

MÉTODO NO INVASIVO, VERSÁTIL Y POLIVALENTE PARA LA DATACIÓN DE DOCUMENTOS MANUSCRITOS, A PARTIR DEL ENVEJECIMIENTO DE LOS COLORANTES

L. Ortiz-Herrero¹, A. C. de Almeida Assis², L. Bartolomé³, M. L. Alonso¹, M. I. Maguregui⁴, R. M. Alonso¹, J. S. Seixas de Melo⁵

¹ Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU),

² Scientific Police Laboratory, Judiciary Police, Rua Gomes Freire, 174, 1169-007 Lisbon, Portugal.

³ Servicios Generales de Investigación (SGIker), Plataforma Tecnológica Martina Casiano, Universidad del País Vasco (UPV/EHU)

⁴ Departamento de Pintura, Facultad de Bellas Artes, Universidad del País Vasco (UPV/EHU),

⁵ Coimbra Chemistry Centre, Department of Chemistry, University of Coimbra,

Introducción

La falsificación de documentos y la lucha contra este tipo de actividades ilícitas es una realidad cotidiana que va en aumento y tiene graves implicaciones para empresas, particulares y entidades políticas. Este delito no solo tiene fines lucrativos, sino que también puede constituir un medio para otros fines, como el terrorismo, el tráfico ilícito de migrantes y la trata de personas. Por lo tanto, las diferentes unidades forenses de los organismos encargados de hacer cumplir la ley se han visto obligadas a colaborar y desarrollar nuevas metodologías para hacer frente a estos delitos [1].

Hay una gran variedad de material falsificado: contratos, testamentos, títulos, escrituras, cheques bancarios, notas de suicidio, acuerdos, cédulas de identidad, correspondencia manuscrita, etc. La datación de este tipo de documentos manuscritos es una de las tareas más estudiadas, pero también una de las más complicadas, debido a la gran variedad de marcas de bolígrafos y formulaciones de tintas en el mercado. Además, el desconocimiento de las condiciones en las que se expusieron los documentos, la falta de ejercicios de intercomparación entre laboratorios y normas claras de evaluación de la aplicabilidad de las metodologías desarrolladas, son cuestiones críticas en la fiabilidad de los resultados [2,3], con la complicación añadida de que muchos de ellos se encuentran bajo el escrutinio judicial [4].

Las herramientas de escritura más utilizadas son los bolígrafos con tintas viscosas así como los bolígrafos *roller*, que contienen tintas en gel o tintas líquidas a base de agua. La tinta es un medio homogéneo complejo que consta de disolventes, pigmentos y colorantes, resinas, lubricantes, solubilizantes, tensioactivos, material particulado y otros materiales. Los componentes afectan e influyen en el color, en el control de la densidad o el flujo, en la modificación de la cinética de secado y en la obtención del aspecto final [5].

Es ampliamente conocido que la tinta sufre modificaciones una vez depositada sobre el papel:

- (I) Se seca debido a la evaporación de los disolventes, a la absorción del disolvente en la superficie del soporte y a su difusión dentro del mismo, disminuyendo inmediatamente su cantidad.
- (II) Se desvanece debido a la degradación de los colorantes cuando se exponen a la luz.
- (III) Se solidifica debido a la polimerización de las resinas, disminuyendo su solubilidad y haciéndolas más difíciles de extraer.

La cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS) es la técnica predominante para cuantificar la pérdida de disolvente (2-fenoxietanol) a lo largo del tiempo. Esta técnica necesita de un tratamiento de la muestra previo, como el uso de extracción líquida [3], desorción térmica [6] o microextracción en fase sólida (SPME) [7]. En todas ellas, la cantidad de tinta inicial y la variación de composición entre las diferentes marcas de bolígrafos, la presión de escritura aplicada y el soporte del papel pueden modificar los resultados del análisis de datación de la tinta [2,3].

En los últimos años, la investigación se ha centrado en otros componentes de la tinta, como los colorantes. Esto se debe al hecho de que los colorantes son más estables en el tiempo, por lo que su degradación es mucho más lenta que la de otros componentes de la tinta [8]. La exposición a la luz es el factor principal en la degradación a largo plazo de los colorantes. Este proceso puede durar varios años en condiciones naturales, lo que permite fechar documentos relativamente antiguos [8]. Sin embargo, existe un problema grave al intentar datar la tinta midiendo la degradación del colorante, ya que el envejecimiento de la tinta depende en gran medida, entre otros factores, de la composición inicial de la tinta que generalmente es desconocida en el caso de los documentos cuestionados.

En este trabajo presentamos una metodología no invasiva, versátil y polivalente que permite datar trazos de tinta mediante el seguimiento de las modificaciones en el espectro visible de los colorantes a lo largo del tiempo. Esta datación se establece mediante un microespectrofotómetro. Para ello, se puso a punto una metodología de trabajo que engloba una primera parte de tratamiento multivariante de clasificación con análisis por componentes principales y análisis de clúster (PCA y HCA) de las tintas permitiendo asignar a qué tipo de tinta pertenece el trazo a analizar. Una vez conocida la tinta a analizar, se utilizó un modelo predictivo concreto, aplicando mínimos cuadrados parciales ortogonales (OPLS). Finalmente, indicar que esta metodología fue aplicada a casos reales mediante muestras ciegas suministradas por la Unidad de Ciencias Forenses de la Policía del País Vasco.

Materiales y métodos

Se estudiaron un total de 11 tipos de herramientas de escritura de 7 marcas diferentes. Se seleccionaron bolígrafos de tinta azul de 6 marcas diferentes (Bic® Cristal Medium, Staedtler® Stick 430 M, Paper Mate® Flex Grip Elite 1.4 M, Pilot® Super Grip M, Faber-Castell® Medium y Uni-Ball® Jetstream Sport) y bolígrafos de tinta gel de 4 marcas diferentes (Uni-Ball® Signo Broad, Pilot® G-1, Paper Mate® gel 0.7mm e Inoxcrom® TC Ball Stainless Steel Tip M) (Figura 1). Se tomaron trazos de tinta de cada herramienta de escritura cada mes, entre 2017 y 2019, y se dejaron envejecer en un armario de un despacho (60% de humedad, 20 °C y oscuridad).



Figura 1. Útiles de escritura seleccionados

Para la adquisición de espectros, se utilizó un microespectrofotómetro TIDAS MSP-800 (Figura 2) que consiste en un microscopio (Zeiss®, Axiotech 100) acoplado a un espectrofotómetro (J&M Tidas®). Los trazos de tinta se analizaron en la región visible entre 400 y 800 nm en modo de reflectancia.

Para el análisis estadístico se utilizó el software SIMCA 15.0.2 Umetrics® (Umeå, Suecia). La primera etapa del análisis de datos se realizó utilizando PCA y HCA para análisis exploratorio y de clasificación. Se utilizaron valores de absorbancia de toda la región espectral adquiridos por microespectrofotometría como variables

X (Figura 3). Los datos fueron pre-tratados aplicando escalado y filtros espectrales.

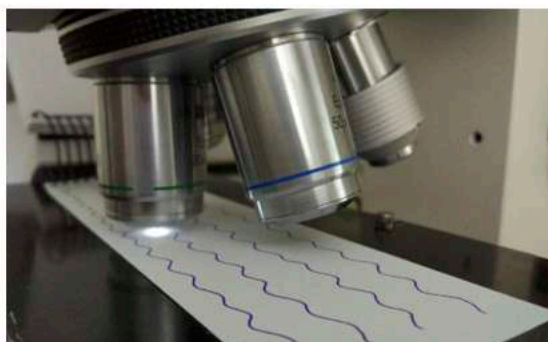


Figura 2. Microespectrofotómetro visible utilizado en las medidas no destructivas de las muestras.

Por último, se aplicó OPLS después de la clasificación de las tintas. De esta forma, se construyeron modelos matemáticos para cada herramienta de escritura, en los que los datos espectroscópicos (matriz X, Figura 3) estaban relacionados con el tiempo de envejecimiento natural (vector Y). Los modelos predictivos se utilizaron para predecir la edad de las tintas en documentos cuestionados a partir de sus datos espectroscópicos.

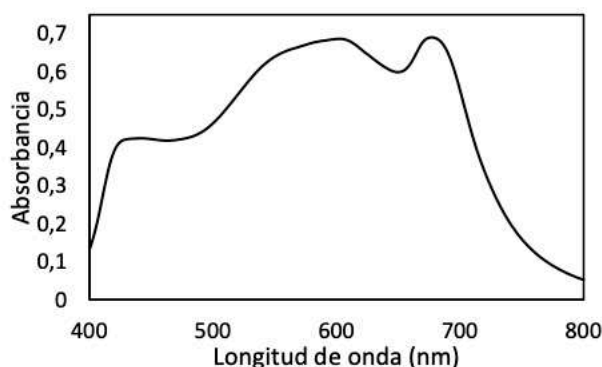


Figura 3. Espectro visible de una de las muestras analizadas

Resultados y discusión

El PCA discriminó las herramientas de escritura en siete grupos (Fig. 4). Esta discriminación fue principalmente a lo largo del primer y segundo componente, ya que explicaron una varianza total del 68%. La marca de bolígrafos de gel Inoxcrom® (amarillo) se diferenciaba claramente de las demás en el área extrema derecha del primer componente. Las marcas de bolígrafos de gel Uni-Ball® (fucsia) y Paper-Mate® (crema) se agruparon en el extremo superior del segundo componente. El resto de las marcas de tinta para bolígrafos se agruparon en el área central del gráfico con más o menos diferenciación entre ellas: Pilot gel® (rosa), Staedtler® (marrón), Pilot® (naranja), Faber Castle® (rojo) y BIC® USA (azul oscuro), Uniball® (verde oscuro), Paper Mate® (azul claro) y BIC® Francia (verde claro).

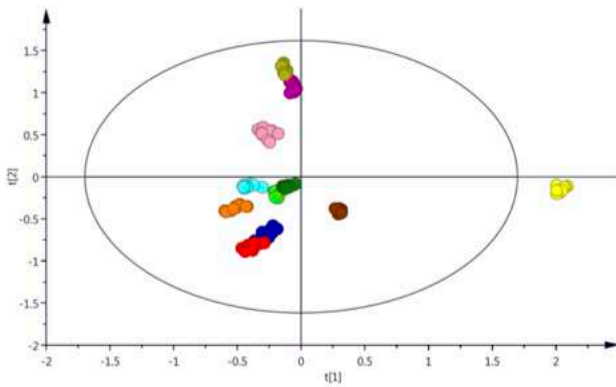


Figura 4. Gráfico de scores de PCA. Grupos de 11 herramientas de escritura de 7 marcas diferentes.

Esta discriminación se contrastó mediante la realización de una HCA. El dendograma HCA clasificó las herramientas de escritura en cuatro grupos principales (no mostrado). No se observaron diferencias con las muestras de tinta envejecidas naturalmente de cada herramienta de escritura y todas se agruparon con sus marcas correspondientes. Esto ya había sido observado en anteriores investigaciones, donde tintas almacenadas lejos de la luz, pero expuestas al aire, se mantuvieron sin cambios después de 28 y 32 meses [9].

Tanto PCA como HCA se pueden aplicar como herramientas complementarias de pre-agrupamiento y clasificación de tintas en las que se desconoce la herramienta de escritura utilizada. Mientras que el PCA permite visualizar en qué grupo de herramientas de escritura se puede encontrar la tinta, la HCA ratifica este agrupamiento a una distancia euclidiana <3. A esta distancia euclidiana, las 11 herramientas de escritura estaban separadas entre sí, pero clasificadas con su grupo correspondiente, y por tanto permitiría clasificar una tinta desconocida en uno de ellos.

Por último, se realizaron los modelos predictivos de cada uno de los útiles seleccionados. A modo de ejemplo mostramos el OPLS de la marca de bolígrafos Bic® de Francia (Figura 5). Este experimento está compuesto por 30 muestras divididas en 23 para el conjunto de calibración y 7 para el conjunto de validación, mediante el algoritmo de Kennard-Stone. El modelo se configuró con 4 LV, explicando 86% para R²Y y prediciendo 74% para Q² de la variación de datos en el conjunto de calibración, lo que implica que el modelo tiene un alto ajuste y capacidad predictiva.

Además, se obtuvieron valores de RMSECV de 0,10 (1,3 días) para y 0,87 para R². El valor de RMSECV bajo indica la alta precisión del modelo predictivo. También mostró una excelente capacidad predictiva, logrando valores de 0.05 (1.12 días) para RMSEP y 0.94 para R²P en el conjunto de validación. Se obtuvo una alta precisión predictiva con un error del 10%. Se siguió el mismo procedimiento para las demás herramientas de escritura. Se obtuvieron errores de precisión de menos del 15%, excepto para las marcas de bolígrafos Paper Mate® y

Uni-Ball® y la marca de bolígrafos de gel Uni-Ball® que fueron del 20 al 25%.

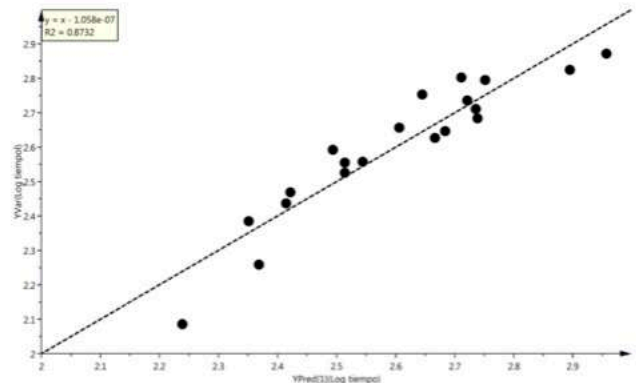


Figura 5. Modelo OPLS para las muestras realizadas con el útil de escritura Bic® comprado en Francia.

Finalmente, se utilizaron trazos de tinta en documentos ciegos para la validación del método a modo de ejercicio de intercomparación. Las entradas pertenecían a varios documentos aportados por la Sección de Documentoscopia y Grafística de la Unidad de Ciencias Forenses de la Policía del País Vasco (Ertzaintza) y correspondían al período 2018-2019. Cada documento fue transportado al laboratorio en carpetas individuales y entregado según la cadena de custodia. Todos los documentos mostraban entradas de tinta a una cara, realizadas con un bolígrafo azul. Una vez realizada la predicción de tinta para cada documento de caso, la policía reveló la fecha real de los documentos con los que contrastar y evaluar los modelos OPLS, evaluando así la aplicabilidad del método. Para la determinación de la edad del trazo de la tinta se llevó a cabo el siguiente flujo de trabajo (Figura 6).

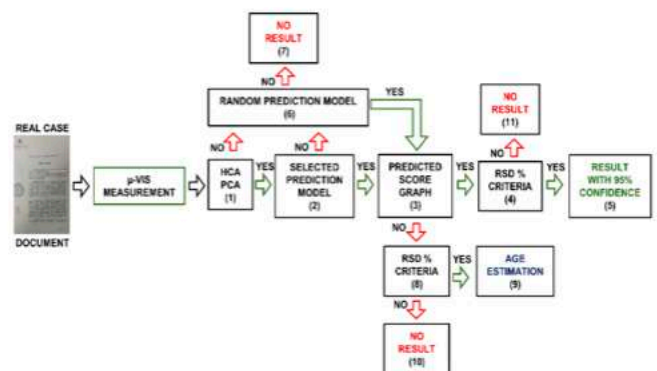


Figura 6. Diagrama de flujo de trabajo para la determinación de la edad de un trazo de tinta en un documento real.

Una vez tomada la medida espectrofotométrica del trazo, se determina el tipo de tinta gracias a los distintas herramientas de clasificación multivariante explicadas anteriormente (PCA y HCA). Si la tinta es clasificada, se pasa al uso del modelo de regresión correspondiente donde, simultáneamente a la predicción, se aplican

varios controles estadísticos para garantizar que el resultado es fiable ($p < 0.05$). En el caso de cumplir con todos los criterios el resultado es entregado y contrastado.

Tabla 1. Resultados para uno de los documentos cuestionados del ejercicio de aptitud desarrollado.

Documento	Fecha (días)	Modelo	Estimación (días)	Z score
SGD-Q7	548	BIC® USA	622 ± 63	-1.2
		Pilot®	535 ± 64	0.2

A modo de ejemplo, se muestra el documento SDG-Q7 que cumplió con todos los controles del diagrama de flujo. Documento escrito en un Post it®, cuya tinta se clasificó correctamente en dos de los modelos (BIC® USA y Pilot®). En la Tabla 1 se muestra, la predicción de tiempo estimada para uno de los trazos de tinta. El documento SDG-Q7 obtuvo valores aceptables de predicción con ambos modelos ($Z_{score} < 2$).

Conclusiones

Se demostró que, el análisis multivariante es una herramienta eficaz para monitorizar las modificaciones espectrales durante el proceso de envejecimiento de los colorantes presentes en la composición de la tinta de útiles de escritura.

La metodología es capaz de predecir la antigüedad de documentos elaborados con diferentes marcas de tinta de bolígrafo y expuestos a condiciones de almacenamiento igual o ligeramente diferentes a las aplicadas en el estudio modelo, siempre que se cumplan los requisitos establecidos.

Además, el método supone un gran avance en el campo de la datación de tintas, ya que es aplicable a casos de falsificación de documentos de hasta 2 años, analizando a nivel micro los trazos de tinta. Este método se realiza sin dañar la integridad del documento y proporciona predicciones precisas de la edad de la tinta con un 95% de fiabilidad.

Es cierto que en este momento, con los modelos predictivos actuales, no todas las muestras de tinta analizadas cumplirán los requisitos para una predicción precisa de la edad. La tasa de rechazo disminuirá a medida que aumente el número de modelos OPLS con nuevas tintas, nuevos lotes de tinta y/o nuevas tintas con mayores rangos de envejecimiento (>2 años).

Agradecimientos

Los autores agradecen a Xabier Rementeria, Jefe de la Sección de Documentoscopia y Grafística de la Unidad de Ciencias Forenses de la Policía del País Vasco (Ertzaintza), por facilitarnos la documentación del caso y la información relacionada. Los autores agradecen también a la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) (Proyecto GIU 16/04) el apoyo económico y a los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la

UPV/EHU el apoyo humano en el desarrollo de este trabajo. Además, el Centro de Química de Coimbra (CQC) cuenta con el apoyo de la Fundación para la Ciencia y la Tecnología (FCT), a través de los Proyectos UIDB/00313/2020 y UIDP/00313/2020. Finalmente, L. Ortiz-Herrero agradece la beca predoctoral a la UPV/EHU.

Referencias

- [1] A.C.A Assis, End User Commentary on Emerging Approaches in the Analysis of Inks on Questioned Documents, in: S. Francese (Eds.), *Emerging Technologies for the Analysis of Forensic Traces, Advanced Sciences and Technologies for Security Applications*, Springer, Cham, 2019, pp. 179-182. https://doi.org/10.1007/978-3-030-20542-3_12.
- [2] C. Weyermann, J. Almog, J. Bügler, A.A. Cantu, Minimum requirements for application of ink dating methods based on solvent analysis in casework, *Forensic Sci. Int.* 210 (1) (2011) 52-62. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2011.01.034>.
- [3] A. Koenig, S. Magnolon, C. Weyermann C, A comparative study of ballpoint ink ageing parameters using GC/MS, *Forensic Sci. Int.* 252 (2015) 93-106. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2015.03.027>.
- [4] A. Koenig, C. Weyermann, Ink dating part II: Interpretation of results in a legal perspective, *Sci. Justice* 58 (2018) 31-46. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scijus.2017.08.003>.
- [5] M. Calcerrada, C. García-Ruiz, Analysis of questioned documents: A review, *Anal. Chim. Acta* 853 (2015) 143-166. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.10.057>.
- [6] J. Bügler, H. Buchner, A. Dallmayer, Age determination of ballpoint pen ink by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry, *J. Forensic Sci.* 53 (4) (2008) 982-988. <https://doi.org/10.1111/j.1556-4029.2008.00745.x>.
- [7] I. San Román, L. Bartolomé, M.L. Alonso, R.M. Alonso, M. Ezcurra, DATINK pilot study: An effective methodology for ballpoint pen ink dating in questioned documents, *Anal. Chim. Acta* 892 (2015) 105-114. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2015.08.038>.
- [8] K.O. Gorshkova, I.I. Tumkin, L.A. Myund, A.S. Tverjanovich, A.S. Mereshchenko, M.S. Panov, V.A. Kochemirovsky, The investigation of dye ageing dynamics in writing inks using Raman spectroscopy, *Dyes Pigm.* 131 (2016) 239-245. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.04.009>.
- [9] G. Sauzier, J. McGann, S.W. Lewis, W. van Bronswijk, A study into the ageing and dating of blue ball tip inks on paper using in-situ visible spectroscopy with chemometrics, *Anal. Methods* 10 (2018) 5613-5621. <https://doi.org/10.1039/c8ay01418c>.