

AVANCES EN LA METODOLOGÍA DE DATACIÓN DE DOCUMENTOS. EL MÉTODO DATINK

DATINK method: New advances in dating of writing inks

Luis BARTOLOMÉ

Servicios Generales de Investigación (SGIker), Servicio Central de Análisis de Bizkaia (SCAB)

Universidad del País Vasco (UPV/EHU), España

luis.bartolome@ehu.es

RESUMEN: La datación sigue siendo una de las herramientas más utilizadas en el estudio forense de documentos. Desde la década de los 90 del pasado siglo, la comunidad científica ha proporcionado distintas metodologías para la datación. Aun así, actualmente hay problemáticas importantes que no han sido superadas y que los profesionales relacionados con la documentoscopia todavía demandan. Algunos de los problemas más habituales no solventados por las metodologías actuales, son la imposibilidad de fechar con relativa exactitud, no poder datar documentos más allá de los 6-12 meses o la escasa disponibilidad de muestra.

Teniendo en cuenta esta problemática, desde el año 2015, los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) en colaboración con distintos grupos de investigación nacionales y la empresa de peritaje caligráfico LEYAS S.L, han desarrollado estudios piloto y métodos analíticos para la datación de documentos basados en nuevos conceptos. Uno de los más conocidos, denominado DATINK, ha posibilitado la datación de documentos manuscritos con tinta viscosa estimando la fecha de la deposición de la tinta combinando una técnica de microextracción en fase sólida con una detección mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS), utilizando una mínima porción de muestra. DATINK se basa en el estudio de uno de los compuestos volátiles más habituales y utilizados de las tintas viscosas (2-fenoxietanol) pero a diferencia de los métodos ya existentes, la estimación de la data del documento no está directamente relacionado con la cantidad residual de este compuesto, sino con el cambio de comportamiento en la evaporación del 2-fenoxietanol, debido a la maduración temporal de la matriz tinta-papel en la que se encuentra. Otra de las metodologías propuestas denominada DATUVINK ha posibilitado asignar la fecha de depósito de grupos de tinta viscosa sobre un papel gracias a un estudio de regresión multivariante de mínimos cuadrados (PLS) de los espectros de reflectancia difusa entre las regiones de ultravioleta e infrarrojo cercano (UV-vis-NIR). Este estudio ha permitido averiguar qué familias de compuestos están implicadas en los procesos de envejecimiento de la tinta depositada sobre el papel. Este hecho permite a su vez jugar con la posibilidad de estimar una respuesta de un método de calibración para grupos de tintas con parecido envejecimiento, posibilitando la creación de un método de datación cuasi-universal respecto a las tintas comerciales. A diferencia del método anterior, su aplicación en el ámbito microscópico permitiría la conservación íntegra del documento cuestionado.

Aunque ambas metodologías están en proceso de mejora, hasta el momento ya hay varios ejemplos de aplicaciones de la metodología DATINK sobre documentos reales obteniendo resultados aceptables con errores asociados (%RSD) de entre un 5-25% y datando documentos de hasta 5 años de antigüedad. La potencialidad de estas y otras técnicas desarrolladas por SGIker permite ser optimistas a la hora de la búsqueda de nuevas soluciones a los problemas habituales y/o nuevas problemáticas en la no fácil tarea de la datación de documentos.

Palabras clave: DATINK; DATUVINK; datación de documentos; HS-SPME-GC/MS; UV-vis-NIR; PLS.

ABSTRACT: Dating is one of the most used tools in the forensic study of documents. Since the 90s of the last century, the scientific community has provided several methodologies for dating; but, even so, there are important problems that have not been overcome yet. Some of the most common problems to be solved are the lack of accuracy of dating techniques, the need to develop methods capable of dating documents beyond 6-12 months or the limited availability of samples.

Taking into account these problems, since 2015 the Advanced Research Facilities (SGIker) of the University of the Basque Country (UPV/EHU) in collaboration with different Spanish research groups and LEYAS company, have performed various pilot studies and developed several methods based on new analytical methodologies for document dating. One of the most popular methods, DATINK, allows to date handwritten documents with ballpoint ink with an associated error of 21%. In addition, this new methodology has made it possible to date documents up to a maximum of 5 years with a minimum sample quantity. To achieve these objectives, DATINK combines a solid-phase microextraction technique on a small portion of sample, with gas chromatography coupled to mass spectrometry detection (GC/MS). DATINK is based on the analysis of one of the most common and used solvents of ballpoint inks (2-phenoxyethanol). Unlike other existing methods, the estimation of the data of the document is not directly related to the residual amount of this compound, but to the change in its evaporation behavior due to the temporary maturation of the ink-paper matrix in which it is found. Another methodology, called DATUVINK, has also been developed. The pilot study carried out so far, has made it possible to estimate the data of ballpoint inks thanks to a multivariate regression study based on a partial least squares (PLS) of their diffuse reflectance UV-vis-NIR spectrum. As in the case of DATINK, the estimation error has been around 25% in an approximate maximum range of 5 years. In addition, thanks to the multivariate study of the spectrum, some processes of aging of the compounds present in inks were discovered. By using this method, it is possible to obtain a response to a calibration method for groups of inks with similar aging, resulting in a quasi-universal dating method for commercial inks. In addition, its microscopic application could be considered as a non-invasive dating method, allowing the integral conservation of the questioned document.

Although both methodologies are in process of improvement, DATINK methodology has already been applied to several real questioned documents, obtaining good results. The potential of these techniques developed by the SGIker allows to be optimistic in the search of new solutions for usual and/or new problems in the not easy task of document dating.

Keywords: DATINK; DATUVINK; dating documents; HS-SPME-GC/MS; UV-vis-NIR; PLS.

I. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el estudio forense documental está ganando una gran importancia. Como ya es conocido, la documentoscopia está involucrada en el estudio de documentos cuestionados debido a que habitualmente poseen grandes implicaciones sociales, morales y/o económicas. Este hecho hace que sea frecuente la aplicación de la documentoscopia en casos llevados a término judicial. Por ejemplo, los datos recogidos por la policía científica en Finlandia en el año 2015 demuestran que, del total de los casos judiciales en los que está involucrado un estudio documentoscópico, en el 40% de ellos este estudio fue determinante para llegar a una sentencia firme [Rönkä E., 2015].

Dentro de esta área de conocimiento, saber la fecha de edición de un documento es uno de los ítems más recurrentes e importantes. Desde los años 90 existen distintas metodologías analíticas que intentan datar documentos respondiendo a las continuas demandas de esta sociedad cambiante [Calcerrada, M & García-Ruiz, C., 2015]. Hasta el año 2015, más del 60% de las metodologías analíticas que posibilitan datar un documento están relacionadas con el estudio de las tintas depositadas sobre el papel. De este grueso de métodos, el 60% basan sus métodos en el estudio del comportamiento de los compuestos volátiles que conforman los disolventes de las tintas viscosas (2-fenoxietanol, alcohol bencílico, etilenglicol, polietilenglicol...). El resto de metodologías usan otras familias de componentes de las tintas (resinas y/o colorantes en la mayor parte de los casos) o estudian otras partes del documento (papel, impresiones o cruzamientos). De la totalidad de los métodos recogidos en estos años, solo el 30% tiene como objetivo datar, entendiendo datar como intentar asignar un tiempo de edición discreto a un documento. El resto hace una datación por diferenciación o contraste con respecto a otros componentes o partes del documento. Este dato recogido por Calcerrada y colaboradores da una idea de la dificultad analítica que entraña la metodología que está detrás del estudio documental [Calcerrada, M. & García-Ruiz, C., 2015]. Aunque el desarrollo de nuevas metodologías no cesa [Díaz-Santana, O. et al, 2017], la comunidad de peritos en documentocopia sigue demandando resolver algunos inconvenientes que aparecen de forma habitual en el desarrollo habitual de su trabajo.

Uno de los problemas más recurrentes es no poder datar documentos más allá de los primeros 2 años [Aginsky, 1996; Aginsky, 1998]. Esto es básicamente, porque están directamente relacionados con la cuantificación de los compuestos volátiles que conforman las tintas viscosas. La cinética de degradación exponencial de este tipo de compuestos ha sido ampliamente estudiada [Ezcurra et al, 2010; Weyermann et al, 2011]. La mayor parte de la pérdida de concentración de compuestos volátiles ocurre en las primeras etapas (<1 mes), encontrando únicamente concentraciones residuales en bajas concentraciones a partir de ese momento (a nivel de ppb o ppt). Desafortunadamente este problema se agudiza debido a que la mayor parte de los documentos cuestionados terminan habitualmente en litigios judiciales. Teniendo en cuenta que, puede pasar mucho tiempo hasta que se admiten a trámite las pruebas periciales, los métodos de datación no son suficientes. Poder ampliar esos rangos de tiempo mediante el estudio de compuestos volátiles exige el uso de técnicas analíticas muy sensibles que permitan determinar esos compuestos a bajos niveles de concentración.

Otro de los inconvenientes más habituales es la toma de muestra. Debido a la importancia inherente de los documentos cuestionados, en algunas ocasiones no es posible realizar la toma de muestra por la sensibilidad del documento. Esto hace que los métodos con una destrucción parcial o total de la muestra no estén bien vistos e intenten ser superados por nuevas metodologías no invasivas [Braz, A. et al, 2013]. Además, en la mayor parte de los casos, aunque esté permitida la toma de muestra, la cantidad disponible puede ser muy pequeña. Habitualmente, el trazo manuscrito potencial a muestrear tiene pocos centímetros de extensión, de los cuales parte de ellos pueden no ser hábiles debido a cruzamientos o a posibles contaminaciones cruzadas [Braz et al, 2013]. Este inconveniente se agrava de forma significativa si se intenta analizar trazos antiguos, en el que los compuestos residuales volátiles

que se intentan determinar están en concentraciones muy pequeñas o no se dispone de métodos analíticos optimizados y validados con instrumentación de análisis sensible y robusto.

Por último, existe una falta de metodologías de datación que puedan ser de uso universal para los peritos calígrafos. Como ya se ha visto, la mayor parte de los métodos de datación se basan en el análisis de las tintas. Las empresas que comercializan las diferentes tintas de bolígrafos y útiles de escritura guardan con celo los secretos de la composición de sus respectivos productos de cara a poder obtener bolígrafos más comerciales y con mejores propiedades que la competencia. Esto hace que existan una gran cantidad de familias de compuestos distintos y es muy complicado encontrar métodos de datación de uso general. Un ejemplo claro de esta limitación son los métodos de datación a partir de la desaparición del 2-fenoxietanol [Stewart, 1985; Aginsky, 1996; Lociciro et al, 2004; Wang et al, 2006; Koenig et al, 2015]. Este disolvente está presente en el 80% de los bolígrafos de tinta viscosa actuales [Ezcurra et al, 2010] imposibilitando la datación de otro tipo de tintas libres de este compuesto.

Junto con estos inconvenientes mayoritarios existen otros no menos importantes como son la importancia de las distintas formas de almacenamiento/conservación del documento, la influencia del soporte papel en el que se realiza el análisis o la cantidad de tinta depositada en el trazo [Weyermann et al, 2011].

Teniendo en cuenta todo lo anteriormente expuesto, en este capítulo se intentará solventar algunas de las problemáticas existentes actualmente, mostrando los avances logrados y los inconvenientes encontrados en datación de documentos mediante las nuevas metodologías analíticas desarrolladas por los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU): El método DATINK y el estudio piloto DATUVINK.

II. MÉTODO DATINK. ¿ES POSIBLE DATAR DOCUMENTOS DE HASTA 5 AÑOS?

El método DATINK es una metodología basada en la estimación de la edad del documento basándonos en la facilidad con la que un disolvente orgánico (2-fenoxietanol) se evapora de la matriz sólida (papel-tinta) en la que se encuentra. Como es lógico, esta metodología sólo puede utilizarse para documentos manuscritos con tintas viscosas que contengan 2-fenoxietanol en su formulación, aunque de manera inicial se intentó aplicar a otros 4 componentes volátiles: dietilenglicol, etilenglicol, hexilenglicol y propilenglicol [San Román et al, 2015]. Aunque a primera vista puede parecer un método más basado en el estudio y la determinación de los restos de 2-fenoxietanol, DATINK tiene algunas diferencias importantes que se enumeran a continuación que le confieren unas características novedosas frente a la metodología de datación contemporánea:

En primer lugar, el método DATINK utiliza una metodología de extracción automática denominada microextracción en fase sólida (SPME por sus iniciales en inglés, Solid Phase MicroExtraction). Brevemente, esta técnica consiste en realizar una extracción de los compuestos previamente volatilizados mediante una microfibra expuesta al espacio de cabeza de un vial cerrado. Los compuestos volátiles que se encontraban en la tinta se desplazan por calentamiento suave a la fase gas donde son absorbidos por el material absorbente. La alta afinidad de la fibra y su poder de concentrar gran cantidad de compuesto en una mínima cantidad de sorbente, posibilita detectar concentraciones de ultratrazas (ppb o ppt). Gracias a la posibilidad de detectar muy bajas concentraciones sólo fue necesario el uso de una única porción de papel de 1.2 mm de diámetro para poder realizar el análisis. Esto ha supuesto una ventaja notable con respecto a muchos de los métodos actuales de datación que necesitan de 6 a 10 pequeños trozos de muestra para poder efectuar el análisis [Díaz-Santana et al, 2018] o el doble en los casos en los que se realiza una comparación con un análisis directo frente a un análisis con degradación previa [Aginsky, 1996; Aginsky, 1998]. Por esta razón, la técnica de SPME supera la extracción tradicional sólido/líquido llevada a cabo en muchas de las metodologías de datación usadas hasta el momento ligadas a mayores errores sistemáticos y límites de

detección (LOD) y cuantificación (LOQ) más altos. Además, este tipo de técnica de extracción evita los problemas de contaminación cruzada debido a que el proceso de extracción se realiza en el gas que se encuentra en el espacio en cabeza (*headspace*) del vial donde está la muestra. Eso evita que el resto de componentes de la tinta no volátiles (colorantes y resinas entre otros) así como los compuestos que componen el papel (celulosas, surfactantes y blanqueantes), no interfieran en la medida cromatográfica posterior. La sensibilidad de esta técnica ha posibilitado también que se haya podido detectar trazas de este disolvente a muy bajas concentraciones de forma que se ha podido datar documentos en un rango de hasta 5 años desde su edición. Hasta el momento, DATINK es una de las pocas metodologías analíticas que posibilita la datación de documentos hasta un máximo de 5 años de antigüedad [San Roman et al, 2015; Cantú, 2016]. Además, el hecho de que este tipo de extracción pueda estar totalmente automatizada mediante un robot inyector (CTC Analytics AG, Zwingen, Switzerland) ha revertido directamente en la rapidez de respuesta y en la mejora de la exactitud y precisión obtenidas.

Otra de las diferencias notables fue que, en vez de realizar una única extracción, DATINK está vinculado a un modo de extracción denominado extracciones múltiples sucesivas (MHE, *multiple headspace extraction*). Este tipo de extracción ha sido ampliamente utilizado para la cuantificación de compuestos volátiles y semi-volátiles en distintas matrices sólidas en el área de la alimentación [Chang Xua et al, 2016]. Las extracciones sucesivas consisten en realizar una serie de extracciones consecutivas sobre la misma muestra (ver Figura 1). Recogiendo las áreas cromatográficas sucesivas y mediante un algoritmo matemático sencillo, se puede relacionar el área cromatográfica total obtenida (ΣA_{sample}) de las extracciones sucesivas con la cantidad de compuesto extraído. En el caso del método DATINK las extracciones sucesivas no son usadas para calcular la cantidad remanente en el documento de 2-fenoxietanol, sino que únicamente se utiliza la pendiente de la recta obtenida de las extracciones sucesivas ($\ln \beta$) (ver Figura 1). Este parámetro β es característico del compuesto estudiado (2-fenoxietanol) y está directamente relacionado con la matriz (tinta-papel). En el caso de la tinta depositada sobre papel se ha podido comprobar cómo este parámetro β va variando a medida que la matriz tinta-papel varía con el tiempo (ver Figura 2).

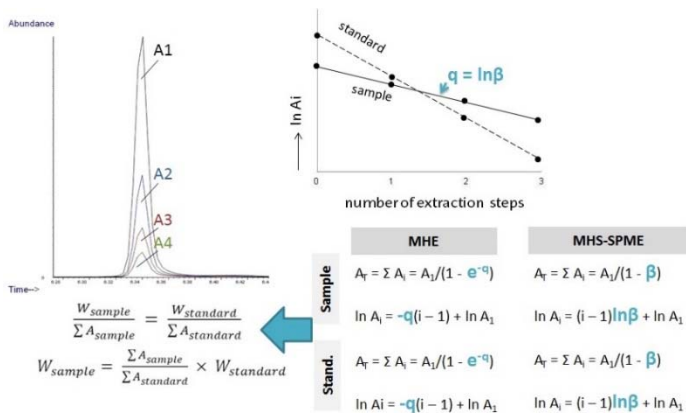


Figura 1. Resumen del método de MHE.

*Variación de las áreas cromatográficas de las etapas de la técnica MHE-SPME (izquierda).
Cálculos matemáticos necesarios para la cuantificación de un compuesto, en función de la pendiente de la recta de obtenida de las extracciones sucesivas (derecha).*

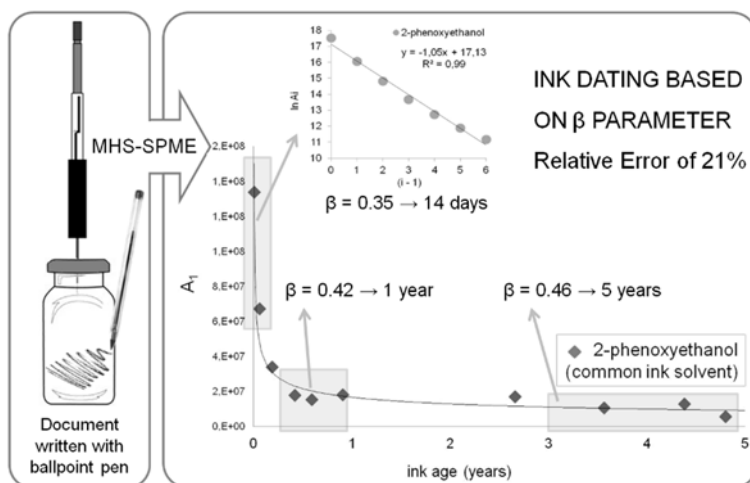


Figura 2. Resumen gráfico del método de datación DATINK.

Procedimiento experimental de la técnica de SPME (izquierda)

Variación del parámetro β a medida que la matriz tinta-papel varía con el tiempo (derecha).

Con el fin de poder estimar la fecha de documentos, se realizó una correlación entre los distintos valores del parámetro β obtenidos en documentos envejecidos naturalmente desde unos pocos días hasta 5 años en condiciones controladas. En concreto se tomaron 10 documentos distintos para poder realizar una recta de regresión tal y como se muestra en la Figura 3.

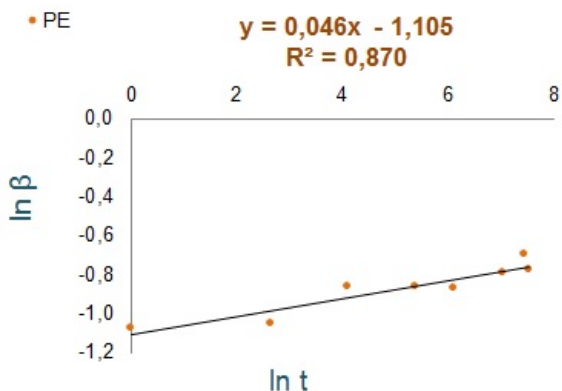


Figura 3. Recta de correlación entre el parámetro β y el tiempo (días)

Este tratamiento matemático nos ha permitido asignar una fecha concreta con un rango de error entre un 5 y un 21%. Este logro ha sido un gran avance ya que permite diferenciar un rango de edición de un documento cuestionado de hasta 5 años de antigüedad. Por otro lado, se ha podido comprobar matemáticamente como la correlación que existe entre el parámetro β y el tiempo no es

lineal más allá de 5 años volviéndose asintótica e imposibilitando obtener estimaciones de tiempo [Cantú A., 2017]. En este sentido la búsqueda de métodos de datación con un rango más amplio (>5 años hasta 30 años) es posible que implique el uso de otro tipo de metodologías que desde el SGlker ya se han valorado [Ortiz-Herrero et al, 2018a].

Finalmente, debido a una pequeña modificación en la extracción múltiple (adicción de agua), se ha trasladado el equilibrio químico sólido-gas a un equilibrio líquido-gas que ha minimizado sensiblemente la influencia del tipo de papel a estudio de forma que se han obtenido resultados aceptables (dentro del error asociado a la técnica) con papeles de distintas propiedades físico-químicas [San Román et al, 2015]. Sin embargo, se ha comprobado que cuando se analizan casos extremos, como por ejemplo papeles de muy baja o muy alta densidad, aún se observan procesos de adsorción/absorción.

Desde el año 2015 DATINK se ha aplicado a un total de 12 casos reales de los cuales se han obtenido resultados concluyentes en más del 50% de ellos, en un tiempo de respuesta de 48-72 horas, parámetro a tener en cuenta ya que normalmente la actividad judicial exige una respuesta relativamente rápida. Hay que resaltar que en ningún caso la cantidad de muestra ha sido un problema pudiendo analizar todos los casos incluso en ocasiones en los que el muestreo se reducía únicamente a un símbolo (€). Los principales problemas encontrados hasta el momento han sido causados principalmente por diferencias significativas entre las propiedades físico-químicas entre el papel ($d=80 \text{ g/m}^2$) y la tinta (BIC ®) utilizados como referencia (figura 3) y las propiedades de los papeles y/o tintas de los documentos cuestionados. Hasta el momento no se han encontrado una solución a estos problemas (15% del total de casos estudiados) y no se ha podido asignar una estimación concluyente.

El resto de problemas (35% el total de los casos estudiados) que se han encontrado han sido debidos a la contaminación cruzada provocada posiblemente en el periodo de conservación/almacenamiento de la muestra. Este tipo de problema es sencillo de observar ya que se observa un área sobredimensionada en el caso de la primera extracción de las 7 sucesivas y en algunos casos ha podido ser corregido.

Estos problemas, junto con la comprobación de la universalidad del método frente a diferentes tipos de tintas viscosas, o la influencia de la conservación de las muestras en el error de la estimación de tiempo, son ahora las tareas pendientes a resolver que centrarán los próximos estudios en un futuro cercano [Ortiz-Herrero et al, 2018b].

III. DATUVINK. DATACIÓN DE DOCUMENTOS CON MÉTODO NO INVASIVO

Como se ha comentado anteriormente, uno de los inconvenientes más recurrentes a superar en las metodologías actuales es la toma invasiva de muestra. Con la intención de superar esta problemática y complementar al método DATINK, se ha desarrollado un estudio piloto denominado DATUVINK en el que se ha estimado la fecha a partir de medidas de reflectancia difusa UV-vis-NIR tomadas directamente sobre la tinta depositada en el papel. Este tipo de medida no invasiva permitiría conservar íntegramente el documento tras el proceso de datación. A diferencia del método anterior, DATUVINK todavía no se ha podido aplicar a muestra reales, aunque los resultados obtenidos en este estudio preliminar han sido muy esperanzadores y auguran su posible aplicabilidad en un futuro cercano [Ortiz-Herrero et al, 2018].

Básicamente la metodología DATUVINK consiste en estimar la edad a partir de un estudio multivariante de mínimos cuadrados parciales (Partial Least Squares, PLS) del espectro de reflectancia difusa UV-vis-NIR de la tinta. Para poder conseguirlo, previamente se colocaron muestras de tinta viscosa negra (Inoxcrom ®) depositadas sobre un papel estándar ($d=80 \text{ g/m}^2$) en una cámara de envejecimiento acelerado a diferentes tiempos. Una vez pasado el tiempo previsto de envejecimiento para cada muestra estándar, se sacaron de la cámara y se midió la reflectancia difusa UV-vis-NIR [Ortiz-

Herrero et al, 2018]. Este tipo de medida recoge el espectro de reflectancia de la luz entre 200 nm y 2500 nm de forma que se observan los cambios en las distintas regiones del espectro UV-vis-NIR con el tiempo (ver figura 4). Es ampliamente conocido que las distintas familias de compuestos que conforman las tintas viscosas (disolventes, colorantes y resinas entre otras), sufren cambios físico-químicos con el paso del tiempo [Ezcurra et al, 2010; Weyerman et al, 2011,]. Muchos de esos cambios pueden ser reflejados en el espectro UV-vis-NIR [Kumar & Sharma, 2017]. En la figura 4 se puede ver, a modo de ejemplo, los espectros de la tinta utilizada como patrón de calibración (Inoxcrom®) tras dos tiempos de envejecimiento diferentes (t=2 horas y t=257 horas).

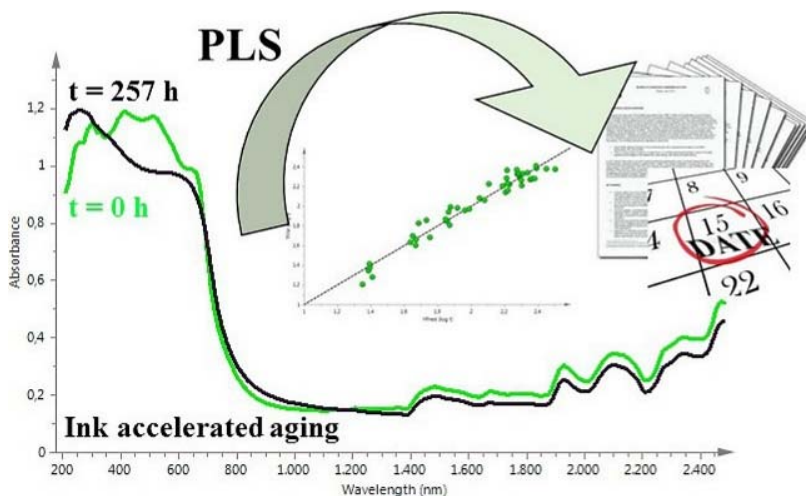


Figura 4. Resumen del estudio piloto DATUVINK para la estimación de la edad de la tinta depositada en un documento

Se analizaron 46 muestras a tiempos distintos para lograr una regresión que nos relacione cada uno de los espectros con un tiempo definido (espectro vs t). DATUVINK, a diferencia de la metodología DATINK, relaciona el espectro UV-vis-NIR recogido con la variable independiente Y (tiempo). Para poder hacer este tipo de regresión, necesitamos el empleo de un software que permita el tratamiento multivariante de datos mediante mínimos cuadrados parciales PLS (SIMCA 14.1®, Sartorius, Suecia).

Para comprobar la bondad de la estimación de la datación de documentos en el estudio DATUVINK, se chequeó esta metodología contrastando diferentes muestras de tintas viscosas (Milan® P1 Touch, Paper-Mate® Milan-España, Write Bros.® 80% Recycled Ballpoint Stick Pen, Sandford-USA, Staedtler® Ball 432F black pen, Staedtler-Alemania, Sierra IB-B® Fine black pen, Inoxcrom-España y Bic® Cristal Medium blue pen Bic-Francia), con edad de envejecimiento artificial distinta (0-260 horas). Los resultados obtenidos han sido satisfactorios debido a que el error asociado a las medidas de estimación de la edad para muestras realizadas con la misma tinta que la de calibración (Inoxcrom®), fue de menos de un 20%. Los resultados de estimación de la fecha para el resto de tintas de otras casas comerciales fueron ambiguos. De 4 marcas distintas estudiadas, los resultados fueron totalmente erróneos para dos de ellas, mientras que para las otras dos los resultados fueron de nuevo aceptables, aunque el porcentaje de error asociado a las medidas subió al 30% [Ortiz-Herrero et al, 2018]. En el mismo estudio se pudo observar que aquellas muestras que respondían bien al modelo de

estimación de tiempo son aquellas que poseen un perfil cromatográfico similar a la tinta patrón con la que se ha realizado el modelo de calibración PLS (Inoxcrom®).

Este hecho es un gran avance en el camino para la obtención de una metodología universal. En el caso del método DATUVINK está demostrado que es imposible encontrar un único modelo que pueda responder a todas las tintas del mercado, pero en cambio, sí que parece viable conseguir una serie de modelos (4-5) para distintas agrupaciones de tintas con comportamiento cromatográfico parecido. Un estudio analítico previo de la tinta bastaría para poder catalogar la tinta cuestionada y poder asignarle el modelo de predicción adecuado. En la actualidad existen un gran número de estudios con diferentes técnicas analíticas que nos permitirían este tipo de clasificación [Burfield et al, 2015; Kumar & Sharma, 2017].

Además de las muestras para la validación de la metodología, también se estimó la edad de varias muestras envejecidas bajo condiciones naturales. De la relación entre la fecha de envejecimiento artificial estimada y la fecha de envejecimiento natural real se pudo encontrar una relación entre envejecimiento artificial vs natural que no había sido obtenida hasta el momento. En las condiciones estudiadas, 1 hora de envejecimiento artificial equivaldría a 143 horas de envejecimiento natural [Ortiz-Herrero et al, 2018] de forma que dicha calibración permitiría hipotéticamente estimar la edad de las tintas hasta un rango de aproximadamente de 5 años.

Finalmente, el estudio multivariante desarrollado en DATUVINK ha permitido obtener información sobre qué rangos del espectro UV-vis-NIR sufren cambios importantes a lo largo del periodo de degradación de las tintas. Estos cambios son debidos principalmente a los cambios que sufren los distintos componentes de las tintas. En los primeros momentos del estudio (0-10 horas de degradación acelerada) los cambios más significativos se han dado en el rango UV (200-240 nm). Esto coincide plenamente con la teoría que defiende que los disolventes son los primeros componentes de las tintas que desaparecen por evaporación. Debido a que prácticamente todos ellos absorben en este rango del espectro, es posible que esta evaporación sea la causa de estos cambios. En el siguiente rango de tiempo estudiado (10-180 horas de envejecimiento acelerado) los cambios más importantes se dan en el campo del visible (400-800 nm). Estos cambios nos indican que los compuestos que están sufriendo el proceso de envejecimiento de forma más significativa son los colorantes que conforman la tinta. Finalmente, en los últimos estadios del proceso de envejecimiento (180-260 horas), es el rango del NIR (1000-2500 nm) el que sufre los cambios más importantes. Estos cambios pueden estar directamente relacionados con el proceso de polimerización de las resinas junto con cambios físico-químicos de la matriz tinta-papel.

En resumen, a través de esta metodología se ha podido identificar cuáles son los componentes que tienen más importancia en el proceso de degradación de las tintas y en qué momento aparecen. Además de esto, esta información también nos resalta otro factor importante. A diferencia de la mayor parte de las metodologías actuales, este estudio indica que son todos los componentes de la tinta (disolventes, colorantes y resinas) los que, de una forma conjunta, influyen en el proceso de estimación de la edad de un documento. Esto hace que la estimación de la edad no esté directamente relacionada con la presencia o ausencia de un único compuesto o una única familia de compuestos de las tintas, como se ha estimado hasta ahora, sino que depende de la interacción global y conjunta de todas estas familias dando mucha más garantía de éxito en la estimación de la edad en documentos manuscritos cuestionados.

IV. CONCLUSIONES

El método DATINK ha superado algunos de los problemas habituales en el ámbito de la datación de documentos manuscritos como son: la poca cantidad de muestra, la posibilidad de asignar una fecha relativamente exacta y la ampliación del rango de datación hasta los 5 años. Aunque DATINK

ya se ha aplicado con éxito en algunos casos reales, todavía hay margen de mejora y existe la necesidad de afrontar nuevas cuestiones (influencia del papel, condiciones de conservación, o la tinta)).

Por otro lado, el uso de metodologías no invasivas basadas en cambios globales de las tintas, como el método DATUVINK, abre un horizonte muy interesante y con gran potencial en un futuro cercano.

La aparición de nuevos problemas y el uso de nuevas tecnologías de aplicación pueden marcar el desarrollo de los nuevos métodos de datación de los próximos años.

V. BIBLIOGRAFÍA

- AGINSKY, V.N. Accelerated aging-its use in methods for dating ink. *International Forensic Documents Examiners*, 1996, 2, pp. 179-181.
- AGINSKY, V.N. Measuring ink extractability as a function of age-why the relative aging approach is unreliable and why it is more correct to measure ink volatile components than dyes. *Forensic Science International*, 1998, 4, pp. 214-230.
- BRAZ, André; LÓPEZ-LÓPEZ, María y GARCÍA-RUIZ, Carmen. Raman spectroscopy for forensic analysis of inks in questioned documents. *Forensic Science International*, 2013, 232, pp. 206-212.
- BURFIELD, Riley; NEUMANN Cedric y SAUNDERS P. Christopher. Review and application of functional data analysis to chemical data. The example of the comparison, classification, and database search of forensic ink chromatograms. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2015, 149, pp. 97-106.
- CALCERRADA, Matías y GARCÍA-RUIZ, Carmen. Analysis of questioned documents: A review. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 853, pp. 143-166
- Review and application of functional data analysis to chemical data
- CANTÚ, Antonio A. Comments on the multiple headspace-solid phase microextraction (MHS-SPME) technique for dating inks. *Forensic Chemistry*, 2017, 3, pp. 14-20.
- CANTÚ, Antonio A. On the behavior of certain ink aging curves. *Forensic Science International*, 2017, 278, pp. 269-279.
- CHANG-HUA, Xu; GUO-SHENG, Chen; ZHEN-HAI, Xiong; YU-XIA, Fan; XI-CHANG, Wang y YUANG, Lu. Applications of solid-phase microextraction in food analysis. *Trends in Analytical Chemistry TrAC*, 2016, 80, pp. 12-29.
- DIÉZ-SANTANA, Oscar; VEGA-MORENO, Daura; CONDE-HARDISSON, Francisco. Gas chromatography-mass spectrometry and high-performance liquid chromatography-diode array detection for dating of paper ink. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1515, pp. 187-195.
- DIÉZ-SANTANA, Oscar; CONDE-HARDISSON, Francisco y VEGA-MORENO, Daura. Comparison of the main methods for six ballpoint pen inks. *Microchemical journal*, 2018, 138, pp. 550-561.
- EZCURRA, Magdalena; GÓNGORA G. Juan Manuel; MAGUREGUI, Ixaso y ALONSO Rosa. Analytical methods for dating modern writings instruments inks on paper. *Forensic Science International*, 2010, 197, pp. 1-20.
- KOENING, A; BÜGLER J. B; KIRSCH, D; KHOLER, F Y WEYERMANN CELINNE. Ink dating using thermal desorption and gas chromatography/mass spectrometry: A comparison. *Journal Forensic Science*, 2015, 60, pp.152-161.
- KUMAR, Raj y SHARMA Vishal. A novel combined approach of diffuse reflectance UV-Vis-NIR spectroscopy and multivariate analysis for non-destructive examination of blue ballpoint pen

- inks in forensic application. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2017, 175, pp. 67-75.
- LOCICIRO, S; DOJOURDY, L; MAZELLA, W Y MARGOT, P. Dynamic of the ageing of ballpoint pen inks: Quantification of phenoxyethanol by GC-MS. *Science & Justice*, 2004, 44 (3), pp.165-171.
- ORTIZ-HERRERO, Laura; BLANCO, M. Encarnación; GARCÍA-RUIZ, Carmen y BARTOLOMÉ, Luis. Direct and indirect approaches based on paper analysis by Py-GC/MS for estimating the age of documents. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018a, 131, pp. 9-16.
- ORTIZ-HERRERO, Laura; ALONSO, M. Luz y MAGUREGUI, I. New approaches for DATINK methodology. 8th European Academy of Forensic Science Conference, Agosto 2018b. E-Poster presentation.
- ORTIZ-HERRERO, Laura; BARTOLOMÉ, Luis; DURAN, Irene; VELASCO, Itxaso; ALONSO, M. Luz, MAGUREGUI, M. Itxaso y EZCURRA, Magdalena. DATUVINK pilot study: A potential non-invasive methodology for dating ballpoint pen inks using multivariate chemometrics based on their UV-vis-NIR reflectance spectra. *Microchemical Journal*, 2018c, 140, pp. 158-166.
- RÖNKÄ, Elina. The effectiveness of handwriting examinations on police investigation and the court system. 7th European Academy of Forensic Sciences Conference, EAFS, 2015. Prague. Oral communication.
- SAN ROMÁN, Itxaso; BARTOLOMÉ, Luis; ALONSO, Mariluz; ALONSO, Rosa M. y EZCURRA, Magdalena. DATINK pilot study: An effective methodology for ballpoint pen ink dating in questioned documents. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 892, pp. 105-114.
- STEWART, L.F. Ballpoint ink age determination by volatile component comparison: a preliminary study. *Journal Forensic Science*, 1985, 30(2), pp. 405-411.
- WANG, Y; YAO, L; ZHAO, J; WANG, Y y WANG, Y. Determining the relative age of blue ballpoint ink by gas chromatography, *Frontiers Chemistry China*, 2006, 1 (2), pp 223-226.
- WEYERMANN, Celine; ALMOG, Joseph; BÜGLER, Jürgen y CANTU A. Antonio. Minimum requirements for application of ink dating methods based on solvent analysis in casework. *Forensic Science International*, 2011, 210, pp. 52-62.