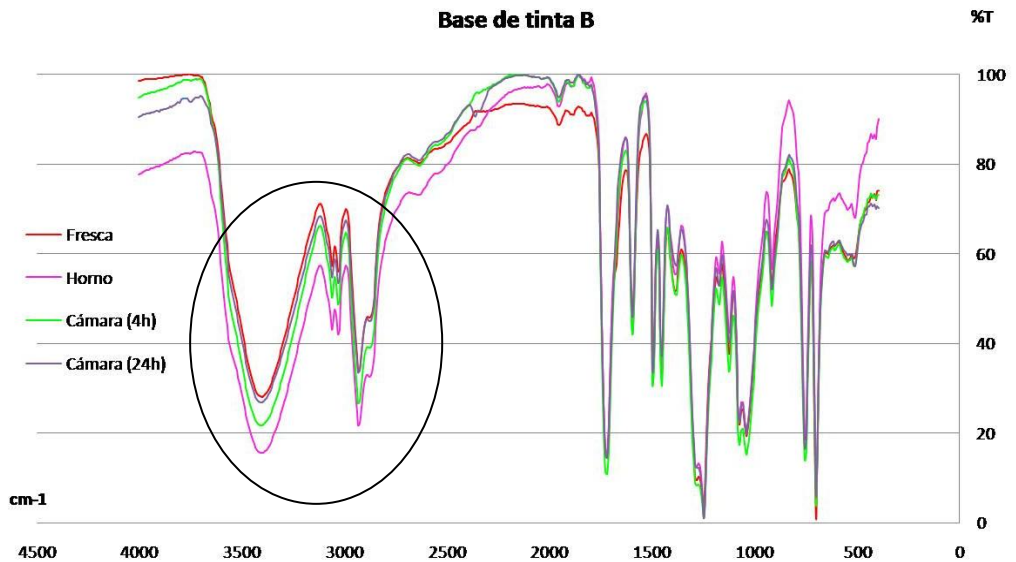
- Aumento de la banda  $\text{-OH}$
- Disminución de la banda  $\text{C=O}$
- Aumento de la banda a  $700 \text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a  $\text{C=C}$  conjugado.

Lo que indicaría que el grupo cetónico va desapareciendo aumentando los grupos  $\text{OH}$  y produciéndose más dobles enlaces  $\text{C=C}$ , todo ello compatible con los procesos de polimerización de las resinas cetónicas.



2.- Base B sobre cristal

Envejecimiento en horno: Hay que tener en cuenta que en esta base de tinta se encuentran presentes tanto la resina cetónica como la resina ftálica, cuyos espectro IR se pueden ver en las figura 3.13 a) y b) a las que además se les adiciona fenoxietanol, alcohol bencílico y ácido oleico. El espectro resultante de esta mezcla puede verse en la figura 3.17, junto con los espectros de esta base obtenidos tras su calentamiento en el horno y tras su envejecimiento en la cámara climática durante 4 y 24 h.



**Fig. 3.17.** Espectros FTIR de la base de tinta B fresca y tras someterla a diferentes procedimientos de envejecimiento acelerado.

### **Capítulo 3**

Del estudio comparativo de los diferentes espectros mostrados en la Fig. 3.17 se comprueba que las bandas que se modifican significativamente y de forma más representativa son las situadas en la zona entre 2.600 y 3.600  $\text{cm}^{-1}$  que incluye la banda  $-\text{OH}$ , que aumenta al envejecer la tinta, sin que se pueda establecer una norma de conducta común para el resto de las bandas.

#### Tintas A y B

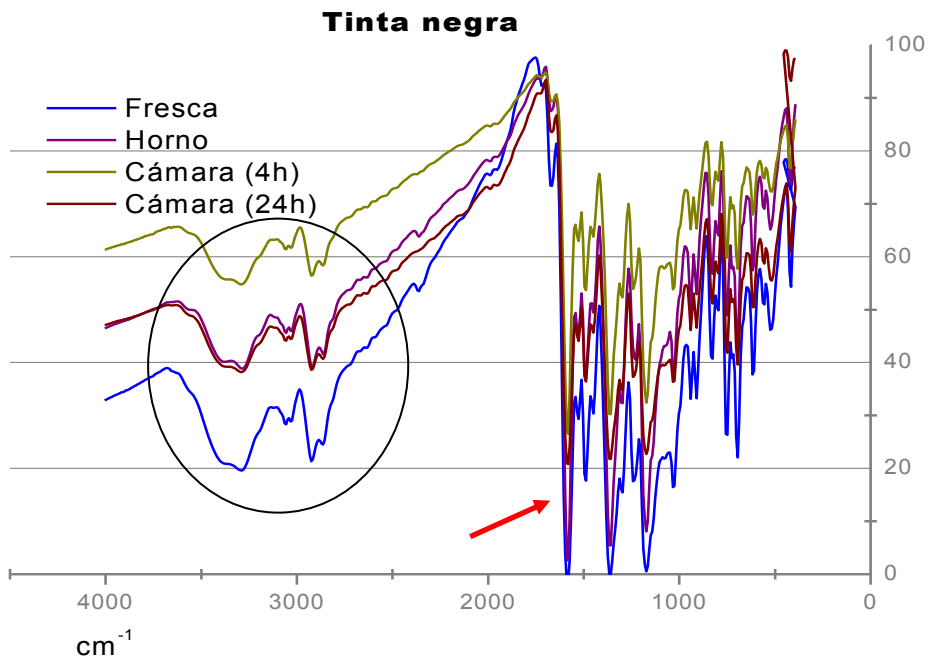
En este apartado se van a estudiar los espectros IR de las tintas A (negra) y B (azul), frescas y tras ser sometidas a los mismos procedimientos de envejecimiento acelerado que las bases de tinta, con el fin de realizar un análisis comparativo.

##### 1.- Tinta A

En lo que a la muestra de tinta negra se refiere, cuando se estudian comparativamente los espectros de la tinta fresca y aquellos de la tinta envejecida tanto en horno como en cámara, se observa una disminución considerable en la señal de las bandas prácticamente en todo el espectro, resaltándose la zona comprendida entre 2800-3600  $\text{cm}^{-1}$ . Este resultado es exactamente el contrario al de la base de la tinta sin colorantes.

En la señal correspondiente al grupo funcional  $\text{C}=\text{O}$  1700  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente, que en el caso de la base A de la tinta disminuía, no se aprecia apenas variación.

En la figura 3.18 se muestran los espectros correspondientes a la tinta, fresca, envejecida en el horno, en la cámara durante 4 horas y en la cámara durante 24h.



**Fig. 3.18.** Espectros FTIR de la tinta negra, fresca y tras ser sometida a envejecimiento acelerado en horno y en cámara.

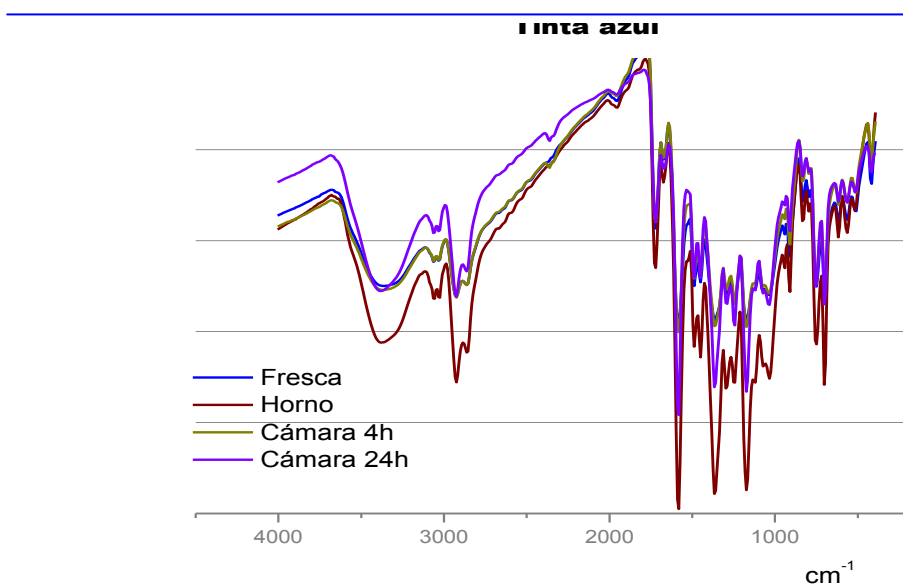
## 2.- Tinta B

La muestra de tinta azul, que contiene resina cetónica y ftálica, presenta un espectro con bandas mucho más intensas tras ser envejecida en horno exceptuando el pico característico del grupo C=O (1700 cm<sup>-1</sup> aproximadamente), cuyo aumento no es tan intenso. Fig. 3.19.

### Capítulo 3

El comportamiento de la banda –OH es muy similar al que presenta la base de la tinta B, creciendo para la tinta tratada en el horno y con menor variación tras ser sometida a envejecimiento en cámara climática.

El espectro de la tinta envejecida durante 4 horas en cámara de envejecimiento acelerado no presenta grandes cambios respecto al de la tinta fresca, mientras que en el caso de la tinta envejecida durante 24 horas, existe un crecimiento de varias bandas de la zona de la huella dactilar del espectro comprendida entre 1000-1600  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que el resto permanece prácticamente sin variaciones significativas. Fig. 3.19.



**Fig. 5.19.** Espectros FTIR de la tinta azul en varios estadios de envejecimiento.

Estudiando los resultados en conjunto para cada una de las tintas, no se encuentra una correlación entre el envejecimiento de las tintas y el aumento o disminución de las bandas de determinados grupos funcionales.

Se han observado diferencias en los espectros IR de las tintas analizadas respecto a los de las resinas puras y a las bases sin colorante. Existen varias razones que soportan este hecho: 1) que los colorantes son compuestos orgánicos que contienen los mismos grupos funcionales que las resinas, pero que se comportan de diferente manera al envejecer. 2) que existen interacciones entre las moléculas de las resinas y las de los colorantes. 3) que las moléculas de algunos colorantes utilizados en las tintas, como los triaril metano, forman también dímeros y polímeros de cadena.

Se propone para un trabajo futuro el análisis de estos resultados tras un tratamiento matemático multivariante con el fin de determinar si existe información en los espectros obtenidos, no visible sin un tratamiento de los datos.

### **3.6. CONCLUSIONES**

---

#### **Reflectancia Difusa**

Ha sido posible la datación de tintas envejecidas artificialmente mediante la modelización multivariante de medidas espectrofotométricas no invasivas. (Técnica no destructiva del documento).

Mediante esta metodología se ha podido observar como las muestras más recientes están marcadas por variaciones en el rango del espectro que comprende el visible (450-500nm) mientras que en las sometidas a más

### **Capítulo 3**

horas de envejecimiento acelerado la parte del espectro más significativa ha sido el UV y el rango del visible comprendido entre los 600-700 nm.

#### **SEM**

No se han observado modificaciones morfológicas significativas en la superficie de los trazos de tinta analizados. A diferencia de lo que ocurre en los barnices, el envejecimiento no parece producir efectos superficiales sobre los trazos de tinta, debido probablemente al contenido en plastificantes y modificadores de dichas tintas.

#### **FTIR**

No se ha conseguido establecer una relación directa entre la evolución de las bandas y el tiempo de envejecimiento “t”.



## ***Capítulo 4***

### **SECUENCIA TEMPORAL: CRUZAMIENTOS**





---

# 4 SECUENCIA TEMPORAL: CRUZAMIENTOS

---

## 4.1. OBJETIVO

## 4.2. INTRODUCCIÓN

### 4.2.1. Cruzamientos

#### 4.2.1.1. Cruzamientos Indirectos

#### 4.2.1.2. Cruzamientos Directos

### 4.2.2. Microscopía

## 4.3. TECNICAS DE ANÁLISIS

### 4.3.1. Microscopio óptico metalográfico

### 4.3.2. Microscopía confocal láser

### 4.3.3. Microscopía de fuerza atómica

## 4.4. CRUZAMIENTOS INDIRECTOS

4.4.1. Estudio de cruzamientos indirectos entre dos trazos de escritura manual con microscopía confocal láser, (MCL).

## 4.5. CRUZAMIENTOS DIRECTOS

4.5.1. Estudio de cruzamientos directos entre trazos de escritura manual homogéneos y heterogéneos con microscopía confocal láser. (MCL).

4.5.2. Estudio de cruzamientos entre textos impresos con impresoras de inyección de tinta y diferentes trazos de escritura manual mediante microscopía de fuerza atómica (AFM).

4.5.3. Estudio de la secuencia temporal con microscopio metalográfico entre texto de impresión láser y firmas sin cruzamientos.

## 4.6. CONCLUSIONES

## 4.7. INFORME DE UN CASO

### 4.1. OBJETIVO

---

El objetivo de este capítulo se centra en el desarrollo de técnicas que permitan el establecimiento de la secuencia temporal de trazos en un documento como método alternativo para resolver problemas judiciales que no requieren del establecimiento de la fecha exacta del documento. Los estudios se centrarán en aquellos cruzamientos para los que aún no se han encontrado técnicas válidas que permitan el establecimiento de su orden de implantación.

Las técnicas utilizadas pueden ser no destructivas (e.g. microscopía óptica) o semi-destructivas. Estas últimas destruyen parcialmente el documento al extraer la muestra, y, a su vez, pueden dividirse entre aquellas que al realizar el análisis se destruye la muestra (e.g. SEM) y aquellas en las que se conserva la muestra analizada (e.g. AFM) y, por lo tanto, esta puede someterse a análisis posteriores. Cuanto menos destructiva sea la técnica mayor valor tiene en análisis forense.

### 4.2. INTRODUCCIÓN

---

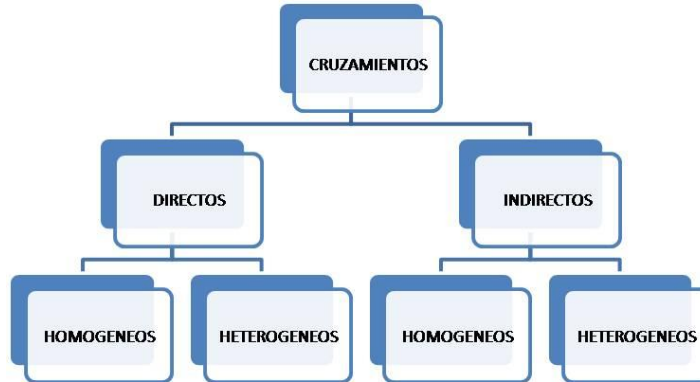
Atendiendo al concepto datación *sensu lato*, la posibilidad de establecer una secuencia temporal entre dos partes, dos líneas o dos elementos de entre los constituyentes del corpus del documento, permitirá evaluar el orden en el que ha sido confeccionado el mismo,

lo que, a su vez permite al analista forense valorar la existencia de una posible alteración<sup>206</sup>.

En muchas ocasiones el establecer una secuencia de implantación y/o el relacionar temporalmente dos partes independientes del documento es suficiente para soportar la prueba. La forma más frecuente de resolver la secuencia temporal es el estudio de los cruzamientos entendidos en el sentido genérico<sup>207</sup>.

#### **4.2.1. Cruzamientos**

Debido a la naturaleza de los elementos que lo constituyen y su ubicación los cruzamientos pueden clasificarse según el esquema 4.1.



**Esquema 4.1.** *Tipos de cruzamientos posibles en un documento.*

<sup>206</sup>Seaman Kelly, J; Lindblom, B.; *Scientific Examination of Questioned Documents*. Taylor & Francis, CRC. Florida 2006: 339.

<sup>207</sup>Del Picchia, J.; Del Picchia C.M.; Del Picchia A.M.; *Tratado de Documentoscopia, la falsedad documental*. Ed. La Rocca, Buenos Aires 2006: 703 y ss.

## Capítulo 4

Los **cruzamientos indirectos** se definen como aquellos en los cuales los elementos que los componen están en diferentes caras del papel. Se pueden dividir entre homogéneos y heterogéneos dependiendo de la naturaleza común o dispar de los elementos que se cruzan, aunque este hecho no resulta condicionante cuando se trata de dos trazos de cualquier útil de escritura manual, pero es esencial si el cruce involucra una impresión matricial, chorro de tinta o láser, y un bolígrafo.

Se define como **cruzamiento directo** el generado entre dos elementos del documento que estén en la misma cara del papel. Los componentes pueden ser bien trazos de escritura manuscrita, de texto impreso, de dobleces, de roturas, etc.

Los cruzamientos directos pueden, igual que en el caso anterior, dividirse en *homogéneos* y *heterogéneos*. Entre los primeros, como su propio nombre indica, se engloban aquellos en los que interviene un único instrumento de escritura. Como por ejemplo, entre dos trazos del mismo bolígrafo, de un mismo útil tipo gel, etc.

El segundo grupo, los heterogéneos, está compuesto por las intersecciones de elementos de naturaleza diferente, tanto de bolígrafo con útil de tinta gel, como de bolígrafo con roller o lápiz de

## ***Cruzamientos: Establecimiento de la Secuencia Temporal***

grafito, así como cualquier cruce entre escritura manual y textos mecanografiados o impresos.

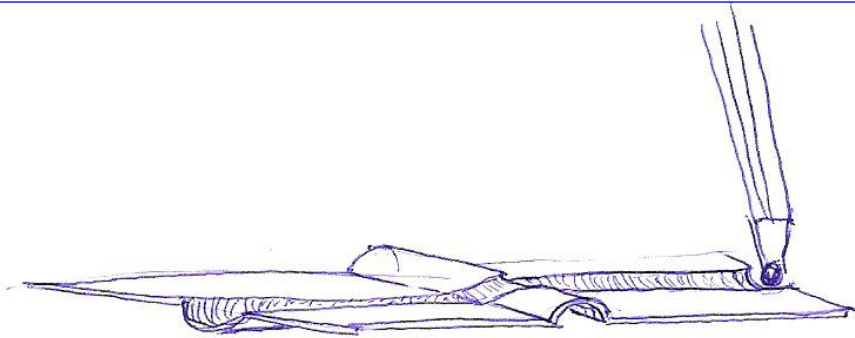
Cuando un documento se imprime en una impresora láser, ésta no deposita tóner en el papel únicamente en los lugares en los que existe texto sino que, como característica de estas impresoras, quedan partículas microscópicas diseminadas por toda la página. Estas partículas coinciden de forma habitual y en varias oportunidades con los trazos de tinta que conforman firmas o textos manuscritos. El estudio de las posibles interferencias del trazo manuscrito sobre esas partículas microscópicas con el fin de determinar si están sobre o bajo el texto impreso ayudaría a determinar si el documento había sido firmado antes de la impresión o con posterioridad.

Debido a la gran variedad de tipos de cruzamientos posibles en un documento, para la resolución de la secuencia temporal de dos elementos, se hace necesario estudiar a priori el tipo de cruce, los constituyentes del mismo, sus características, los cambios que cada uno de ellos ha producido en el soporte así como sus posibles interacciones.

## Capítulo 4

### 4.2.1.1. Cruzamientos indirectos

En los cruzamientos indirectos la secuencia se establece entre los trazos realizados en las dos caras de una misma hoja de papel. Tal y como se aprecia en la Figura 4.1, el bolígrafo que interviene en segundo lugar, deja un surco hasta llegar al alzamiento producido por el bolígrafo implantado en primer lugar en la otra cara, para chocar con él, aplastarlo y seguir adelante con su surco.



**Fig. 4.1.** *Dibujo de un entrecruzamiento indirecto en el que se puede apreciar como el segundo trazo aplasta y rebasa el primero.*

La cuestión fundamental reside en reconocer bajo el microscopio, estudiando ambos lados del papel, la ubicación del aplastamiento primario, punto en el que habrá inevitablemente una disminución de la velocidad y un aumento de la presión para salvar el obstáculo y cuál es el comportamiento del trazo tras este choque. El problema es

## ***Cruzamientos: Establecimiento de la Secuencia Temporal***

similar al que se plantea cuando un trazo de bolígrafo choca con el altorrelieve de un dobléz del papel.

En este caso es más sencilla la resolución a simple vista porque el dobléz es mucho más pronunciado que el ductus dejado por el bolígrafo.

Este último cruzamiento queda ilustrado en la Figura 4.2, en la misma, una vez que se ha determinado el sentido del trazo, se aprecia cómo, tras chocar el bolígrafo con el dobléz, se observa un claro estrangulamiento del trazo y una desviación en la trayectoria del mismo.



---

**Fig. 4.2.** *Cruzamiento de un trazo de bolígrafo con el exterior de un dobléz en el papel. 140X.*

## **Capítulo 4**

Este sería, por tanto, el comportamiento del cruce indirecto que estamos analizando, y que se intenta poner en evidencia, pero que, debido a que en el caso del ductus de bolígrafo es menos pronunciado, resulta imperceptible cuando se observa con un estereomicroscopio.

Para el estudio de estos cruzamientos será necesario emplear una técnica que permita observar y medir las diferencias de profundidad en los diferentes puntos de los cruzamientos.

Será imprescindible determinar con anterioridad al estudio del cruce cuales son los sentidos de los trazos.

### **4.2.1.2. Cruzamientos directos**

Dentro de los cruzamientos directos, en este trabajo se va a acometer el estudio de aquellos que o aún no han sido resueltos técnicamente o bien, aquellos para los cuales las técnicas actuales no aportan garantías de resolución, bien por el escaso número de resoluciones fuera de duda, bien porque se da un porcentaje alto de errores en las conclusiones.



### **Cruces homogéneos**

Los que están en la actualidad sin resolver son los cruzamientos entre trazos realizados por un mismo útil. Lo que lleva implícito en sí mismo la identidad de las tintas, por lo cual, la posible diferencia de color, brillo, etc., entre ambos trazos, queda descartada para el estudio de la secuencia escritural de los mismos.

Una de las posibilidades de estudio es el comportamiento de las tintas entre sí en el momento de la interacción, como por ejemplo su posible repulsión, y otro es el estudio de los surcos formados por los útiles al desplazarse sobre el papel, y las desviaciones que sufren los mismos cuando se encuentran con los obstáculos creados por el otro útil en el punto de cruce.

El surco creado por un útil de escritura va a depender de cuatro factores primordialmente:

1. Del propio instrumento escritural, tanto por el tipo de tinta como por el tipo de punta. Un bolígrafo de tinta viscosa, con una bola más grande en su punta, hará una incisión de mayor profundidad que un instrumento de tinta fluida como un roller, de bola más fina, o un gel, que por la composición de su tinta no requiere prácticamente presión para realizar el trazo, mientras

## Capítulo 4

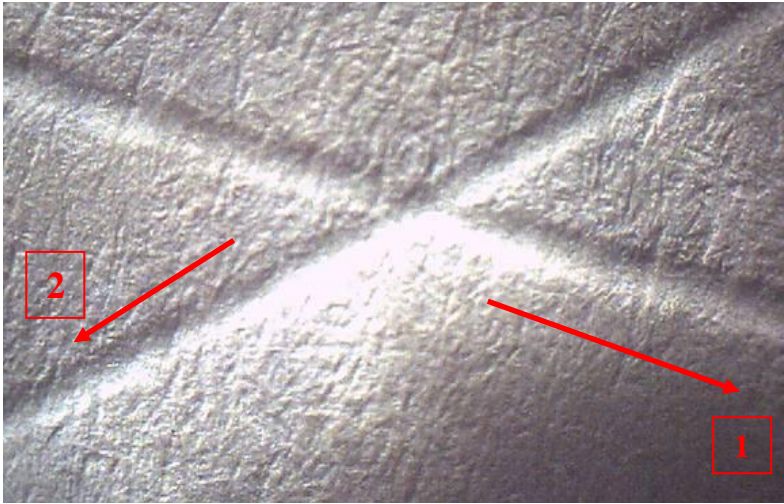
que si se utiliza una pluma se esperarán dos surcos perigrammaticos en lugar de un aplastamiento central de las fibras del papel.

2. Del escritor y de la presión que ejerza el mismo al escribir.

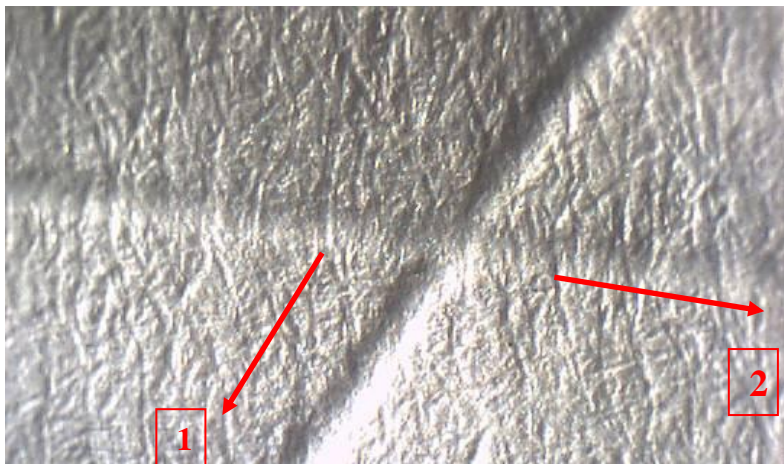
3. De la superficie sobre la que se asienta el papel a la hora de escribir, si es dura como un cristal la penetración en el papel y el ductus será menor que si es blanda como en el caso de un montón de hojas de papel.

4. Del tipo de papel que soporta la escritura, mayor o menor gramaje, mayor o menor brillo, tratamiento superficial, etc.

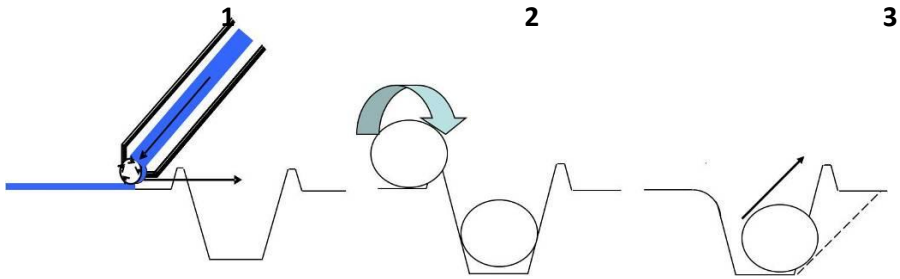
Con el fin de explicar de forma visual el comportamiento de los trazos de bolígrafo se ha procedido a crear cruzamientos en el papel con un bolígrafo sin tinta, se muestran con diferentes ángulos de iluminación en las Figuras 4.3. y 4.4. Poniéndolos bajo el microscopio se observa como el primero de los trazos deja un surco similar al del cauce de un río con un levantamiento micrométrico de los bordes del mismo que el segundo de los trazos atraviesa. Este segundo trazo aplastará el primero de los bordes con los que se tropieza para hundirse en el surco y golpear el borde distal del mismo arrastrando con su movimiento de avance las fibras del papel de esta pared creando un particular surco. Fig. 4.5.



**Fig. 4.3.** Imagen de un cruzamiento realizado con un útil sin tinta. 40 X. Indicado con flechas el sentido del trazo, y con números el orden de los mismos, 1º: de noroeste a sudeste y 2º: de noreste a sudoeste.

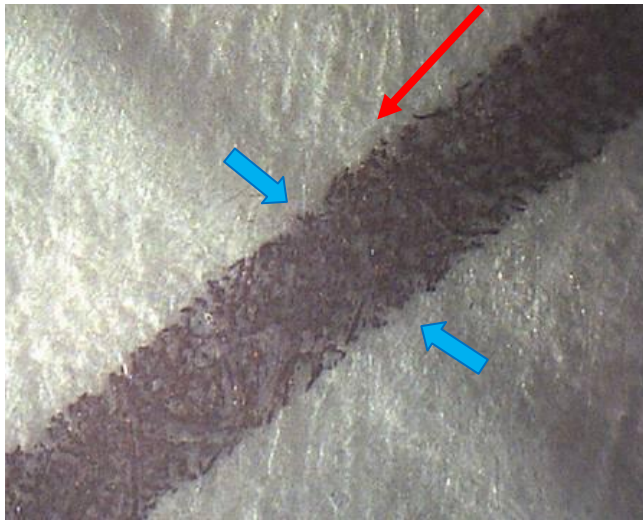


**Fig. 4.4.** Imagen de un cruzamiento realizado con un útil sin tinta. 40 X. Indicado con flechas el sentido del trazo, y con números el orden de los mismos, 1º: de noreste a sudoeste y 2º: de oeste a este.



**Fig. 4.5.** Representación esquemática del avance del bolígrafo sobre el surco dejado por el otro útil.

Con el fin de estudiar el posible desplazamiento que sufre el segundo de los trazos se ha procedido a cruzar con un útil que contiene tinta un trazo que no la tiene, Fig. 4.6.



**Fig. 4.6.** Imagen en la que se puede ver un trazo sin tinta sobre el que se ha inscrito un trazo con tinta en dirección descendente. El estrechamiento que sufre el cruce está señalado con flechas azules.

El estudio de este comportamiento y del establecimiento de la secuencia escritural bajo un microscopio estereoscópico adquiere una gran dificultad, hasta el punto de que en muchos casos se hace imposible, cuando no se trata de ductus sino que ambos trazos son de tinta y, en especial, si ambos son de la misma tinta. Será por tanto necesario complementar el estudio estereoscópico con otras técnicas con el fin de poder dar solución a este problema.

### **Cruces heterogéneos**

Se denominan así aquellos en los que las líneas implicadas han sido realizadas por elementos escritores diferentes. La diferente naturaleza de los trazos en los cruces heterogéneos, proporciona otros medios de estudio basados entre otros en las diferentes respuestas de ambas superficies a la radiación electromagnética, Fig. 4.7.



---

**Fig. 4.7.** *Imagen de un cruce heterogéneo en el que intervienen un útil de punta fluida y un trazo de impresora de chorro de tinta.*

## Capítulo 4

En este punto es necesario recordar lo recogido en la bibliografía al respecto de la resolución de los cruzamientos heterogéneos con medios puramente ópticos:

- “Una línea pesada u oscura siempre parece estar sobre una línea clara o similar cuando se cruzan, y una línea pálida o de color claro, siempre parece situada bajo una línea negra en un cruce”<sup>208</sup>
- “El hecho de que raramente es verdad lo que parece evidente a simple vista” se puede demostrar considerando la conocida ilusión óptica de que, entre dos líneas que se cruzan la más oscura siempre parece haber sido escrita sobre la clara, independientemente del verdadero estado de las cosas...”<sup>209</sup>
- “Lo que parece ser la solución más lógica no siempre es la respuesta correcta. Por ejemplo, la línea de mayor profundidad de color aparece normalmente debajo incluso si fue escrita en primer lugar”<sup>210</sup>

---

<sup>208</sup>Osborn, A.S.; *Questioned Documents*. Nelson Hall Chicago 1929. (2ª ed.)

<sup>209</sup> Harrison, W.R.; *Suspect Documents: the Scientific Examination*. Fredric A. Praeger, New York 1958.

<sup>210</sup>Hilton, O.; *Scientific Examination of Questioned Documents*. Elsevier Science Publishing Co., New York 1982.

En la Figura 4.7 se comprueba cómo, tal y como indican los autores, el trazo oscuro, realizando meramente un estudio óptico, da la impresión de estar sobre el azul.

Igualmente habrá que tener en cuenta los procedimientos de impresión y la forma de crear los textos de las impresoras de chorro de tinta y láser que confieren una naturaleza muy diferente a los documentos.

### **Impresión de chorro de tinta o ink-jet**

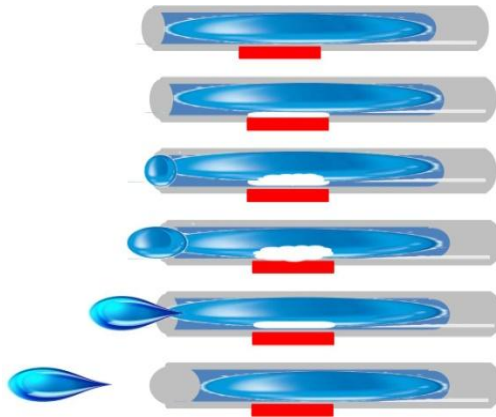
Las impresoras de inyección de tinta (Ink-Jet) proyectan hacia el papel cantidades muy pequeñas de tinta, del orden de picolitros.

Existen dos métodos para inyectar la tinta:

- **Método térmico.** Un impulso eléctrico produce un aumento de temperatura (aprox. 480°C durante microsegundos) que hace hervir una pequeña cantidad de tinta dentro de una cámara formando una burbuja de vapor que fuerza su salida por los inyectores. Al salir al exterior, este vapor se condensa y forma una minúscula gota de tinta sobre el papel. Después, el vacío resultante arrastra nueva tinta hacia la cámara. Este método tiene el inconveniente de limitar en gran medida la vida de los

inyectores, es por eso que estos inyectores se encuentran en los cartuchos de tinta, Fig. 4.8.

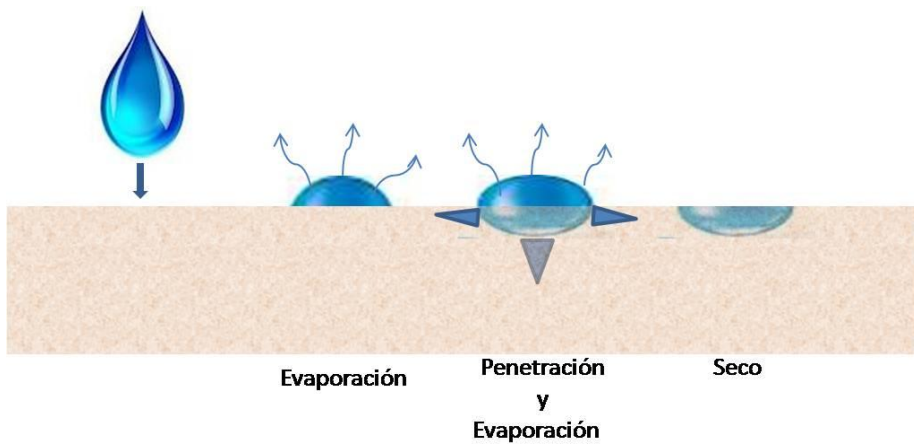
- Método piezoeléctrico. Cada inyector está formado por un elemento piezoeléctrico que, al recibir un impulso eléctrico, cambia de forma aumentando bruscamente la presión en el interior del cabezal provocando la inyección de una partícula de tinta. Su ciclo de inyección es más rápido que el térmico.



**Fig. 4.8.** *Pasos de la formación y proyección de la gota de tinta en los inyectores.*

Una vez que el papel recibe la tinta ésta secará por un lado penetrando en el papel al ser absorbida por las fibras del mismo y, por otro lado, por evaporación de sus componentes volátiles que son el vehículo de los colorantes que la conforman, Fig. 4.9.

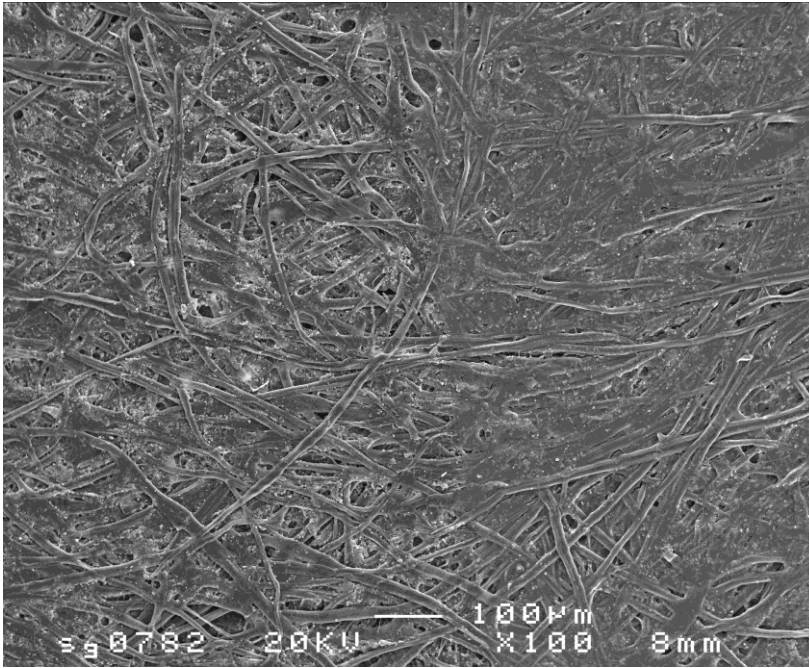




**Fig. 4.9.** *Secado de la tinta de una impresión de chorro de tinta.*

El resultado es la creación de una fina capa de colorantes sobre el papel, aunque, a su vez, las fibras del papel habrán absorbido parte de la tinta.

En la imagen SEM que se presenta en la Figura 4.10, puede verse en su mitad izquierda el papel sin tinta y en la mitad derecha el papel cubierto por una capa de tinta que a la vez ha penetrado en el mismo durante su proceso de secado.



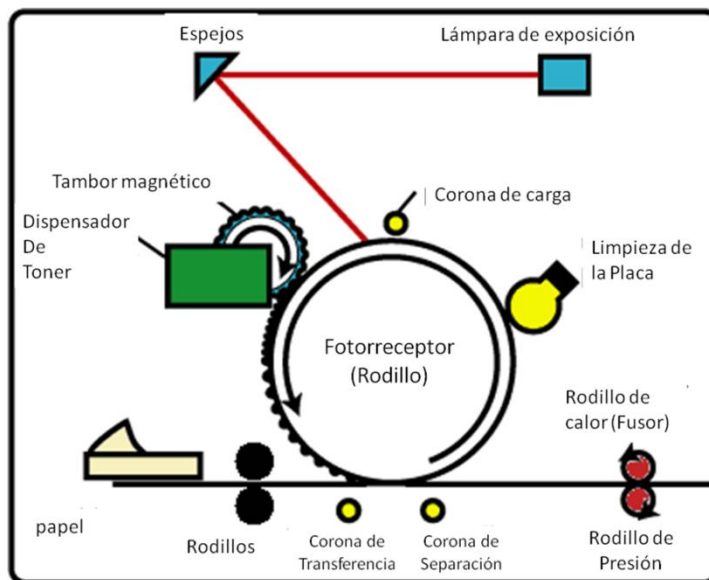
**Fig. 4.10.** Imagen tomada con SEM en la que se muestra el borde de un trazo de impresión de chorro de tinta. A la izquierda de la imagen se ve la superficie del papel sin tinta y a la derecha se puede ver la misma superficie recubierta con la tinta de la impresora.

### Impresión láser

Las impresoras de láser utilizan el mismo sistema con el que funcionan la mayoría de las fotocopiadoras. El dispositivo de impresión consta de un tambor fotoconductor unido a un depósito de tóner y un haz láser que es modulado y proyectado a través de un disco especular hacia el tambor fotoconductor. El giro del disco provoca un barrido del haz sobre la generatriz del tambor. Las zonas del tambor sobre las que incide el haz quedan ionizadas y, cuando

## ***Cruzamientos: Establecimiento de la Secuencia Temporal***

esas zonas (mediante el giro del tambor) pasan por el depósito del tóner atraen el polvo ionizado de éste. Posteriormente el tambor entra en contacto con el papel, impregnando de polvo las zonas correspondientes. Para finalizar se fija el tóner al papel mediante una doble acción de presión y calor, Fig. 4.11.



**Fig. 4.11.** Representación del funcionamiento de una impresión láser.

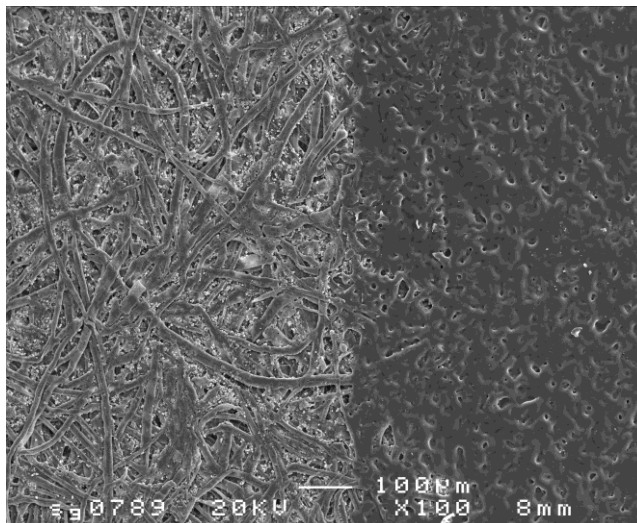
En las impresiones de inyección, la tinta es líquida y es absorbida por las fibras del papel, contrariamente, en los documentos que están impresos con tóner éste no penetran por debajo de la superficie del papel, creando una capa de tóner sobre la misma, Fig. 4.12.



**Fig. 4.12.** Imagen de una letra “a” impresa con una impresora láser, 60X.

La capa de tóner generada puede verse en la imagen SEM que se presenta en la Figura 4.13, en la que en la mitad izquierda se ve la superficie del papel sin tinta y en la mitad derecha se puede ver la capa de tóner.

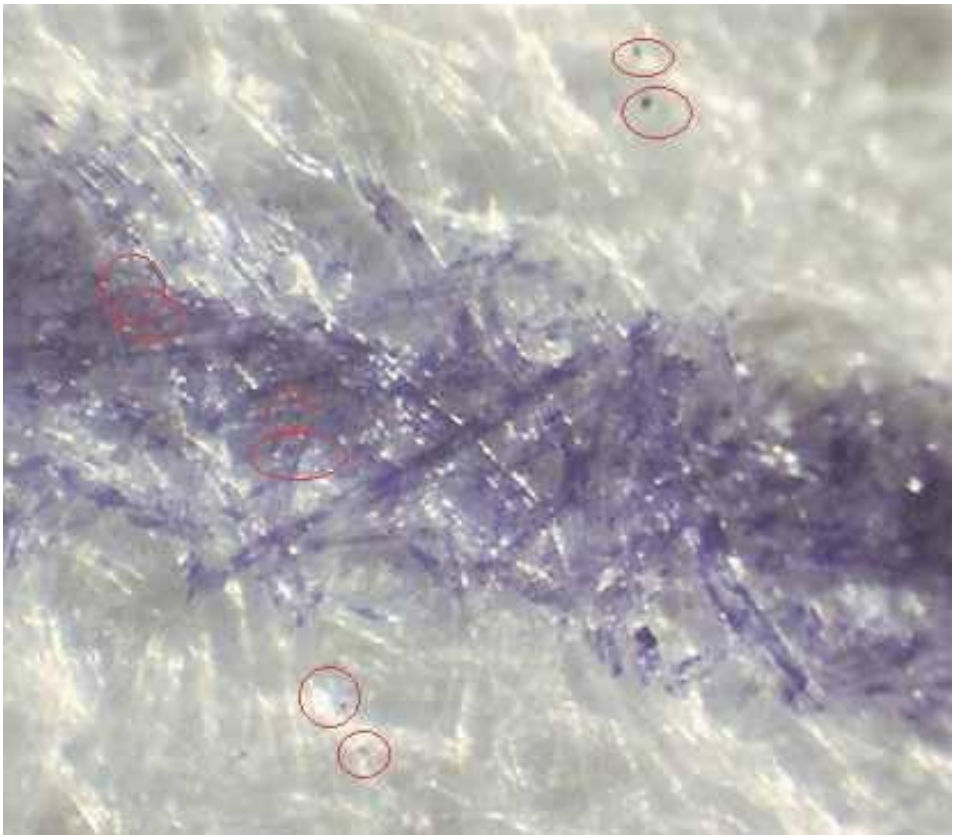
---



**Fig. 4.13.** Imagen tomada con SEM en la que se ofrece el borde de un trazo de impresión láser. A la izquierda de la imagen se ve la superficie del papel sin tinta y a la derecha se puede ver la misma superficie recubierta con la capa de tóner.

### ***Cruzamientos: Establecimiento de la Secuencia Temporal***

Un caso particular de los cruzamientos heterogéneos directos en los que interviene una impresión láser es aquel en el que, en apariencia, aún no observándose ningún cruce de trazos en el documento, existe una intersección entre las partículas microscópicas generadas por la impresora que quedan repartidas por todo el documento y los trazos de escritura manual constituyentes de firma y/o texto, Fig. 4.14.



**Fig. 4.14.** Imagen a 40 x de un trazo de tinta en un papel que tiene un texto impreso con impresora láser. En el mismo pueden verse las partículas de tóner, dejadas por la máquina al imprimir. Algunas de ellas comparten espacio con la tinta, otras quedan fuera del trazo.

### **4.3. TECNICAS DE ANÁLISIS PROPUESTAS**

---

Para la consecución del objetivo de este capítulo se han establecido diferentes etapas de trabajo, y se han propuesto diferentes técnicas.

Etapas y técnicas propuestas:

*A.- Cruzamientos indirectos:*

A.1. Estudio de cruzamientos indirectos entre dos trazos de bolígrafo con la técnica de microscopía confocal láser, (MCL).

*B.- Cruzamientos directos:*

B.1. Estudio de cruzamientos directos entre trazos de escritura manual homogéneos y heterogéneos con microscopía confocal láser. (MCL).

B.2. Estudio de cruzamientos entre textos impresos con impresoras de inyección de tinta y diferentes trazos de escritura manual mediante microscopía de fuerza atómica (AFM)

B.3. Estudio de la secuencia temporal con microscopio metalográfico entre partículas de tóner y trazos de tinta (firmas).

### **4.3.1. Microscopio óptico metalográfico**

El instrumento más adecuado para la realización de un examen óptico de la superficie de materiales opacos lo constituye el microscopio metalográfico, con el cual es posible examinar una muestra con aumentos que varían entre 50x y 2000x. El aumento máximo está condicionado por la longitud de onda de la luz incidente.

El microscopio petrográfico o metalográfico se caracteriza porque la imagen observada se produce por la reflexión de los haces luminosos sobre la muestra. El haz incidente es de luz polarizada.

Básicamente está constituido por un dispositivo de iluminación, un vidrio plano o prisma de reflexión, el ocular y el objetivo. Como en otros microscopios ópticos, el aumento de la imagen observada viene dado por el producto de los aumentos del objetivo y los del ocular.

Fig. 4.15.



---

***Fig. 4.15. Microscopio metalográfico.***

## **Capítulo 4**

El microscopio metalográfico puede aportar la información necesaria para el estudio de las partículas de tóner generadas por una impresora láser y dispersas por el documento, con el fin de determinar si están sobre o bajo los trazos de escritura realizada con bolígrafo o cualquier otro instrumento de escritura manual que deposite tinta y con el que se aplique presión sobre las partículas.

### **4.3.2. Microscopía Confocal Láser**

La microscopía confocal láser es una técnica de observación microscópica basada en la eliminación de la luz reflejada o fluorescente procedente de planos fuera del foco. Para ello se ilumina una pequeña zona de la muestra y se toma el haz luminoso que proviene del plano focal, eliminándose los haces procedentes de los planos inferiores y superiores.

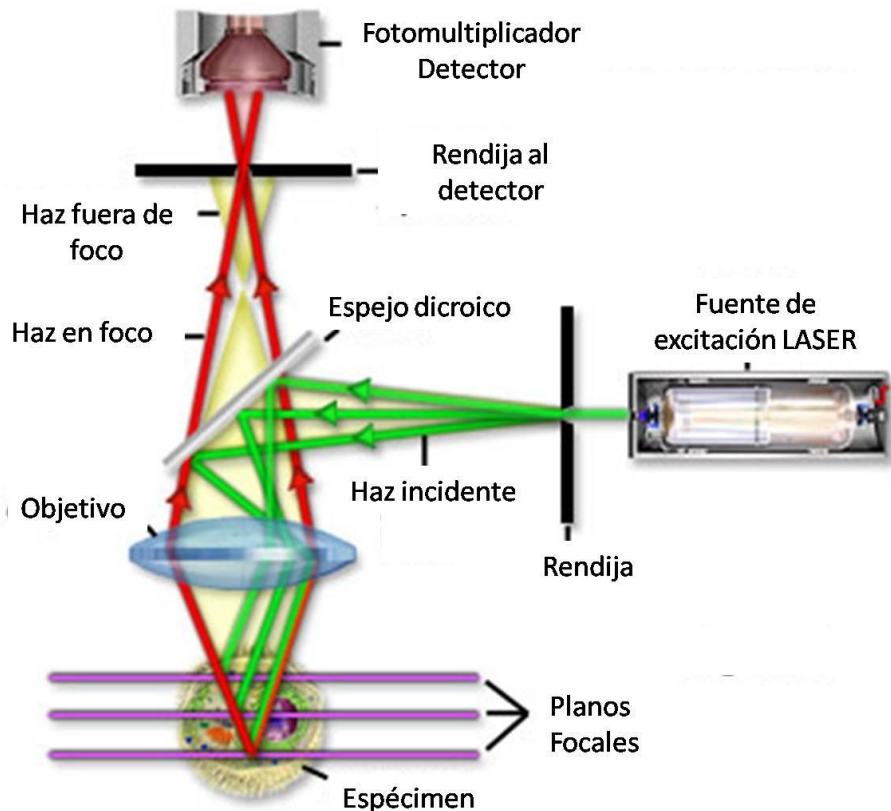
El principio de funcionamiento del microscopio confocal se basa en la existencia de dos diafragmas (pinholes), uno entre la fuente de luz y el objetivo, y el otro entre el objetivo y el detector. Ambos diafragmas deben estar perfectamente alineados de forma que el segundo de ellos deje llegar únicamente al detector la luz procedente del plano focal, Fig. 4.16.



## ***Cruzamientos: Establecimiento de la Secuencia Temporal***

La utilización del laser como fuente de iluminación permite focalizar la iluminación en una región muy pequeña y con una gran intensidad. Será necesario por tanto, para poder visualizar toda la muestra completa, la realización de un barrido de toda la superficie.

La luz reflejada o de fluorescencia emitida por la muestra se transforma en una señal de video tras lo que se guarda la imagen.



**Fig.4.16.** *Elementos constituyentes del microscopio confocal.*

## **Capítulo 4**

Una de las grandes ventajas del microscopio confocal láser es que variando el plano de enfoque el sistema es capaz de tomar imágenes a diferente profundidad, lo que permite obtener una información tridimensional de la muestra.

La mayoría de las aplicaciones de la microscopía confocal láser derivan hacia las ciencias biológicas, si bien existen microscopios confocales para materiales sólidos y opacos. El microscopio confocal láser de la marca Sensofar permite determinar el perfil y la topografía microscópica de superficies de objetos tridimensionales y estructuras multicapa de un modo no destructivo. Para ello utiliza imágenes en un único plano "confocal" eliminando la luz procedente de los planos fuera del foco, de modo que desaparecen las zonas borrosas que se dan cuando se utilizan microscopios convencionales debido a los puntos fuera del foco, que están totalmente ausentes de las imágenes confocales. Este microscopio trabaja con epiluminación, es decir, con muestras que reflejan la luz y permite realizar el estudio de cualquier muestra en la que se requiera un análisis de la superficie, como puede ser el caso del papel en los puntos de cruzamiento.

## ***Cruzamientos: Establecimiento de la Secuencia Temporal***

En 1992 Gaudreau y Purdy<sup>211</sup> realizaron estudios preliminares sobre las aplicaciones del microscopio confocal, de uso biológico, al estudio forense de documentos, presentándolo como una técnica no destructiva del documento que ofrece como principal aportación la puesta en evidencia de pequeñas diferencias de perfiles y alturas de forma cuantitativa. Entre otros trabajaron sobre la discriminación de varios tipos de impresiones de impacto.

En 2002 Estabrooks<sup>212</sup> presentó un trabajo riguroso sobre la utilización de la microscopía confocal para el estudio de la presión en la escritura, que si bien interesante no aporta demasiado al cotejo.

Baró Graf y Pellegrino expusieron en noviembre de 2008, en Porto Alegre, Brasil, durante el V Congreso de la Sociedad Internacional de Peritos en Documentoscopia (SIPDO) un estudio sobre cruces indirectos entre una impresión de impacto y un trazo se bolígrafo empleando un microscopio confocal de uso biológico<sup>213</sup>.

---

<sup>211</sup>Gaudreau, M; Purdy,D.; *Application of Confocal Laser Scanning Microscopy to Forensic Examination*. Proceedings 50<sup>th</sup> Annual Conference ASQDE, Milwaukee, Wisconsin, USA 1992.

<sup>212</sup>Estabrooks, C.; *Measuring Relative Pen Pressure to Authenticate Signatures*. Proceedings 58<sup>th</sup> Annual Meeting of ASQDE, Ottawa, Ontario, Canadá, 2000.

<sup>213</sup> Baró Graf C., Pelegrino, J.M.; *La Microscopía moderna y su aplicación al estudio del orden de ejecución de trazos sin cruzamientos directos*. Resúmenes del V Congreso de la Sociedad Internacional de Peritos en Documentoscopia (SIPDO). Porto Alegre 2008.

## **Capítulo 4**

La posibilidad que ofrece la microscopía confocal, a partir de las secciones ópticas, de aplicar técnicas de reconstrucción 3D que permitan visualizar las estructuras, y así realizar perfiles de superficie, medir profundidades y definir parámetros, así como el carácter no destructivo del análisis hace que esta técnica sea idónea para el estudio de cruzamientos. No será importante si estos son directos o indirectos, homogéneos o heterogéneos, ya que el estudio que se va a realizar va a ser de la topografía de la intersección, sin que intervenga en el mismo el color o el brillo de las tintas.

### **4.3.3. Microscopía de Fuerza Atómica**

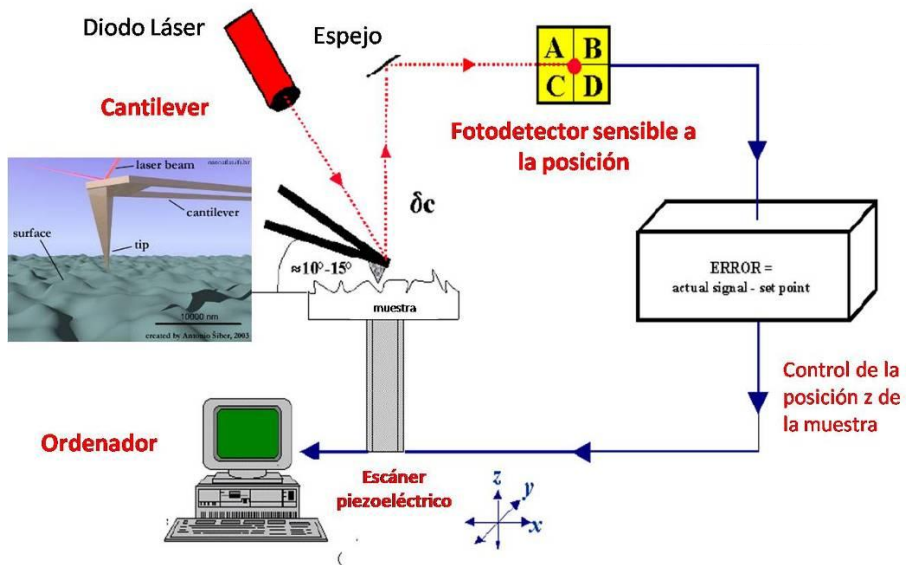
La caracterización de una superficie sólida puede darse mediante medios espectroscópicos y microscópicos. El microscopio de fuerza atómica (AFM), inventado en 1986, junto con el de barrido de efecto túnel, forma parte de los microscopios de sonda de barrido (SPMs) que se utilizan principalmente para resolver la topografía de las superficies de las muestras. Estos tipos de microscopios dan detalles en tres dimensiones,  $x,y,z$ , con resoluciones de aproximadamente  $2\text{\AA}$ .

El AFM opera barriendo la superficie de la muestra con una punta muy aguda (denominada cantilever) que se desplaza, a medida que se va barriendo la superficie, arriba y abajo a lo largo del eje  $z$  midiendo los cambios topográficos de la superficie. Al barrer la superficie se producen fuerzas atractivas y repulsivas entre la punta en un extremo del cantilever y la superficie de la muestra que provocan pequeñas desviaciones del brazo

## Cruzamientos: Establecimiento de la Secuencia Temporal

que son detectadas, recogidas e interpretadas creándose una imagen de la superficie. Fig. 4.17.

La gran ventaja de este microscopio es que permite la resolución de superficies conductoras (como el SEM) y **no conductoras**, por lo que no será necesario recubrir la superficie de las muestras con una delgada película metálica para transformarlas en conductoras.



**Fig. 4.17.** Componentes de un microscopio de fuerza atómica y sus funciones.

Existe en el AFM una modalidad de trabajo por contacto intermitente (*tapping*) que soluciona el problema del excesivo contacto de la punta con la superficie y el posible deterioro de la misma.

## Capítulo 4

Otra ventaja con respecto al SEM es que, si bien en ambos casos va a tener que producirse una pequeña amputación del documento para su estudio, en el primero ésta se destruirá mientras que en el segundo se podrán realizar cuantas medidas sean necesarias de la muestra. Es decir ambos son destructivos del documento pero solo el SEM destruye la muestra.

Se conoce un antecedente de la utilización de un microscopio de fuerza atómica (AFM) en el establecimiento de la secuencia temporal en un cruzamiento de trazos, limitado al estudio de una impresora de agujas y un único bolígrafo<sup>214</sup>.

### 4.4. CRUZAMIENTOS INDIRECTOS

---

#### 4.4.1. Estudio de cruzamientos indirectos entre dos trazos escritura manual bolígrafo con Microscopía Confocal Láser, (MCL).

##### *Materiales y Métodos*

Se han realizado seis muestras de cruzamientos indirectos utilizando papel de 80 g/m<sup>2</sup> multiusos, del que habitualmente se usa en fotocopiadoras e impresoras y dos bolígrafos bic (2 cruzamientos),

---

<sup>214</sup>Kasas S., Khanmy Vital, A., Dietler, G., *Examination of line crossings by atomic force microscopy*. Forensic Science International. 2001, 119: () 290–298.

## ***Cruzamientos: Establecimiento de la Secuencia Temporal***

dos útiles de gel (dos cruzamientos), un útil de gel y un bolígrafo (2 cruzamientos), en todos ellos se ha marcado con un 1 la cara que se ha rallado en primer lugar y con un 2 la cara que se ha rallado en segundo lugar. Igualmente se ha marcado con una flecha al final de los trazos el sentido de los mismos.

Para realizar el análisis se ha utilizado un microscopio confocal laser dual Sensofar PL $\mu$  2300. El Sistema confocal del mismo mide alturas en superficies que van desde lisas a muy rugosas. La muestra es escaneada verticalmente en diferentes planos, consiguiendo así que cada punto de la superficie pase a través del foco. Este sistema posee una alta resolución lateral que va desde 0.935  $\mu\text{m}$  para el objetivo de menor aumento (10X) hasta 0.311  $\mu\text{m}$  para el de mayor (100X). La resolución vertical se encuentra en la escala de los nanómetros. Los objetivos confocales utilizados así como sus características se recogen en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1.** *Tipos y características de los objetivos confocales del microscopio SensofarPL $\mu$  2300.*

	Resolución lateral ( $\mu\text{m}$ )	Repetibilidad RMS <sup>215</sup> (nm)	Campo
<b>10X</b>	0.935	<1	1245 x 943
<b>20X</b>	0.701	<1	614 x 460

<sup>215</sup> Diferencia de dos mediciones consecutivas en un espejo de calibración plano (con ambiente, presión y temperatura, controlado, y aislamiento de las vibraciones)

## **Capítulo 4**

El Microscopio dual Sensofar PL $\mu$  2300 puede funcionar como confocal con objetivos 10x, 20x, 50x y 100x y como interferómetro con objetivos 10x y 20x, con programa de reconstrucción y análisis.

Los objetivos interferométricos disponen de un divisor de haz que envía una parte de la luz a la superficie de la muestra y otra parte a un espejo de referencia. La luz reflejada de estas dos superficies se recombina formando bandas de interferencia que se recogen en una cámara CCD. Mediante un barrido vertical se localizan los puntos de enfoque para cada punto de la muestra, generando así un mapa tridimensional de la superficie con resolución sub-nanométrica en el eje vertical.

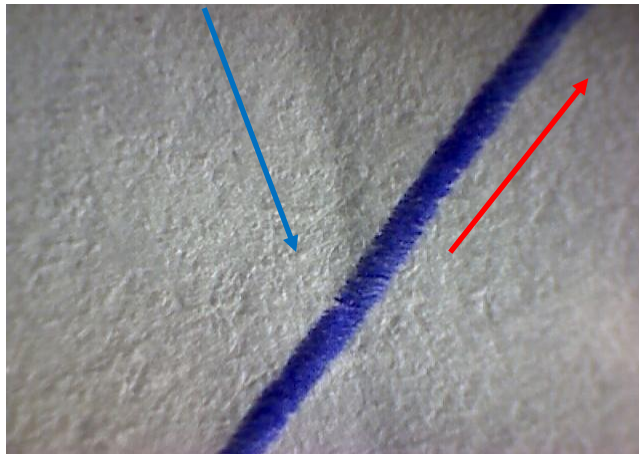
### *Resultados y discusión*

Los resultados obtenidos son imágenes topográficas en tres dimensiones que pueden y deben ser interpretadas en función del cruzamiento analizado. Es decir, para analizar una imagen confocal se debe tener primero en cuenta la cara por la que se ha tomado la imagen y en segundo lugar e imprescindible el sentido del trazo de ambas líneas que conforman el cruzamiento. Sin estos requisitos es imposible realizar una interpretación adecuada de las imágenes.



## ***Cruzamientos: Establecimiento de la Secuencia Temporal***

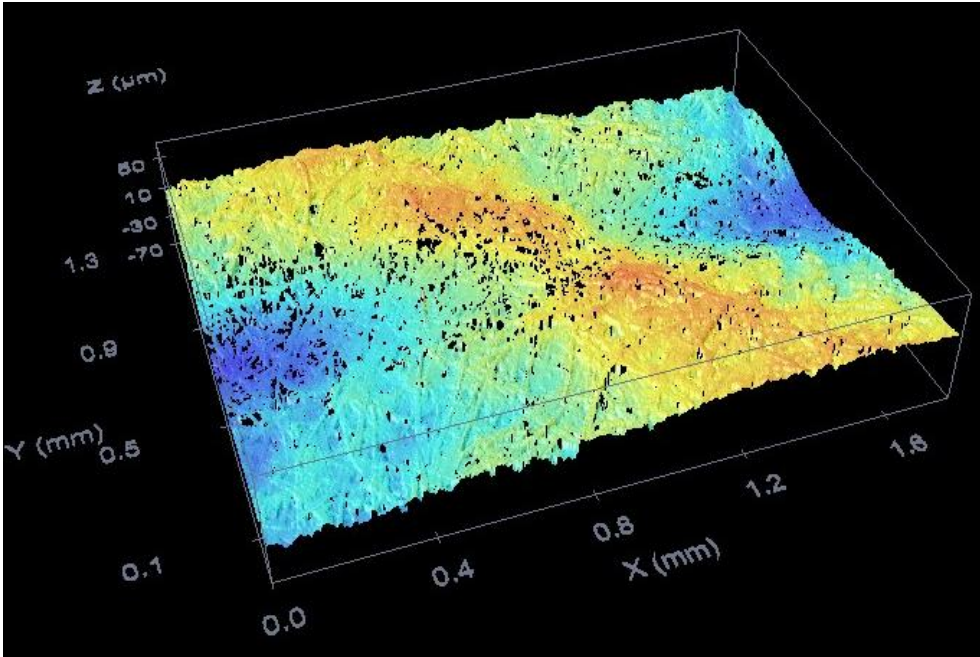
A continuación se estudia el cruzamiento indirecto de dos bolígrafos en un papel de 80 g/m<sup>2</sup>. En la Fig. 4.18 puede verse una imagen en 2D tomada con un microscopio digital a 140X con luz rasante del cruzamiento que posteriormente se va a analizar con la microscopía digital. En rojo está marcado el sentido del avance del bolígrafo del trazo de la cara superior y en azul el sentido del de la cara inferior.



---

**Fig. 4.18.** *Imagen de un cruzamiento indirecto 140X de dos bolígrafos. En rojo se marca el sentido del trazo que está en la cara superior, en azul el del que está en la cara inferior.*

En la Figura 4.19, puede verse el cruzamiento en tres dimensiones obtenido tras el análisis con el microscopio confocal. Los tonos en azul son bajorrelieves, siendo más profundos los de mayor intensidad y los tonos en marrón-ocre-amarillo son los altorrelieves, que, al igual que en el caso anterior, los puntos más altos son los que presentan el color más intenso.



**Fig. 4.19.** *Imagen de un cruzamiento indirecto de dos trazos de bolígrafo 20 X tomado con un microscopio confocal láser. El trazo azul, en la cara superior, ha sido realizado en primer lugar, el trazo ocre-amarillo ha sido realizado en segundo lugar.*

Analizando la imagen: si se sigue el trazo en amarillo (siempre teniendo en cuenta que avanza en sentido SE) se ve como, al encontrarse con el azul sufre en primer lugar un parón y una disminución en la presión (disminución de la intensidad de color) y en segundo lugar un claro estrechamiento. Todo esto se recupera tras

### ***Cruzamientos: Establecimiento de la Secuencia Temporal***

“cruzar” el cauce del trazo azul, observándose en ese punto un aumento de la intensidad de la presión.

Si se estudia el recorrido del trazo azul (que avanza en sentido NE) no se observa ninguna desviación ni ningún estrechamiento. Únicamente se ve justo en el punto del cruzamiento menor intensidad en la profundidad del trazo.

Todos estos hechos son compatibles con que el trazo azul se ha realizado en primer lugar y el de la cara inferior (en sobre relieve marrón-amarillo) se ha realizado en segundo lugar, tropezando con el surco pre-existente del trazo 1 y teniendo un comportamiento como el que ya se ha explicado en la imagen 4.2, en el que el trazo realizado en segundo lugar sufre un parón con un punto de aumento de presión, un estrechamiento y desviación del recorrido mientras supera el surco, tras lo que se recupera con produciéndose en ese lugar puntual un aumento de presión.

Resultados similares se han obtenido para el resto de las probetas, ahora bien, aunque la microscopía confocal laser es una técnica prometedora para la resolución de estos tipos de cruzamientos, es necesario conocer la técnica (por otro lado acreditada por los analistas de documentos) para determinar el sentido de los trazos una vez que estos hayan sido depositados en el papel, ya que sin este dato

## Capítulo 4

no se podrán resolver correctamente las imágenes de microscopía confocal para los cruzamientos indirectos.

### 4.5. CRUZAMIENTOS DIRECTOS

---

#### 4.5.1. Estudio de cruzamientos directos entre trazos de escritura manual homogéneos y heterogéneos con microscopía confocal láser, (MCL).

##### *Materiales y métodos*

Para el estudio de la secuencia temporal en cruzamientos de escritura manual tanto homogéneos como heterogéneos se han construido probetas con papel blanco multiuso de 80 g/m<sup>2</sup>.

En el mismo se han realizado los siguientes cruzamientos:

##### *Homogéneos:*

**A.** 1º Bolígrafo BIC cristal Medium azul / 2º Bolígrafo BIC cristal Medium azul.

**B.** 1º Útil Gel azulForcel® / 2º Útil Gel azulForcel®.

##### *Heterogéneos:*

**C.** 1º Bolígrafo BIC cristal Medium azul/2º Útil Gel azulForcel

**D.** 1º Útil Gel azul Forcel/ 2º Bolígrafo BIC cristal Medium azul.

**E.** 1º Bolígrafo BIC cristal médium azul/ 2º Bolígrafo Faber Castell tinta azul.

F. 1º Bolígrafo Faber Castell tinta azul /2º Bolígrafo BIC cristal médium azul.

El equipo que se ha utilizado ha sido el mismo que en el apartado anterior, microscopio dual SensofarPL $\mu$  2300, que combina la técnica confocal y la interferometría adaptado para la caracterización de superficies de materiales. Como ya se ha dicho el Sistema confocal del mismo mide alturas en superficies que van desde lisas a muy rugosas.

Mientras que el Sistema interferómetro se emplea en superficies que van desde muy lisas hasta moderadamente rugosas. Esta técnica combina la luz reflejada por la superficie de la muestra con un haz de referencia formándose franjas de interferencia. La resolución lateral es similar a la del sistema confocal, sin embargo posee mayor resolución vertical.

Se han dispuesto de los mismos objetivos confocales que los empleados en el apartado anterior y que se pueden ver en la tabla 6.1, y de los objetivos interferométricos que se recogen en la tabla 6.2. Los primeros experimentos se realizaron con objetivos confocales pero, posteriormente se optó por los objetivos interferométricos ya que se obtenían mejores resultados.

**Tabla 6.2.** *Tipos y características de los objetivos interferométricos del microscopio SensofarPLμ 2300*

---

	Resolución lateral ( $\mu\text{m}$ )	Repetibilidad RMS (nm)	Campo
<b>10X</b>	0.935	<50	1260 x 946
<b>20X</b>	0.623	<20	625 x 468
<b>50X</b>	0.350	<4	273 x 205
<b>100X</b>	0.311	<3	126 x 94

---

### *Resultados y discusión*

#### **Cruzamientos homogéneos**

El microscopio confocal láser permite determinar el perfil y la topografía microscópica de superficies de objetos tridimensionales sin contacto y, por lo tanto, sin afectar a la muestra. La posibilidad de realizar secciones ópticas variando el plano de enfoque a diferente profundidad permite obtener imágenes tridimensionales. A partir de las secciones ópticas es posible aplicar técnicas de reconstrucción 3D que permiten visualizar estructuras. Igualmente, al obtenerse la imagen digital es posible aplicar sobre ella toda una serie de técnicas de análisis de imágenes como realce de imágenes para mejorar su

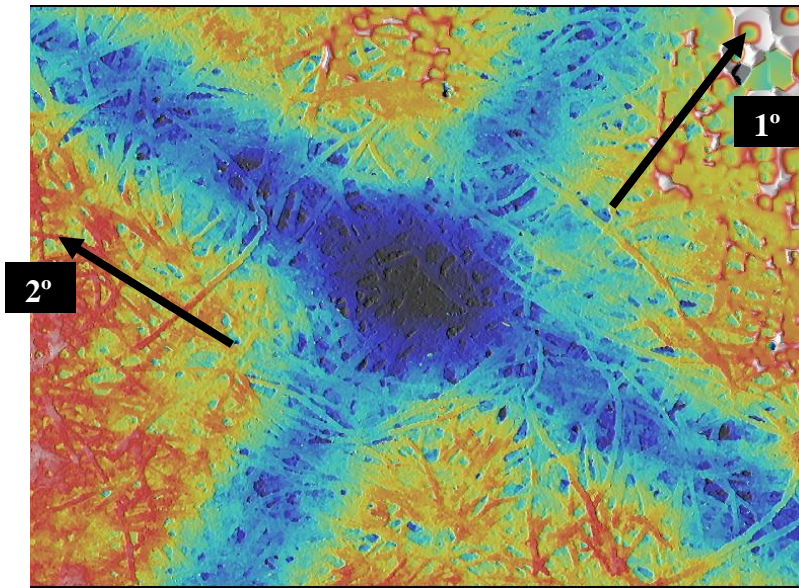
## ***Cruzamientos: Establecimiento de la Secuencia Temporal***

calidad, combinación de imágenes, medida de intensidades, medidas morfométricas, etc.

Se ha considerado por tanto indicado para estudiar de una forma topográfica las interacciones que sufren los dos surcos de bolígrafo de un trazo homogéneo, sin tener en cuenta que ambos trazos estén constituidos por la misma tinta.

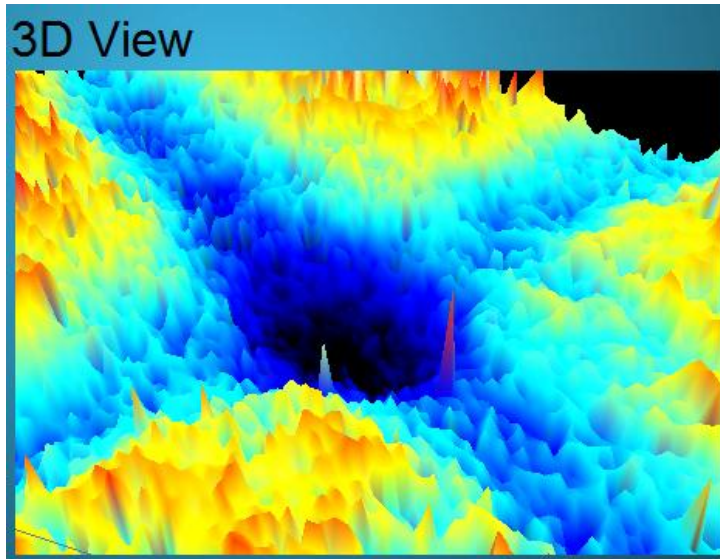
Puesto que la profundidad del surco que se deja al escribir con un bolígrafo es mayor que el dejado por un útil gel, lo que cabía esperar a priori es que esta técnica permitiera estudiar mejor los cruzamientos entre trazos de bolígrafo que entre trazos gel. Lo que se puede ver en las imágenes es que, contrariamente a lo esperado, este hecho no influye demasiado en el estudio de cruzamientos. Sin embargo, la utilización de un objetivo de 50X, mejora ostensiblemente la calidad de las imágenes (se realizan muchas más tomas para constituir la imagen en tres dimensiones) con respecto a las tomas de 20X.

Los resultados para los cruzamientos homogéneos son similares tanto cuando se trata de dos bolígrafos o de dos útiles de tinta gel, Fig. 4.20 a) y b) y Fig. 4.21 a) y b). En las mismas se puede ver en azul, de más claro a más oscuro la profundidad del surco o trazo, mientras que en naranja-amarillo las partes que están en sobre relieve.

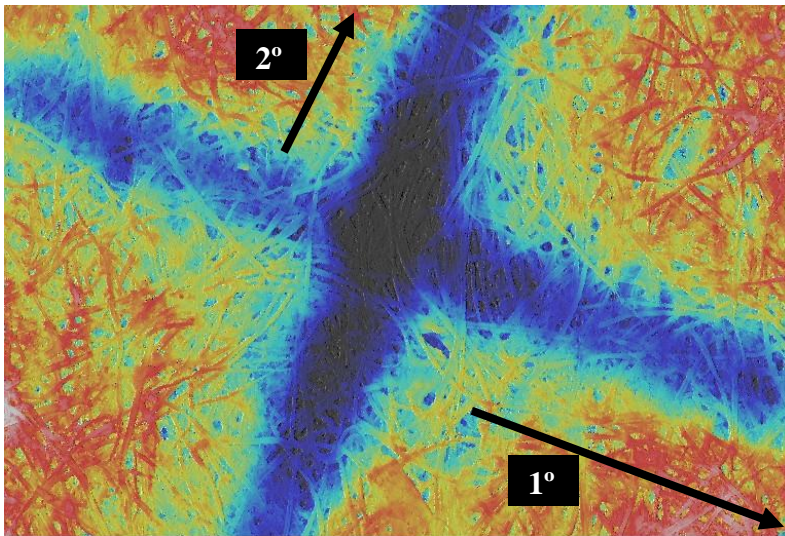


**Fig. 4.20.a)** Imagen tomada con el microscopio SensofarPL $\mu$  2300 con objetivo confocal de 20 X del cruzamiento de dos trazos de tinta realizados por un mismo bolígrafo BIC cristal y una misma mano.

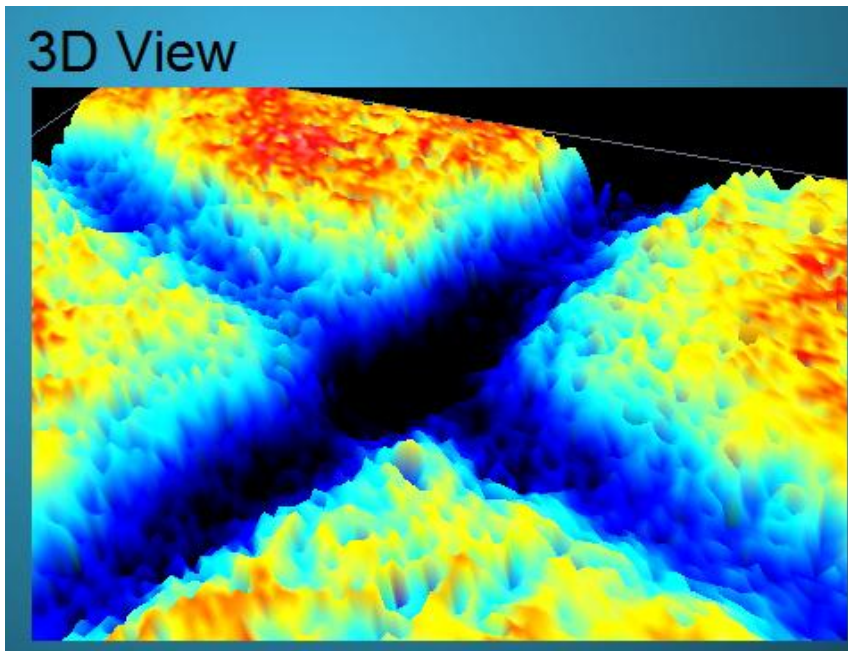




*Fig. 4.21.b) Vista en tres dimensiones de la imagen anterior.*



*Fig. 4.22. a) Imagen del cruzamiento de dos trazos del mismo útil gel. Tomada con objetivo de 50 X.*

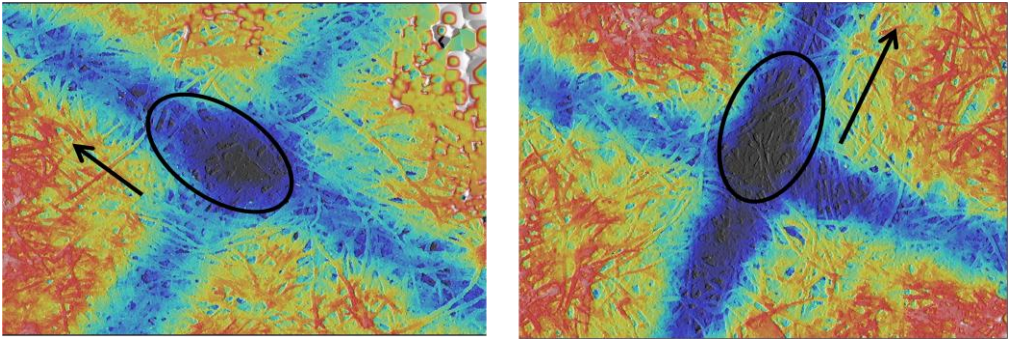


**Fig. 4.22.b)** Vista en tres dimensiones de la imagen anterior.

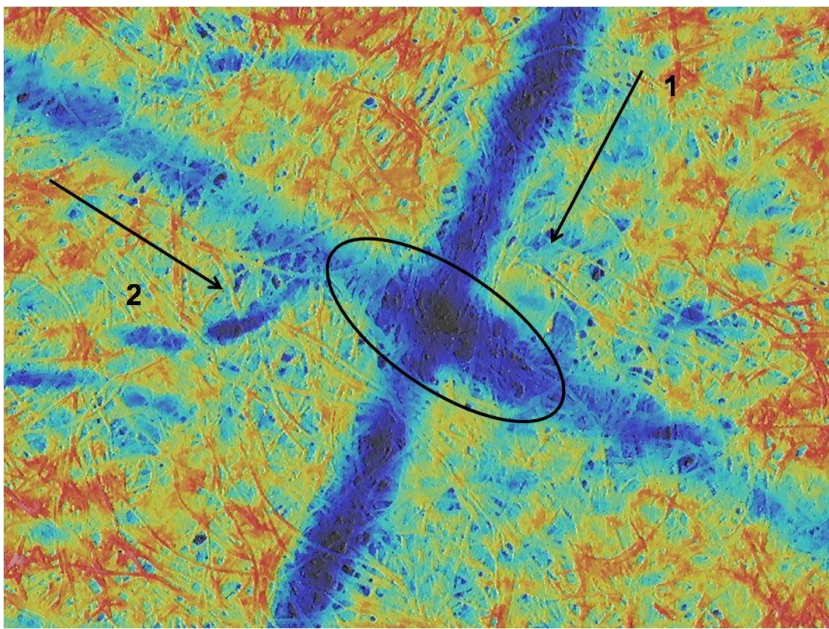
Tal y como afirma Spagnolo<sup>216</sup> al realizar estudios de profilometría 3D en cruzamientos, y tal y como se observa en algunos casos bajo el estereomicroscopio, en ambos casos puede observarse la presencia de una estructura “oval” con su eje longitudinal en la dirección del segundo trazo, en dónde los dos trazos se han cruzado, Figs. 4.23 y 4.24.

---

<sup>216</sup>Spagnolo, G. S.; *Potentiality of 3D Laser Profilometry to Determine the sequence of Homogenous crossing line son Questioned Documents*. Forensic Science International, 2006, 164: 102-109.



**Fig. 4.23.** Imagen de un cruce de dos trazos del mismo bolígrafo (izquierda) y de un cruce de dos trazos de un instrumento de tinta gel (derecha) en los que puede verse la deformación oval en el sentido de la escritura del segundo de los trazos.



**Fig. 4.24.** Imagen de un cruce de dos trazos de distinto útil de escritura (1 bolígrafo, 2 gel) en el que puede verse una ligera deformación oval en el sentido de la escritura del segundo de los trazos.

## **Capítulo 4**

Al igual que en el apartado anterior se hace necesario estudiar bajo el estereomicroscopio el cruzamiento con el fin de establecer a priori el sentido de los trazos implicados para poder ver si existe o no la ovalidad presentada en función del movimiento.

En el 80% de las probetas analizadas se han obtenido resultados concluyentes, una vez que se ha establecido los sentidos de los trazos, por lo que, a pesar de que se considera necesario la realización del estudio de más casos y de pruebas ciegas, el microscopio confocal láser es una herramienta promisoría para la resolución de cruzamientos directos entre útiles de escritura manual tanto homogéneos y heterogéneos.

Una de las grandes ventajas de este método es que es no destructivo para el documento y para la muestra.

### ***Cruzamientos heterogéneos***

En estas intersecciones habrá que estudiar la interacción entre los rastros dejados por los diferentes instrumentos que generan los trazos que intervienen:

- 1.- Escritura manual: surco
- 2.- Chorro de tinta: creación de una ligera capa de tinta y absorción por parte de las fibras del papel.

3.- Impresora láser: creación de una capa de tóner depositado sobre la superficie del papel.

En el presente trabajo se han analizado únicamente los cruzamientos entre útiles de escritura manual dejando para un próximo estudio la interacción de éstos con textos impresos.

**4.5.2. Estudio de cruzamientos entre textos impresos con impresoras de inyección de tinta y diferentes trazos de escritura manual mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).**

*Materiales y métodos*

Se han realizado 22 probetas imprimiendo textos sobre papel con las siguientes impresoras (tanto inkjet como laser: Inkjet HP PSC 1315, HP Office 5610 All in One, Epson Stylus DX3800, Lexmark Optra S 1250, Laser Ricoh Aficio AP 4510, Laserjet 4050N, HP Laserjet 3330.

Las impresiones están cruzadas con rayas realizadas con los siguientes instrumentos de escritura manual que comprenden aquellos de tinta viscosa y fluída: Staedtlerstick 430 M Gt. Britain, Papermate Flexgrip ultra Med, Bic Cristal Mexico, Pilot Hi-Tecpoint V5 Extra fine, Stypen Roller Ball 0.5, Stypen Gel Grip 0.8, Slick gel

## **Capítulo 4**

Inoxcrom 0.7, Edding 1200 superior quality 1 Germany, Edding1200 superior quality 3 Germany y por ultimo una impresion de un sello húmedo negro.

El microscopio utilizado ha sido un Microscopio de Fuerza Atómica Multimode de la casa Veeco - Digital Instruments con controlador Nanoscope IIIa. Software v530r3. Escáner-J (que permite mayor campo). Las puntas utilizadas son de Fosforo (n) dopado con Si. La longitud del cantiléver: 115-135 micras. Y la constante de fuerza o de la sonda: 20-80 N/m.

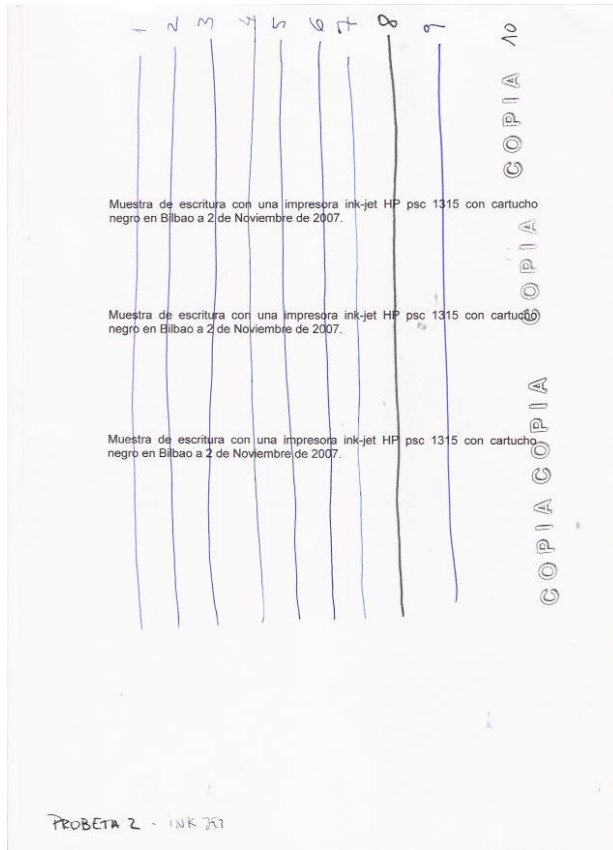
La primera parte del trabajo se centra en el estudio de los trazos de cada útil o impresora por separado. Para ello se han extraído pequeñas porciones de papel entintado y se han tomado las imágenes.

En el caso de las impresoras ink-jet se ha tomado la precaución de realizar dos probetas para la misma impresora (Hp psc 1315), una cuando el cartucho de la tinta estaba completamente lleno y otra cuando la impresora avisaba que necesitaba el cambio de cartucho. La finalidad ha sido descartar que la cantidad de tinta en el cartucho pueda influir en la superficie de la letra y, por lo tanto, en la imagen tomada por el AFM.

### ***Cruzamientos: Establecimiento de la Secuencia Temporal***

La segunda parte del trabajo se centra en el estudio de los cruces entre distintos útiles e impresoras. Para ello se han realizado 22 probetas en papel blanco corriente de 80 g para fotocopidora, en las impares se han impreso textos con las máquinas listadas más arriba y, con posterioridad, se han rayado estos textos con los útiles enumerados. Las probetas pares se han rayado primero con los 10 útiles de escritura y después, se han metido en las impresoras de la lista. Esto crea un total de veinte tipos de cruces con cada impresora, diez con la impresora abajo y diez con la impresora arriba. Para cada par de útil/impresora tendremos dos probetas en una el texto de la impresora estará debajo del trazo del útil mientras que en la otra será el trazo del útil el que esté bajo el texto impreso.

Probetas: se muestra un ejemplo del tipo de probeta empleada en la Fig. 4.25.

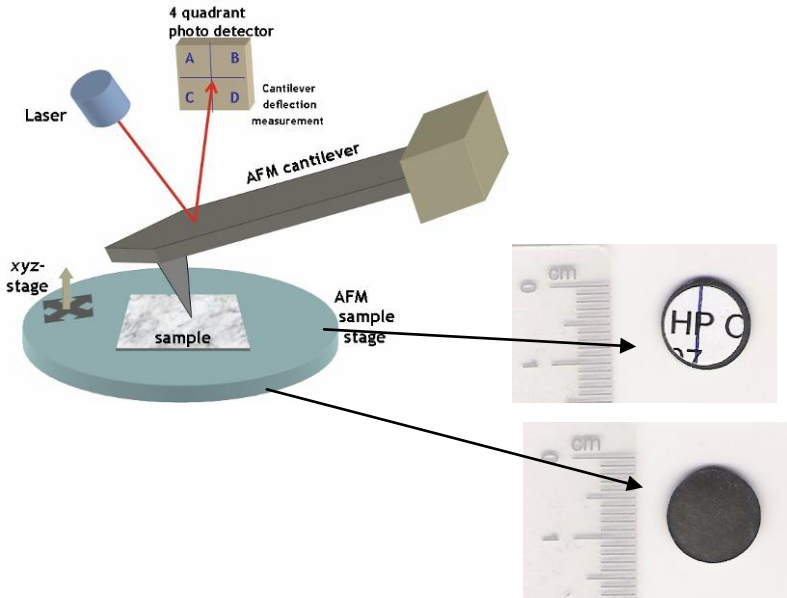


**Fig. 4.25.** Imagen escaneada de una de las probetas utilizadas en el estudio.

Cada cruzamiento ha sido extraído de la probeta con un sacabocados, en nuestro caso, por tratarse de un experimento de laboratorio se han cortado, para mayor facilidad en el manejo posterior, círculos de 1 cm de diámetro, que se han pegado en el soporte del microscopio con un celo de doble capa, Fig. 4.26. Este círculo puede ser reducido hasta un máximo de 3 mm de diámetro con el fin de dañar lo menos



posible el documento a estudio. Si se redujera más se distorsionaría la superficie y el AFM necesita una superficie plana para poder trabajar.



**Fig. 4.26.** Esquema AFM, anverso (izquierda) y reverso (derecha) del cruce extraído de la probeta y pegado en la superficie metálica del AFM con cinta de doble cara. Corresponde al texto de la HP Office 5610 sobre Stypen Gel Grip 0,8 (Probeta 4)

### *Resultados y discusión*

Este trabajo constituye un estudio preliminar sobre la validez del AFM como una nueva herramienta en el estudio de los cruzamientos de trazos heterogéneos, y, en particular, de los cruces entre textos

## **Capítulo 4**

impresos con impresoras ink-jet y láser por un lado y diferentes útiles de escritura por otro tales como bolígrafos, rollerball e instrumentos de tinta gel.

El estudio se basa en las diferencias microscópicas que se observan en la superficie de un papel cuando se deposita un trazo de tinta con los distintos instrumentos de escritura manual citados, así como cuando se imprime una letra con una impresora de inyección o láser.

Evidentemente, los cruces homogéneos no tienen cabida en este estudio toda vez que las imágenes recogidas por el AFM de ambos trazos presentarán características topográficas similares que no permitirán la discriminación.

Las diferentes características mecánicas de los útiles de escritura, así como la diversa composición de las tintas que, a su vez, ofrece diferencias en la viscosidad de los trazos, en la adherencia de la tinta al papel, etc., conducen a pensar que un estudio pormenorizado de estas superficies con un microscopio de fuerza atómica (AFM) ofrezca imágenes claramente diferenciadas.

Un bolígrafo, por ejemplo, produce un aplastamiento de las fibras del papel al avanzar la punta sobre el mismo para construir un trazo, a su vez, la propia composición no acuosa de la tinta hace que ésta no sea

absorbida por las fibrillas del papel. Sin embargo, en un rollerball (útil de tinta fluida), la indentación sobre el papel es menor, y se podría observar un aspecto más plumoso del trazo, la tinta es menos densa por lo que la capa de tinta depositada presentará características distintas que en el caso anterior; un útil de tinta gel, por las propias características de esta tinta, más similar a una pintura, tendrá mucho más poder de cobertura. Si se estudia el mecanismo de impresión de impresora ink-jet se tendrá que la tinta ha sido inyectada en forma de gota sin que medie ninguna presión sobre el papel como en los útiles de escritura manual. En el caso de una impresión láser lo que sucede es que se crea una capa de tóner (plástico), es decir se crea una nueva capa que, evidentemente, modifica la superficie del papel. Desde este punto de vista cabe pensar que la superficie del papel entintado será diferente dependiendo de la tinta utilizada y de la forma de depósito de la tinta sobre el papel.

### **Estudio de los útiles y las impresoras**

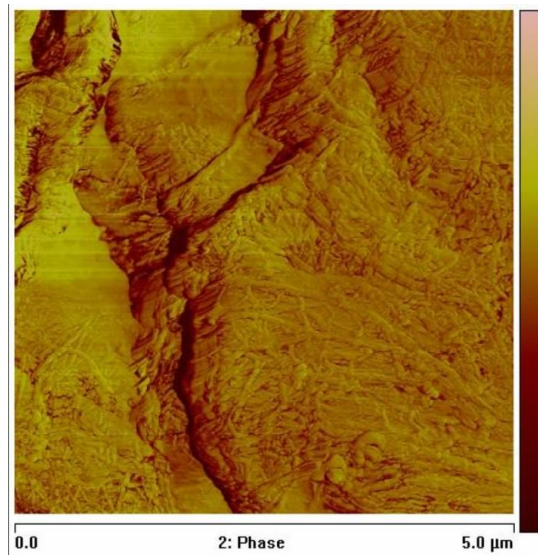
Las primeras muestras que se estudiaron bajo el microscopio han sido primero la superficie del papel sin ningún tipo de tinta, luego las superficies que dejan las tintas de los distintos útiles tanto bolígrafo como rollerball y de tinta gel, sobre el papel al depositarse en el

## Capítulo 4

mismo. Posteriormente se han estudiado los trazos de tinta de los textos impresos con diferentes impresoras ink-jet y láser.

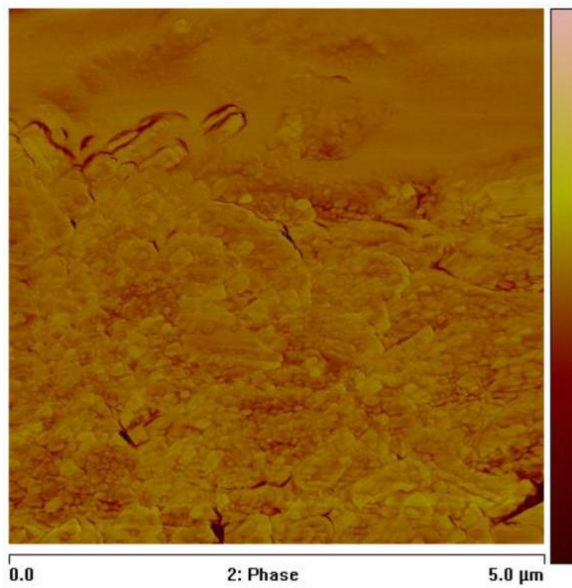
Tal y como se había supuesto y como se puede ver en las imágenes que se presentan a continuación el papel, así como cada útil de escritura y cada tipo de impresión proporcionan imágenes diferentes de las superficies mediante AFM.

En la imagen del papel se puede ver las fibras que lo componen, Fig. 4.27. Estas fibras quedan cubiertas por las diferentes tintas cuando se depositan sobre el mismo Fig. 4.28 a), b) y c)

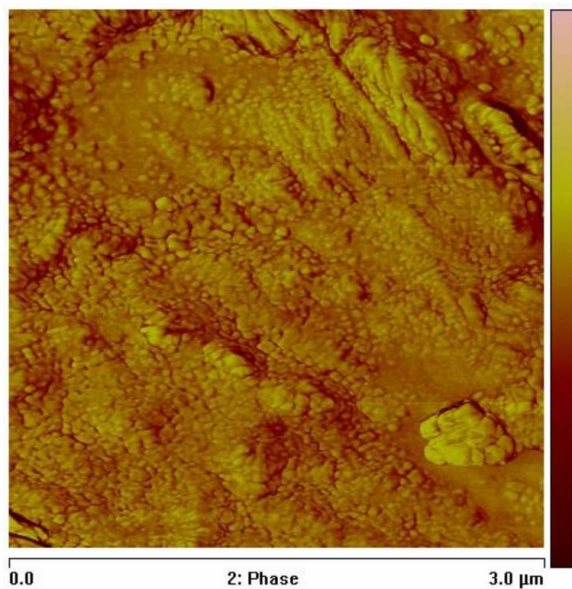


---

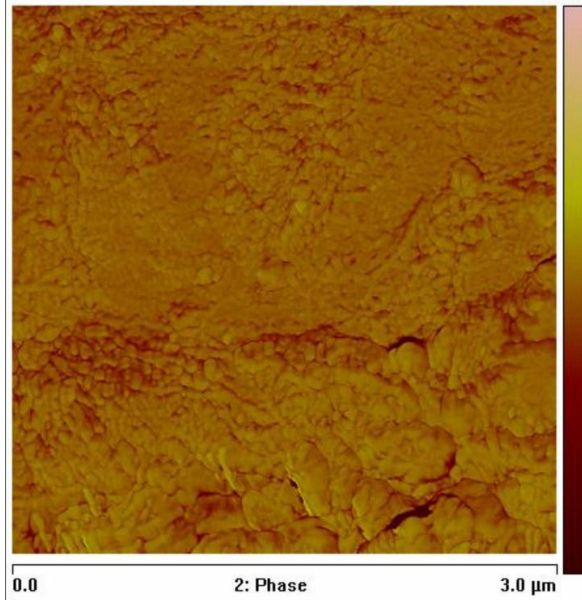
**Fig. 4.27.** *Imagen en fase obtenida de una muestra del papel utilizado en este estudio.*



**Fig. 4.28. a)** *Imagen en fase obtenida de un trazo de tinta depositado por un bolígrafo: Bic Cristal made in México.*



**Fig. 4.28. b)** *Imagen en fase del trazo de tinta sobre papel depositado por un rollerball: Hi-Tecpoint V5 Extra fine.*

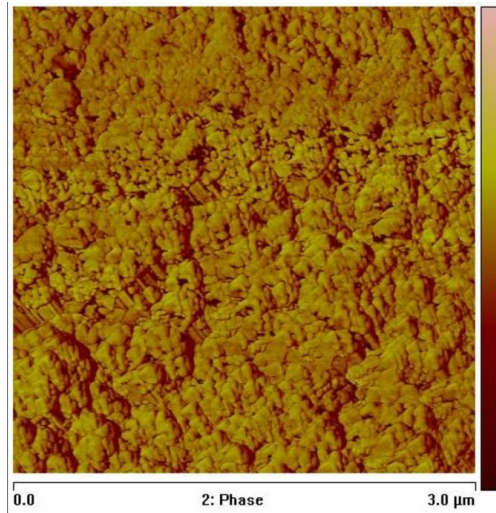


**Fig.4.28. c)** *Imagen en fase de la superficie de la tinta depositada por un útil gel ink: Stypen Gel Grip 0.8*

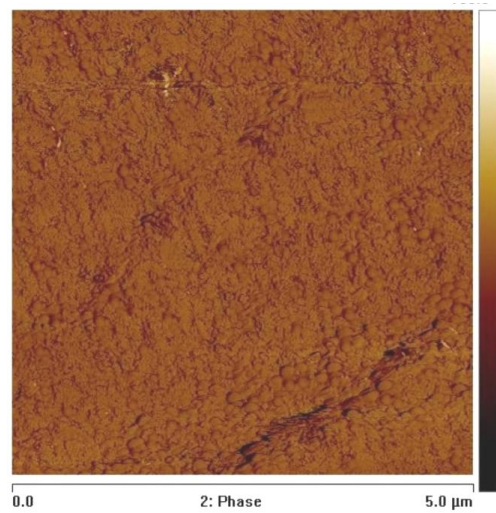
El estudio de la superficie de la tinta sobre el papel proveniente de los diferentes útiles de escritura, bolígrafo, rollerball y útil de tinta gel, revela similitudes y diferencias entre ellos. Entre las semejanzas se destaca la completa cobertura de las fibras del papel y la aparición de pequeños grumos o partículas de forma redondeada que se pueden observar en las tres imágenes anteriores. Así como las áreas planas que se repiten abarcando una mayor o menor superficie.

En lo que respecta a las impresoras se han obtenido resultados diversos. Mientras que no se han tenido dificultades para tomar las imágenes de las entradas depositadas con las diversas impresoras ink-

jet Figs. 4.29 a) y b), se han encontrado múltiples dificultades para obtener buenas imágenes de la superficie de la entrada creada con las impresoras láser.



**Fig. 4.29. a)** *Imagen en fase de una entrada de tinta depositada por una impresora ink jet HP 1315.*



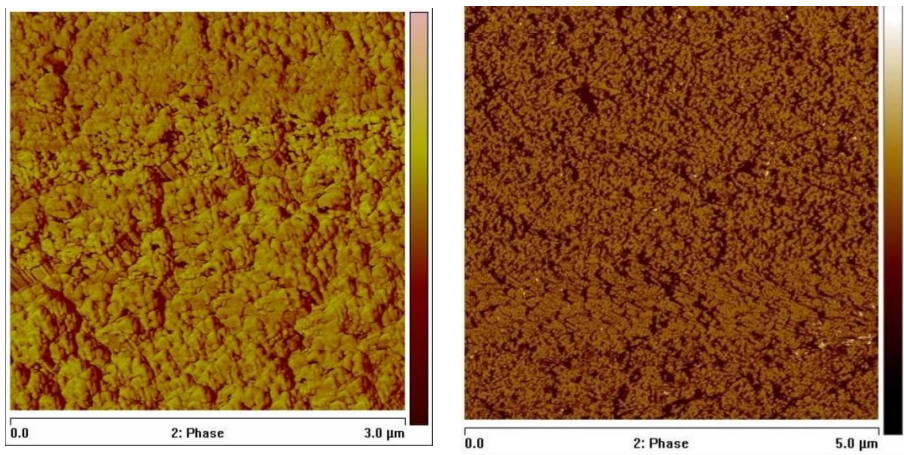
**Fig. 4.29. b)** *Imagen en fase de una entrada de tinta depositada por una impresora ink jet Epson Stylus.*

## **Capítulo 4**

Como puede observarse en las imágenes anteriores las impresoras ink-jet (Figs. 4.29 a) y b)) presentan una superficie rugosa pero con una rugosidad homogénea muy diferente a la alternancia de partículas redondeadas y áreas más lisas de los útiles de escritura manual.

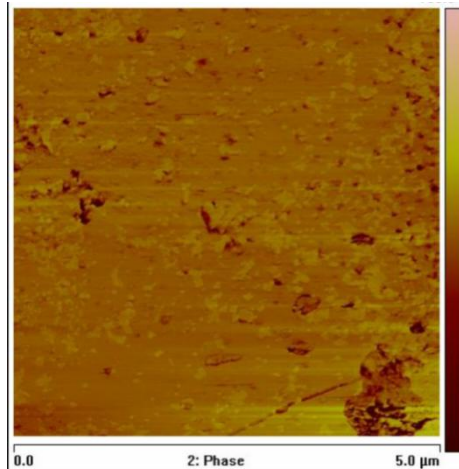
Con el fin de tener en cuenta el máximo número de variables posible, se han repetido las imágenes de la impresora ink-jet HP 1315 con el cartucho lleno de tinta y con el cartucho prácticamente vacío cuando la impresora abre un cuadro de diálogo en el que pide el cambio del mismo con el fin de observar si existen diferencias en la topografía de la superficie de la tinta en función del momento, o, lo que es lo mismo si existen diferencias topográficas en la superficie dependiendo de la cantidad de tinta remanente en el cartucho. No se han establecido diferencias de importancia dependiendo de la cantidad de tinta presente en el cartucho. El estudio de las imágenes no proporciona diferencias de interés en ambos casos, Fig. 4.30, por lo que se estima que la cantidad de tinta existente en el cartucho, es decir si éste está medio lleno o medio vacío no es una variable a tener en cuenta puesto que no distorsiona la imagen de superficie.





**Fig. 4.30.** *Izquierda* Imagen en fase obtenida de una entrada de tinta depositada por una ink jet HP 1315 con el cartucho lleno. *Derecha* Imagen en fase obtenida de una entrada de tinta depositada por una ink Jet Hp 1315 con el cartucho acabándose.

Hay que tener en cuenta que las imágenes son creadas por el software y que la adjudicación del color lo hace el mismo programa con el fin de crear una sensación 3D, y no marca diferencias, a la derecha de cada imagen se puede ver un testigo con las tonalidades asignadas en cada caso.



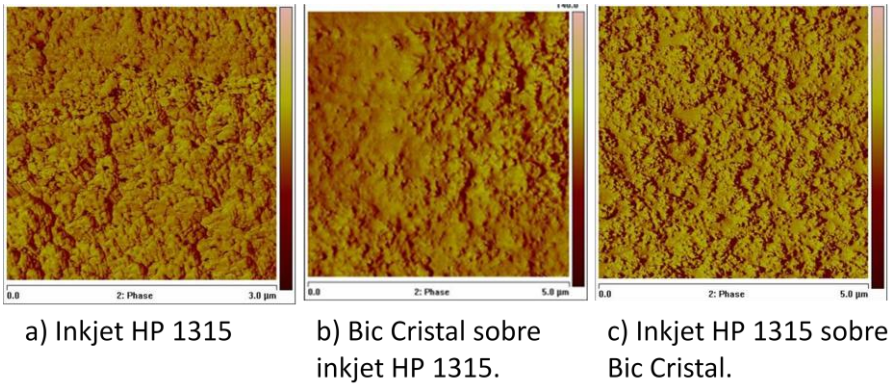
**Fig. 4.31.** *Imagen en fase de la superficie de una entrada depositada por una impresora Láser Lexmark Optra S 1250.*

Con respecto a las imágenes tomadas de las impresoras láser, aquellas que se han podido obtener (Fig. 4.31), se diferencian mucho entre ellas, ahora bien, se han presentado muchas dificultades para lograr imágenes adecuadas de las superficies de los textos impresos con impresoras láser. Una explicación a este hecho puede ser que el microscopio de fuerza atómica necesita operar con superficies muy planas y, a pesar de lo que pueda parecer a simple vista, a estos aumentos el tóner depositado sobre el papel presenta pequeños surcos que hacen que la punta del cantiléver pierda contacto, saliéndose fuera de los límites admitidos para el eje “z”. Debido a esta dificultad y su agudización en los puntos de cruce no se ha seguido adelante con el estudio en las impresoras láser. Se ha considerado

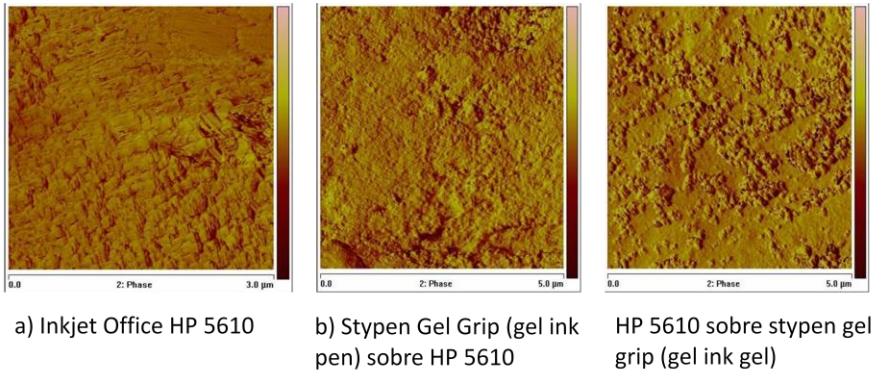
que el AFM no es la herramienta idónea para el estudio de cruzamientos cuando en los mismos interviene una impresión láser.

### **Estudio de cruzamientos**

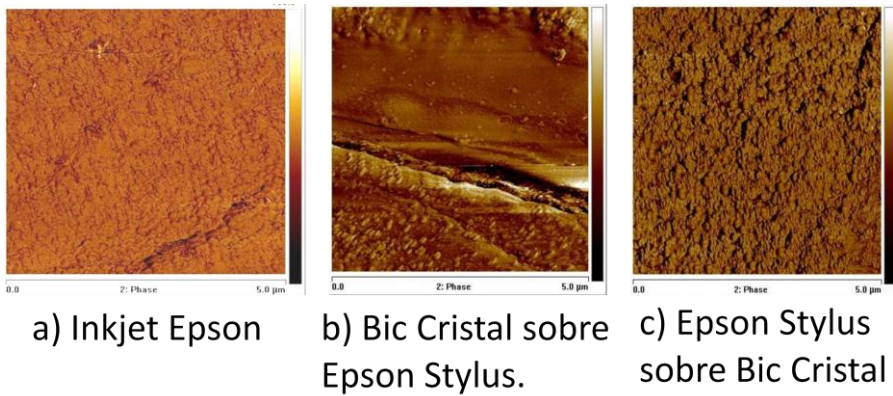
Se estudian a continuación los resultados de varios cruces heterogéneos. Las imágenes se presentan en triadas correspondientes a una misma impresora. La primera de las imágenes de cada triada (a) corresponde a la imagen de la superficie de la tinta depositada por una impresora sobre el papel fuera de cualquier punto de cruce. La segunda de las imágenes de la triada (b) se corresponde con la de la superficie de un trazo de tinta de esa misma impresora sobre la que se ha depositado una tinta diferente con un útil de escritura manual. La tercera de las imágenes (c) corresponde a la superficie de una línea trazada con un útil de escritura que ha sido cubierta con posterioridad por la tinta del texto impreso con la impresora.



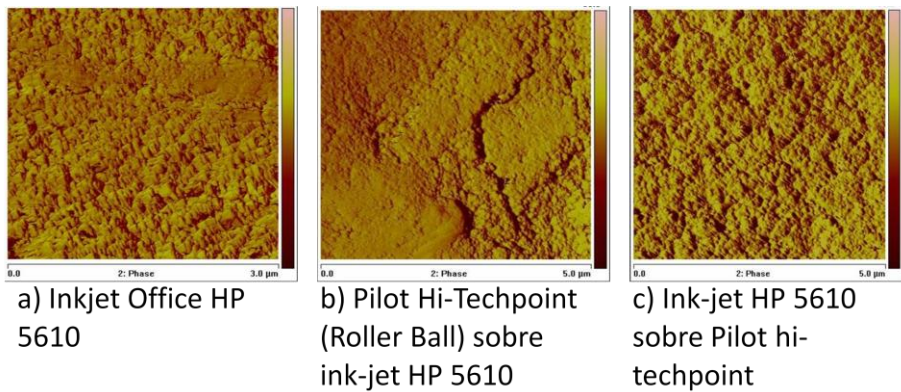
**Fig. 4.32. a-c. Cruzamiento de bolígrafo Bic e Inkjet Hp 1315**



**Fig. 4.33. a-c. Cruzamiento de impresora Inkjet HP 5610 con un gel stypen gip.**



**Fig. 4.34. a- c. Cruzamiento entre impresión inkjet y Bic Cristal.**



**Fig. 4.35. a-c. Cruzamiento entre impresión inkjet HP 5610 y Pilot Hitechpoint.**

Existe un denominador común entre todas las triadas de imágenes presentadas, Fig. 32-35. Se pueden ver semejanzas entre las imágenes tomadas de la superficie de la tinta de la impresora depositada directamente sobre el papel y aquellas en las que la tinta de la impresora está depositada sobre el trazo de tinta depositada por los diferentes útiles de escritura manual. En todas estas imágenes se

## **Capítulo 4**

observa una superficie rugosa, con pequeñas protuberancias, muy probablemente debidas a la forma y a velocidad, en la que se deposita la gota de tinta sobre el papel. La aparición de las mismas y la no existencia de áreas de superficies planas conducen a pensar que la tinta de la impresora se ha situado sobre el trazo dejado por el útil de escritura manual.

Cuando es la línea de los útiles de escritura manual la que se deposita sobre la impresión de tinta pueden observarse como características amplias áreas planas en todas las imágenes ocupando una mayor o menor cantidad de superficie. La aparición de estas áreas planas es sinónimo de que la tinta del útil de escritura ha sido depositada sobre el texto impreso a máquina.

### *Factores distorsionantes:*

Entre los factores a tener en cuenta como posibles causantes de una distorsión en el resultado de las imágenes de la superficie está el manoseo que ha sufrido el papel. El hecho de que una huella dactilar de un sujeto que ha tenido el papel en sus manos haya podido coincidir espacialmente con el cruzamiento cuando se ha agarrado el papel puede ser un factor de distorsión en la imagen obtenida por el AFM. Fig. 4.36.



---

**Fig. 4.36.** *Huella dactilar sobre cruzamiento revelada con una solución de ninhidrina en 2-propanol.*

Durante toda la investigación en lugar de manipular el papel con guantes en las condiciones de laboratorio más favorables, se han manipulado el papel con manos descubiertas con el fin de asemejar en la medida de lo posible las condiciones de la investigación a las normales en las que se mueve un papel en una oficina. Igualmente el archivo de las probetas se ha realizado en carpetas de cartón y en bolsas de plástico para contener documentos de forma aleatoria.

Si el resultado de un cruzamiento no es claro podrá deberse a lo expuesto con anterioridad por lo que habrá que repetir la imagen o bien con el mismo cruzamiento (tener en cuenta que estamos analizando superficies del orden de las  $\mu$  y que, por lo tanto al repetir la imagen se analizará otro punto del cruzamiento) o bien con otro cruzamiento si existiera. Si al repetir la imagen sigue sin poder

## **Capítulo 4**

determinarse un área plana o la rugosidad similar a la de la impresora ink jet de la que se trate, la prueba se dará como no concluyente.

La ventaja fundamental del AFM sobre el SEM es que no existe la necesidad de convertir la superficie a introducir en el microscopio en conductora.

Como desventaja está que es una técnica destructiva del documento aunque no de la muestra. Es decir que hay que perforar el papel en dónde se ubica el cruzamiento para hacer el estudio, y el análisis puede ser repetido tras su preparación sobre el soporte, cuantas veces se necesite, tomando todas las imágenes que se consideren necesarias.

### **4.5.3. Estudio de la secuencia temporal con Microscopio Metalográfico entre texto de impresión láser y firmas sin cruzamientos.**

#### *Materiales y métodos*

Se seleccionaron las impresoras, fotocopadoras e instrumentos de escritura recogidos a continuación:

Impresoras y fotocopadoras:

- Lexmark Optra S1250      Impresora
- Hewell Packard Laserjet 5      Impresora



## ***Cruzamientos: Establecimiento de la Secuencia Temporal***

- |                       |               |
|-----------------------|---------------|
| • Xerox 5621 F        | Impresora     |
| • Canon NP 1550       | Fotocopiadora |
| • Olivetti copia 7025 | Fotocopiadora |

Instrumentos escritores, RollerBall, tinta Gel:

### **Tinta azul**

- Disnak DK 18470
- Disnak DK 1867 Roller ball
- Uniball eye fine UB-157 Roller ball
- Uniballsigno 0,7 (gel)
- Pilot G-2 0,7 (gel)
- Pilot Hi-tecpoint V7 fine
- Pilot V-Ball 0,5
- Edding 1200 superior quality 3
- Stypen Gel Grip 0,8
- Stypen Roller Ball 0,5
- Pentel BK77 Super B
- Inoxcrom Stick gel

### **TintaRoja**

- Bic Metal point
- Pentel hybrid
- Disnakdk 18470

### Microscopios y cámaras

Se ha utilizado un microscopio binocular URA TECHNIC modelo 107, y un microscopio melatográfico URA TECHNIC modelo 173 a los que se les ha acoplado una video cámara ocular ZUZI USB para tomar las imágenes directamente de los microscopios.

## **Capítulo 4**

Los aumentos utilizados con el microscopio metalográfico para realizar estas observaciones han sido de 100 a 600 x.

Se han generado probetas imprimiendo textos en papel blanco multi-función de 80 g/m<sup>2</sup> con las impresoras arriba relacionadas sobre las que se ha escrito con los quince útiles de escritura manual. Igualmente se ha escrito en hojas del mismo papel imprimiendo luego en los mismos los textos con el fin de generar muestras con diferente secuencia escritural.

### *Resultados y discusión*

Se han estudiado las partículas de tóner debajo y sobre los trazos de tinta de los útiles antes mencionados bajo el microscopio metalográfico capturándose las imágenes de las mismas directamente desde el ordenador, observándose que se pueden localizar en todos los casos dos tipos bien diferenciados de partículas cuando éstas están arriba o debajo del trazo de tinta. Es decir que hay un tipo de apariencia de partícula común en todos los casos cuando el tóner ha quedado por encima de la tinta y otro tipo de apariencia de partícula distinto y también común en todos los casos en los que el tóner ha quedado por debajo de la tinta. Es cierto que en ambos casos se pueden localizar partículas cuya apariencia presenta otras

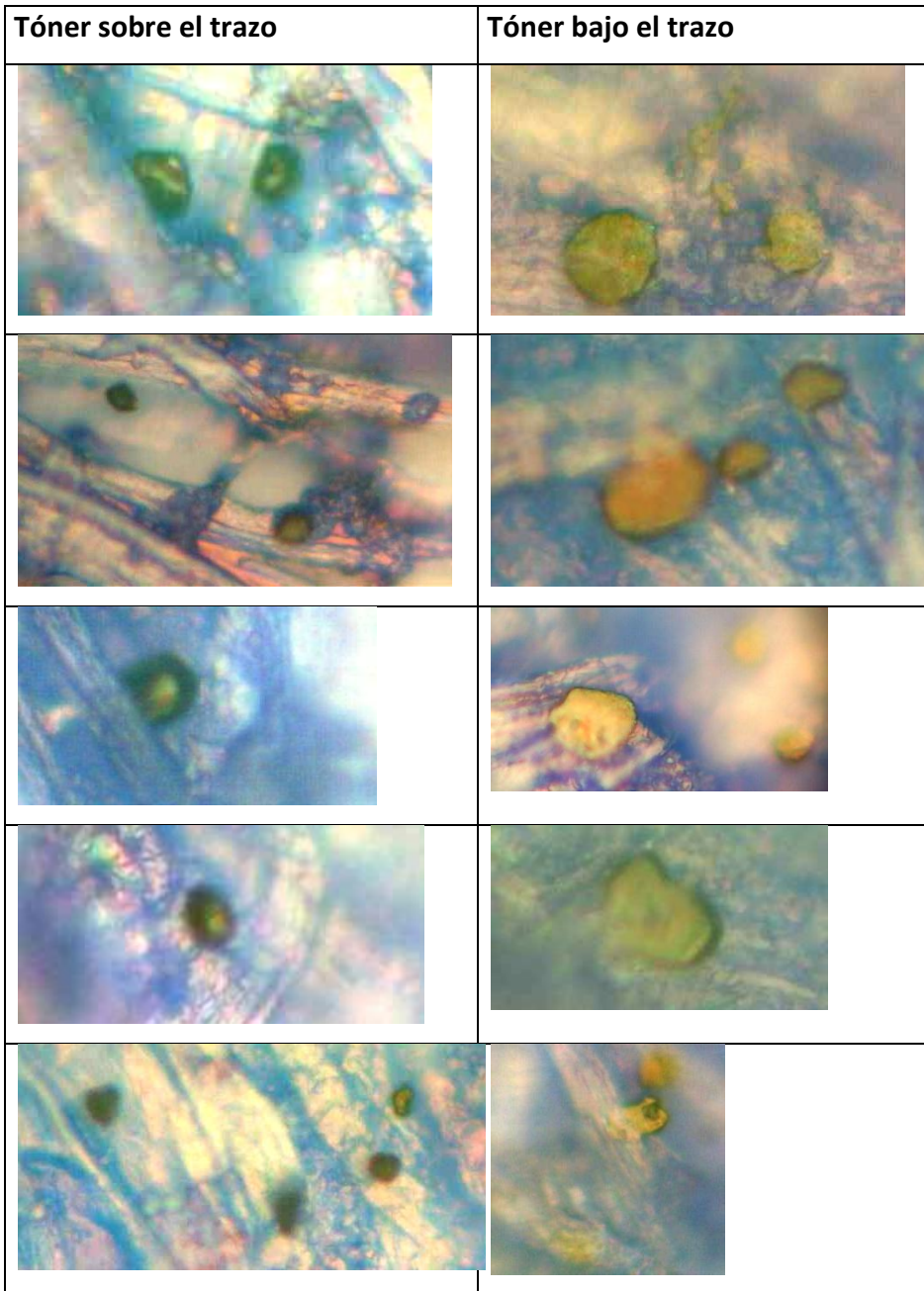
## ***Cruzamientos: Establecimiento de la Secuencia Temporal***

características, pero también es cierto que las abajo descritas aparecen siempre en todos los casos y, por lo tanto, serán indicativas si se encuentran para determinar si el tóner está sobre o bajo la tinta.

Las características que presentan las partículas que se repiten siempre que el tóner está situado sobre la tinta son similares a las que presentan estas mismas partículas cuando están depositadas sobre el papel blanco. Su forma es redondeada, y tienen una apariencia de volumen y un brillo muy característico. El color negro es uniforme y se presenta a lo largo de toda la partícula.

Las características de las partículas que se pueden encontrar y que se repiten sin excepción a lo largo de todos los casos en los que el tóner está situado bajo la tinta son las siguientes: una pérdida del brillo superficial de la partícula, una distribución del color menos uniforme en la que el color negro queda relegado a la circunferencia exterior que limita la partícula, observándose como una sombra negra de la partícula, las formas diversas y menos circulares. Es como si al haber depositado tinta sobre ellas estas hubieran perdido el brillo característico de las partículas de tóner.

Las fotografías que se muestran a continuación no son, ni con mucho, tan ilustrativas para marcar las diferencias como lo es el ojo en el microscopio.

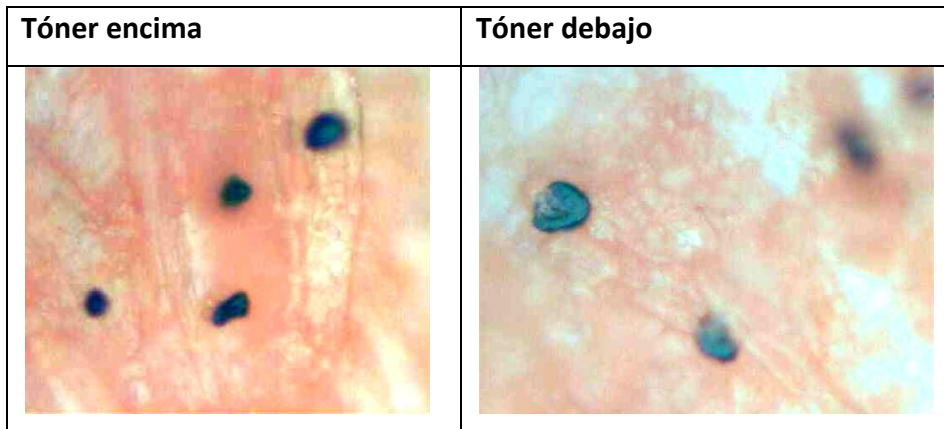


**Fig. 4.37.** Imágenes de las partículas de tóner a 400x con microscopio metalográfico, a la izquierda sobre los trazos de tinta, a la derecha bajo los mismos.

### ***Cruzamientos: Establecimiento de la Secuencia Temporal***

En estas imágenes se pueden ver las diferencias entre las partículas de tóner situadas sobre el trazo de tinta, a la izquierda y aquellas situadas bajo el trazo de tinta, a la derecha.

La Figura 4.38 recoge las partículas de tóner sobre y bajo trazos de tinta roja, con este color de tinta se pueden apreciar igualmente las diferencias entre las partículas situadas sobre y bajo los trazos, ya que las características antes descritas siguen presentes.



**Fig. 4.38.** *Imágenes de las partículas de tóner a 400x con microscopio metalográfico sobre trazos de tinta roja (izquierda), bajo los mismos (derecha).*

Esta técnica tiene la ventaja de ser no destructiva, y su uso es fundamental para determinar si un documento ha sido firmado en blanco (primero la firma y luego el tóner) o en su secuencia habitual (primero el tóner y luego la firma).

### **4.6. CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO**

---

#### **Microscopía Confocal Láser**

El microscopio confocal láser tanto con objetivos confocales como interferométricos ha demostrado ser una herramienta muy efectiva en la resolución de cruzamientos directos e indirectos, tanto homogéneos como heterogéneos. Ahora bien, para llegar a conclusiones con garantías es necesario determinar con anterioridad el sentido de los trazos cuando se trata de líneas manuscritas.

Esta técnica destaca igualmente por ser no destructiva del documento, lo que permitirá no tocar la evidencia y permitir posteriores análisis a otros peritos.

#### **Microscopía de Fuerza Atómica**

La microscopía de fuerza atómica es una técnica que ha dado resultados positivos para el estudio de cruzamientos de impresoras de chorro de tinta y trazos de escritura manual, pero no es una técnica válida para el estudio de cruzamientos de textos impresos con impresoras láser y trazos de escritura manual.

## ***Cruzamientos: Establecimiento de la Secuencia Temporal***

Sus puntos negativos son que es una técnica cara y que, a su vez, es destructiva.

### **Microscopía metalográfica**

El microscopio metalográfico aplicado al estudio de las partículas de tóner dispersas por la página de un documento, que coinciden espacialmente con la ubicación de los trazos de escritura manual, constituye una técnica barata, sencilla y no destructiva que permite determinar si la impresión ha sido realizada antes o después que los trazos manuscritos. Lo que a su vez, permite determinar si se ha estampado antes la firma que el texto o viceversa.

## 4.7. INFORME DE UN CASO

El caso que se presenta a continuación se siguió en el Juzgado de Instrucción nº 5 de Pamplona Diligencias Previas 3481/07.

Un documento se presentó en una querrela criminal exigiendo el cumplimiento de lo pactado en el mismo junto con un informe pericial en el que se aseguraba que la firma es auténtica. En la figura a la derecha de estas líneas se reproduce el documento que se cuestiona en el que se ha borrado la firma dejando un triángulo en el lugar en el que está ubicada. Igualmente se han protegido nombres de personas y empresas.

doc. 7

COMPROMISO, QUE ADQUIERO YO, [REDACTED] CON JOSE MARIA [REDACTED] EN EL CASO DE TOMAR LA DECISION POR MI PARTE DE DEJAR DE OCUPAR EL PUESTO DE DIRECCION EN [REDACTED] S.L. OY EN [REDACTED] CONSULTORIA EN GESTION E INNOVACION TECNOLOGICA, S.L.

- Con fecha 19 de enero de 2.000 me comprometí a vender a [REDACTED] PRODUCTIVIDAD, S.A., el 100% de mis participaciones de [REDACTED] GESTION E INNOVACION TECNOLOGICA, S.L., con el visto bueno de mi esposa, en el caso de dejar el puesto de dirección.
- Con fecha 24 de junio de 2.003 se ha constituido la sociedad [REDACTED] TECNOLOGICA, S.L., en la que participo en el 30% del capital.
- Ante este hecho, y en el caso de dejar el puesto de dirección por decisión mía, modifico y anulo el compromiso del 19 de enero de 2.000, con respecto a [REDACTED] TECNOLOGICA, S.L., haciéndolo extensible el mismo en el 100% de su contenido a [REDACTED] RIA EN GESTION E INNOVACION TECNOLOGICA, S.L., en el sentido de que el valor de venta de mis participaciones será el 30% del importe que representen contablemente los fondos propios de ambas sociedades correspondientes al último ejercicio cerrado.
- Como consecuencia de todo lo anterior, libre, voluntaria y formalmente me comprometo de forma irrevocable a:
  - No pignorar ni vender mis participaciones en las dos sociedades señaladas sin el visto bueno de los socios presentes y/o futuros.
  - Si me voy por mi voluntad de cualquiera de las sociedades antes mencionadas:
    - A vender mis participaciones al 30% del importe que representen contablemente los fondos propios del último ejercicio cerrado al resto de los socios existentes en ese momento.
    - A no dirigir ninguna empresa competidora en un plazo de dos años, contados desde el día de mi cese.
    - A no constituir ni participar de forma directa o indirecta en ninguna sociedad que sea competencia de cualquiera de las sociedades anteriormente mencionadas en un plazo de dos años, contados desde el día de mi cese.
    - A no llevar conmigo a empresa competidora y/o empresa que yo pueda crear de forma directa o indirecta a ningún técnico ni a ningún cliente de cualquiera de las sociedades anteriormente mencionadas, en un plazo de dos años, contados desde el día de mi cese.
- Caso de incumplimiento por mi parte de cualquiera de los compromisos recogidos en los apartados anteriores, me comprometo, an concepto de daños y perjuicios que pueda originar a dichas sociedades y a los socios de las mismas, a:
  - Ceder el 100% de mis participaciones en ambas sociedades al precio de 1 euro al resto de socios en ese momento.
  - Independientemente del punto anterior, la indemnización a pagar por mi parte al resto de los socios, será el equivalente al 100% de los beneficios brutos contables de los tres últimos ejercicios cerrados más el beneficio bruto total del ejercicio en curso de ambas sociedades, hasta el día en que se produjera mi cese.

1 de octubre de 2.003

El firmante, que es el reclamado, reconoce la firma como suya pero no el haber firmado el documento en cuestión.



## Cruzamientos: Establecimiento de la Secuencia Temporal

Con un primer estudio del documento se pone en evidencia:

- Que el texto llena completamente la página de tal forma que una pulsación más conllevaría la utilización de una segunda página.
- Las sangrías están desalineadas, precisamente, en el lugar que se ubica la firma.

Este último hecho se muestra en la figura a la derecha de estas líneas.



Estos hechos por si mismos pueden resultar indiciarios de la posible utilización de una firma en una hoja en blanco para la posterior constitución de un documento del que el firmante no tenga noticia. Ahora bien, no son probatorios.

## Capítulo 4

Con el fin de probar la hipótesis elaborada con el estudio de la disposición del texto en el documento a estudio se recurrió al estudio de las partículas de tóner microscópicas, empleando la microscopía metalográfica tal y como se ha desarrollado en este capítulo.

Como patrón de cotejo se utilizaron las partículas de tóner que estaban depositadas en el mismo documento en los espacios blancos del mismo, cuya imagen se puede ver a la derecha de estas líneas.



Fig. 1 Partícula de tóner fuera del texto en el documento dudoso. 400 X, microscopio metalográfico.

Bajo el microscopio metalográfico las partículas de tóner que coincidían en su ubicación con los trazos de la firma presentaban las características descritas en el capítulo para aquellas que están sobre el trazo de tinta. Por otro lado, estudiándolas comparativamente con las utilizadas como patrón de cotejo, partículas fuera del trazo, presentan el mismo aspecto, formas, brillo, etc. tal y como se puede ver en las imágenes bajo estas líneas Fig.2.

## ***Cruzamientos: Establecimiento de la Secuencia Temporal***

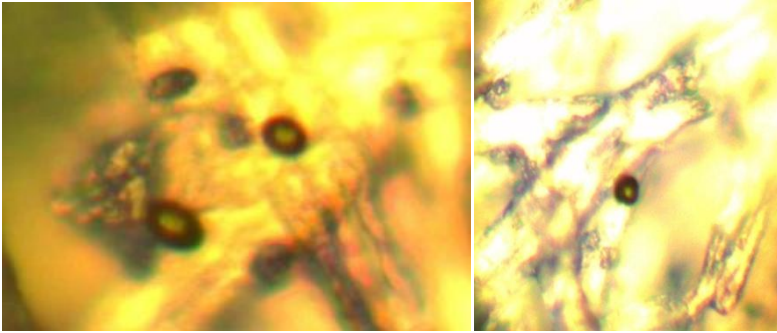


Fig. 2. Partículas de tóner a 400 X bajo el microscopio metalográfico ubicadas sobre el trazo de tinta.

Todos los datos recogidos permitieron concluir que la impresión ha sido realizada sobre la firma, por lo que se utilizó un papel firmado en blanco para la confección de un documento.

## **Capítulo 4**



***CAPÍTULO 5***  
***CONCLUSIONES FINALES***



---

# 5 CONCLUSIONES FINALES

---

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo, se puede concluir que:

- La toma de muestra es una etapa crucial en la datación de tintas mediante el estudio de la pérdida de compuestos volátiles. Ésta debe hacerse en la zona de secado lento de la tinta.
- Se hace necesario proponer una solución independiente de la masa para estandarizar los resultados, debido a las diferencias en la cantidad de tinta depositada en cada trazo. La realización de dos medidas de la misma muestra tras adiciones consecutivas de extractante permitirán, realizando el cociente entre ellas, la construcción de curvas de envejecimiento independientes de la masa.
- El método de datación de tintas mediante el estudio de la pérdida de PE en tintas de bolígrafo, permite, en el caso de tintas de secado lento, determinar si una tinta se encuentra en el periodo de secado (aprox. 2 años en condiciones de almacenaje estándar) o si ya se ha evaporado todo el disolvente, bien por el paso del tiempo de forma natural o bien porque se ha inducido un envejecimiento artificial.
- Este método podrá aplicarse tanto si la firma se encuentra estampada en la primera página del documento como si está en una interior.

- En las tintas gel no existe un disolvente “universal” o mayoritario común a todas ellas, aunque se han encontrado etilenglicol y glicerina en porcentajes elevados. La presencia de glicerina transcurridos 55 días desde la escritura proporciona una vía de estudio para la datación de este tipo de tintas.
- La modelización multivariante de medidas de reflectancia difusa UV-Vis-NIR ha permitido la datación de tintas envejecidas artificialmente.
- La microscopía confocal, técnica no destructiva, ha proporcionado resultados satisfactorios para resolver cruzamientos directos e indirectos de trazos de escritura manual. Así mismo, la microscopía de fuerza atómica ha resultado ser una técnica válida para la resolución de cruzamientos entre impresión ink-jet y trazos de escritura manual, pese a su carácter destructivo.
- Se ha conseguido resolver un problema sin solución en el ámbito forense como es la resolución de un posible abuso de firma en blanco cuando no existen cruzamientos, estudiando con microscopía metalográfica la secuencia temporal entre las partículas de tóner distribuidas por la página y los trazos de la firma.





*Diamine Majestic  
Blue*



*the Goulet Pen Company*



*J. Herbin Poussière  
de Lune*



*the Goulet Pen Company*



*Noodler's Lactus Fruit  
American Eel*



*the Goulet Pen Company*



*Noodler's  
Apache Sunset*



*the Goulet Pen Company*



*Pilot Iroshizuku  
Kan-peki*



*the Goulet Pen Company*

# ANEXOS



---

# ANEXO I

## GLOSARIO DE TÉRMINOS FORENSES

---

**Alteración documental:** Cambio, daño, perturbación de una parte o el todo de un documento. Da lugar a una modificación del ánimo del documento.

**Anacronismo:** incongruencia que resulta de presentar algo como propio de una época a la que no corresponde.

**Analista Forense:** Persona encargada por la justicia que realiza exámenes de una obra, de un escrito o de cualquier realidad susceptible de estudio intelectual con el objetivo de resolver los problemas que se le plantean.

**Analista Forense de Documentos:** Persona encargada en el ámbito judicial de realizar cualquier examen sobre un documento con fines de resolver los problemas que plantea el mismo.

**Autenticar:** Dar fe sobre la validez de un documento con autoridad legal para ello.

**Autenticidad:** Cualidad de auténtico

**Auténtico:** Acreditado de cierto y positivo por los caracteres, requisitos o circunstancias que en ello concurren. Documento auténtico: Derecho: El que está autorizado o legalizado.

**Autor:** Doc. Persona que ha hecho algún documento, texto, firma u obra.

**Autoría:** cualidad de autor

**Blanqueante óptico:** Sustancias químicas como los isómeros cis y trans del estibeno que se le añade a un papel para mejorar su blancura.

**Borrado:** Sistema de alteración supresiva que se provoca la eliminación de lo escrito e impreso.

**Cadena de custodia:** es el procedimiento de control que se emplea para los indicios materiales afines al delito, desde su ubicación, hasta que son valorados por los diferentes profesionales encargados de su análisis, normalmente peritos, y que tiene como finalidad no viciar el manejo que de ellos se haga, y así evitar la contaminación, alteración, daños, reemplazos, contaminación o destrucción. Desde la ubicación, fijación, recolección, embalaje y traslado de la evidencia en la escena del siniestro, hasta la presentación al debate, la cadena de custodia debe garantizar que el procedimiento empleado ha sido exitoso, y que la evidencia que se recolectó en la escena, es la misma que se está presentando ante el tribunal, o el analizado en el respectivo dictamen pericial.

**Carga:** productos que se emplean en la fabricación del papel. Se agregan a la composición en forma de ingrediente mineral hasta un 40%, entre otros amianto, arcilla, blanco fijo, caolín, talco, yeso con el fin de mejorar la apariencia de los papeles destinados a la impresión o escritura rellenando todos los yacios existentes entre las fibras y con el fin de ablandarlos, reducir la transparencia, mejorar las condiciones para la impresión y también para abaratar costos.

**Ciencias Forenses:** las definimos como el conjunto de disciplinas cuyo objeto común es el de la materialización de la prueba a efectos judiciales mediante una metodología científica. Cualquier ciencia se convierte en forense en el momento que sirve al procedimiento judicial.

**Cotejo de documentos:** es una confrontación de dos documentos entre sí comparativamente. Se pueden cotejar tanto documentos públicos como privados.

**Criminalística:** La criminalística es un conjunto de técnicas y procedimientos de investigación cuyo objetivo es el descubrimiento, explicación y prueba de los delitos, así como la verificación de sus autores y víctimas. La criminalística se vale de los conocimientos científicos para reconstruir los hechos. El conjunto de disciplinas auxiliares que la componen se denominan ciencias forenses.

**Criminología:** La criminología es una ciencia de carácter multidisciplinar que basa sus fundamentos en conocimientos propios de la sociología, psicología y la antropología social, tomando para ello el marco conceptual que delimita el derecho penal. La criminología estudia las causas del crimen y preconiza los remedios del comportamiento antisocial del hombre.

**Cruzamiento de trazos:** Intersección en cualquier parte del documento de dos líneas de texto, sea manuscrito o mecánico. El establecimiento de la secuencia temporal en la que se han depositado los trazos puede ser decisivo en el estudio de un documento.

**Curva de envejecimiento:** Curva obtenida al representar las variaciones que sufre un determinado compuesto presente en la formulación de una tinta con el tiempo. Se suelen manejar las curvas de envejecimiento de los volátiles de las tintas, de los colorantes y de las resinas.

**Documento dubitado:** El que suscita duda en cuanto a la totalidad del mismo o a la de alguna de sus partes constituyentes.

**Documento Indubitado:** Aquel que no suscita duda y del que se conoce de forma fidedigna su autenticidad, autoría, y su fecha.

**Documento público:** El que, autorizado por funcionario para ello competente, acredita los hechos que refiere y su fecha.

**Documento privado:** El que no se otorga con carácter público, es decir, se otorga con consentimiento de las partes sin que medie ningún funcionario autorizado.

**Documentología:** En muchos países se utiliza como sinónimo de documentoscopia. Especialidad de la Técnica Criminalística, que auxiliándose de métodos técnicos, de otras ramas del conocimiento y otras ciencias, estudia los documentos escritos relacionados con hechos delictivos para ayudar a su descubrimiento, esclarecimiento

**Documentoscopia:** la disciplina relativa a la aplicación práctica y metódica de los conocimientos científicos, teniendo como objetivo verificar la autenticidad o determinar la autoría de los documentos. Dubitado: que suscita dudas.

**Evidencia:** Prueba determinante en un proceso

**Falsedad:** Delito consistente en la alteración o simulación de la verdad, con efectos relevantes, hechas en documentos públicos o privados, en monedas, en timbres o en marcas.

**Fibra papelera:** Las que se emplean para la fabricación del papel. Dependiendo de su origen, las fibras celulósicas empleadas para la obtención de papel pueden clasificarse en dos grupos, fibras madereras y no madereras (algodón, cáñamo, lino, etc). En la actualidad, el 55% de las fibras para la producción de pasta de papel proceden de madera virgen.

**Filigrana:** o marca de agua, Señal o marca transparente hecha en el papel al tiempo de fabricarlo.

**Grafotécnica:** es parte de la ciencia Criminalística que tiene por objeto verificar la autenticidad o falsedad de los textos y firmas de un documento cuestionado e identificar al autor del mismo.

**Estándar:** que sirve como modelo o patrón de referencia.

**Experticia:** Prueba pericial

**Formación:** forma en cómo se distribuyen las fibras en un papel en el proceso de fabricación del mismo.

**Grafía:** Modo de escribir o representar los sonidos y en particular letra que se emplea para representar un sonido.

**Gramaje:** Peso en gramos del papel por metro cuadrado.

**Gramma:** trazo más pequeño que constituye una letra.

**Huella latente:** rastros, señales, marcas ocultas, escondidas o aparentemente no visibles.

**Impresión laser:** impresión de gran calidad de texto o gráficos, tanto en negro como en color. El dispositivo de impresión consta de un tambor fotoconductor unido a un depósito de tóner y un haz láser que es modulado y proyectado a través de un disco especular hacia el tambor fotoconductor. El giro del disco provoca un barrido del haz sobre la generatriz del tambor. Las zonas del tambor sobre las que incide el haz quedan ionizadas y, cuando esas zonas (mediante el giro del tambor) pasan por el depósito del tóner atraen el polvo ionizado de éste. Posteriormente el tambor entra en contacto con el papel, impregnando de polvo las zonas correspondientes. Para finalizar se fija la tinta al papel mediante una doble acción de presión y calor.

**Impesión latente:** ver huella latente

**Indentación:** muesca, surco, depresión o hendidura que soporta la superficie del papel por causas múltiples.

**Indubitado:** que no admite duda.

**Inkjet:** o impresión de chorro de tinta o de inyección. Esta tecnología se basa en la formación de una imagen a partir de la deposición controlada de gotas, que se unen y forman dicha imagen sobre el papel.

Iluminación rasante: cuando se ilumina un objeto (el documento) con un foco de luz en el mismo plano del documento. Este tipo de iluminación sirve para ver las posibles alteraciones en la superficie.

**Iluminación episcópica o reflejada:** el foco de luz incide con un ángulo de 90° sobre la superficie.

**Iluminación diascópica o transmitida:** el haz de luz proveniente del foco atraviesa la superficie a analizar.

**Iluminación oblicua:** iluminación reflejada con un ángulo menor que 90° sobre la superficie.

**Marca de agua:** ver filigrana.

**Patrón de cotejo:** evidencia que se utiliza como estándar de comparación. Para que un patrón de cotejo de escritura sea idóneo debe de cumplir varios requisitos: coetáneo, abundante y original,

**Peritaje:** Trabajo o estudio que hace un perito.

**Perito:** Persona que, poseyendo determinados conocimientos científicos, artísticos, técnicos o prácticos, informa, bajo juramento, al juzgador sobre puntos litigiosos en cuanto se relacionan con su especial saber o experiencia.

**Prueba:** Justificación de la verdad de los hechos controvertidos en un juicio, hecha por los medios que autoriza y reconoce por eficaces la ley.

**Prueba pericial:** Razón, argumento, instrumento u otro medio que presenta un perito en un juicio con que se pretende mostrar y hacer patente la verdad o falsedad de algo.

**Sentido del trazo:** Cada una de las dos orientaciones opuestas de la dirección de una línea escrita.

**Sensu Lato:** es una expresión latina muy utilizada en derecho que significa "en sentido amplio" y se abrevia s.l.



**Stricto Sensus:** es una expresión latina muy utilizada en derecho que significa "en sentido estricto" o "en sentido restringido", su abreviatura es s.s.

**Sustrato:** superficie sobre la que se escribe, habitualmente papel pero que puede ser cualquier otro material.

**Trazo:** Cada una de las partes en que se considera dividida la letra de escritura manual, según el modo de formarla.

**Útiles escritura manual:** instrumentos como lápiz, bolígrafo, pluma, etc, que se utilizan para manuscibir sobre papel.




### ARTÍCULOS (el más actual primero)

© Muelst  
FSI-6760; No. of Pages 9

## ARTICLE IN PRESS

Forensic Science International xxx (2012) xxx–xxx




**ELSEVIER**

Contents lists available at [SciVerse ScienceDirect](#)

### Forensic Science International

Journal homepage: [www.elsevier.com/locate/forensicint](http://www.elsevier.com/locate/forensicint)



## Terraskin® the paper made from stone: A study of a new writing support for forensic purposes

Magdalena Ezcurra\*  
*University of the Basque Country, Analytical Chemistry, P.O. Box 644, Bilbao, Spain*

#### ARTICLE INFO

**Article history:**  
Received 7 November 2011  
Received in revised form 20 February 2012  
Accepted 24 February 2012  
Available online xxx

**Keywords:**  
Paper  
Writing support  
Forensic document examiner  
Mineral paper  
Documents  
Pens

#### ABSTRACT

Can a mineral paper be called paper? Until now all known writing supports have been ancient stones and tablets, parchment, and paper of vegetable origin, such as papyrus and fiber pulp paper. Some years ago polymeric banknotes appeared in Australia, and in 2004 mineral paper (stone plus polymer) emerged as an ecological alternative to pulp paper. In this article we study the physical and elemental features of a mineral paper such as the behavior of Terraskin® paper. We also study its behavior as a writing support, either for handwriting or printing, and compare these results with those usually obtained for paper made from pulp.

© 2012 Elsevier Ireland Ltd. All rights reserved.

#### 1. Introduction

Terraskin® or “paper made from stone” appeared in Spain, November 2010, as an eco-alternative to the classic paper made of pulp, although it was already presented at the HBA global expo in New York City – USA<sup>1</sup>, in October 2004.

The information provided by the company commercializing this “paper”, also called mineral paper or terraskin®, describes it as a combination of calcium carbonate (>75%) with a small quantity (<25%) of non-toxic resin (polyethylene) added to create a strong sustainable substrate for both, handwriting and any printing media.

The calcium carbonate is collected mainly from waste material of the building and construction industry, such as marble and limestone scraps, which are then ground down to a fine powder similar to chalk. The polyethylene is partly post-industrial recycled, and acts as the binder for the calcium carbonate. High heat applied to bond ingredients together creates a substrate that is both water resistant and tear resistant.

#### 2. Methods and materials

Terraskin® paper, used to perform all tests, was provided by the distributor in Spain, Eco-green, and manufactured in Taiwan by Taiwan Lung Meng Tech Co. Ltd.

The following writing instruments were used to perform the tests: Staedtler 2B and Faber Castell pencils; Parker medium refill, Innoxrom medium, Bic medium and hotel AC ball point pens; “Pilot

\* Correspondence address: Elcano, 14 entreplanta dcha, 48,008 Bilbao, Bizkaia, Spain. Tel.: +34 94 4340780; fax: +34 94 4104537.  
E-mail address: [meczurra@keyas.es](mailto:meczurra@keyas.es).

<sup>1</sup> For eighteen years HBA Global Expo has been the leading source in the beauty and wellness space for product development initiatives (marketing, packaging, ingredients, technology or naturals) delivering a global audience of more than 18,000 industry professionals in the beauty capital of the world – NYC.

0379-0738/\$ – see front matter © 2012 Elsevier Ireland Ltd. All rights reserved.  
doi:10.1016/j.foresint.2012.02.018

Please cite this article in press as: M. Ezcurra, Terraskin® the paper made from stone: A study of a new writing support for forensic purposes, *Forensic Sci. Int.* (2012), doi:10.1016/j.foresint.2012.02.018

# Evaluation of Loss of Phenoxyethanol from a Ballpoint Pen Ink over Time by GC-MS Depending on the Location of the Signature on the Document

Magdalena Ezcurra G.<sup>1\*</sup>, Juan M. G. Góngora<sup>2</sup>, Itxaso Maguregui<sup>3</sup>, and Rosa Alonso<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Analytical Chemistry Department, Faculty of Science and Technology, University of Basque Country (UPV-EHU), Post Office Box 644, 48080 Bilbao, Spain

<sup>2</sup>University of Lausanne, Switzerland

<sup>3</sup>Paint Department, Faculty of Fine Arts, University of Basque Country (UPV-EHU), Post Office Box 644, 48080 Bilbao, Spain

\*Corresponding author

**Quantification of the loss of phenoxyethanol (PE) once an ink is deposited on the paper is 1 of the methods currently used to determine the relative ages of inks on paper. This work reports an in-depth study on differences in the aging curves, based on the loss of PE, between an ink placed on the 1st page or an ink placed on an internal page of the document. A possible cross-contamination in the values of PE has been also studied, taking into account the amount of PE absorbed and retained by the paper fibres in the pages preceding the page on which the signature is placed. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) has been used to evaluate the PE.**

## Introduction

Ballpoint pen inks are typically composed of a colorant or mixture of colorants and a carrier or vehicle with 1 or several solvents and resins. Colorants are composed of dyes (soluble in the vehicle and used in viscous and fluid inks) and pigments (dispersed in the vehicle and used, in certain cases, in fluid inks in addition to dyes). The vehicle contains a solvent or mixture of them (fast-drying organic solvents, water). One or several resins contribute to the properties of the inks, such as the viscosity or adhesion of the ink to the paper. Other components are also added in smaller proportion in order to modify the rheological properties of inks. These additives are usually proprietary to a manufacturer. Once an ink is deposited on paper, several processes take place as a function of time—the so-called aging process. Such processes include the loss of volatile components (as PE), dye degradation, hardening through resin polymerisation, ink-paper interaction, or a combination (Cantú and Agüí 2006).

The phenoxyethanol (PE) is a volatile organic compound, a glycol ether (b.p. 247 °C), moderately soluble in water used as a solvent in the majority

of the ballpoint pen ink formulas (near 90%) (LaPorte and others 2004). Since Stewart (1985) began the age evaluation of an ink writing based on the loss of volatile components once it is deposited on the paper, many studies have been developed with this purpose (Aginsky 1993, 1994, 1996, 1997, 1998; Brazeau and Gaudreau 2000, 2002, 2007; Weyermann 2005; Bügler and others 2005, 2008).

Luciciro et al. (2004) reported the loss of PE as a process in which a large quantity is evaporated very quickly at the ink-air interface, while the remaining compound is absorbed in the sub-layers of the papers and is diffused. This residual solvent will evaporate gradually with time and penetrate the paper and ink of preceding pages.

Gaudreau and Brazeau (2002) studied the influence of different storage conditions of a document (i.e., in plastic or cardboard folders) on the loss of PE. Weyermann (2005) reported a possible contamination of old strokes through solvent from fresh strokes on adjacent sheets of paper. Thus, contamination of stroke from 1 page to the other must be taken into account when interpreting the concentration of PE remaining on a document.

# Analysis of Bic Cristal Medium Ballpoint Pen Inks

Magdalena Ezcurra G.<sup>1,3</sup>, Itxaso Velasco<sup>1</sup>, Juan M. G. Góngora<sup>1</sup>, M. Itxaso Maguregui<sup>2</sup>, and Rosa M. Alonso<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Analytical Chemistry Department, Faculty of Science and Technology, University of Basque Country (UPV-EHU), Post Office Box 644, 48080 Bilbao, Spain

<sup>2</sup>Paint Department, Faculty of Fine Arts, University of Basque Country (UPV-EHU), Post Office Box 644, 48080 Bilbao, Spain

<sup>3</sup>Corresponding author: qmeg@telefonica.net

This work studies the ink composition of 26 BIC Cristal Medium ballpoint pens, 13 blue and 13 black, purchased from various countries around the world in 2008. The volatile components of these inks were studied by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) preceded by a liquid-solid extraction, with the use of retention time locking (RTL) for the 1st time in the forensic field. The RTL tool assures reproducible retention times, and the realignment of the chromatograms assures rescaling of the time axis of the chromatogram. In order to determine the qualitative composition of dyes present in each ink, thin-layer chromatography (TLC) was used, followed by the identification of those colorants by liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC/MS-MS). The study revealed that at least 2 different blue-ink formulations were used around the world in this period of time but that the formulation of the black inks was identical for all the studied pens. The differences found in the blue-ink formulations regard not only volatile components but also dyes. The great differences found in the concentration of the volatile component phenoxyethanol (PE) present in the 2 blue-ink formulations lead to important differences in the natural aging process of these 2 blue formulations as measured by the loss of the amount of PE against the time. The amount of PE varied depending on the BIC ink formulation between 221.9 µg and 84.7 µg per lineal centimeter of ink stroke 1 day after the ink was deposited on the paper.

## Introduction

The study of an ink and its aging, as well as matching an ink with another, is an important goal in the forensic examination of questioned documents. The association of a given ink with a pen and a model could also be a very interesting point to a forensic document examiner.

Writing inks are complex mixtures of 1 or several colorants, a carrier or vehicle with 1 or several solvents, and resins. Ballpoint pen inks are viscous and insoluble, or only slightly soluble, in water.

In this work the study of the ink composition of some ballpoint pens of the same brand and model (BIC Cristal Medium) was carried out. Two groups of inks were studied, 13 black and 13 blue, all of them bought in different countries around the world. Considering the common brand and model

of the pens, the same colorants were expected, with possibly some small differences in volatile components.

TLC is a well known and widely used separation technique for discriminating inks (Capello and others 1983). From 1971, when Sen and Ghosh developed a method with this technique for iron-based inks, until the year 2007, when Weyeremann and others reported the differentiation of blue ballpoint pens by laser desorption ionization mass spectrometry and high-performance TLC, authors such as Cantu and Brunelle (1980), Cantu and Prough (1987), Brunelle and Lee (1989), Lyter III (1993), Aginsky (1993, 1994, 2006), Tsutsumi and Ohga (1998), and Jasuja et al. (2005) described extensively the use of this technique, both to discriminate and to date inks. The ASTM Standard Guide (2005) for Test Methods for Forensic



Contents lists available at [ScienceDirect](http://www.sciencedirect.com)

Forensic Science International

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/forensiint](http://www.elsevier.com/locate/forensiint)



Review

## Analytical methods for dating modern writing instrument inks on paper

Magdalena Ezcurra<sup>a,\*</sup>, Juan M.G. Góngora<sup>a</sup>, Itxaso Maguregui<sup>b</sup>, Rosa Alonso<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Analytical Chemistry Department, Faculty of Science and Technology, University of Basque Country (UPV-EHU), P.O. Box 644, 48980 Bilbao, Spain

<sup>b</sup> Paint Department, Faculty of Fine Arts, University of Basque Country (UPV-EHU), P.O. Box. 644, 48980 Bilbao, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 March 2009

Received in revised form 16 November 2009

Accepted 18 November 2009

Available online 12 January 2010

Keywords:

Forensic science  
Document examination  
Questioned documents  
Ink  
Dating  
Relative age  
Absolute age  
Ball point pen  
Roller ball pen  
Gel ink pen

ABSTRACT

This work reviews the different analytical methods that have been proposed in the field of forensic dating of inks from different modern writing instruments. The reported works have been classified according to the writing instrument studied and the ink component analyzed in relation to aging. The study, done chronologically, shows the advances experienced in the ink dating field in the last decades.

© 2009 Elsevier Ireland Ltd. All rights reserved.

Contents

1. Introduction .....	2
2. Basic concepts .....	3
2.1. Closed and open systems .....	3
2.2. Static and dynamic profiles .....	3
2.3. Relative and absolute age .....	3
2.4. Mass invariance .....	4
3. Background .....	4
3.1. Mitchell .....	4
3.2. Soderman and O'Connell .....	4
3.3. 1958, 1960, 1963—Kikuchi .....	4
3.4. Sen and Ghosh .....	4
4. Ball point pen ink dating .....	5
4.1. Composition of ball point pen inks .....	5
4.2. Aging ink evaluation .....	5
4.3. Methods of ink age evaluation based on the evolution of resins over time .....	5
4.3.1. 1980—Cantú and Brunelle .....	7
4.3.2. 1987—Cantú and Prough .....	7
4.3.3. 1987, 1989—Brunelle, Breedlove, Midkiff and Brunelle, Lee .....	8
4.3.4. 1990—Isaacs and Clayton .....	8
4.3.5. 1993, 1994—Aginisky .....	8
4.3.6. 1995—Brunelle .....	9
4.3.7. 2005–2006 Kirsch, Weyerermann, Koehler, Spengler .....	9

\* Corresponding author. Tel.: +34 94 601 2686; fax: +34 94 601 3500.  
E-mail address: [mqeg@telefonica.net](mailto:mqeg@telefonica.net) (M. Ezcurra).

TECHNICAL NOTE

## Is Atomic Force Microscope a Suitable Tool for Studying Crossing Lines?

Magdalena Ezcurra

Elcar, 14-Entreplanta dcha., 48008 Bilbao (Biscay), Spain

**This work is a preliminary inquiry into the usefulness of atomic force microscope (AFM) to determine the sequence of crossing lines. Intersecting lines were prepared using different types of pens and printers and studied with AFM to discover whether any diagnostic feature could be found that would reliably indicate which line lay on top. The effect of the age of the ink/printer lines was also studied. Specimens were created with elapsed times between the applications of the 1st line and the 2nd line in seconds, days, weeks, and months in order to study whether the period of time elapsed between the entries, with possible hardening of resin components of certain inks, affected observations.**

### Introduction

The determination of the sequence of line crossings is a common problem for forensic document examiners. These crossings can be homogenous, when both lines were made with the same tool, or heterogeneous, when the lines were made with different media.

This investigation is a preliminary study on the validity of the AFM as a new tool in the study of heterogeneous line crossings and, in particular, of crossings between texts printed with inkjet and laser printers on the 1 hand and different writing pens on the other. Ballpoint, roller-ball, and gel-ink pens are common types of writing instruments encountered in such cases.

Several studies have been published on the use of the scanning electron microscope (SEM) on line-crossing problems [1-9]. In order to use the SEM, the surface to be analyzed must be rendered conductive, usually by vacuum coating the sample with metal or carbon. There has been only 1 known case of the use of an AFM for establishing the sequence of line crossings, and that study was limited to a dot matrix printer and only 1 ballpoint pen [10]. The AFM has the advantage over the SEM in that it can be used on nonconductive surfaces, thus avoiding destructive sample preparation.

The study was based on the microscopic differences observed on the surface of a paper when an ink crossing was deposited with the various writing instruments as well as inkjet and laser printing.

The mechanical characteristics of the different writing instruments, as well as the composition of the inks that, in turn, offer differences in the viscosity of the lines, the adhesion of the ink to the paper, etc., suggest that a detailed study of these surfaces with an AFM may allow determination of order of deposition.

A ballpoint pen produces an indentation on the paper fibers as the tip advances over it to create a stroke. The hydrophobic composition of the ink prevents it from being absorbed by the tiny cellulose fibers of the paper. In roller-ball pens (wet ink), the indentation on the paper is lighter, and bleeding of the ink over the line can be observed. Roller-ball ink is less viscous than ballpoint ink, and the deposited ink layer will present different characteristics. An ink-gel pen, with ink more similar to paint, has much more saturated coverage. The mechanism of an inkjet printer is to sputter tiny droplets of ink onto the paper without any contact between the print head and the paper. A laser printer creates a layer of toner on the surface of the paper, which is then heat fused to the surface. It is reasonable to assume that the surface of the inked paper will be different depending on the medium used and on the way it is deposited on the paper.

The 1st step of the investigation was to determine whether an AFM could distinguish between image and non-image areas on paper. Since that proved to be the case, further testing was conducted.

The 2nd part of the research was to determine whether diagnostic features could be discovered

# Neurosciences Applied to Handwriting Examination

Raymond Orta M.<sup>1</sup> and Magdalena Ezcurra G.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Orta Puleo Document Laboratory, Mictro Emp Este, Miranda A-11, Chacao, Caracas, Venezuela Zip 1060

<sup>2</sup>Leterra Document Laboratory, Bilbao, Spain

Some difficult cases for forensic document examiners can be related to brain illnesses that affect handwriting. As a brain-governed function, handwriting has been studied by medical science for many years. Those studies could be crucial to guiding the expert in evaluating causes of variability in handwriting. A. R. Luria was a neuropsychologist at the University of Moscow who studied consequences of different injuries to the human brain. Part of Luria's work focused on the handwriting of patients with brain wounds. Our objective was to review some of Luria's most relevant findings compiled in the book, *The Working Brain, An Introduction to Neuropsychology*. Some neuroscience findings from other authors who studied handwriting from a medical point of view are also included.

## Introduction

Paul Kirk, a famous American forensic scientist, said that testimony on handwriting identification is often the most difficult of all to offer (Kirk 1974). Diverse specialties of medicine such as psychology and neurosciences can help forensic document examiners (FDEs) to find scientific reasons for the uniqueness and individuality of human handwriting. Many authors, including Alexander Rabinovich Luria, have studied brain illnesses and brain wounds that can affect writing.

A review of the medical literature related to the capacities of the brain and its relationship to handwriting discloses medical concepts supporting the hypothesis that a person's writing will repeat his basic letter constructions and other habits, whether written with hands, feet, or mouth.

A historical case of individualization of human habitual motor activity dates from World War II. Researchers who intercepted Morse code transmissions developed the ability to identify different senders by the rhythm, pitch, and speed of the broadcasts even though the transmitted text was encrypted.

Examination of questioned handwriting and signatures can be especially difficult when there are different styles used by one person, cases of ambidexterity (the ability to use both hands with equal ease), changes in health conditions, or deliberate changes in handwriting (disguise).

## Psychologists and Handwriting

A relationship among brain, fine motor control, and handwriting was established 100 years ago. Today, handwriting is understood as a functionally complex system. Medical concepts of psychomotor activity and *graphic motor control* (psychomotor control associated with drawing and writing) are important. They imply management of direction, muscle tone, and visual motor coordination. Graphic motor control is a type of micro-motor control, or fine praxis (the ability of the brain to conceive, organize, and carry out a sequence of events).

Alexander Rabinovich Luria was a Soviet neuropsychologist, professor at the Public University of Moscow, and director of its Department of Neuropsychology. He was influenced in his investigations by his mentor, Lev Semenovich Vygotsky (1896-1934), a Soviet developmental psychologist and the founder of the cultural-historical psychology. Luria studied language disorders and other mental illnesses. He made important advances in brain surgery during WWII, worked in posttrauma function restoration, and developed theories about frontal lobe functions. He also developed a theory that certain brain cells in discrete zones worked in concert.

According to Luria, writing is not innate in human beings. Handwriting is a final step in motor development, related to codified (alphabet) information and thoughts. Humans first have to



**LIBROS (por orden de aparición)**

MAGDALENA EZCURRA GONDRA  
GOYO R. GRÁVALOS

ANÁLISIS FORENSE  
DE DOCUMENTOS

①

*Instrumentos de escritura  
manual y sus tintas*

Útiles de escritura. Microscopía. Examen óptico de las tintas. Técnicas instrumentales para el análisis de tintas. Datación de tintas de escritura manual. Láminas color.



Ediciones La Rocca  
BUENOS AIRES  
2010

MAGDALENA EZCURRA GONDRA  
GOYO R. GRÁVALOS

ANÁLISIS FORENSE  
DE DOCUMENTOS

②

## ***Sistemas de impresión y sus tintas***

Generalidades sobre la impresión desde un "personal computer". Impresoras: de impacto; térmicas; "inkjet"; electrográficas. Tintas, tóneres y sus análisis. Láminas color.



**Ediciones La Rocca**

BUENOS AIRES

2012

Ezcurra Gondra, Magdalena  
Sistemas de impresión y sus tintas - Magdalena Ezcurra Gondra y  
Goyo R. Grávalos - 1ª ed., Buenos Aires, La Rocca, 2012  
vol. 2, 264 ps. + papel il. 23x16 cm - (Análisis forense de documentos)

ISBN 978-987-517-137-4

1. Criminalística. I. Goyo R. Grávalos. II. Título  
CDD 363.25



