

UNIVERSIDAD CAMILO JOSÉ CELA
FACULTAD DE DERECHO Y ECONOMÍA



TESIS DOCTORAL

“El antedatado de los documentos y los criterios para la valoración de la prueba pericial.
La prueba pericial de datación de documentos en el ordenamiento jurídico español. Un estudio experimental y los criterios a utilizar en la valoración de la prueba”

Doctorando: *Oscar Francisco Díaz Santana*

Directores: *Dr. Don Nicolás Marchal Escalona*
Dra. Doña Daura Vega Moreno

Madrid, 2017

UNIVERSIDAD CAMILO JOSÉ CELA
FACULTAD DE DERECHO Y ECONOMÍA



TESIS DOCTORAL

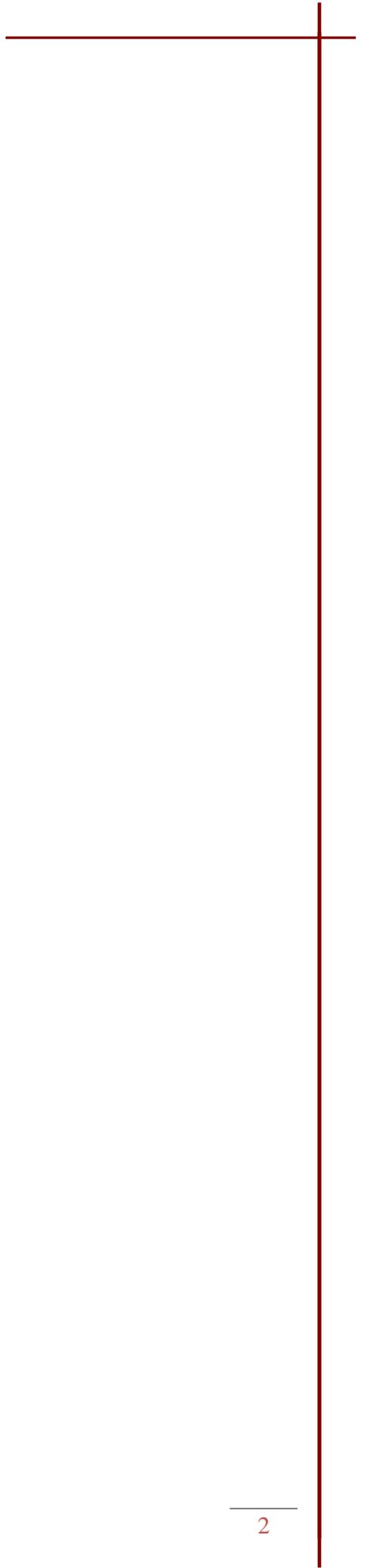
“El antedatado de los documentos y los criterios para la
valoración de la prueba pericial

La prueba pericial de datación de documentos en el ordenamiento
jurídico español. Un estudio experimental y los criterios a utilizar
en la valoración de la prueba”

Doctorando: *Oscar Francisco Díaz Santana*

Directores: *Dr. Don Nicolás Marchal Escalona*
Dra. Doña Daura Vega Moreno

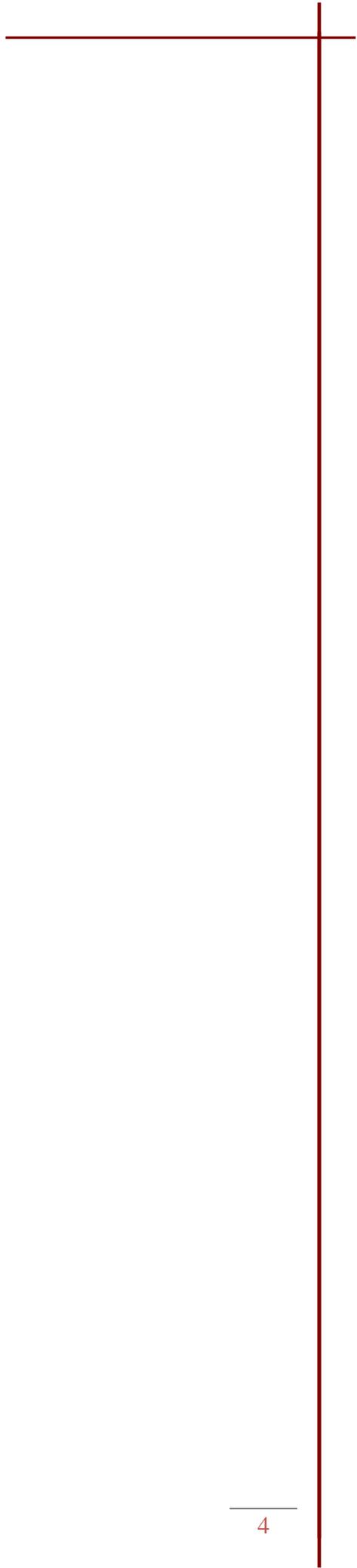
Madrid, 2017



NICOLÁS MARCHAL ESCALONA, Doctor en Derecho y Director del Departamento de Criminología y Seguridad de la Universidad Camilo José Cela, y DAURA VEGA MORENO, Doctora en Química Analítica y Profesora en el área de Química Analítica de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

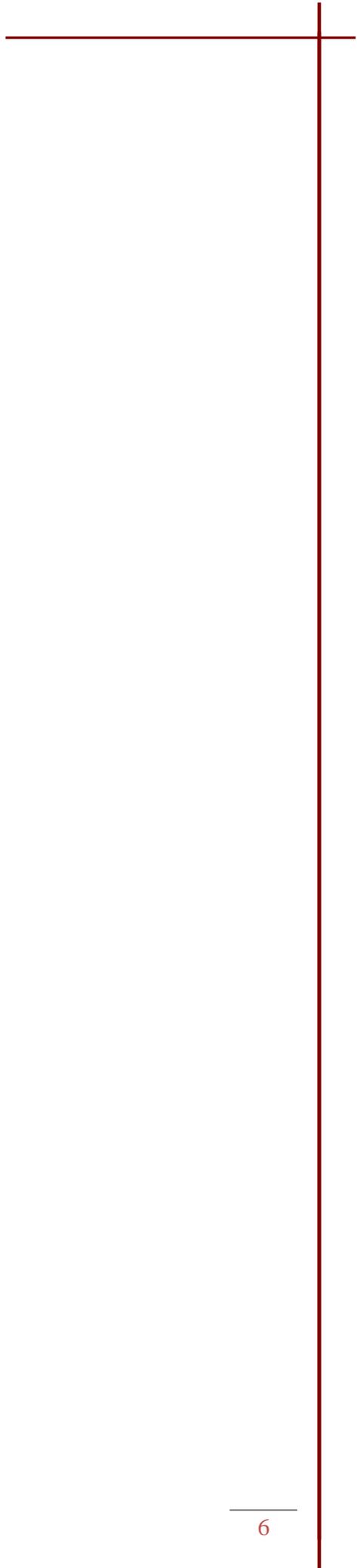
AUTORIZAN la presentación del trabajo “EL ANTEDATADO DE LOS DOCUMENTOS Y LOS CRITERIOS PARA LA VALORACIÓN DE LA PRUEBA PERICIAL: LA PRUEBA PERICIAL DE DATACIÓN DE DOCUMENTOS EN EL ORDENAMIENTO JURÍDICO ESPAÑOL. UN ESTUDIO EXPERIMENTAL Y LOS CRITERIOS A UTILIZAR EN LA VALORACIÓN DE LA PRUEBA”, realizado por el Lcdo. Oscar Francisco Díaz Santana, para optar al grado de Doctor en Derecho por la Universidad Camilo José Cela.

Para que conste y surta los efectos oportunos, firman la presente en Madrid, a cinco de marzo de dos mil diecisiete.



Dedicatoria

*La ilusión, esfuerzo y sacrificio de esta investigación, la dedico enteramente a la **memoria de mi padre**, él siempre me alumbró el caminar de mi vida, y antes de irse, se preocupó por dejarme alumbrado mi futuro, te quiero y extraño mucho papá.*



Agradecimientos

Agradecer a mi mujer e hijos, Elizabeth, Alejandro y Carlos, sin ellos, esta investigación no existiría. Os quiero mucho. Gracias por hacer feliz a un papá enamorado.

Agradecer a mi madre su siempre cariño, amor y aprendizaje de superación, sobre todo, enseñarme como afrontar las adversidades de la vida. Te quiero mucho mamá.

Agradecer a mis tíos, Mario y Toñi, su cariño, protección y oportunidad de compartir alegrías y tristezas, también quererme como un hijo tras los drásticos devenires de la vida. Os quiero mucho.

Agradecer a mis adorables directores, Nicolás Marchal y Daura Vega, ya que ellos siempre me guiaron, ayudaron y apoyaron, en todo momento. Les agradezco la oportunidad de compartir experiencias y poder aprender, día a día, de personas buenas, honradas, ilusionadas, y de intachable valía ética y profesional. Este trabajo es vuestro. Muchas gracias a los dos.

A mi amigo Fran Conde, ya que él es una parte importante de esta investigación, él me ha enseñado todo lo que sé para conocer esos ingredientes ocultos en las tintas, me ha ofrecido cuantas herramientas necesitaba a fin de caminar hacia mis aspiraciones, ideas y proyectos. Sin duda, mis pequeños logros son también suyos. Esta investigación nunca hubiera existido sin su ayuda. Es por lo que, quiero agradecerle la suerte de contar con su siempre amistad, disponibilidad y ayuda profesional. Gracias.

A Gabriel, ya que aparte de ser amigo de enorme valía, le agradezco su siempre ayuda ante los muchos obstáculos surgidos para este estudio, así como la oportunidad de compartir con él, conocimiento y calidad humana. Gracias Gabriel. Siempre serás una parte importante de esta idea.

Agradecer a mí siempre querido Antonio Vega, ya que mi devenir activo para esta bonita especialidad, únicamente es fruto de sus enseñanzas y consejos. Su siempre ayuda, atención y cariño, me han permitido afrontar el mundo de la grafotécnica con ética, humildad y honestidad. Gracias Antonio.

Y, por último, a mis amigos Alberto Pérez y Javier Alonso, ambos por ayudarme en calidad de amigos, y darme herramientas para superar los obstáculos de diseño e ideológicos surgidos para esta investigación, y, por otro lado, poder compartir con ambos momentos de amistad.

INDICE

1.- INTRODUCCIÓN

1.1.-	Naturaleza y motivación de la investigación	15
1.1.1.-	La finalidad de la prueba pericial de documentos	15
1.1.2.-	El informe pericial y el antedatado de los documentos	26
1.1.3.-	La valoración de la prueba pericial de datación de documentos	37
1.2.-	Justificación y relevancia científica de la investigación	50
1.2.1.-	El valor jurídico de la prueba de datado de documentos	50
1.2.2.-	La prueba de datado de documentos en el proceso judicial	59
1.3.-	Historia de los métodos de datado de tintas en documentos	72
1.4.-	Principales grupos de trabajo a nivel europeo e internacional	102

2.- MARCO TEÓRICO

2.1.-	Principales metodologías de datación de tintas en papel	121
2.2.-	Parámetros científicos en la peritación de datado de tintas	142
2.2.1.-	La importancia de la tinta en el datado de los documentos	142
2.2.2.-	La cinética de los disolventes en las tintas	150
2.2.3.-	La degradación de los colorantes en las tintas	155
2.2.4.-	La polimerización de las resinas	160

2.2.5.-	La tecnología y la prueba pericial de datado de documentos	162
2.3.-	La prueba pericial de datado y su eficacia probatoria	169
2.3.1.-	Normas de derecho aplicables a la actuación del perito	169
2.3.2.-	Análisis de la jurisprudencia internacional	193
2.3.3.-	La jurisprudencia nacional en el datado de documentos	218
2.3.4.-	Estudio de casos. La prueba pericial de antedatado	222
3.-	OBJETIVOS	
3.1.-	Objetivos generales de la investigación	237
3.2.-	Objetivos específicos de la investigación	238
4.-	DE LA INVESTIGACIÓN	
4.1.-	Hipótesis de estudio	243
4.2.-	Definiciones operativas	249
4.3.-	Los criterios de selección de la muestra	254
5.-	PROCEDIMIENTO PREVIO DEL ESTUDIO	
5.1.-	VII Congreso Internacional de Peritos en Documentoscopia	259
5.2.-	Revisión bibliográfica de los estudios de datación	274
5.3.-	Recopilación de muestras reales de las tintas de bolígrafo	277
5.4.-	Procesos previos de optimización de los métodos analíticos	293

6.- METODOLOGÍA Y TÉCNICAS DE ESTUDIO

6.1.-	Desarrollo del proceso analítico	299
6.1.1.-	La cromatografía de gases espectrometría de masas	303
6.1.2.-	La cromatografía líquida con detector diodo de Array	307
6.2.-	Validación del método analítico	315

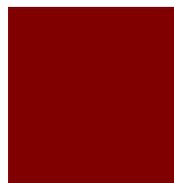
7.- RESULTADOS

7.1.-	La composición del sustrato de papel utilizado	327
7.2.-	El perfil estático de las tintas	336
7.2.1.-	Los compuestos estables en función del tiempo	336
7.2.2.-	Técnicas de discriminación. Clasificación	348
7.3.-	Los perfiles dinámicos de las tintas	359
7.3.1.-	La cinética de la ratio de pérdida de los disolventes	360
7.3.2.-	La cinética de las propiedades de solubilidad de las tintas	364
7.3.3.-	La cinética de las propiedades de extractabilidad de las tintas	365
7.3.4.-	La cinética de las ratios entre los tintes y los disolventes	367
7.3.5.-	La cinética de la concentración de los compuestos	372

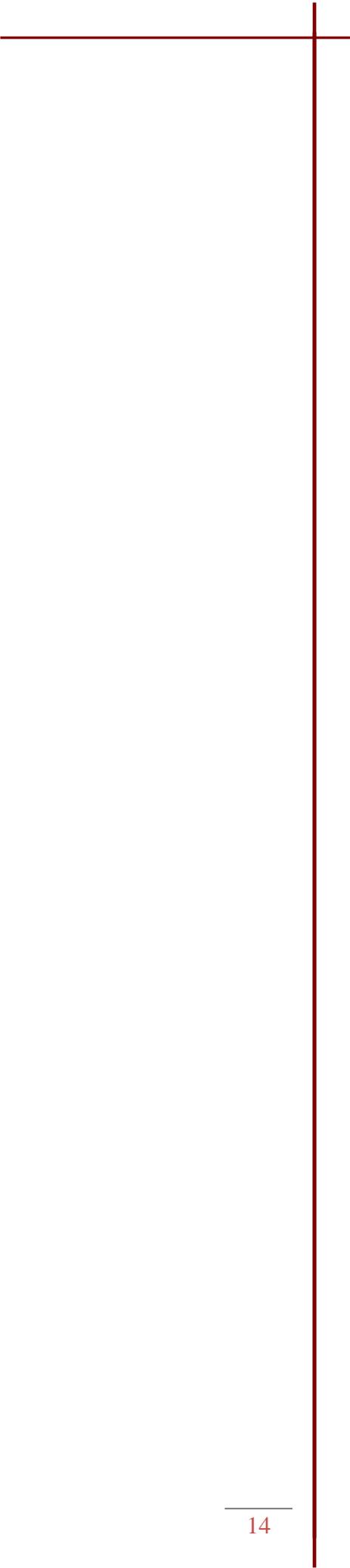
8.- CONCLUSIONES FINALES. PROPUESTAS

8.1.-	Consideraciones jurídicas de las técnicas de datación de tintas	381
8.2.-	La fiabilidad de las técnicas de datación de tintas	383

8.3.-	Propuesta de un método analítico para datado de las tintas	384
8.4.-	Propuestas y futuras líneas de investigación	387
	INDICACIÓN BIBLIOGRÁFICA	389
	INDICE DE TABLAS E IMÁGENES	405
	ÍNDICE DE JURISPRUDENCIA	419



1.- INTRODUCCIÓN



1.1.- Naturaleza y motivación de la investigación.

1.1.1.- La finalidad de la prueba pericial de documentos.

La documentoscopia y la pericia caligráfica, o si cabe, el análisis forense de un documento, considerando a éste último como un término mucho más idóneo e integrador, es una especialidad consagrada de la criminalística. Esta especialidad de la criminalística se caracteriza porque mediante la aplicación de un método científico reglado, unas normas estandarizadas y unos protocolos preestablecidos, pretende, en última instancia, determinar la denominada genuinidad o falsedad de un documento.

Los estudios de peritación caligráfica y documentoscopia tienen una larga tradición en España. Su origen se remonta al 18 de julio de 1729, cuando el Consejo de Castilla creó el Cuerpo de Revisores de Firmas y Letras Antiguas.

La documentoscopia y la pericia caligráfica, en cuanto a técnica aplicada al ámbito probatorio de los Tribunales de Justicia en España, no ha estado exenta de las sombras provocadas por el uso de metodologías cuasi-científicas, al menos durante casi tres siglos, ocupando la investigación científica un lugar muy secundario en el desarrollo y avance del cuerpo de conocimientos. Los conocimientos aplicados al ámbito judicial estaban carentes de contraste y científicidad.

El punto de inflexión lo encontramos en el art. 28.3 de la Ley Orgánica 11/1983, de 25 de agosto, de Reforma Universitaria, desarrollada por el Real Decreto 55/2005, de 21 de enero, en el que se establece la estructura de las enseñanzas universitarias y se regulan los estudios universitarios de grado.

La diversidad de las técnicas aplicadas en el ámbito de la peritación caligráfica y de la documentoscopia, han ido adquiriendo trasfondo científico a medida que se han sucedido las investigaciones científicas, en virtud del Real Decreto 185/1985, de 23 de enero, en el que se regula el tercer ciclo de los estudios universitarios y otros estudios de postgrado, más aún, cuando éste último fue derogado por el Real Decreto 56/2005, de 21 de enero, regulándose expresamente los estudios oficiales de postgrado, y creándose en España los primeros títulos propios de peritación caligráfica y de documentoscopia.

Con el Real Decreto 56/2005, de 21 de enero, se da autonomía a las Universidades para impartir enseñanzas conducentes a la obtención de otros diplomas y títulos diferentes a los títulos que tienen carácter oficial, por lo que comienzan a proliferar en España, a partir del año 2005, y, sin paragón conocido, los títulos propios universitarios de postgrado en el área de la grafística y la documentoscopia.

Los estudios oficiales de postgrado, en el ámbito de la peritación caligráfica y documentoscopia, no surgen en España hasta diez años después. La técnica fue reconocida como una especialidad en el ámbito de los estudios oficiales de criminalística, concretamente el día 29 de abril de 2010 y el día 23 de abril de 2013, respectivamente, en un Máster Oficial de Ciencias Policiales y en un Máster Oficial de Criminalística; si bien, en su vertiente autónoma e independiente, quedando separada del ámbito de la criminalística, fue el 31 de mayo de 2016 cuando el Estado reconoció el primer Máster Oficial en Grafística y Documentoscopia en el Reino de España.

En la actualidad, en España, ya existen títulos oficiales de grafística y documentoscopia, dando respuesta a lo preceptuado en el art. 340.1 de la Ley de Enjuiciamiento Civil y en los arts. 457 y 458 de la Ley de Enjuiciamiento Criminal.

El análisis forense en el que se precise determinar la autenticidad de un documento, según lo estipulado en el art. 326.2 de la Ley de Enjuiciamiento Civil, únicamente, puede abordarse desde una perspectiva integral y multidisciplinar, ya que de esta forma se minimiza el riesgo de que pasen inadvertidas determinados tipos de falsedades, alteraciones en el pacto firmado, o bien, determinadas falsedades cronológicas.

La vigente Ley de Enjuiciamiento Civil 1/2000, de 7 de enero, es la única que realiza un tratamiento específico de la prueba pericial de documentos. Esta Ley lleva a cabo un alegato de la prueba pericial, en sus artículos 335 a 352 LECiv, dedicando una especial atención al cotejo de letras, en los artículos 349 a 351 LECiv. Por otro lado, la Ley de Enjuiciamiento Criminal, en sus artículos 456 a 485, y, en sus artículos 723 a 725, realiza un tratamiento mucho más genérico dedicado al informe pericial, en la que se puede incluir la prueba pericial de documentos. Los procedimientos penales especiales se remiten, en cuanto a las pruebas periciales, a lo regulado en el proceso penal ordinario.

En las leyes procedimentales administrativas, también se admite la prueba pericial de cotejo de letras, principalmente para sustentar el *petitum* alegado por las partes, y, muy particularmente, aquella que es realizada por los peritos. Incluso, la Ley de Procedimiento Laboral, hace una clara remisión a la Ley de Enjuiciamiento Civil cuando se refiere a las pruebas aceptables en el proceso de prueba.

El cotejo de letras es admitido, al igual que en otras leyes sustantivas, en el Código Civil y en el Código de Comercio, en los que se dedican artículos a la prueba. Por ejemplo, el Código Civil, en los derogados arts. 1242 y 1243, se remitía en cuanto a la prueba de los peritos a las disposiciones de la Ley de Enjuiciamiento Civil.

A pesar de todo lo anterior, el único tratamiento extensivo, de carácter básico y específico, de la prueba pericial de documentos orientada a determinar la autenticidad documental, únicamente lo encontramos en la Ley de Enjuiciamiento Civil, 1/2000, de 7 de enero. Así, la vigente Ley de Enjuiciamiento Civil, con independencia de utilizar el término *prueba de cotejo de letras*, duramente criticado por los expertos forenses de documentos, en sus fines, hace alusión al término *autenticidad del documento*, en el párrafo 2º del art. 326.2 LEC.

La comprobación de la autenticidad en un documento únicamente puede abordarse desde tres perspectivas bien diferentes, cuyos procedimientos, protocolos y técnicas de estudio, son de distinta naturaleza. Por un lado, tenemos la identificación objetiva de cualquiera de las alteraciones que pudieran desvirtuar o menoscabar las voluntades iniciales de los autorizantes. Por otro lado, tenemos la comprobación la originalidad de las firmas de los intervinientes en el pacto firmado. Y, por último, las alteraciones cronológicas producidas en el documento.

La Ley Orgánica 10/95, de 23 de noviembre, del Código Penal no pasa inadvertida ninguna de las alteraciones arriba indicadas; concretamente, en el Capítulo II del Título XVIII "*De las falsedades documentales*". La doctrina y el ordenamiento jurídico español muestran un interés particular por: 1.- Las alteraciones que menoscaban las voluntades iniciales de los autorizantes; 2.- Las falsedades de las firmas y de los textos manuscritos; y, 3.- Las alteraciones cronológicas de las fechas consignadas.

La conducta tipificada en el Código Penal es la mutación de la verdad del documento. Los ordinales 1º, 2º, 3º y 4º art. 390.1, prestan especial atención, en

cuanto a conducta reprochable penalmente: (1) la alteración en el documento de alguno de los elementos o requisitos de carácter esencial; (2) la simulación total o parcial del documento para inducir a error sobre su autenticidad; (3) suponer en el pacto firmado la intervención de personas que verdaderamente no han participado, o bien, atribuir declaraciones o manifestaciones diferentes a las que verdaderamente hubieran hecho; (4) y, por último, faltar a la verdad en la narración de los hechos documentados (este último párrafo ya derogado en el vigente código penal).

La Jurisprudencia viene a señalar que el delito de falsedad documental consiste en una mutación de la verdad. La falsedad documental se apoya en una alteración objetiva de la verdad, de forma que la consideración de un documento falso será aquel que exprese un relato o contenga un dato que sea incompatible con la verdad de los hechos contrastados.

Como recuerda la STS. 626/2007, de 5 de julio, la falsedad es un concepto normativo que debe entenderse como un relato incompatible con la verdad, si bien, éste relato incompatible con la verdad debe afectar a un objeto de protección relevante. Los elementos integrantes del delito de falsedad, plenamente establecidos por el Tribunal Supremo (SSTT 279/2010, de 22-3; 888/2010, de 27-10 y 312/2011, de 29-04, entre otras), no ignoran cualesquiera de las alteraciones provocadas en el documento que puedan mutar la verdad, concretamente las alteraciones documentales, las mutaciones cronológicas y las falsedades de firmas.

El elemento objetivo del delito de falsedad es la mutación de la verdad por alguno de los procedimientos enumerados en los ordinales del art. 390.1 del Código Penal. La alteración de la verdad debe afectar a los elementos esenciales del documento, al menos, con suficiente entidad como para afectar a su normal eficacia en las relaciones jurídicas consensuadas. Y, por último, es imprescindible la concurrencia de un dolo falsario debido a la conciencia y voluntad de querer alterar la verdad.

Son diversos los autores, grupos internacionales e investigaciones científicas que vienen defendiendo, de forma activa, que el análisis forense de un documento no puede circunscribirse a un estudio técnico parcial, orientado únicamente y exclusivamente al estudio de la originalidad de las firmas de los intervinientes (Del Picchia, 2012; Martín Ramos, 2010).

Los estudios deben extenderse a cualesquiera de las posibles alteraciones que pudieran menoscabar las voluntades iniciales de los autorizantes, en el pacto firmado, ahondando dichas razones perentorias, con independencia de la naturaleza ontológica de las jurisdicciones y de las disposiciones legislativas, en los oportunos fundamentos éticos y deontológicos que deben imperar en los procesos judiciales, o si cabe, en la obligada honestidad y conciencia justa del perito.

Los peritos disponen de un conjunto suficiente de conocimientos como para saber que existen muchos tipos de alteraciones que no pueden ser evidenciados con los procedimientos ordinarios usados para el cotejo de letras, y que, si no son utilizados, es posible pasen inadvertidas otras alteraciones que igualmente podrían reputar el documento falso. La ignorancia manifiestamente consciente en la redacción del informe pericial, por parte de los peritos expertos en documentos, y atendiendo a los preceptos regulados en el vigente Código Penal, en el Capítulo VI del Título XX, omitiéndose por éste de manera consciente la existencia de ciertas falsedades documentales que nada tienen que ver con la determinación de la autoría de las firmas de los intervinientes, podría encajar en lo dispuesto en el art. 460 de la Ley 10/95, de 23 de noviembre.

El artículo 460 del vigente Código Penal, incluido en el título de los delitos relativos a la Administración de Justicia, en el capítulo dedicado al falso testimonio, resulta bastante explícito en su exposición literal, al menos, en lo que atañe al perito, *“...sin faltar sustancialmente a la verdad, la alterar con reticencias, inexactitudes o silenciando hechos o datos relevantes que le fueran conocidos...”*.

Los supuestos que podrían subsumirse en el vigente art. 460 del Código Penal, se refieren a esa inferencia técnica de conclusión de autenticidad documental, con independencia de que, únicamente, estos han analizado las firmas de los intervinientes que, por ejemplo, sólo obran en la última página de un documento, a sabiendas y ocultando de forma plenamente consciente que las hojas iniciales del pacto firmado han sido sustituidas por otras bien diferentes, desvirtuándose las voluntades iniciales del pacto suscrito. En este supuesto concreto, el documento puede reputarse falso según los ordinales del vigente art. 390.1 del Código Penal, por lo que consideramos que el art. 460 CP tiene plena eficacia en este tipo de supuestos cuando existe un evidente dolo del perito en querer ocultar la falsedad del documento.

Por otro lado, y en el supuesto de inexistencia de dolo específico, entrando ahora en el ámbito de la imprudencia, igualmente entendemos que ignorar la aplicabilidad íntegra de un protocolo integral de observancia en el análisis forense de un documento -relegando a usar las técnicas recomendadas al objeto de minimizar que pasen inadvertidas determinados tipos de alteraciones documentales-, podría encajar en los ilícitos por negligencia profesional, debido a la inobservancia en las reglas de actuación que son activamente defendidas. La negligencia profesional aplicada al campo de los expertos forenses en documentos, podríamos identificarla también con la impericia del perito, debido a la consciente inaplicabilidad de las técnicas, los procedimientos y las herramientas necesarias que le permitan minimizar el que pudieran pasar inadvertidas ciertos tipos de alteraciones. La doctrina y la mayor parte de la jurisprudencia vienen integrando la negligencia profesional en aquellas conductas imprudentes que consistan precisamente en la omisión grave de aquellas reglas de arte o de las normas técnicas que son exclusivas de la profesión. La negligencia profesional en el análisis forense de los documentos, se podría integrar en aquellos supuestos en el que los peritos rehúsan a la aplicabilidad de las técnicas de profesión que son activamente recomendadas, llevándose a cabo una observancia técnica descuidada que puede crear ese plus de antijuricidad, tal como declara el Tribunal Supremo.

En la actualidad algunos laboratorios de grafística de carácter oficial, han implementado sistemas de calidad basados en el cumplimiento de la norma ISO 17025 sobre "*Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración*". No solo se trata de capacitar al personal en el manejo, verificación y mantenimiento de los equipos técnicos utilizados, así como en los procedimientos de trabajo empleados para la confección de los informes periciales de documentos, sino que, con esta norma, se pretende asegurar la aplicabilidad de un protocolo completo en la observancia del documento cuestionado, evitando o minimizando que pasen inadvertidas ciertos tipos de alteraciones.

La STS 2252/01, de 29 de noviembre (entre otras muchas), establece que los requisitos penalmente relevantes de la imprudencia son: la existencia de una acción u omisión voluntaria, pero no maliciosa; un elemento psicológico referido a la facultad del agente de poder conocer y prevenir un riesgo susceptible de determinar un daño; un factor normativo en la infracción de un deber objetivo de cuidado en el cumplimiento de las reglas sociales establecidas para la protección de los bienes sociales o individualmente valorados y que constituyen la base de la antijuricidad en la conducta imprudente; la causación de un daño; así como una relación de causalidad

entre la conducta descuidada e inobservante de la norma objetiva de cuidado como originaria y determinante del resultado lesivo sobrevenido. Es más, la STS de 14 de febrero de 1997, añade literalmente que “cuando la culpa esté relacionada con la conducta de un profesional que ha de tener saberes y posibilidades específicas de actuación preventiva de un daño, las reglas socialmente definidas alcanzan un más alto grado de exigencia pues no son ya las comunes que se imponen a cualquier persona, sino que incluyen las del conocimiento y aplicación de los saberes específicos para los que ha recibido una especial preparación y titulación. La inobservancia de esas reglas determina ope legis un plus de antijuridicidad...”

Los preceptos que regulan la imprudencia del perito pueden encajar en la inobservancia descuidada del protocolo completo para el estudio de la autenticidad del documento, concretamente cuando se crea ese plus de antijuridicidad, por lo que entendemos pudiera ser de aplicabilidad el art. 267 del vigente Código Penal atendiendo a la cuantía de los daños, o en su defecto, en el art. 1902 del Código Civil.

Las obligaciones de los peritos expertos en documentos vienen reguladas expresamente en la Ley 1/2000, de 7 de enero, de Enjuiciamiento Civil, y, por otro lado, de manera genérica, en la Ley de Enjuiciamiento Criminal, de 14 de septiembre de 1882. Por ejemplo, el art. 335.2 de la Ley de Enjuiciamiento Civil indica claramente que los peritos deberán decir la verdad, bajo promesa o juramento, actuando con la mayor objetividad posible, tomando en consideración tanto lo que pueda favorecer como lo que sea susceptible de causar perjuicio a cualquiera de las partes. El incumplimiento de lo estipulado en el art. 335.2 LEC es susceptible de sanción penal. Las responsabilidades penales del perito se encuentran reguladas en muchos de los preceptos de la propia Ley Orgánica 10/95, de 23 de noviembre, o bien, en el Real Decreto, de 24 de julio de 1889, del Código Civil.

Esa eventual confusión referida a la aplicabilidad de un protocolo de estudio únicamente dirigido a determinar la originalidad de las firmas o textos manuscritos de los autorizantes -en contraposición al término autenticidad del documento que entendemos se usa en la Ley de Enjuiciamiento Civil-, quizás tenga su origen en la propia redacción literal del ordinal 2º del art. 326 de la citada LEC. Este precepto indica que cuando un documento privado resulte impugnado, por la parte a quien perjudique, se puede utilizar la herramienta denominada *cotejo de pericial de letras* para comprobar la *autenticidad del documento*. Una vez resulte verificado ese cotejo de letras, se puede proceder conforme a lo estipulado en el art. 320 LEC.

Los términos *cotejo pericial de letras y autenticidad del documento* son anacrónicos y carentes de compatibilidad técnica, ya que la falsedad de los documentos no se circunscribe únicamente y exclusivamente a la genuinidad de las firmas de los autorizantes en el pacto firmado.

Los abundantes protocolos internacionales relativos a la forma abordar el análisis forense de los documentos, siempre bajo la premisa de evitar posteriores injustos en los procesos judiciales con plena independencia de las jurisdicciones que entren a formar parte del debate jurídico, deben ser de inexorable aplicación por los expertos en el estudio de los documentos (Del Picchia, 2012; Purdy, 2010); si bien, aún hoy día, podemos evidenciar como en la praxis forense las pruebas periciales de los documentos siguen siendo incompletas (orientadas únicamente al estudio de las firmas). La prueba pericial de documentos incompleta se da en no pocos procesos de cualesquiera jurisdicciones; sin ir más lejos, en la misma jurisdicción civil, dado que las pruebas periciales de documentos se vienen orientando a las pretensiones de las partes solicitantes, principios que son de inexcusable aplicación en la justicia rogada. Dicha concepción de naturaleza ontológica y procedimental de la jurisdicción civil, aún refuerza y orienta al predominio de las pruebas periciales de documentos, en el que las verdades formales sigan prevaleciendo sobre las verdades materiales de los hechos. De esta forma, las reglas aplicables en la jurisdicción civil continúan marcando, las formas de cómo debe abordarse el estudio del documento por el perito, y, según los intereses de la parte, recortándose las observancias íntegras del mismo en contra de recomendadas normas internacionales. Estas limitaciones en el objeto de las pruebas periciales de documentos, en ocasiones se suceden con claras estrategias intencionadas y, como es lógico, en perjuicio de la afamada verdad material de los hechos documentados, la que entendemos debe primar en cualquiera de los litigios judiciales.

El artículo 24 de la Constitución Española establece el derecho que tienen todos los ciudadanos a tener una protección judicial de sus derechos e intereses y, el derecho a la tutela judicial efectiva. Estos principios son investidos con rangos constitucionales, por lo que cualquiera de los legítimos intervinientes en un proceso judicial tienen el derecho a utilizar aquellos medios de prueba que, realizados con pericia y con la observancia de las debidas garantías, se consideren justos y pertinentes para la defensa de sus derechos.

Los elementos de prueba deben tener una conexión directa con la verdad material de los hechos, ya que, sin erigirse en verdad absoluta, son herramientas fundamentales en los procesos judiciales al influir en las decisiones judiciales, siempre bajo el principio de la *libre valoración de la prueba*. En este sentido, las resoluciones judiciales jamás podrán ser justas si se fundamentan en una comprobación errónea de los hechos, en una prueba pericial incompleta que deje de lado esos elementos relevantes para la comprobación de los hechos, o peor aún, en una prueba errónea por la propia impericia del experto; es más, estos injustos pueden provocarse por la misma parcialidad en las pruebas periciales de documentos aumentando el riesgo de que pasen inadvertidas determinados tipos de alteraciones, con el eventual riesgo inherente de considerar un documento auténtico cuando verdaderamente es falso.

Las verdades objetivas se encuentran estrechamente ligadas al Derecho de lo Justo. Esta premisa debe ser proporcional a las formas en las que deben abordarse los procesos de investigación de las pruebas periciales de documentos. Deben predominar los procedimientos integrales de observancia, ya que son los únicos que pueden permitir enjuiciar la autenticidad global del documento si se pretende aportarlo al proceso como un auténtico objeto de prueba que, sometido a los principios de inmediación, concentración, contradicción y oralidad en el acto del plenario, se transformen en verdaderas pruebas de cargo.

En los procesos judiciales existe una evidente interrelación, material y directa, entre la verdad y la prueba (Rivera Morales, 2011), por lo que la ofensa infligida con la contravención –sea civil o penal- al ordenamiento, demanda de los peritos una ortodoxia y una profesionalidad que permitan alcanzar la siempre pretendida –y perseguida- coincidencia entre la verdad subjetiva y la verdad objetiva. Los procesos seguidos en la adopción de decisiones en los procesos judiciales deben basarse en los criterios co-sustanciales de la justicia, en la verdad de los hechos ocurridos (Bouzat, A.; Cantaro, 2003), con plena independencia del tipo de procedimiento judicial. Las resoluciones judiciales deben tender a la determinación de los hechos verdaderamente ocurridos.

Aunque estos razonamientos se han esgrimido específicamente para los procesos judiciales de las jurisdicciones penales, el siguiente razonamiento de Bouzat y Cántaro (2003), da una idea de la importancia que debe ofrecerse a la verdad material en las decisiones judiciales: "...la decisión judicial puede considerarse justa bajo un perfil sustancial sólo si deriva de la correcta aplicación de la regla del derecho que gobierna

el caso singular. Sustancialmente se tiene una aplicación correcta de la regla de derecho al caso concreto si y sólo si: a) la norma es adecuada al caso y viene interpretada correctamente; y b) los hechos que constituyen el caso han sido verificados en modo verdadero... (p. 68)".

La aplicación de una norma jurídica, con independencia de la jurisdicción que se trate, siempre debe apelar a esa verdad material de los hechos mediante la práctica de la prueba. Esta es la única que nos puede permitir alcanzar ese deseado umbral de justicia, debido a que son sólo los medios probatorios *ciertos*, los únicos que pueden justificar esa aceptación de la verdad requerida por los enunciados fácticos del Derecho. Las razones se justifican, en una decisión de justicia real, muy necesaria para la adecuada convivencia y los sentimientos de justicia menoscabados en el ser humano (Ezzat A., 1991).

La prueba pericial de documentos se constituye como un medio probatorio, regulado de forma expresa en nuestras distintas legislaciones. Se trata de un elemento probatorio que engarza con las garantías conferidas a los procesos judiciales, ya que la doctrina considera a los medios de prueba como cualquiera de las actividades procesales encaminadas a producir, en el Juez o en el Magistrado, el convencimiento de la verdad tras las alegaciones de los hechos interesados.

La prueba pericial debe vincularse con la demostración de los hechos y de los fenómenos ocurridos, y en el particular supuesto de las pruebas periciales de documentos, determinar si estos soportes utilizados como pruebas documentales, son genuinos en su integridad material e ideológica, descartando la existencia de los procedimientos que pueden utilizarse para mutar su verdad. El perito no sólo debe convencerse de la existencia de la originalidad o de la falsedad de la documental, sino que debe procurar convencer a un tercero de la existencia de esa verdad documentada, siempre en absoluta compatibilidad con las investigaciones científicas y con los elementos que sean susceptibles de verificación empírica (Rivera Morales, 2011).

El sistema jurídico español utiliza diversos medios de prueba, interesando en este estudio únicamente las pruebas documentales impugnadas y su correlativa con la pericia de cotejo de letras. Este término ha evolucionado en el ámbito de la comunidad científica internacional, en sustitución de otros términos más completos como son la grafística, grafotecnia, documentoscopia, análisis forense del documento, etc. La

peritación del documento está estrechamente relacionada con la prueba documental impugnada en el ámbito de la jurisdicción civil, mercantil, social, administrativa, etc., o bien, con las falsedades alegadas en los procesos penales. Es en este preciso momento, a partir del cual la legislación permite desplegar una serie de herramientas articuladas en el proceso de prueba para comprobar la genuinidad de esos documentos impugnados o denunciados.

Según el artículo 299.1 de la Ley de Enjuiciamiento Civil, son medios de prueba con capacidad de usarse en la fase de juicio, los documentos públicos, los documentos privados y el dictamen de los peritos, entre otros, siempre que sean relevantes para el proceso. La Ley de Enjuiciamiento Civil otorga una sustantividad propia a la prueba pericial de documentos, denominándola *cotejo de letras*.

No obstante, es aquí donde queremos seguir insistiendo el que esta prueba pericial no es más que un tipo de informe que debiera considerarse, a todos los efectos procesales, mucho más amplia, en oposición a las intenciones o pretensiones interesadas de las partes intervinientes, o bien, a los restrictivos conocimientos de las partes en el alcance de la prueba de cotejo de letras, ya que en ocasiones las limitaciones de las pruebas periciales de documentos en la jurisdicción civil suelen obedecer a la falta de conocimiento específico de las partes solicitantes sobre el alcance de este tipo de prueba, o quizás, y más grave aún, a las pretensiones torticeras tendentes a orientar o encauzar la prueba hacia los intereses defendidos en el proceso.

Los argumentos esgrimidos en los escritos de impugnación de las pruebas documentales aportadas de contrario, es que los documentos *no han sido firmados por sus representados*, quedando las pruebas restringidas a las comprobaciones de cotejo de letras. Eso obedece a que los expertos de documentos terminen por no ahondar en las posibles alteraciones que igualmente pudieran desvirtuar las voluntades iniciales al pacto firmado, ya que estas alteraciones pueden correlacionar con las premisas defendidas de que *sus representados no han firmado los pactos acordados en el documento*, o bien, con los fines filosóficos pretendidos por el art. 326.2.2º.

Las investigaciones documentales orientadas únicamente y exclusivamente hacia la comprobación de las firmas de los autorizantes del pacto firmado, son consideradas parciales e incompletas por muchos autores, otros, como una falta grave en el código de la conducta del perito. Omitir de una forma deliberada, al amparo de

los imperativos legales, el uso de las técnicas recomendadas para el análisis integral del documento, es una conducta contraria a la ética profesional que debiera calificarse contraria a Derecho; proceso íntegro de observancia que debiera realizarse con plena independencia de la jurisdicción que promueva la solicitud de la prueba pericial de documentos. Es más, esa debida observancia en la práctica de la prueba debe practicarse con independencia de la herramienta procesal utilizada para la designación del perito, sea a instancia de parte, a instancia judicial, o por designación de oficio. Todos los peritos están sometidos a los mismos principios en el acatamiento de las Leyes, con independencia del origen de la designación y de la naturaleza del perito (TS núm. 114/2005, de 12 de marzo; STS, de 3 de mayo de 2006).

Los reduccionismos en los procesos de observancia de las pruebas periciales de documentos vulneran la naturaleza de los elementos consustanciales de las pruebas periciales, es más, dichas inexactitudes en los procesos de observancia pueden chocar directamente con lo referido en el artículo 24 CE, al no procurar la efectiva protección judicial de los derechos de los ciudadanos.

El análisis íntegro de los documentos debe ser una diligencia obligada en cuanto a los requisitos de defensa jurídica y social, y que, al menos, debieran provocar en el legislador una profunda reflexión, muy necesaria para la natural y pacífica convivencia de los ciudadanos en los modernos Estados Sociales y Democráticos de Derecho.

1.1.2.- El informe pericial y el antedatado de documentos.

La fe pública y la seguridad en el tráfico jurídico de la prueba documental queda protegida por la incriminación de las conductas falsarías, evitándose que los documentos falsos puedan alterar la realidad jurídica de forma perjudicial para las partes afectadas, así como el que estos puedan tener libre acceso a la vida civil y mercantil (STS 349/2003, de 3-3; 845/2007, de 31-10; 1028/2007, de 11-12; 377/2009, de 24-2; y 165/2010, de 18-2; entre otras).

El bien jurídico protegido en el delito de la falsedad documental se puede contemplar desde una doble función, lo que constituye su razón de ser. Por un lado, tenemos la función probatoria, en cuanto a que la modificación, variación o mendacidad del contenido de un documento se ha creado para probar o acreditar algo. Por otro lado, tenemos la función garantizadora, ya que éste sirve para asegurar que

las personas identificadas en los documentos, son las mismas que han realizado las manifestaciones que se le atribuyen en el propio documento (SSTS 15561/2002, de 24-9; 845/2007, de 31-10; y 165/2010, de 18-2, entre otras), si bien, el delito de falsedad documental requiere la voluntad de alterar conscientemente la verdad por medio de una acción que trastoca la realidad documental, constituyéndose ese dolo falsario cuando el autor tiene conocimiento de que el documento que se suscribe contiene la constatación de hechos no verdaderos. La voluntad de alteración se manifiesta en ese necesario dolo falsario que nace de la consciencia y voluntad de querer alterar la verdad documentada. Se trata de trastocar la verdad documentada al querer convertir en veraz aquello que no lo es (SSTS, 1235/2002, de 25-10; 900/2006, de 22-9; y 1015/2009, de 28-10).

El delito de falsedad exige que se altere la autenticidad del documento en sus extremos esenciales causando un daño real, o meramente potencial en la vida del derecho a la que está destinado el documento, con una desnaturalización cierta en la eficacia que estaba llamado a cumplir en el tráfico jurídico. Las falsedades de los documentos públicos y privados se regulan en los art. 392 y art. 395, respectivamente, en relación con los ordinales del art. 391.1 del Código Penal. Por otra parte, y en cuanto a la naturaleza de los documentos públicos y privados, estos se regulan en el Capítulo V del Libro IV del Código Civil "*De la prueba de obligaciones*". Los documentos públicos se regulan en los arts. 1216 al 1224. Los documentos privados se regulan en los arts. 1225 y 1227 al 1230.

Los documentos públicos se caracterizan porque hacen prueba del hecho que motiva su otorgamiento y de la fecha de éste, indicando el art. 1220 del Código Civil que cuando resultaren impugnados únicamente tendrán fuerza probatoria cuando la matriz y la copia resulten cotejadas.

La Jurisprudencia y la doctrina científica vienen considerando como documentos oficiales a: a) aquellos que lo son por la persona o ente que los genera, al dotarles de especiales dosis de credibilidad y, b) los que merecen tal calificativo por el destino o efectos que están llamados a desarrollar; en este sentido, los documentos oficiales serían los que provienen de las Administraciones Públicas y de los demás entes o personas jurídicas de carácter público, y están dirigidos a satisfacer las necesidades del servicio o función pública, al objeto de cumplir los fines institucionales (STS 8-11-99); o bien, todos aquellos que se realizan por la Administración para que produzcan efectos en su ámbito y los que provienen de organismos en los que esté

prevista una intervención o inspección por parte de la Administración Pública (STS 10-10-97). Con anterioridad a 1990 los documentos podían ser considerados privados por su origen y oficiales por su destino, concretamente cuando estaban destinados a incorporarse a un proceso o expediente administrativo; si bien, la doctrina mayoritaria considera que lo decisivo para caracterizar un documento es su caracterización originaria, con carácter previo a su incorporación en un expediente.

- El art. 1223 del Código Civil dice que las escrituras defectuosas por incompetencia del Notario o por otra falta en la forma, adquirirán el concepto de documento privado, únicamente si estuviesen firmados por los otorgantes.

- El art. 1225 del Código Civil señala que los documentos considerados privados, una vez reconocidos legalmente, tendrán el mismo valor que los documentos públicos. Las fechas consignadas en los documentos privados no tendrán efectos en terceros sino desde el día que hubiesen sido incorporados a un registro público, la muerte de cualquiera de los firmantes, o bien, desde el día que se entregase a un funcionario público por razón de su oficio.

- El art. 1228 del Código Civil dice que los documentos privados hacen prueba contra aquel que los ha escrito, únicamente en aquello que conste con claridad y siempre que sean aceptados por la parte a quien perjudiquen, es más, según el art. 1230 del mismo Código Civil, cuando éstos han sido realizados para alterar lo pactado en una escritura pública no producirán efectos contrarios a terceros.

El momento en que se producen las alteraciones en el documento determina el calificativo del tipo de falsedad documental. Si las manipulaciones o actuaciones falsarias se produjeron en el documento con posterioridad a su incorporación a un expediente, registro u oficina pública, merece el calificativo de falsedades en documento oficial. Cuando esas manipulaciones o actuaciones falsarias se realizan en el documento antes de su incorporación a un expediente judicial o administrativo, merece al calificativo de falsificaciones en documento privado. Destacar que en las SSTS 386/2005, de 21 de marzo, y 575/2007, de 9 de junio, se ha eliminado la categoría de *documentos públicos u oficiales por destino*, lo que llegó a contemplarse en la SSTS de 9 de febrero y 16 de mayo de 1990. La SSTS de 11 y 25 de octubre de 1990 –que marca la línea dominante en la jurisprudencia de la Sala 2ª del TS–, establece que la consideración de documento público o documento privado debe realizarse en función a la naturaleza del documento en el momento de la comisión de la maniobra mendaz.

La reiterada jurisprudencia del Tribunal Supremo (vid por todas SSTs, de 19 de diciembre de 1996, 4 de diciembre de 1998, 3 de marzo de 2000, 16 de junio de 2003, y 24 de enero de 2002), considera que cuando un documento es confeccionado por un particular realizando determinadas manifestaciones, estaremos ante la declaración de un particular, por lo que no puede considerarse documento público u oficial por el mero hecho de realizarse en un impreso estandarizado. La incorporación del citado impreso estandarizado al ámbito oficial no modifica su naturaleza, ya que las manifestaciones se realizaron en un documento privado.

De esta forma, la falsedad de un documento se puede constituir cuando han sido afectadas algunas de las funciones esenciales que cumple el documento, de entre las cuales merece especial significancia en este estudio la fecha, concretamente, cuando se simula otra fecha que no se corresponde con la verdadera fecha consignada en el pacto firmado, afectando a la función probatoria del documento. En este sentido el Tribunal Supremo (S14-4-00) señala que, aunque la falsedad documental supone una mutación de la verdad, si bien, la falsedad únicamente se produce cuando resultan afectadas algunas de las funciones esenciales que cumple un documento, las funciones perpetuadora, probática y garantizadora.

La función perpetuadora se menoscaba cuando el documento es destruido o deteriorado; la función probatoria cuando se altera en el documento aquello que puede y debe probar; y, la función de garantía resulta afectada cuando la falsedad no permita identificar el autor de la declaración de voluntad. Las alteraciones de las fechas pueden menoscabar la función probática del documento, siempre y cuando aquello que se pretende probar sea el momento del pacto firmado.

La STS 5/10/2007 es clara al decir que en el art. 390.1 del Código Penal, también se integran cualesquiera de las alteraciones susceptibles de producirse en el documento. Destaca que el término "otro" exige un contenido previo que, a consecuencia de la acción falsaria, se ve mudado añadiendo cláusulas antes no existentes, interlinear contenidos inexistentes, borrar expresiones, etc. Se considera alteración cuando es coetánea con el nacimiento del documento, la acción material de fingir letra buscando aparentar que ha sido escrito por otro, situar la firma de éste para fingir que es el autor del documento, o bien, poner una fecha distinta de aquella en la que el documento es efectivamente confeccionado. El concepto de alteración en el documento empleado en el art. 390.1 del Código Penal, se viene entendiendo en virtud de las conductas descritas en el anterior Código Penal, en el que se incluían

expresiones como contrahacer o fingir letra, firma o rúbrica, *alteraciones de fechas*, hacer intercalaciones, etc.

La alteración entendida como diversidad al menos como sinónimo entre el contenido documentado y la realidad – a tenor de lo establecido en el art. 390.1.1º CP-, no puede acoger toda falta de coincidencia entre lo que se enuncia en el documento y la realidad, por esencial que sea, de ser así, tal como indica la doctrina, la descripción típica de la conducta falsaria abarcaría toda mendacidad del contenido del documento, sin más límite que la esencialidad de la materia sobre la que tal contenido falso verse.

Por otro parte y en cuanto al apartado 2º del art. 390.1 del Código Penal, el Tribunal Supremo ha señalado que la simulación de un documento puede incluir supuestos de falsedad ideológica cuando la mendacidad afecte al documento en su conjunto, en cuanto haya sido confeccionado deliberadamente con la finalidad de acreditar en el tráfico jurídico una relación inexistente.

La STS nº 817/1999, de 14 de diciembre, dice que, “un documento exige una persona que lo elabora, confecciona o suscribe; generalmente presupone una realidad objetiva en cuyo seno el documento se origina, y por la que se explica su propia existencia; y posee un concreto contenido de afirmaciones o negaciones como verdades relatadas. La falta de verdad en la narración de los hechos entraña mendacidad en aquello que el contenido del documento relata, mientras que la inautenticidad atañe al origen creador que sea en su dimensión subjetiva, es decir, la de la identidad de la persona que aparece como autora del mismo, o, en su dimensión objetiva, la que afecta a la supuesta realidad antecedente que condujo o determinó la elaboración misma del documento, y, que éste, por el sólo hecho de existir –con independencia de la fidelidad mayor o menor de su contenido- presupone como realidad objetiva verdadera. Si el documento no obedece en verdad al origen objetivo, en cuyo seno aparentemente se creó, trayendo causa del él, su existencia como tal documento, será éste inauténtico porque su elaboración es en tal caso simulada, al igual que, si aparece originado subjetivamente por persona distinta de la que en la realidad fue su autora. Ambos serán, por su origen falso, supuestos de inautenticidad, subsumibles en el número 2º del artículo 390.1, frente a los casos de inveracidad del documento, propio del ya derogado párrafo 4 del artículo 390.1 del CP, donde siendo el origen subjetivo y objetivo verdadero, es decir, auténtico, únicamente el documento es simplemente inveraz en su contenido. La STS nº 905/2014, de 29 de diciembre, recuerda que el apartado 2º del art. 390.1 Código Penal, integra aquellos supuestos en que la falsedad no se refiera exclusivamente a alteraciones de la verdad en alguno de

los extremos consignados en el documento, los que constituirían la modalidad despenalizada para los particulares de faltar a la verdad en la narración de los hechos. El tipo se refiere a las alteraciones causadas en el documento, en sí mismo, en el sentido de que se confeccione deliberadamente con la finalidad de acreditar en el tráfico jurídico una relación jurídica absolutamente inexistente.

Por otro lado, y en cuanto a la autoría de las falsedades documentales -con especial incidencia en los supuestos de alteración de fechas muy difíciles de apreciar en el ámbito de la probática actual-, se viene admitiendo de forma reiterada que la falsedad documental no es un delito de propia mano, no considerando únicamente autor a quien ejecutó la acción física y alteración del documento, ya que deben reputarse autores todos aquellos a quienes sea imputable, jurídica y objetivamente, la mutación resultante de la verdad que se han decidido introducir en el documento (SSTS 79/2002, de 24.1; 163/2004, de 16.3; 57/2006, de 27.1; 919/2007, de 20.1; 469/2008, de 9.7; 84/2010, de 18.2).

Los estudios integrales de los documentos, han permitido a los expertos forenses en las últimas décadas, evidenciar un tipo de alteración documental, que aún hoy día sigue pasando desapercibida y suele ser relegada en los estándares de observación de los estudios periciales de los documentos: las alteraciones cronológicas o de las fechas, muy especialmente en la variante de los antedatados. Dichas pruebas son relegadas por la inexistencia de herramientas técnicas e indicadores objetivos que permitan concretar diagnósticos seguros que posibiliten el determinar las alteraciones de los antedatados y de las prelación en las fechas. Se trata de documentos que no se corresponden con el verdadero momento del pacto firmado.

Las alteraciones de los antedatados y de las prelación en las fechas, conectan con las construcciones artificiales de los documentos que luego son usados con fines probatorios, en los procesos judiciales y/o administrativos; alteraciones que llaman la atención de los operadores jurídicos intervinientes en el proceso, ya que suelen incorporarse de formas sorpresivas e inesperadas a los procesos.

Los antedatados de las fechas consignadas en los documentos son construcciones artificiales en las que, por un lado, puede alterarse a posteriori la verdad material del pacto firmado y, por otro, puede realizarse con el consentimiento

de todas las partes intervinientes, quedando las fechas consignadas al albur de los intereses de las partes integrantes del documento.

El art. 460.1 LECiv permite aportar pruebas documentales que, cumpliendo los requisitos del art. 270 LECiv, no hubiera sido posible su aporte en primera instancia. Los antecedentes de esta práctica procesal derivan de la LECiv de 1881 que permitía la aportación de documentos y la confesión de la parte contraria, sin necesidad de una previa resolución en la que formalmente se decretase el recibimiento a prueba.

Las construcciones artificiales de los documentos son susceptibles de aportarse en virtud de los preceptos del art. 460.1 LECiv, que restringe la facultad de las partes de presentar caprichosamente esos documentos, en base a los presupuestos enunciados en el ordinal 1º de artículo 460 de la LECiv, y siempre y cuando se solicite el recibimiento del pleito a prueba (AP de Asturias, de 19 de enero de 2005; AP de Toledo, de 28 de abril de 2006). En este sentido, el art. 270 LECiv recoge los supuestos tasados en los que cabe admitir nuevos documentos en el proceso, después de la demanda o contestación a la demanda en primera instancia o, cuando proceda, de la audiencia previa al juicio.

El ordinal 1º del art. 270 LECiv permite la admisión de aquellos documentos que, siendo de fecha posterior a la demanda o de contestación a la demanda, o bien, de la audiencia previa al juicio, no se hubiesen podido confeccionar ni obtener con anterioridad a dichos momentos procesales. Por otro lado, excluye los siguientes:

- Los documentos sin fecha, ya que si no consta la fecha se ignora si son anteriores o posteriores (STS, de 30 abril de 1912). Aparece aquí el engaño de incorporar fechas a documentos que carecían de las mismas según los intereses de la parte.

- Pruebas documentales que, aunque sean de fechas posteriores, se refieran a hechos anteriores que podían haberse incorporado en los escritos previos (AP de Alicante, 12 de abril de 2006; STS, de 16 de noviembre de 1993, de 24 de mayo de 1997).

- Aquellos que la parte hubiera tenido en su poder, y por las razones que fueren, hubiera decidido no incorporarlos al proceso. (STS, de 8 de marzo de 1995).

El art. 270.2º LECiv -referido a aquellos documentos anteriores a la demanda o de la contestación, o bien, de la audiencia previa al juicio-, permite la admisión del documento cuando la parte que lo presente justifique no haber tenido un conocimiento anterior de su existencia. Significar que es un caso sumamente singular en lo que a la alteración de fechas se refiere, ya que esta circunstancia depende de una cuestión técnica subjetiva y de difícil prueba (Gisbert Pomata, 2011).

Por último, el artículo 270.3º, pone el acento en la admisión de aquellos documentos que no hubieran podido obtenerse con anterioridad por causas no imputables a la parte, siempre y cuando se haya realizado la oportuna designación indicada en el art. 265.2 LECiv, o en su caso, el anuncio referido en el art. 265.1. 4º LECiv.

Los documentos antedatados abundan en nuestros procedimientos siendo bastante probable que no sean detectados por los expertos forenses, ya que la especial complejidad técnica a la que se enfrentan es relevante, especialmente en aquellos documentos antedatados realizados con el consentimiento de todos los intervinientes, ya que en estos casos no existen falsificaciones de firmas u otras alteraciones que pudieran desvirtuar las voluntades iniciales de los firmantes.

La Sentencia de la Sección V de la Audiencia Provincial de Valencia 631/2015, de 1 de octubre, resolvió una cuestión relacionada con un documento que, habiéndose elaborado en el año 2012 y presentándose en concurso de acreedores, se había fechado en el año 1994 con la finalidad de obtener el acusado y su familia una posición privilegiada en relación con una vivienda que solían usar como segunda residencia en perjuicio de sus acreedores. El Ministerio Fiscal, en sus conclusiones definitivas, calificó los hechos como constitutivos de un delito de estafa procesal en grado de tentativa, de los artículos 248, 249, 250.7, 16 y 62 del Código Penal, en concurso de normas del art. 8.4 del Código Penal, con un delito de falsedad documental del art. 395 y 390.1 1º y 2º Código Penal. La acusación particular, calificó los hechos como constitutivos de un delito de falsedad documental del art. 395 del Código Penal y un delito de presentación de documento falso en juicio del art. 396 del Código Penal, en concurso de normas del art. 8.3 Código Penal con un delito de estafa procesal del artículo 250.7 Código Penal.

La STS de 24 de abril de 2014, en relación al delito de estafa procesal, señala que éste se caracteriza porque el sujeto pasivo engañado es en realidad el Órgano Judicial al que, a través de una maniobra procesal idónea, se le induce a seguir un procedimiento y/o dictar una resolución que de otro modo no hubiera dictado. La jurisprudencia -en contra de la doctrina predominante-, considera que el delito de fraude procesal puede producirse también cuando el engañado no es el Juez, sino la parte contraria, a la cual por determinadas argucias realizadas dentro del procedimiento, por ejemplo, documentales antedatadas o con alteraciones de las fechas, se le impulsa a que se allane, desista, renuncie, llegue a una transacción, o en

cualquier caso, determine un cambio de su voluntad procesal como solución más favorable, denominándose como estafa procesal impropia (TS 878/2004, de 12 de julio). Si bien, en la STS nº 720/2008 se indica que en estos supuestos deberán quedar excluidos los casos en los que el acto de disposición no venga motivado por el engaño.

Las SSTS 670/2006, de 21-6; 758/2006, de 4-7; 754/2007, de 2-10; 603/2008, de 10.10; 1019/2009, de 28-10; 35/2010, de 4-2; reconocen que el delito de estafa procesal se aprecia en aquellos casos en que una de las partes engañe al Juez y le induzca -con la presentación de falsas alegaciones- a dictar una determinada resolución que perjudique los intereses económicos a la otra parte, o bien, de terceros afectados por el acto de disposición.

El delito de la estafa procesal, como modalidad agravada, requiere estructuralmente que concurren todos los requisitos exigidos por el tipo básico del art 248.1 del Código Penal, singularmente un error debido al engaño, es decir, se subsumirían en el tipo los artificios usados en un proceso y directamente encaminados a que el juez, por error, dicte una resolución injusta que comporte un daño para una persona con el consiguiente lucro indebido para otra.

El artículo 250.1.21º CP dice: "Incurrir en estafa procesal, los que, en un procedimiento judicial de cualquier clase, manipulasen las pruebas en el que pretendieran fundar sus alegaciones o emplearen otro fraude procesal análogo, provocando error en el Juez o Tribunal y llevándole a dictar una resolución que perjudique los intereses económicos de la otra parte o de un tercero". El fundamento penológico de este subtipo agravado de estafa trae causa del hecho de que no sólo se daña el patrimonio privado, sino el buen funcionamiento de la Administración de Justicia al emplearse como mecanismo de la estafa el engaño al Juez, entendiendo la doctrina que se trata de un delito pluri ofensivo (STS de 9-5-2003); de ahí que esta modalidad agravada pueda aplicarse en aquellos supuestos en que se dicte una resolución judicial basada en un documento antedatado y creado *ad hoc* para acreditar una realidad jurídica inexistente, provocando error en el Tribunal y un menoscabo económico en una de las partes, o bien, de un tercero. No obstante, lo anterior, cuando las alteraciones cronológicas en las fechas del documento se detectan en el momento procesal de prueba –no hay todavía resolución-, los hechos son constitutivos del delito de falsedad pública o privada según la naturaleza del documento antedatado ex art. 390.1 CP.

Sirva como ejemplo un documento que se elaboró en el año 2012 y al que le fue consignada fecha de 1994, siendo presentado en concurso de acreedores, estimado el Tribunal que no podía considerarse auténtico, ya que éste era incierto en su integridad, salvo las firmas que, si eran auténticas, siendo deliberadamente inventado para acreditar una realidad jurídica totalmente inexistente, por lo que era reprochable penalmente según el art. 390.1.2º CP.

La confección de un documento que se presenta en el proceso, antedatando las fechas de común acuerdo entre todos los intervinientes en el pacto firmado, únicamente puede considerarse delito cuando el acto documentado tenga relevancia jurídica para terceros y pueda inducir a error sobre su autenticidad -en su sentido más amplio-, pudiendo encontrar encaje en el tipo del fraude procesal.

Los laboratorios de grafística y documentoscopia –sean oficiales o no-, aún no disponen de protocolos de identificación para detectar dichas alteraciones de fechas en los documentos públicos y privados, es más, obvian el aplicar las técnicas actuales sobre la materia convenientemente publicadas y sometidas a juicio de la opinión científica internacional. Este vacío técnico entendemos que choca frontalmente con lo dispuesto en art. 5 del Convenio Europeo para la Protección de los Derechos Fundamentales y de las Libertades Públicas, de 4 de noviembre de 1950.

El dictamen de los peritos expertos en documentos (ex art. 299.1 LECiv) es una herramienta usada por las partes en un proceso judicial cuando se impugnan los documentos públicos y/o privados que se presentan como pruebas documentales. Las impugnaciones de esos documentos públicos y/o privados, en ocasiones, únicamente pueden hallarse relacionadas con las fechas consignadas, cuando son éstas las que tienen relevancia jurídica en el proceso.

Los documentos públicos adquieren evidente fuerza probatoria en el proceso, según lo establecido en el art. 319 de la LECiv, y con independencia de la forma de presentación, según lo estipulado en el art. 267 LECiv, siempre que estos no resulten impugnados por su autenticidad por aquella parte a quien le perjudique. Salvo impugnación de la parte a quien perjudique, los documentos públicos comprendidos en los apartados 1º al 6º del art. 317 de la LECiv, hacen prueba suficiente de los hechos documentados y de la fecha en la que se produce esa documentación, así como de la identidad de los fedatarios y de las demás personas que intervengan. Según el art. 319.2 de la LECiv, este valor probatorio puede extenderse a los documentos que, no estando comprendidos en los números 5º y 6º del art. 317 LECiv, se tendrán por ciertos

a los efectos de sentencia salvo que otros medios de prueba no desvirtúen la certeza de los hechos documentados. La impugnación del valor probatorio de los documentos públicos se regula expresamente en el artículo 320 LEC, siendo el Letrado de la Administración de Justicia el que debe realizar una serie de procesos de cotejo y comprobación de ese documento público impugnado con los originales o matrices existentes en los archivos públicos, según lo estipulado en los apartados 2º y 3º del art. 320 LEC. Por otro lado, en el art. 321 LECiv se mencionan otros documentos públicos que, por su especial particularidad, no son susceptibles de cotejo o comprobación haciendo prueba plena en juicio. Un ejemplo son las escrituras públicas antiguas que carezcan de protocolos, o bien, aquellos cuyos protocolos hubiesen desaparecido, quedando a lo dispuesto en el art. 1221 del Código Civil.

Los documentos públicos y privados pueden quedar incorporados a los autos mediante testimonios realizados por el Letrado de la Administración de Justicia, según lo regulado en el art. 331 LEC, dando fe de que la copia realizada del documento original es fiel y exacta reproducción del original.

Los documentos privados –aquellos no comprendidos en el ámbito del artículo 317 LECiv-, pueden incorporarse al proceso según lo dispuesto en el art. 268 LECiv, en formato original o mediante copia autenticada por fedatario público competente, pudiendo quedar unidos a los autos mediante testimonios y devolución de los originales. Los documentos privados también pueden presentarse en el proceso mediante imágenes digitalizadas incorporadas a anexos firmados electrónicamente. Las fotocopias de los documentos privados son también admisibles, surtiendo los mismos efectos que los originales, siempre y cuando no se cuestionen por las partes. También son admisibles la presentación de copias autenticadas en las que queden claramente señalados los archivos, protocolos o registros, cuando estos se encuentren en expedientes protocolizados.

Si bien, y con independencia de la forma en la que se presenten los documentos privados, en virtud del art. 328.1 LEC, los documentos originales podrán ser exhibidos a las partes en el proceso, y en el caso de que no se presenten, el Tribunal valorará su eficacia probatoria tomando en consideración las restantes pruebas en el proceso, según lo estipulado en el art. 334 de la LEC.

Los documentos privados tienen fuerza probatoria en el proceso, según lo dispuesto en el art. 319 LECiv, siempre y cuando no resulten impugnados por la parte a quien perjudiquen. Es en este supuesto particular donde tiene cabida el cotejo de la

pericia de letras, al igual que otros medios probatorios útiles y pertinentes. Los peritos expertos en documentos pueden entrar a formar parte en el proceso cuando se consideren necesarios conocimientos científicos, técnicos y prácticos de un documento controvertido, según art. 335.1 LECiv.

Concluyendo: los documentos antedatados son documentos que se construyen artificialmente alterando la verdadera cronología del pacto firmado, por lo que pueden reputarse falsos (falsedad documental o fraude procesal según el momento del proceso).

1.1.3.- La valoración de la prueba pericial de datación de documentos

Las investigaciones desarrolladas en las últimas décadas han dedicado incesantes esfuerzos en el diseño de métodos analíticos para la datación de los documentos, basándose en las modificaciones de las propiedades ópticas y químicas de las tintas en función del tiempo. Los campos estudiados han sido: la cinética de los disolventes, la degradación de los colorantes y la polimerización de las resinas (V. N. Aginsky, 1993; Jan Andrasko, 2006; Brunelle, R.L.; Lee, 1989; Bugler, 2012; Cantu, 1996; Céline Weyermann born, 2005; D Confortin, Neevel, Van Bommel, & Reissland, n.d.; Koenig, Bügler, Kirsch, Köhler, & Weyermann, 2015; Wang, Yu, Xie, Yao, & Han, 2008).

Las metodologías tradicionales aplicadas al ámbito forense abordaron la datación de los documentos mediante análisis de las tintas, según las posibilidades que ofrecía la cromatografía de capa fina HPTLC. Se intentó determinar la solubilidad de las tintas, en función del tiempo, cuantificando la velocidad de extracción de los colorantes (Antonio, Independent, Profiles, & Cantu, 1995; Ezcurra Gondra, 2012). Curiosamente, la HPTLC aún sigue siendo usada en el ámbito de la peritación por algunos investigadores y expertos en el análisis forense de los documentos (Antonio et al., 1995; Ezcurra Gondra, 2010; Martín Ramos, 2010; Richard L. Brunelle, 1985); es más, y con independencia de los importantes avances tecnológicos de las últimas décadas, resulta anecdótico el como la HPTLC aún sigue ocupando un lugar importante en la formación de los peritos calígrafos en España, concretamente en su aplicabilidad a los casos forenses (Arroyo Waldhaus, 2016).

En la actualidad se utilizan otros instrumentos analíticos en sustitución de la HPTLC, todos de mayor rigor científico, eliminando los insalvables problemas de

reproducibilidad provocados por la incertidumbre de la HPTLC (Antonio et al., 1995; Cantu, 1996; Chen et al., 2002; Ezcurra Gondra, 2012; F.Kirsch, D.; Guillou, V.; Anheier, 2010; Koenig et al., 2015).

Las nuevas metodologías incorporadas a los estudios de datación documental se centran en el análisis de los cambios de las propiedades ópticas y químicas de las tintas. Las metodologías más utilizadas son la cromatografía de gases espectrometría de masas GC-MS, la cromatografía líquida de alta resolución con detectores multi-longitud de onda diodo de Array HPLC-DAD, la desorción-ionización láser asistida por matriz con un detector de iones MALDI-TOF, la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente ICP-MS, la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier FTIR, la electroforesis capilar EC, la desorción térmica TD, etc., indagándose en cuáles son los principales cambios producidos en las formulaciones de las tintas, por el paso del tiempo. Los estudios más recientes se han basado, casi exclusivamente, en determinar la cinética de los vehículos de las tintas mediante GC-MS (Andermann, T.; Neri, 1998; Jan Andrasko, 2009; Bugler, 2012; Céline Weyermann born, 2005; Koenig et al., 2015; Seguro Furlan, 2008; Sterwart, 1985; Valery N Aginsky, 2012; Wang et al., 2008).

Por otro lado, y en una escala cuantitativa mucho menor, tenemos los estudios centrados en determinar las degradaciones de los colorantes mediante HPLC (D Confortin et al., n.d.; Daria Confortin et al., 2010; Suárez, 2011), determinando aquellos componentes degradados en los colorantes por el paso del tiempo.

Por último, y con mucha menos repercusión se encuentran aquellos que ponen el acento en determinar las polimerizaciones de las resinas mediante FTIR, cuantificando los cambios en los grupos funcionales, aprovechando las modificaciones de los grupos alcoholes por los grupos aldehídos y cetonas (Humecki, 1985; Kirsch, 2006). A pesar de la menor aplicabilidad de los métodos centrados en las resinas, los estudios sobre las polimerizaciones de las resinas han sido bien acogidos en los marcos y modelos teóricos que intentan explicar por qué los disolventes dejan de evaporarse en las tintas con el transcurso del tiempo, quedando éstos en reposo a partir de un determinado intervalo temporal (V. N. Aginsky, 2012; Cantu, 2012, 1996).

Por último, los métodos analíticos basados en el estudio de los lubricantes, o bien, en otros muchos componentes usados en las formulaciones industriales de las tintas en función del tiempo (biocidas, surfactantes, etc.), han sido muy escasos, por

no decir, casi inexistentes, y han tenido muy poca aplicabilidad en el ámbito forense (V. N. Aginsky, 2000; Cantu, 1996).

Son precisamente los métodos basados en las cinéticas de los disolventes (Jan Andrasko, 2006) y los métodos basados en la degradación de los colorantes (Wang et al., 2008), aquellos que han tenido una mejor aceptación en el ámbito forense. El enjuiciamiento y utilización de estos métodos, a escala internacional, ha sido mucho mayor. En España, existen algunos sectores minoritarios y duramente criticados preocupados por el desarrollo de metodologías analíticas de datado documental mediante análisis de las tintas (San Román, Bartolomé, Alonso, Alonso, & Ezcurra, 2015).

Y es que la preocupación por detectar las alteraciones cronológicas en los documentos es evidente por el aumento de las publicaciones especializadas referidas al datado de los documentos (Ezcurra Gondra, 2012). Por ahora, en los distintos países de Europa y América los métodos aplicados al ámbito forense se han basado de forma casi exclusiva en la cinética del compuesto llamado fenoxietanol (Ezcurra Gondra, 2010), aprovechando esa eventual polimerización de las resinas (Cantu, 1996). El fenoxietanol es un disolvente estable predominantemente usado en las formulaciones de las tintas (V. N. Aginsky, 2012).

Los métodos analíticos basados en las degradaciones de los colorantes se han centrado en los tintes de triarilmetano de la familia de las pararosanilinas (Céline Weyermann born, 2005) y, aunque se han propuesto otras metodologías analíticas (D Confortin et al., n.d.), éstas han tenido poca aplicabilidad a los casos reales de ámbito forense por parte de los laboratorios internacionales. Las metodologías analíticas más extendidas, en el ámbito forense, se refieren a la ratio de evaporación de los disolventes RPD y a la extracción secuencial SET, ambas auxiliadas mediante la técnica del envejecimiento artificial inducido (Cantu, 1996). La técnica del envejecimiento artificial de las tintas para determinar si estas aún están envejeciendo, ha sido integrada y adaptada a otras metodologías de datación de tintas (Céline Weyermann born, 2005). El disolvente utilizado para determinar la edad de las tintas en las metodologías RPD y SET, es el compuesto fenoxietanol, ya que éste es el disolvente principalmente utilizado en las tintas actuales y sus propiedades químicas le confieren cierta resistencia al paso del tiempo, por lo que puede ser monitorizado en un intervalo mayor de tiempo.

Incluso, cuando ahondamos en otras metodologías publicadas para la datación de las tintas en los documentos -con independencia de usar la técnica del envejecimiento artificial-, éstas también monitorizan la cinética del compuesto fenoxietanol para establecer las curvas de datación. El fenoxietanol suele hallarse en el 90% de las tintas viscosas de los bolígrafos actuales. Las cantidades de este compuesto suelen ser elevadas en las formulaciones iniciales, hallando como las concentraciones de este compuesto no cambian cuando las tintas se encuentran protegidas al granel, en los interiores de los receptáculos de los bolígrafos (Antonio et al., 1995; Hofer, 2004). El fenoxietanol o etanol, 2-phenoxy, es un phenylglycol, con un peso molecular 138,16g/mol, cuya fórmula molecular es $C_8H_{10}O_2$, correspondiéndose su número Cash al 122-99-6. El fenoxietanol es un compuesto orgánico polar, de carácter estable, usado habitualmente en las formulaciones de las tintas. La estabilidad y perdurabilidad de este compuesto en las tintas se debe a que su punto inicial de ebullición se sitúa en torno a los 237°C, a 1.013hPa.

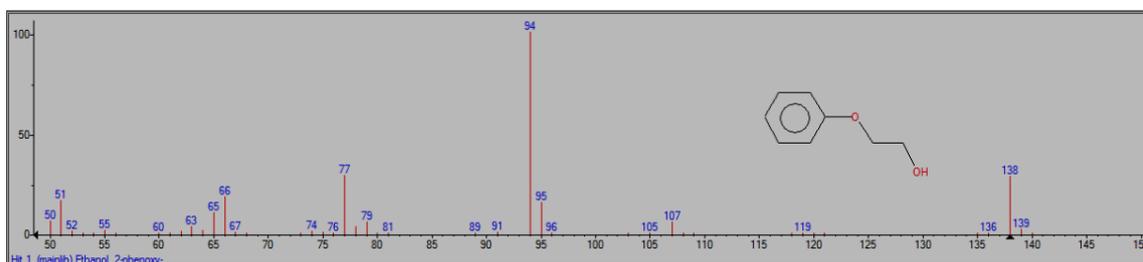


Fig. 1. (Technologies, 2010). Laboratorio de documentoscopia y peritación caligráfica del servicio de criminalística del Instituto Canario de Análisis Criminológico - Sociedad Atlántica de Criminalística y Ciencias Forenses.

La instrumentación analítica usada con preferencia para el estudio de cinética de la evaporación y solubilidad del fenoxietanol es GC, con un detector selectivo de iones por MS, en el tipo del simple cuadrupolo. El simple cuadrupolo en la MS, es la instrumentación analítica más profusamente utilizada debido al peso molecular del fenoxietanol, ya que los principales iones identificativos que caracterizan esta sustancia son el ion 94 y el ion 138. Los iones 94 y 138 son utilizados para la cuantificación de este compuesto.

En la metodología RPD, aplicada al fenoxietanol, se comparan dos muestras de la misma tinta, una vez una de las fracciones ha sido envejecida artificialmente, determinando las ratios de pérdida (R%) del compuesto fenoxietanol, por la técnica de la volatilidad inducida. Las masas de compuesto fenoxietanol se determinan empleando la GC-MS (V. N. Aginsky, 2012; Gaudreau, M.; Brazeau, 2002).

$$R\% = \frac{PE_{\text{natural}} - PE_{\text{calentado}}}{PE_{\text{natural}}} \times 100$$

Con la técnica RPD se supone que una tinta antigua ya ha dejado de perder fenoxietanol, ya que lo poco que le quede se encuentra atrapado en la tinta o se encuentra en un proceso químico de reposo; en cambio, en una tinta nueva, pueden darse ambas posibilidades: por un lado, que la tinta se encuentre perdiendo fenoxietanol, y por otro, que se encuentre en reposo, ya que su cinética depende de las concentraciones iniciales, viscosidad, ebullición, densidad y tipo de resina que pueda facilitar la rápida volatilidad del compuesto fenoxietanol. La cinética de evaporación del fenoxietanol, en función del tiempo, se volatiliza de forma exponencial.

Es por eso que, si la tinta es antigua, cuando se comparan dos muestras de la misma tinta siendo una de ellas sometida a un envejecimiento artificial inducido, es bastante improbable que podamos encontrar diferencias en las masas del compuesto fenoxietanol; si bien, cuando la tinta es nueva, y aunque ésta se puede comportar de dos formas diferentes -por la posibilidad de un rápido proceso de polimerización o volatilidad-, lo habitual es que existan diferencias entre las masas comparadas del compuesto fenoxietanol, muy concretamente en la misma muestra de tinta, cuando una de ellas ha sido calentada de forma moderada. El ratio de pérdida de compuesto fenoxietanol es inversamente proporcional al factor tiempo (Koenig, A; Weyermann, 2012).

La figura 2 muestra los parámetros usados en la metodología RPD, hallando como la concentración y la ratio de pérdida del compuesto fenoxietanol, en función del tiempo tiende a cero, siendo las velocidades en las cinetoquímicas muy grandes en los primeros días. La imagen representada a la izquierda de la figura 2 enfrenta las curvas de envejecimiento natural y artificial del fenoxietanol, observando como un calentamiento moderado facilita que se volatilice el compuesto fenoxietanol. La concentración de este compuesto alcanza reposo después de los 100 días. Por otro lado, en la figura de la derecha, se representa la ratio de pérdida del fenoxietanol, una vez aplicada la técnica del envejecimiento artificial, según la fórmula (R%) arriba indicada, observando cómo los valores disminuyen en el primer año de vida de la tinta en el papel.

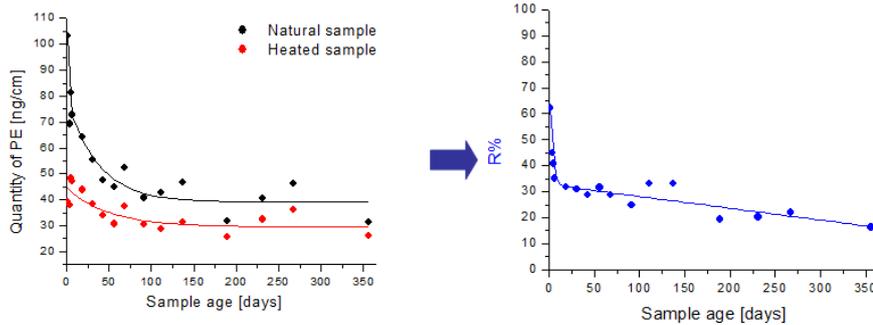


Fig. 2 (Koenig, A; Weyermann, 2012). École des sciences criminelles. Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique. Université de Lausanne. VII Congreso Internacional de Peritos en Documentoscopia SIPDO. Sociedad Atlántica de Criminalística y Ciencias Forenses. La gráfica de la izquierda representa como la cantidad de fenoxietanol disminuye con el paso del tiempo, tanto de forma natural como cuando es envejecida de forma inducida. En la gráfica de la derecha observamos como la ratio de pérdida del fenoxietanol (R), tiene valores más altos, cuanto menor es la data de la tinta, correspondiéndose los resultados más bajos, cuanto mayor es la data de la tinta. El porcentaje de R es inversamente proporcional al factor tiempo.

Por otro lado, la metodología SET mide la solubilidad del compuesto fenoxietanol PE, trabajando y alternando diferentes tipos de disolventes para la extracción del fenoxietanol, determinando los factores de solubilidad con el paso del tiempo (V. N. Aginsky, 2012; Bugler, 2012). La metodología (SET), desarrollada por Valery Aginsky (1996) empleando la GC-MS, así como por Bögler y colaboradores (2008) empleando la TD-GC-MS, pretende medir la habilidad de extracción de los disolventes en las tintas por los cambios de solubilidad asociados al paso del tiempo. La metodología de la extracción secuencial SET, compara el porcentaje asociado con la facilidad de extraer el compuesto fenoxietanol, ya que se ha evidenciado una gráfica exponencial en el porcentaje de extracción de este compuesto como curva de envejecimiento. El mayor porcentaje de extracción corresponde a la tinta reciente, en su confrontación a la tinta más antigua, cuya habilidad de extracción decrece con el paso del tiempo.

La determinación de la antigüedad de las tintas se calcula bajo la premisa de que la solubilidad de las tintas antiguas no se modifica con el paso del tiempo, ya que éstas alcanzan un momento temporal de reposo; en cambio, en las tintas nuevas la solubilidad es cambiante con el paso del tiempo. Los resultados experimentales confirman una curva exponencial respecto a la facilidad en el porcentaje de extracción de los disolventes en las tintas con el paso del tiempo.



Fig. 3 (V. N. Aginsky, 2012). VII Congreso Internacional de Peritos en Documentoscopia SIPDO. Sociedad Atlántica de Criminalística y Ciencias Forenses. La facilidad de extraer el compuesto fenoxietanol es más sencilla cuanto menor es la data de la tinta, hallando una curva exponencial que tiende a cero en el porcentaje de extracción, en función del tiempo.

La base teórica de la metodología SET se basa en que las tintas con el paso del tiempo se vuelven menos solubles, ya que se van secando en el papel (V. N. Aginsky, 1993); así, con el transcurso del tiempo, la resina de la tinta se convierte en una matriz más dura, hallando como las interacciones moleculares y los nuevos enlaces químicos formados por las polimerizaciones de las resinas, restando solubilidad a la tinta.

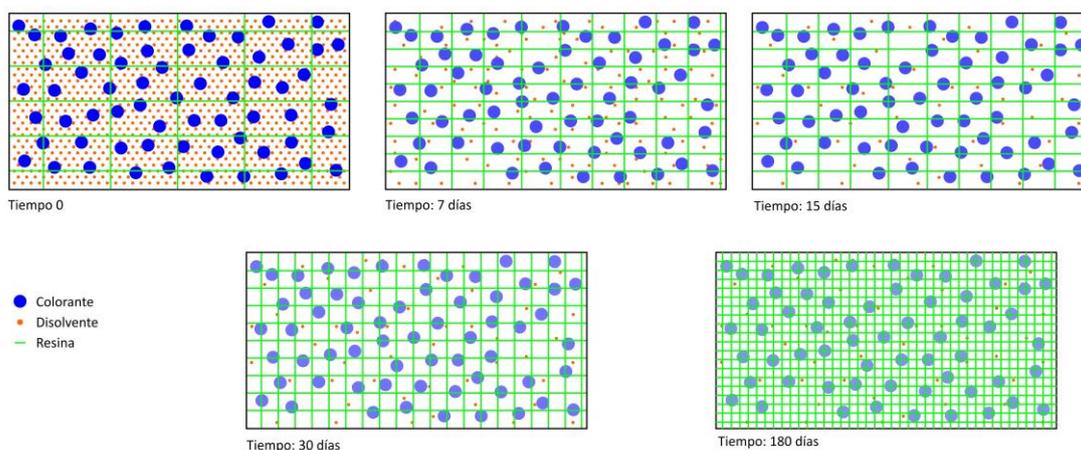


Fig. 4. Representación gráfica de la polimerización de las resinas, degradación de los colorantes y evaporación de los disolventes con el paso del tiempo.

La eficacia para extraer los compuestos de las tintas en el papel, tanto los colorantes como los vehículos, disminuyen con el paso del tiempo ya que las resinas se van endureciendo impidiendo la fácil extracción de los compuestos debido a los procesos físico-químicos de fijación al papel, así como por el aumento de los enlaces químicos en el proceso de polimerización de las resinas.

La resina de la tinta de un bolígrafo es una “matriz” que gradualmente se endurece (se vuelve rígida), debido a procesos químicos y físicos que se producen

durante cierto tiempo, después de que la tinta haya sido colocada sobre el papel (V. N. Aginsky, 2012).

La extracción secuencial ya fue utilizada por el doctor Cantú y sus colaboradores (1980, 1987, 1988), midiendo la habilidad de extracción de los colorantes en las tintas mediante HPTLC. Los resultados de la investigación concluían que en la tinta nueva la capacidad de extraer los colorantes era habitualmente fácil y rápida, si bien, cuando la tinta envejecía y se polimerizaban las resinas, la extracción de los colorantes era mucho más complicada y lenta, extrayéndose menor cantidad de los colorantes solubles mediante los disolventes orgánicos comerciales (Antonio et al., 1995).

Aún siguen surgiendo importantes críticas asociadas a los factores de reproducibilidad de estas metodologías aplicadas al ámbito forense, siendo los expertos forenses muy recelosos y predominando la idea de que para lograr una metodología precisa y ética que no choque con el menoscabo de los derechos fundamentales y de las libertades públicas de los ciudadanos, aún se deben realizar importantes esfuerzos y avances en el desarrollo de metodologías analíticas de datación documental mediante el análisis de las tintas, ahondándose en las cuestiones de la validación de los métodos forenses entre los laboratorios de los distintos países (Weyermann, Almog, Bügler, & Cantu, 2011).

Los investigadores Weyermann, Cantú, Almog y Bügler (2011), estudiaron la importancia de validar las metodologías analíticas de datación de los documentos por el análisis de las tintas, concretamente definiendo cuáles deberían ser los límites de aplicación de las metodologías en función de las concentraciones de los compuestos, o bien, los parámetros de la reproducibilidad de los resultados, usando criterios homogéneos entre los diferentes laboratorios forenses (Weyermann et al., 2011). En las validaciones internacionales de estas metodologías aún se debe abordar cuáles son los límites de aplicación, según las concentraciones del compuesto fenoxietanol, definiendo aquel umbral de seguridad en el que podamos sostener resultados cuantitativos seguros. Las ponderaciones cuantitativas de los resultados analíticos que se asocian a concentraciones bajas del compuesto fenoxietanol, son engañosas debido a las desviaciones estándar de los instrumentos de análisis cuando operan a concentraciones cercanas a los límites de detección LOD y a límites de cuantificación LOQ.

Weyermann y sus colaboradores propusieron trabajar en el rango de las concentraciones situadas entre los 0,27 a los 9.000 nanogramos, siempre muy por encima de los límites de cuantificación de los instrumentos analíticos (Koenig, A; Weyermann, 2012).

Las metodologías aplicadas en nuestros tribunales han considerado que una tinta es reciente, o que tiene menos de dos años, cuando el porcentaje de pérdida del compuesto fenoxietanol de la tinta en el documento, una vez calentada de forma moderada es superior al 20%. Las metodologías aplicadas suelen enmascarar las desviaciones estándar de los instrumentos analíticos, las concentraciones reales detectadas del compuesto PE y, suelen ir en contra del acalorado debate internacional respecto al momento de reposo del ratio del pérdida del compuesto fenoxietanol (Koenig, Agnès; Magnolon, Sophie; Weyermann, 2015; Weyermann et al., 2011).

La reciente investigación elaborada por la doctora Ezcurra et. al., en la Universidad del País Vasco usando una metodología optimizada TD-GC-MS cuantificando el fenoxietanol, señala algunos resultados prometedores en la identificación de las tintas recientes, ya que dicen que quizás puedan aumentar el intervalo temporal de reposo a los cinco años (San Román et al., 2015). Si bien, aunque Ezcurra et. al. vienen a indicar que aún tienen que realizar importantes avances en la investigación, trabajando con una mayor cantidad de muestras, lo cierto es que estos resultados aún siguen siendo muy cuestionados y duramente criticados a nivel nacional e internacional ya que el intervalo de reposo de las sustancias orgánicas volátiles en las tintas aún se sitúa en los primeros meses de la entrada de estas al papel (Weyermann et al., 2011). Por otro lado, se indica que, para poder validar las metodologías analíticas, los resultados cuantitativos en el análisis de los solventes y de los colorantes de las tintas, deben ser reproducibles entre los diferentes laboratorios, si bien estos resultados dependen de los parámetros de las rectas de calibrado de cada uno de los laboratorios, ya que las concentraciones de los compuestos únicamente pueden conocerse por la concentración calibrada de patrones de referencia, con las correspondientes admisiones de los errores sistemáticos.

Por otro lado, las metodologías deben definir unos márgenes de error y unos niveles de confianza en su aplicabilidad a los casos forenses, ya que las cinéticas de volatilidad y de solubilidad de los vehículos en las tintas en el papel, dependen de un sinnúmero de variables como son la presión, el tipo de papel, la concentración inicial de los compuestos, la humedad ambiental, la luz, la temperatura, etc., aspectos de imposible

conocimiento en las muestras forenses. Y, por último, la cinética de los vehículos en las tintas revelan curvas exponenciales diferentes, dependiendo de si los envejecimientos son naturales o artificiales, o bien, según el tipo de resinas utilizadas por el fabricante, o el tipo de disolvente monitorizado (Koenig, A; Weyermann, 2012).

Las metodologías (SET) y (RPD), no resultan ajenas a los falsos positivos (Koenig, A; Weyermann, 2012). Las curvas exponenciales de la misma tinta, son diferentes según el curso del envejecimiento, sea natural o artificial.

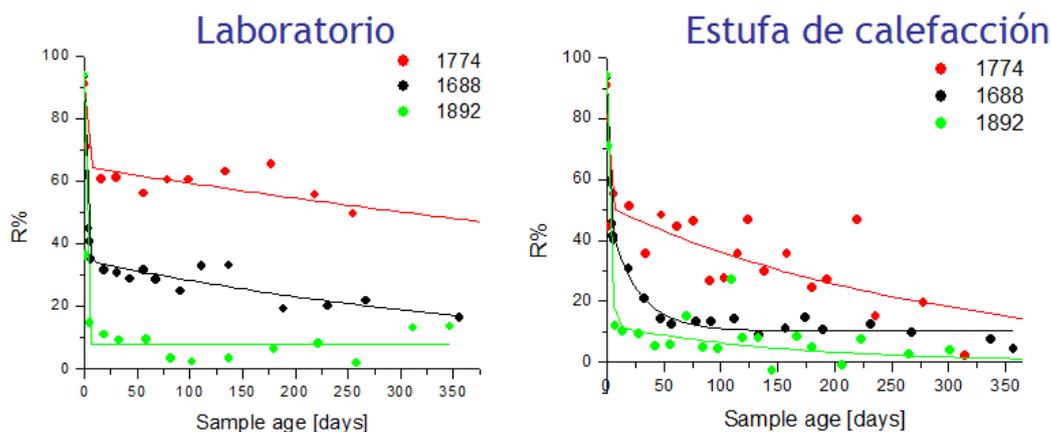


Fig. 5 (Koenig, A; Weyermann, 2012). École des sciences criminelles. Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique. Université de Lausanne. VII Congreso Internacional de Peritos en Documentoscopia SIPDO. Sociedad Atlántica de Criminalística y Ciencias Forenses.

Los falsos positivos de las metodologías RPD y SET, aumentan cuando las concentraciones de los vehículos detectados en las tintas son cercanas a los límites de cuantificación, lo que lamentablemente ocurre en muchas tintas a partir de los 6 meses de antigüedad.

Por otro lado, y objeto de amplia preocupación en los analistas, se encuentran las incertidumbres que obedecen a las diferencias de masas asociadas a los procesos de muestreo de las tintas, dado que pueden alterar los resultados. La técnica del envejecimiento inducido precisa que las masas comparadas de la misma tinta sean exactamente iguales. La tinta en el papel no se comporta de una manera homogénea, revelando la microscopía el cómo la masa de la tinta adopta un comportamiento aleatorio en su interacción con las fibras de papel, hallando importantes variabilidades según las regiones topográficas surcadas por el trazo.

Los principales errores entre los laboratorios forenses aún se siguen produciendo en las ponderaciones cuantitativas de los resultados, quizás por las cantidades residuales de los vehículos que quedan en las tintas cuando los casos

reales llegan a los laboratorios, así como por los factores de dependencia de la masa, si bien no podemos despreciar el que las discrepancias pueden venir provocándose por la sensibilidad de la cuantificación de este compuesto a concentraciones residuales o según el tipo de columnas utilizadas.

Por ejemplo, recientemente se ha evaluado entre varios laboratorios europeos, una metodología analítica basada en la eventual evaporación de los disolventes usados en las tintas en función del tiempo, usando la TD-GC-MS, intentando implementar un método que sirva para comparar los resultados obtenidos en cada uno de los laboratorios. El objetivo era enjuiciar los criterios científicos en la validación de las metodologías en confrontación a las curvas de envejecimiento y a las interpretaciones de los resultados analíticos entre los distintos laboratorios (Koenig et al., 2015). Esta comparación de los resultados analíticos inter-laboratorios, respecto a las curvas de volatilidad de los disolventes en las tintas, usando la TD-GC-MS, aún sigue confirmando la vulnerabilidad de las metodologías analíticas. Según los autores, los dispares resultados entre los laboratorios, se podrían asociar a las desiguales características técnicas de los instrumentos de análisis, no ocultándose que las cinéticas de los disolventes y las curvas de envejecimiento se ven fuertemente influenciadas por las composiciones iniciales de las tintas y por las condiciones de almacenamiento, parámetros que constituyen evidentes limitaciones a los modelos actuales para la interpretación de los resultados de datación de las tintas, en el ámbito forense (Koenig et al., 2015).

Con independencia de lo comentado, lo cierto es que las metodologías analíticas más ampliamente aceptadas son la SET y RPD. Aún se necesita avanzar para minimizar los falsos positivos, optimizando unos métodos que den una mayor seguridad en las ponderaciones cuantitativas usando parámetros que sean independientes a la masa de tinta muestreada y que trabajen con muestras reales, así como que busquen un intervalo de seguridad en el que todas las tintas han quedado en reposo (Koenig, A; Weyermann, 2012). Las recomendaciones más recientes proponen cuantificar con el ion 138, ya que sugirieren utilizar el fenoxietanol deuterado como patrón interno en las rectas de calibración (V. N. Aginsky, 2012); es por eso que diversos autores, preocupados por las metodologías de datación en los documentos (Cantu, 1996; Valery N Aginsky, 2012; Weyermann et al., 2011), siendo conscientes del problema y de acuerdo con los datos experimentales obtenidos respecto a las cinéticas de los disolventes y de los colorantes en las tintas, se han esforzado por desarrollar formulaciones matemáticas en que los resultados puedan considerarse

independientes a la masa de la muestra de tinta recogida, con sus correspondientes índices y factores de corrección, que puedan usarse con una mayor seguridad en las metodologías de datación de documentos por análisis de las tintas.

Las observaciones experimentales revelan evidentes curvas exponenciales en las concentraciones de los disolventes, una vez que estas se depositan en los papeles, proponiéndose diversas ecuaciones para medir las áreas de los picos relativos (RPA) de los vehículos, en función del tiempo (V. N. Aginsky, 2012; Andermann, T.; Neri, 1998; Jan Andrasko, 2006; Bugler, 2012; Cantu, 1996; San Román et al., 2015; Weyerman, C.; Spengler, 2008).

En el ámbito de los expertos forenses, aún se critica con hostilidad la reproducibilidad de los resultados analíticos debido al desconocimiento de las formulaciones iniciales en las tintas y, muy especialmente, por el desconocimiento de los factores que pueden acelerar o desacelerar las cinéticas de los disolventes, las polimerizaciones de las resinas y las degradaciones de los colorantes (Céline Weyermann born, 2005), restando fiabilidad a las metodologías analíticas de datación mediante el análisis de las tintas. Esto ha dado lugar al predominio de los modelos probabilísticos en las metodologías referidas a las cinéticas de los solventes, los colorantes y las resinas. Los dispares resultados entre laboratorios al emplear idéntica metodología de análisis, son claros indicadores que recomiendan urgentemente usar enfoques probabilísticos de estimación estadística, urgiendo definir el umbral en la concentración de las tintas (Weyermann et al., 2011).

La imperiosa necesidad de utilizar unos modelos de probabilidad en los métodos de datado de las tintas, obedece al eventual desconocimiento de las mezclas y de las concentraciones iniciales de las tintas, lo que afecta directamente a la cinetoquímica. Por otro lado, y no por ello menos importante, tampoco se conocen las condiciones de almacenamiento de las muestras forenses. Por último, existe una enorme heterogeneidad de tintas y papeles (Céline Weyermann born, 2005). Dichas variables son de imposible control en las muestras reales usadas en los casos forenses, incluso, a nivel experimental por los laboratorios.

Si bien, y como realidad completamente independiente, las documentales ante- fechadas se manifiestan como unas crecientes realidades en los procesos judiciales, de ahí la imperiosa necesidad de desplegar importantes esfuerzos internacionales por los laboratorios forenses para buscar una metodología segura en la datación de los

documentos. (V. N. Aginsky, 1993; Jan Andrasko, 2009; Brunelle, R.L.; Lee, 1989; Bügler, J.H.; Buchner A.; Dallmayer, 2005; Bugler, 2012; Cantu, 1996; Koenig et al., 2015; San Román et al., 2015). Las tendencias actuales de los estudios se centran en determinar eventuales anacronismos respecto a las fechas consignadas en las documentales, así como determinar la existencia de las denominadas tintas recientes, una vez localizados los tiempos de reposo.

La búsqueda de metodologías con las que se puedan determinar cuándo se han producido las entradas de las tintas en los papeles, son necesarias en los cauces que integren la prueba, la verdad y las garantías de los ciudadanos en los procesos judiciales (Bueno Ochoa, 2011).

Las fuertes objeciones respecto a los métodos de datado de las tintas, muchas sin un claro fundamento científico o experimental (Martín Ramos, 2010), y por otro lado, la existencia de opiniones científicas contaminadas por una visión excesivamente optimista de la metodología (Ezcurra, Góngora, Maguregui, & Alonso, 2010; Ezcurra Gondra, 2010, 2012; San Román et al., 2015), dibujan un panorama confuso, hostil y desorientador para los expertos forenses y los restantes operadores jurídicos encargados de aplicar el Derecho.

Las características de los resultados experimentales (Koenig et al., 2015), muestran tendencias de los compuestos de las tintas en función del tiempo, por lo que este simple dato debe alentar a los investigadores en la búsqueda de modelos alternativos que mejoren los existentes, interesando al Derecho la identificación de anacronismos y la identificación de tintas nuevas; si bien, las metodologías actuales están mucho más preocupadas por determinar documentos antedatados usando construcciones teóricas artificiales (V. N. Aginsky, 1993; Cantu, 1996; Céline Weyermann born, 2005; Díaz Santana, 2015; Ezcurra Gondra, 2010; San Román et al., 2015). Las tendencias marcadas por los resultados experimentales es que se dé una menor importancia a la verdadera fecha de la documental enjuiciada (Ezcurra Gondra, 2012), en sustitución de unos modelos probabilísticos en los métodos de datado de las tintas (Weyermann et al., 2011). Los datos actuales en el datado de las tintas revelan resultados prometedores en el análisis cuantitativo de la cinética de los disolventes, muy particularmente por la polimerización de las resinas. Por otro lado, tenemos los estudios cualitativos centrados en la degradación de los colorantes, concretamente los compuestos solubles de la parte colorada de las tintas que se modifican por la interferencia de la luz (Céline Weyermann born, 2005).

Es necesario que los investigadores desarrollen procedimientos de validación sobre las metodologías analíticas de datación de documentos, incidiendo en esa repetitividad de los resultados experimentales inter-laboratorios que fundamenten los diagnósticos de datado en las tintas (Weyermann et al., 2011). Aún, hoy día, no puede obviarse que las metodologías para el datado de tintas deben vencer modelos alternativos y resistir la incesante comprobación científica de las investigaciones (Tarbuck, J. Edward; K. Lutgens, 2015). Estos aspectos se erigen en necesarios y fundamentales, al menos, como única manera de prevenir los habituales fallos provocados en la Administración de Justicia por el uso de metodologías no validadas.

1.2.- Justificación y relevancia científica.

1.2.1.- El valor jurídico de la prueba de datado de documentos.

La falta de prueba pericial en el antedatado de los documentos, o en su caso, las pericias incompletas de los documentos, pensadas y elaboradas únicamente para determinar la originalidad de las firmas de los intervinientes, pueden provocar situaciones en el que algunas de las controversias planteadas en el proceso judicial queden sin solución, con todo lo que ello conlleva. De hecho, las alteraciones cronológicas casi nunca son detectadas en el análisis forense de los documentos, si bien, más preocupante aún es que los actores del proceso puedan realizar inferencias sobre la autenticidad del documento, en especial cuando la prueba pericial ha sido incompleta al basarse única y exclusivamente en la determinación de la originalidad de las firmas, sin preocuparse por cualesquiera de las alteraciones que pudieran menoscabar las voluntades iniciales de los autorizantes.

Las inferencias de autenticidad realizadas sobre la valoración de las pruebas periciales incompletas en los procesos judiciales pueden dar lugar a decisiones judiciales injustas, al menos, cuando gran parte del proceso de toma de decisiones descansa en el contenido de una prueba mal realizada y/o incompleta.

Tal como ya estudiamos, las alteraciones de las fechas en los documentos pueden subsumirse en el apartado 2º y 4º del art. 390.1 Código Penal, o bien, cuando se provoca engaño y error en la decisión judicial en la modalidad de la estafa procesal del art. 250.7 Código Penal. Lo preocupante de todo esto es que en España no existe una prueba pericial específica para determinar la alteración de las fechas en los

documentos por el análisis de las tintas. Por el momento, los únicos casos judiciales detectados son aquellos en los que se ha evidenciado algún tipo de anacronismo entre el contenido del documento y la fecha consignada, por ejemplo, en la fecha de expedición del sustrato. Por lo anterior se precisa –y de manera urgente-, desarrollar una actividad pericial dirigida a contrastar las proposiciones de las partes cuando lo que se pone en duda es la fecha consignada en el documento, muy especialmente en aquellos supuestos en los que la alteración de la fecha es un elemento esencial y existe dolo falsario. Sin un procedimiento reglado y estandarizado que posibilite abordar la integridad en el análisis forense de un documento, analizando la autenticidad de las firmas y de los textos manuscritos, así como cualesquiera de las alteraciones que pudieran desvirtuar las voluntades iniciales de los autorizantes –en concreto los antedatados-, se podría menoscabar un proceso judicial justo, el derecho a la defensa y a las garantías generales, contribuyendo la falta de prueba a crear un clima de inseguridad jurídica en los procedimientos judiciales.

Aunque la prueba pericial de documentos tiene un carácter puramente utilitario e instrumental en el proceso judicial, debe desarrollarse con la observancia de todas las garantías (especialmente la derivada del artículo 11.1 LOPJ), con respeto a los derechos fundamentales de las partes, y más aún, sin faltar a la verdad material de los hechos documentados. Se considera inadmisibles que un proceso judicial pueda resolverse -en lo que concierne al enjuiciamiento de un documento-, cuando los estudios periciales que han recaído sobre ese documento han sido incompletos. Cuando las solicitudes judiciales de la prueba pericial de documentos giran en torno a la determinación de la verdadera fecha de estampación de las firmas de los intervinientes, es común encontrar en los informes periciales aseveraciones indeterminadas con alegatos referidos a que la técnica de datación del documento mediante el análisis de las tintas es un tema no resuelto. Es más, los expertos de documentos aún siguen limitando el alcance de los informes periciales al término *cotejo de letras*, cuando éste se ha sustituido hace tiempo por el término *documentoscopia* –con una proyección procesal y contenido mucho más amplio-, ya que éste no solo incluye el cotejo de las firmas y de los textos manuscritos, sino que hace referencia al estudio de cualesquiera de las alteraciones en el documento que pudieran desvirtuar las voluntades iniciales de los autorizantes (Del Picchia, 2012; Martín Ramos, 2010).

Entendemos la *Documentoscopia* como una especialidad de la Criminalística, cuyo objeto es el estudio de todo lo relacionado con los documentos (art. 26 CP), los

soportes, las tintas, los sistemas impresores, las formas de escrituras *-mecánicas o manuscritas: Grafística-*, y siempre bajo el principio de la mínima manipulación sobre el documento empleando aquellos métodos de investigación que produzcan el menor daño posible; es decir, puede entenderse a la documentoscopia -o pericia caligráfica-, como una disciplina de aplicación práctica y metódica que mediante la aplicación de conocimientos científicos contrastados y procedimientos estandarizados, pretende verificar la autenticidad o determinar la autoría de los documentos. Es erróneo limitarse exclusivamente a la única comprobación de la autoría de las letras o de las firmas para poder reputar a un documento como genuino, más aún en el supuesto en el que pueda advertirse una alteración que haya menoscabado esa voluntad inicial en cualquiera de los autorizantes, con independencia de que las firmas sean auténticas.

En el ámbito internacional ambos términos se han integrado en un concepto mucho más moderno e integrador como es el análisis forense de los documentos, entendiendo por tal el conjunto de estudios referentes a la observación y análisis de los documentos con el fin de dictaminar su autenticidad y servir como medio de prueba, mediante la confección de un informe pericial.

Los estudios de documentos deben estar presididos por los principios de defensa y de justicia social; meta que sólo puede alcanzarse mediante estudios integrales que no descarten la comprobación de cualquiera de las hipótesis de falsedad o de genuinidad documental. Dicha visión de naturaleza filosófica, es la única forma que puede acercarnos a la verdad de los hechos documentados. Si bien, en la legislación española, aún observamos algunas reminiscencias legislativas que siguen chocando con este acceso a la verdad documentada de los hechos, menoscabando esa necesidad justificada en razones de justicia social (p.ej: art. 216 LECiv), ya que los Tribunales decidirán los asuntos en virtud de las pruebas y pretensiones de las partes, por lo que es habitual que los *informes periciales caligráficos* se limiten exclusivamente a lo que se ha solicitado por las partes intervinientes en sus escritos de solicitud de pruebas y que han sido admitidos por los Tribunales.

La prueba de documentos debe establecer esa correspondencia entre los medios de la prueba y la verdad con el fin de alcanzar los fines del proceso. El ciudadano ofendido precisa que los actores en el proceso dispongan de una situación *real* para encarar la última fase del proceso: sus garantías (Bueno Ochoa, 2011). La verdad de un documento se asocia a la realidad de los hechos que fueron verdaderamente plasmados en el escrito y, esa verdad únicamente puede conseguirse

mediante la aplicación de los medios que aspiren a llegar a la certeza de la realidad documentada, al menos, en los conocimientos y procedimientos científicos utilizados por el experto al analizar el documento, ahondando en todos aquellos aspectos que pueden ser objeto de fraude.

Ahora bien y, con independencia de que no sea posible alcanzar la verdad absoluta, limitándose las conclusiones a cuestiones de probabilidad estadística mediante un método deductivo, el abordaje de la integridad del documento es el único modo en el que podemos aspirar a aproximarnos con un mayor grado de certeza a esa verdad material de los hechos verdaderamente ocurridos en el pacto firmado. Esa verdad forense en el estudio de los documentos, es alcanzable únicamente utilizando medios técnicos que analicen las tres dimensiones del pacto firmado: la originalidad de las firmas de los intervinientes, las alteraciones en el documento y, la cronología de los consentimientos de los autorizantes. Es esta última dimensión cronológica la que ha sido relegada al olvido más absoluto por la amplia gran mayoría de los expertos forenses que operan al auxilio de la justicia en España, unas veces por la falta de medios técnicos, otras veces por la inexistencia de ese necesario conocimiento y método científico que separa la pericial de la lisa y llana testifical.

Los procedimientos forenses en el estudio de los documentos deben ordenarse en los medios y en los fines, con el fin de que dichos instrumentos permitan acceder con un mayor grado de certeza a la verdad de los hechos pactados y verdaderamente firmados, garantizando la valoración de la prueba y el acceso a la función teológica de la verdad requerida por razones de paz social. Las visiones instrumentales de las pruebas periciales de documentos deben asociarse, de forma inexorable, a las razones metajurídicas de Justicia material, y los peritos de documentos tienen que ajustar sus actuaciones forenses a las reglas de la buena fe, en atención a lo estipulado en el art. 247.1 LEC y en el art. 11 LOP. Abordar el estudio forense de un documento, de forma sesgada y parcial, renunciando a la aplicación de métodos y técnicas que han sido sometidas al criterio de la opinión científica, y cuyo acceso a las evidencias en el documento se definen en términos de probabilidad estadística, entendemos vulnera derechos fundamentales y libertades públicas.

La dimensión científica centrada en la determinación de las alteraciones cronológicas en base a una prueba pericial de documentos, es una cuestión no abordada desde los informes periciales caligráficos realizados en los procesos de la justicia en España. Cuando las alteraciones de fechas se evidencian en el proceso

judicial, únicamente se consideran en primera instancia por la detección de los anacronismos existentes entre el contenido del documento, o bien, en la misma expedición del soporte papelerero, ambos en su confrontación a la fecha consignada. Los anacronismos que delatan alteraciones en las fechas, en la gran mayoría de las ocasiones, es apreciado por las partes en el proceso, resultando ajeno la intervención del perito o del experto en documentos.

Tal y como viene apreciando la jurisprudencia, "(...) las alteraciones de las fechas que se realizan en los documentos privados, de común acuerdo entre las partes intervinientes, salvo pruebas contradictorias, no pueden constituirse dentro del tipo penal de falsedad documental, aunque resulten contrarios a los intereses de la contraparte no firmante de esos documentos, siempre y cuando no hayan concurrido algunas de las circunstancias que le confieran *fecha cierta* en los términos previstos en el art. 1227 Código Civil" (STS, Sala 2ª, de 24-6-1988).

El art. 1225 Código Civil establece que cuando el documento privado haya sido reconocido legalmente, éste tiene el mismo valor que la escritura pública, si bien, el art. 1227 Código Civil dispone que la fecha de un documento privado no cuenta respecto a terceros sino desde el día que se haya incorporado o inscrito a un registro público, desde la muerte de cualquiera de los que firmaron, o bien, desde el día que se le entrega a un funcionario público por razón de su oficio.

Aunque el art. 1230 Código Civil prevé que aquellos documentos privados que han sido realizados expresamente para alterar lo pactado en escritura pública no pueden producir efectos contra un tercero, el art. 326.1 Ley de Enjuiciamiento Civil no constriñe la valoración conjunta de la prueba, ya que impone a los juzgadores de instancia tener por hechas las manifestaciones consignadas por las partes, sin que resulten limitados en modo alguno, disponiendo de libertad para la apreciación de la prueba, según las reglas de la sana lógica.

Los supuestos *sub judice*, en el que la fecha de la celebración de un contrato privado no coincide con la verdadera fecha real del pacto firmado, aunque se trate de una mutación en la verdad, se viene entendiendo no afectan a una parte esencial del documento, más aún, cuando ese pacto privado haya sido convenido de común acuerdo por los firmantes.

Según el art. 1277 Código Civil, las fechas de los documentos privados carecen de efecto probatorio frente a terceros, y estos no dejan de ser más que manifestaciones de los intervinientes, que no tienen más valor frente a terceros que el valor de las declaraciones de las partes que lo suscriben, siempre que no se haya documentado de una manera que se le asigne fecha cierta a la misma (art. 1226 Código Civil). Los documentos privados sólo prueban una relación jurídica entre las partes que lo suscriben (art. 1226 Código Civil), pero no prueban frente a terceros la fecha de la relación jurídica existente. Otra cosa es inventar completamente una relación jurídica inexistente, lo que podría ser incardinable en el ordinal 2º y 4º del 390.1 del Código

Penal, o bien, en los tipos penales de la estafa procesal cuando se consigna una resolución judicial, mutando la fecha de esa relación jurídica a un tiempo en el que esta puede surtir efectos jurídicos indeseados, previa reclamación judicial. Si bien, aún en este supuesto debe valorarse si se menoscaba un requisito esencial del documento y existe ese dolo falsario.

La falsedad documental se traduce en inveracidad, mendacidad o mudamiento de la verdad, debiendo recaer sobre puntos esenciales del documento y nunca sobre extremos inanes, inocuos o sus trascendente (STS, Sala 2ª, de 30-5-1987). La razón de incriminar las conductas falsarias en las fechas documentales se debe buscar en la protección de la inmutabilidad, evitándose atentados en el tráfico jurídico, cuya seguridad y autenticidad resulta fundamental en las relaciones interpersonales en el campo del Derecho (SSTS, 19-11-1990 y 13-12-1990). La doctrina viene entendiendo que las alteraciones fraudulentas de fechas que merecen reproche penal son aquellas que se realizan sobre partes fundamentales e importantes (SSTS, S 30-5-1987, y 24-6-1988), mutaciones de fechas que afecten a la verdad de lo acaecido en su esencia, y, en su carácter más externo del que debe revertirse (STS de 4-1-1985), incluyendo los supuestos en los que se consigne una fecha distinta al pacto documentado, como cuando se cambie mediante alteraciones fraudulentas la fecha previamente existente; si bien, cuando las alteraciones de las fechas en documentos privados se refieren a contratos contra terceros, estos son conductas que no encajan con los ordinales 1º, 2º y 3º del art. 390.1 del Código Penal, ya que no se altera un requisito esencial del documento, siempre y cuando no se hayan simulado firmas para inducir a error sobre su autenticidad, no se haya supuesto la intervención de personas que no han intervenido, así como se hayan atribuido a los intervinientes manifestaciones distintas a las efectuadas. La alteración de la fecha de un documento privado que se recoge en un contrato a favor de terceros, aunque constituye una falta a la verdad de la fecha de celebración del contrato, queda excluida de la conducta típica cuando es obra de un particular. La falsedad ideológica únicamente será delictiva cuando el emisor del documento, responsable de su veracidad, garante de la autenticidad y de la seguridad del tráfico jurídico que socialmente tenga atribuida, falte a la verdad, perjudicando a tercero, o bien, fuere emitido por un órgano depositario de fe pública (Cfr. TS 2.ª SS 26 Feb., 6 Abr. y 26 May. 1998). La falsedad de fecha en un documento privado elaborado por particulares, de común acuerdo, no puede ser considerada como una alteración de verdades significativas para la prueba jurídica (AP La Rioja, S 12-12-2000, nº 184/2000, rec. 142/2000). Si bien, algunos de los ejemplos indicados por la doctrina relativos a las falsificaciones de fechas son extender una letra de cambio con fecha anterior a la del día de su adquisición para burlar la acción de los acreedores (TS, S 11-11-1940), atrasar la fecha para la obtención de un vehículo (TS, S 16-4-1953), aprovechar un documento laboral que caducaba en vigencia enmendando su fecha (TS, S 9-10-1964), librar letras de cambio con anterioridad a dos años respecto a su

fecha de confección (TS, S 16-6-1965), alterar la fecha de un documento privado para permitir la inmatriculación (TS, S 23-12-1968), alteración de la fecha de recibos (TS, S 17-2-1970), alterar la fecha de un documento privado para excluir un vehículo de la suspensión de pagos de Sentencia (TS, S 24-5-1972), etc.

El *antedatado de los documentos* es un tipo de alteración documental que se viene produciendo en el ámbito judicial por la inexistencia de técnica de detección en el análisis forense de los documentos. Las oficinas encargadas de las peritaciones públicas de los documentos no responden a las cuestiones para determinar este tipo de alteraciones. Los informes periciales caligráficos y/o documentoscópicos elaborados por los diversos grupos de policía científica del Cuerpo Nacional de Policía, servicios de criminalística de Guardia Civil, así como de otros departamentos de documentoscopia y/o grafística de distintas Policías Autonómicas y Locales, sostienen que los estudios relativos a la antigüedad de las tintas y de los documentos no tienen verdadera validez científica: ya que ni siquiera plantean cuestionamientos de razonamiento científico que enjuicien los resultados de los estudios existentes sometidos a la crítica de la opinión científica internacional.

La inexistencia de esa técnica científica y cierta en la determinación de los antedatados repercute en el archivo o sobreseimiento provisional de aquellos procedimientos penales que han sido incoados por delitos de falsedad documental o estafa procesal, y ello con independencia de que estas documentales sean verdaderamente falsas, creadas *ad hoc* en respuesta al requerimiento de otra jurisdicción. Si bien, y más grave aún desde el punto de vista criminológico, es que estos supuestos pueden crear un caldo de cultivo de evolución delictiva al alza para este tipo de delitos (Ezzat A., 1991).

Es más, y en aumento de la gravedad que implica esa falta de metodología en la prueba pericial de documentos, los efectos indeseados pueden llegar a extremos indeseados cuando esos *falsos documentos* puedan ser utilizados en otros procesos en otras jurisdicciones, aprovechando que las denuncias por falsedad documental han sido archivadas en la esfera penal, al basarse en informes periciales incompletos que han sido interpretados bajo inferencias por el Órgano Judicial respecto a la autenticidad total del documento, y cuyas pruebas periciales nunca se abordaron de forma específica las posibilidades de los antedatados o de las alteraciones de las fechas.

La falta de prueba para detectar esos documentos fraudulentos en los procesos penales, puede provocar que esos documentos regresen a los procedimientos de origen, aún con una mayor carga probatoria, o bien, continúen su andadura probatoria en otros procesos judiciales. Cuando continúan en otros procesos judiciales pueden desplegar plenos efectos jurídicos, creándose unos claros y evidentes injustos judiciales y sociales, así como la posibilidad de producir unas resoluciones judiciales indeseadas que se amparan en esos *documentos falsos*, ya que estos no tienen prueba en contra que revelen la existencia de ese tipo de falsedad. De ahí la necesidad de desarrollar estudios que permitan establecer protocolos accesibles a los peritos y expertos forenses en documentos y que puedan aplicarse en sus procedimientos de observancia para la identificación de esas documentales antedatadas.

Si revisamos la amplia literatura existente en el ámbito internacional, con muy poca incidencia en el territorio español, los primeros antecedentes de las metodologías de datación de documentos aplicadas al ámbito de la administración de justicia se encuentran en los EE.UU. Las metodologías tradicionales aplicadas al estudio forense de los documentos se basaron entonces en correlacionar los perfiles de las tintas problema con otros perfiles archivados en librerías de referencia; si bien, y debido al estrepitoso fracaso de las librerías de referencia, se han abordado otras metodologías -muy concretamente desde el grupo de documentos de la Red Europea de Laboratorios Forenses ENFSI-, desarrollando algunas que han comenzado a dar algunos resultados interesantes para detectar documentos recién elaborados, con sus evidentes limitaciones en el análisis forense de los documentos, destacando países como EE.UU., Suiza y Alemania.

El fracaso de las librerías de referencia deviene a que son imposibles de crear, ya que los fabricantes modifican de forma constante sus formulaciones, acorde a las demandas y competencias del mercado, por lo que las composiciones de las tintas no son constantes o no son siempre iguales, incluso entre las mismas marcas comerciales. Crear una base de datos de tintas que reúna todas las marcas comerciales, a nivel mundial, es utópico, más aún, por lo desmesurado del presupuesto improbable de financiación los gobiernos, máxime ante la escasa probabilidad de éxito.

Es más, el fracaso de las librerías de referencia obedece a que las tintas únicamente se mantienen estables en su composición cuando se encuentran a granel,

en el interior de los receptáculos de los útiles escriturales, ya que salen al exterior o se depositan en los sustratos modifican sus composiciones de forma caprichosa, concretamente por las mezclas iniciales de los disolventes, los colorantes y las resinas -sumando las incontrolables condiciones ambientales-, modificándose las curvas de envejecimiento incluso dentro de la misma fórmula de tinta.

Lo que no cabe duda alguna, al menos desde el seno de la Administración de justicia y, amparándonos en los principios de justicia social y de la necesidad de favorecer la adquisición de herramientas que permitan acceder a la verdad material documentada, es que existe una imperiosa necesidad de obtener elementos de prueba para determinar los antedatados, o bien, detectar las alteraciones de las fechas. Se deben desarrollar protocolos validados que posibiliten determinar documentales antedatadas, al menos, sin la eventual necesidad de contar con librerías de referencia o con bases de datos de tintas.

El establecimiento y mantenimiento de las colecciones de tinta se debe caracterizar por la disponibilidad de proporcionar una representación exhaustiva de todas las formulaciones de tinta disponible, para cada modelo y para cada fabricante, lo que parece exigir mucho esfuerzo. Además, no puede obviarse que los instrumentos de escritura, de marcas y modelos diferentes, tengan una misma formulación de tinta, o bien, que los instrumentos de escritura del mismo modelo, tengan tintas diferentes, lo que repercute de una forma negativa en los procesos de identificación de las tintas (Cedric Neumann; Pierre Margota, 2008).

Las principales evidencias forenses que apoyan la viabilidad para diseñar procedimientos tendentes a la identificación de las tintas frescas, elaborando juicios diagnósticos de antedatado que sirvan de prueba, se refieren a:

1.- *Inmutabilidad a granel*. En primer lugar, sabemos que las tintas no envejecen o cambian cuando se encuentran en los interiores de los cartuchos habitualmente utilizados por los distintos utensilios de escribir (Hu-Sheng Chen, Hsien-Hui Meng, Kun-Chi Cheng, 2001), dándose como principal explicación, el que estas se encuentran a granel, están al vacío y se encuentran protegidas del medio ambiente por el carácter inerte del receptáculo, utilizándose algún tipo de gas inerte sometido a presión.

2.- *Mutación de las tintas.* Cuando las tintas salen del cartucho del bolígrafo y se depositan en los papeles, en condiciones normales de presión y temperatura, comienzan a cambiar de forma rápida y brusca, los disolventes se evaporan, los colorantes se degradan, las resinas se polimerizan, hallando como algunos de los principales compuestos se transforman. Es más, estudios científicos han puesto de manifiesto como la tinta que se encuentra depositada en la esfera de los bolígrafos (en contacto directo con el medio ambiente), es la única que sufre algún tipo de cambio, de ahí que se hayan observado procesos de envejecimiento en los primeros centímetros de tinta tras su deposición al papel. Esto ocurre particularmente en aquellos útiles que llevan cierto tiempo sin usarse (Hu-Sheng Chen et al., 2001). Por otro lado, son inexistentes los estudios que refieran como pueden frenarse los procesos de cambio en los perfiles dinámicos de las tintas cuando se depositan en los papeles. Como mucho, los autores nos vienen a indicar qué condiciones pueden usarse para ralentizar los procesos de cambio, pero nunca, frenarse completamente.

Son precisamente esos cambios bruscos y precoces en las composiciones de las tintas, aquellos que pueden utilizarse para evacuar diagnósticos tendentes a determinar las llamadas tintas recientes, lo que podría confirmar algunos supuestos de antedatados, siendo interés de este estudio buscar un intervalo de reposo de las tintas en papel.

3.- *Estabilización.* Los procesos de cambio en las tintas se caracterizan porque se detienen y se estabilizan con el paso del tiempo, tendiendo las curvas de envejecimiento a cero. El principal problema documentado es que esos procesos de estabilización en las tintas se producen en un corto espacio de tiempo (Celine Weyerman, 2012), indicando las últimas investigaciones un intervalo medio en torno a los 6 meses (Koenig, Agnès; Magnolon, Sophie; Weyermann, 2015).

1.2.2. La prueba de datado de documentos en el proceso judicial.

La prueba pericial se configura como un medio ordinario previsto por la Ley cuya finalidad es acreditar determinados hechos controvertidos que se pueden suceder en el debate de un proceso judicial. Este medio de prueba se aporta al proceso mediante un informe técnico elaborado por un experto. En determinadas ocasiones, podemos evidenciar que los hechos controvertidos en el debate jurídico pueden girar en torno a la determinación de la fecha de un documento, siendo en estas situaciones cuando se recurre al auxilio del experto en el análisis forense del

documento, ya que se supone es el que reúne una serie de conocimientos científicos específicos aplicables a la pericial propuesta.

Con independencia de que en España apenas existan estudios periciales relativos a cómo determinar la fecha de un documento, las investigaciones científicas internacionales se remontan desde 1920 (Cantu, 1996; Ezcurra et al., 2010). Las alteraciones que más han preocupado a los expertos forenses de documentos se refieren a los antedatados; alteraciones que se realizan para aparentar que los documentos fueron escritos tiempo atrás que la fecha de la firma.

Los métodos empleados para antedatar un documento son varios, incluyendo procedimientos relativamente simples como sobrescribir la fecha consignada en el documento, o bien, recurriendo a tareas mucho más complejas como falsificar un documento completo.

Los métodos empleados por los expertos forenses en documentos para buscar esas indicios que les permitan apreciar la comisión de un concreto tipo de alteración de las fechas en el pacto escrito, han sido varios y los podemos resumir en cinco acercamientos metodológicos (Purdy, 2010).

1º.- Tecnología utilizada. Una primera aproximación para resolver los problemas de datado en los documentos, consiste en el estudio de las tecnologías utilizadas para producir los textos escritos en los documentos, ya que la fecha de un documento puede considerarse falsa si los instrumentos y materiales utilizados para producirlos no estuvieran disponibles cuando supuestamente se preparó. Como ejemplos de este tipo de análisis tenemos:

- El estudio de las filigranas de papel convencional que se producen durante el proceso de manufacturado. Las fábricas de papel normalmente guardan registros de las fechas de incorporación de las filigranas añadidas a los papeles.
- El estudio de los sobres, los sellos y sus contenidos, concretamente las fechas de envío impresas en las áreas de las cubiertas de los sellos postales, las marcas de cancelación postal, etc. Los sellos postales añadidos a los sobres pueden examinarse para indagar si estaban disponibles cuando los contenidos del sobre se prepararon.
- La tecnología de los útiles escriturales, indagando en si el tipo de bolígrafo o material de escritura estaba disponible en el momento de la fecha de la

elaboración del documento (Purdy, 2010). La sociedad japonesa Pentel introdujo en 1962 un nuevo instrumento de escritura con punta de fieltro seguido por otros rotuladores porosos o con punta de plástico. Los fabricantes estadounidenses comenzaron a comercializar estos rotuladores alrededor de 1965. En 1978, Anja y Papermate desarrollaron simultáneamente una nueva tinta borrable para bolígrafo, se trata de una tinta con una consistencia de cemento de caucho que puede borrarse hasta después de un día tras haber sido depositada sobre el papel. El *roller-ball* apareció alrededor de 1968. La tinta empleada por estos útiles es muy parecida a la empleada en los rotuladores. El último tipo de tinta que entró en el mercado fue la tinta gel, creada a mitad de la década de los 80 por los japoneses, disputándose su distribución: Uniball Signo; de Mitsubishi; *Zebra J-5, 3; Pentel Hybrid; y Sakura Gelly Roll Pen*. Hasta donde se sabe, el primer suministro de las tintas gel que llegó a EE.UU. fue alrededor de 1993. En la actualidad, la compañía *National Ink* fabrica estas tintas en Estados Unidos.

Las tintas de los bolígrafos presurizados se desarrollaron alrededor de 1968. En 1969, Paul Fisher desarrolló un recambio para bolígrafo utilizando una tinta muy pesada y con la consistencia de un chicle. Fisher utilizó nitrógeno a presión para forzar la tinta hacia delante y, al aplicar la tinta sobre una superficie, la tinta se licúa y fluye suavemente. Las características físicas de estas tintas son bastante diferentes de las tintas estándares de los bolígrafos. Su composición es similar, exceptuando que esta nueva tinta es un material tixotrópico que no fluye hasta que se ve alterada por la esfera rotatoria. Los recambios que contienen estas tintas contienen nitrógeno a presión o algún otro gas inerte. La presión positiva sobre la tinta hace que el bolígrafo escriba en cualquier posición, incluso en el vacío, y es que este tipo de bolígrafos son los que utilizan los astronautas cuando van al espacio (Richard L. Brunelle, 1985).

Por otro lado, tenemos la comparativa de los componentes químicos de las tintas que varían con el paso tiempo, en dos muestras de la misma tinta y que se encuentran sobre el mismo papel. Con el paso del tiempo, los compuestos orgánicos volátiles de las tintas se evaporan, los colorantes se degradan y las resinas se polimerizan, considerando que dos muestras de la misma composición de tinta que se encuentren sobre el mismo papel, siendo iguales las condiciones de temperatura, humedad, luz, etc., si estas han sido realizadas en el mismo momento se deben comportar exactamente iguales.

Tabla 1 Fecha de introducción de los instrumentos de escritura (Brunelle, R. L.; Crawford, 2002)

Año	Desarrollo histórico
624	Primera referencia de la pluma
1662	Lápices hechos en Nuremberg, Alemania
1700	Primera referencia de los bolígrafos de acero
1857	Primera aparición de "los lápices para copiar"
1945	Primer bolígrafo esferográficos comercializado en la ciudad de Nueva York
1951	Introducción de los marcadores
1955	Introducción de portaminas líquidos.
1963	Introducción del bolígrafo de punta de fibra
1968	Primera introducción del Bolígrafo Roller
1979	Bolígrafo borrable Eraser Mate introducido por Paper Mate
1980	Bolígrafos de tintas gel (Japón)
1990	Bolígrafos de tintas gel (EE.UU.)

- Tecnología utilizada para realizar el texto impreso. En el siglo XX podemos evidenciar como se fueron sucedido muchos avances tecnológicos en los mecanismos de impresión. Respecto al estudio de los mecanismos de impresión, la fecha en la que se preparó un documento impreso puede abordarse por el estudio del diseño de los dactilotipos o el estilo de la fuente utilizada, por ejemplo, se sabe que el estilo de letra *Times New Roman* se introdujo en el mercado en 1932.

Un clásico dentro de esta categoría es el estudio de la tecnología de las modernas máquinas de impresión en sustitución de las tradicionales máquinas de escribir, determinando si se trata de un sistema de margarita, una impresora de matriz de puntos, una impresora de inyección o una impresión láser. Los documentos nunca pueden tener una fecha que preceda a las tecnologías de las máquinas de impresión.

Tabla 2 Fechas significativas en el desarrollo de la máquina de escribir (Purdy, 2010)

Año	Desarrollo tecnológico
1909	Primer uso de la cinta bicolor (Underwood)
1927	Primer uso de la cinta de carbón (Hammond-Varityper)
1944	Máquina de escribir con espaciado proporcional de IBM Executive
1956	La primera máquina de escribir con espaciado proporcional de Remington Statesman por Remington
1960	Primera máquina con espaciado proporcional de Underwood
1960	Máquina de escribir eléctrica común de Underwood con cinta de tela y carbón a doble cara
1961	Creación máquina de escribir Selectric I IBM
1963	Primer uso de la cinta de capa de polietileno de IBM Selectric

1971 Escape dual de IBM Selectric II, máquina de retroceso medio
1971 Cartucho de la cinta Tech III de IBM Selectric
1972 Primera máquina de escribir Margarita, producida por Diablo Systems
1973 Corrector IBM Selectric II con cinta de lanzamiento especial
1975 Cinta de transferencia termal desarrollada por IBM
1977 Primer uso de las cintas de poliuretano (Olivetti)
1978 Primera impresora matriz de puntos para ordenadores personales (Epson TX 80)
1982 Máquinas de escribir IBM electrónicas 65 y 85 con tono triple y justificación
1982 Máquina de escribir Brother EP-20 termal con siete patillas
1984 Diablo estrena la EPM 1- primera impresora termal de transferencia de la cinta
1984 IBM Quietwriter con cabezal de impresión de bajo impacto
1984 Cinta Quietwriter por IBM

-
- La tecnología de la máquina fotocopidora puede asociarse a un momento temporal concreto coincidente con la fecha de lanzamiento de la tecnología ofimática. Las diferentes tecnologías usadas en el tiempo de las máquinas fotocopidoras son espectro dual, de estabilización, de transferencia por difusión, electrostática indirecta, del diazo, de transferencia de colorante, electrostática directa, termográfica y láser, cada una con su fecha de lanzamiento al mercado.
 - Por otro lado, no podemos dejar de mencionar la existencia de los correctores líquidos. Este producto se introdujo por primera vez en el mercado en 1984 por la empresa *Write-Out Company*.
 - Por último, encontramos los sellos, los pegamentos, las cintas, los fastenes y las marcas de guillotina, ya que estos elementos pueden ubicarse en unos momentos temporales concretos. Por ejemplo, con independencia de que la goma vulcanizada se sitúa en 1864, el primer sello pretintado no se produjo hasta 1958, evolucionando los sellos actuales hasta los materiales fotopoliméricos de plástico. El lanzamiento de la cinta correctora en el que se quitaba la letra del documento a fin de corregir errores, con escasa alteración del documento, se introdujo en el mercado por IBM el día 1 de abril de 1973.

2º.- Contenido del documento. Otros métodos convencionales indagan en el estudio del contenido del documento al objeto de buscar anacronismos con la fecha en él consignada, examinando las direcciones, los códigos postales, el tipo de moneda, los números de teléfonos, los nombres comerciales, los puestos de trabajo, las inconsistencias repetitivas de los tiempos verbales, etc., ya que ambos elementos

pueden proporcionar pruebas fehacientes del verdadero momento de elaboración del documento.

3º.- Elementos del documento. Este enfoque considera las características de los elementos usados para crear el documento y que varían con el tiempo; por ejemplo: las letras defectuosas de las máquinas de escribir, las marcas de desechos de las fotocopiadoras, el diseño de las filigranas, etc.

- El diseño de las filigranas que se introducen en el papel durante el proceso de fabricación puede cambiar a lo largo del tiempo, por varias razones: unas por cuestiones de mejoras en el diseño de la marca comercial, otras porque las áreas de relieve del cilindro pueden sufrir daños por el uso y el desgaste mecánico. Las fábricas de papel pueden guardar registros de los daños que se producen en la maquinaria, reparaciones, etc.
- Los defectos minúsculos de impresión en las máquinas de escribir como son las letras irregulares, los barnizados desiguales, las roturas de los dactilotipos, etc., pueden asociarse a un momento temporal concreto, ya que una vez se identifica la empresa que realizó el documento impreso, se puede acceder a muestras de referencia que nos permitan establecer su datado. Las máquinas de escribir se caracterizan porque contienen muchas partes desplazadas que gradualmente se desgastan o se vuelven defectuosas con el uso continuado, provocando letras desalineadas, deterioradas, etc. Dichas anomalías obedecen a que se va acumulando suciedad por la existencia de aceite, fibras del papel arrancadas, partículas sólidas de tinta polimerizadas, etc., acumulándose en el interior de las letras, o bien, provocando grietas. La ulterior reparación de la máquina puede ser usada para establecer un datado.
- Las máquinas de escribir que usan cintas de impacto único, ya que las cintas que se han usado en una sola ocasión contienen impresiones de todos los caracteres de la máquina en un orden cronológico, por lo que, si la cinta está disponible para su inspección, puede asegurarse que la fecha de un documento mecanografiado es contemporánea o no a las fechas de los documentos escritos que le preceden y le siguen.
- El desgaste de los sellos, ya que tanto los sellos de goma como los sellos de plástico se deterioran con el uso. Los bordes en relieve del sello pueden

agrietarse, desgastarse, o bien, una mezcla de suciedad de fibras de papel y tinta sólida puede acumularse en determinadas letras. Estos elementos son patentes en la impresión de un sello, por lo que pueden ser usados para determinar su fecha mediante comparación con estándares de referencia del mismo sello, una vez sean colocados en orden cronológico. Por otro lado, algunos estudios han comentado como los sellos pueden disminuir en su tamaño con el paso del tiempo, proporcionando un dato más para realizar estimaciones en las dataciones.

- Los defectos ocasionados por la máquina fotocopidora, ya que estas marcas de desecho o motas de tóner que aparecen de forma aleatoria en zonas blancas de papel no destinadas a la impresión, se originan por la suciedad de material ajeno, o bien, por defectos en el cristal, en las cubiertas de platino o en el tambor fotosensible de la máquina fotocopidora (Gerhart, 1992). Los rasguños del cristal o del tambor se caracterizan porque son marcas permanentes, al menos hasta que se sustituya ese elemento mecánico, si bien, otras marcas menos permanentes como las originadas por la suciedad, los elementos extraños en el cristal, en la tapa o en otros componentes internos, aunque más difícil, también pueden usarse para el datado. Especialmente importante en este terreno son los documentos indubitados impresos por la misma máquina fotocopidora desde el servicio de mantenimiento o por los técnicos de reparación, ya que estos contienen las fechas de impresión y son un fiel reflejo de las marcas de desecho, antes y después de que se realizaran las reparaciones o mantenimientos en las máquinas fotocopidoras.
- El estudio de las marcas de guillotina ha sido utilizado para establecer diagnósticos de fechados en los documentos, ya que los documentos pueden contener marcas producidas por cutters o cuchillas de guillotina usadas para ajustar los soportes a un tamaño concreto. Los estudios centrados en las localizaciones a lo largo de los cuatro bordes de un papel pueden indicar donde se encontraba una hoja en la pila original de los papeles, por lo que cualquier información de las hojas adyacentes se puede utilizar para determinar cuándo se ha escrito un documento.

4º.- Análisis de materiales. Algunos papeles o tintas de escritura pueden contener productos añadidos por el fabricante para mejorar la calidad, o bien, poderse adaptar a las normas de competencia en el mercado. Si se puede establecer que esos

compuestos se añadieron en una fecha concreta, cualquier documento en el que estuvieran presentes debe haber sido preparado en un momento posterior.

- Los papeles han añadido a lo largo de la historia diferentes tipos de relleno, revestimientos superficiales o aditivos químicos durante el proceso de fabricación, unos para mejorar la calidad y otros por razones puramente económicas y medio-ambientales. Son estas innovaciones y modificaciones en el soporte papelerero las que pueden usarse para determinar la fecha más temprana de fabricación. Por ejemplo, a finales de los ochenta y principios de los noventa muchos fabricantes de papel dejaron de producir papeles ácidos en sustitución de papeles neutros y alcalinos (Blackledge, R.D.; Gernandt, 1993). En los procesos de fabricación alcalinos comenzó utilizarse el carbonato de calcio como sustituto del dióxido de titanio, mejorando el brillo y la opacidad de los papeles.

Por último, y en cuanto a los papeles, tenemos los papeles especiales sin carbón requerido, ya que estos aparecieron por primera vez en los EE.UU. durante 1954. Por otro lado, en algunos de los programas que se realizaron en los EE.UU., se llegaron a emplear en el proceso de fabricación de estos papeles, la adición a la pasta de algunos elementos de elevado peso atómico para marcar sus productos.

Componente	Fecha de Introducción
<i>Materias primas de fibra</i>	
Esparto	1857- 1890 (Inglaterra)
Celulosa de sulfato blanqueada	después de 1930
Fibras sintéticas orgánicas	1953-1954
<i>Materiales de revestimiento y de tamaño</i>	
Proteína de soja	1937
Resina ureica de formaldehído	1940-1941
Almidón de dialdehído	(1947) 1959
<i>Rellenos y pigmentos blancos</i>	
Sulfato de bario	1820
Carbonato de calcio	aproximadamente de 1925-1927
Sulfuro de Zinc	después de 1932
Tierra de diatomeas	aproximadamente 1938
<i>Tinturas y colores</i>	
Ultramarino	1828
Pigmentos orgánicos sintéticos	aproximadamente 1901
Blanqueadores ópticos	aproximadamente 1950

Tabla 3.- Algunos de los componentes del papel y su primer uso en la fabricación. Obtenida a partir de B.L. Browning, "Análisis del papel" (Antonio et al., 1995)

- Estudio de los componentes de las tintas mediante HPTLC, a través del cual se obtiene un cromatograma mediante el cual se separan los colorantes y las resinas solubles de las tintas. Las diferentes propiedades físicas y químicas de las tintas se comparan con estándares de referencia para determinar los compuestos usados en los procesos de fabricación. La TLC alcanzó tanta popularidad entre los expertos forenses de documentos que incluso se empleó para detectar en los años 70, por el Laboratorio de Alcohol, Tabaco y Armas de Fuego ATF en los EE.UU., la presencia de aquellos marcadores que los fabricantes añadían a las formulaciones de sus tintas para poder datarlas. Los fabricantes de tintas que participaron en el programa añadían cada año a las formulaciones de sus tintas unos marcadores que permitieran a la ATF poder datarlas, hallando que sobre 1978, aproximadamente el 40% de las tintas en los EE.UU. disponían de etiquetas para el datado detectables por HPTLC.

Los bolígrafos fabricados hasta 1950 aproximadamente, utilizaban disolventes de base oleosa como el aceite mineral, aceite de linaza, ácido ricinoleico, metil y etil ésteres de ácido ricinoleico, monoricinoleato de glicerina, ácidos grasos de coco, derivados de sorbitol y plastificantes como el tricresilfosfato. A las tintas de bolígrafo modernas -las fabricadas después de 1950-, se las denomina tintas con base de glicol, debido al uso muy extendido del etilenglicol como disolvente para los colorantes. Los principales disolventes usados en las tintas modernas son el etilenglicol, el 1,2-propilenglicol, el 1,3-butilenglicol, el hexilenglicol, el octilenglicol, el dietilenglicol y trietilenglicol, el dipropilenglicol, la glicerina, los glicoles de fenoxietileno, el alcohol bencílico, el monometiléter etilglicol y el monometiléter dietilglicol (Richard L. Brunelle, 1985).

Los colorantes que se utilizaban en las tintas con base oleosa eran, fundamentalmente, colorantes para las tintas de colores, y nigrosina para las tintas de color negro. Los colores, que se difuminaban con rapidez, eran principalmente el violeta de metilo, la azul victoria, el rojo rodamina, la verde victoria y la ausamina. Algunas de estas primeras tintas también contenían carbón o grafito para aportarles mayor permanencia.

Las tintas modernas con base de glicol contienen colorantes de quelato metalizado y son especialmente tratados para que sean solubles en glicol o disolventes similares. Los colorantes más populares son los azules basados en el compuesto de ftalocianina de cobre. Estos colorantes están preparados mediante la sulfonación o clorosulfonación de pigmentos de ftalocianina de cobre. Los colorantes resultantes resistían la incidencia de la luz y tenían

excelentes propiedades de solubilidad. Otros colorantes premetalizados – rojos, verdes, amarillos, etc. – se producen de forma similar para crear una variedad de tintas de colores. Algunos nombres comerciales de colorantes metalizados son Azosol[®], Luxol Fast[®] y Spirit Soluble[®].

En 1999, se presentó una fórmula para tinta de bolígrafo que incluía la adición de partículas de sílice entre 7-40nm de diámetro, dispersas por polivinilpirrolidona, con el fin de evitar que la tinta goteara por la puntera del bolígrafo. Así, la escritura era más suave y se evitaba que la tinta obstruyera la puntera (Richard L. Brunelle, 1985).

No obstante, los colorantes básicos no metalizados utilizados en las tintas con base oleosa aún son muy empleados, aunque primero se convierten en sales orgánicas solubles en glicol mezclándolos (disolviéndolos) en ácidos orgánicos (como el oleico). Al hacer referencia a algunos colorantes utilizados en tintas con base de glicol puede hacerse uso de la expresión “solubles en alcohol” en lugar de “solubles en aceite”, al ser ahora solubles en alcoholes (Richard L. Brunelle, 1985).

Acontecimiento	Fecha
Tinta china/de carbono	618-906 d.C.
Tintas ferrogálicas	Alrededor del 600 d.C.
Tintas para plumas fuente:	
• Tintas de galotanato	Década de 1880
•Blue Black	Década de 1880
•Modern Washable	Década de 1940
Tintas para bolígrafos:	
•De base oleosa	1939 (Europa), 1945 (EE.UU.)
•Con base de glicol	1951
•Borrable	1963
•Presurizada	1968
Colorante de ftalocianina de cobre	1954
Tintas para rotuladores	1962 (Japón)/ 1965 (EE.UU.)
Tintas para <i>roller-ball</i>	1968
Tintas de gel	Mediados 80 (Japón)/ sobre 1990 (EE.UU.)

Tabla 4 Fechas importantes de la composición de las tintas

- Composición de los correctores líquidos también ha sido abordada en los estudios de datación de documentos, ya que, mediante la identificación de las resinas, los plastificantes, los pigmentos, los disolventes y los aglomerantes mediante FTIR-ATR, se puede establecer un datado si tenemos la posibilidad de acceder a las composiciones químicas usadas por el fabricante.

5º.- Envejecimiento de determinados componentes. El estudio de las curvas de envejecimiento de varios componentes usados en la fabricación de las tintas y los papeles, por ejemplo: se conoce que las concentraciones de los disolventes en las

tintas son muy altas cuando tienen pocas horas de antigüedad, resultando imposible encontrar esas concentraciones en tintas que tengan más de 20 años.

- La monitorización de las tintas en las superficies porosas de los papeles comenzó a describir curvas de envejecimiento. Las transiciones físicas observables por un experto en tintas es que pierden color y brillo con el paso del tiempo. Por otro lado, se han observado importantes cambios en las composiciones químicas de las tintas tras su deposición al papel. Los parámetros preferentemente estudiados en las tintas por los investigadores han sido la solubilidad, la volatilidad y los cambios en el color, construyéndose curvas de envejecimiento a fin de poder datarlas.

Lo importante en este enfoque es que la gran mayoría de los investigadores han observado cómo estos parámetros se modifican en las tintas y que terminan estabilizándose con el paso del tiempo (R. L. Brunelle, 1995). La instrumentación preferida por los investigadores ha sido GC-MS y HPLC, a fin de monitorizar las concentraciones de los compuestos orgánicos volátiles y los tintes por el paso del tiempo, indicando las investigaciones la posibilidad de identificar datos dentro de los 12 primeros meses de entrada tras su deposición al papel.

- Las propiedades del tóner también pueden abordarse desde este enfoque, ya que la mayor parte de los tóneres consisten en una mezcla de pigmento (negro de humo), un aglomerante destinado a fijar el pigmento al papel (resina orgánica como el poliestireno) y otros aditivos, los que pueden cambiarse por el fabricante con el paso del tiempo.

6º.- Análisis de firmas y textos manuscritos. Para este enfoque es relevante:

- Determinar los órdenes de asentamiento de las firmas y los textos manuscritos, llamado fechado relativo, buscando conocer en qué orden secuencial se han depositado los factores gráficos en el documento. El estudio de los entrecruzamientos ha sido utilizado para realizar fechados relativos, determinando en aquellos trazos que se entrecruzan, cuál ha sido el orden de asentamiento de los mismos.

Por último, y en cuanto al fechado relativo, tenemos los estudios de las marcas gráficas indentadas, ya que cuando escribimos sobre otro documento

se trasladan las marcas de presión de ese soporte escrito al resto de los soportes apilados subyacentes, siendo posible colocar el documento dentro de un intervalo de tiempo cuando las marcas indentadas aparecen sobre documentos fechados, por ejemplo, una hoja de periódico, el escrito de una demanda judicial, un libro de contabilidad, etc.

- Los expertos forenses de documentos han utilizado con fines de datado los cambios que aparecen en las firmas y los textos manuscritos de las personas con el paso del tiempo. Aunque la escritura de las personas no suele cambiar de manera sustancial en la edad adulta, se ha comprobado cómo éstas sí que pueden experimentar cambios significativos a lo largo de amplios periodos de tiempo. Es más, se ha comprobado cómo determinadas afectaciones de tipo orgánico, neurológico, funcional o psicológico pueden alterar las firmas y los textos manuscritos. Cuando los especímenes indubitados se ordenan cronológicamente, en ocasiones estos proporcionan un medio válido para determinar cuándo se produjo una firma o un texto manuscrito.

Aunque los seis enfoques arriba comentados buscan determinar anacronismos respecto a la fecha consignada en el documento, y que, pudieran advertir la existencia de una alteración documental por transposición de fechas, la tendencia actual se orienta a buscar una metodología de datación de tintas en documentos. Las investigaciones actuales están poniendo especial énfasis en las metodologías que permitan determinar cuándo se ha producido una entrada de tinta tras su deposición al papel. Son varios los métodos para el datado de las tintas en los documentos (Antonio et al., 1995; R. L. Brunelle, 1992; Cantu, 1996; Ezcurra Gondra, 2012), desarrollándose estos en tres vertientes diferentes.

1^{er} Método: Acercamiento estático. Se basa en el análisis de los componentes estables de una tinta para un periodo determinado de tiempo, ya que los métodos de producción y los cambios en las composiciones se desarrollan conforme a las normas de mercado. Los parámetros que se miden son invariables en el tiempo, permitiendo determinar la primera fecha de producción de una composición química de tinta y, resaltando los anacronismos respecto a la fecha consignada en el documento (Antonio et al., 1995). Las principales colecciones de tintas las podemos encontrar en el Servicio Secreto de los EE.UU. (Washington, USA) y en el LKA (Múnich, Alemania), las que pueden usarse para realizar este tipo de enfoques estáticos en la datación de las tintas en documentos (Bügler, J.H.; Graydon, M.; Ostrum, 2010) .

2º Método: Dinámico absoluto (Cantu, 1996). Parte de los procesos de envejecimiento de las tintas en los documentos. Se asume que la tinta no envejece en el interior del cartucho (Andrasko, J.; Kunicki, 2005; Grim, D.M.; Siegel, J.A.; Allison, 2002), y cuando se deposita en la superficie del papel los disolventes comienzan a evaporarse, las resinas se polimerizan y los colorantes se degradan, siendo posible construir curvas de envejecimiento.

Este tipo de metodología es acreedora de un intenso debate acerca de su validez y fiabilidad, ya que los procesos de envejecimiento de las tintas son procesos muy complejos que están directamente influenciados por la composición inicial de la tinta en el cartucho, las propiedades físicas y químicas del papel y las condiciones de almacenamiento (flujo de aire, temperatura, luz, humedad, etc.), hallando como estos datos no están disponibles en los casos forenses.

Debido a que la determinación de la antigüedad absoluta de una entrada de tinta es muy compleja, el objetivo último de las investigaciones es establecer la determinación de un intervalo de tiempo, más que una fecha absoluta, ya que la escala temporal puede variar significativamente dependiendo de los parámetros de temperatura, composición inicial, humedad, etc.

El método preferentemente usado en los años 80 fue la cromatografía de capa fina TLC, basándose este método de datado en el análisis de extracción secuencial de los colorantes (Cantú, A.; Prough, 1987). Se supone que los cambios en la habilidad de extracción de la tinta se encuentran directamente relacionados con el endurecimiento de las resinas (Kikuchi, 1959, 1960). Los métodos basados en la TLC han estado rodeados de polémicas desde la comunidad científica (Ezcurra Gondra, 2010), ya que son varios los autores que no han logrado reproducir los resultados, quedando en entredicho la metodología (V. N. Aginsky, 1998; Andermann, T.; Neri, 1998; A. H. Lyter, 1994).

Durante las últimas décadas la atención se ha desviado hacia métodos basados en la extracción secuencial y el análisis de los componentes volátiles por GC-MS y HPLC, ya que son mucho más prometedores debido a la mejor reproducibilidad de los resultados (V. N. Aginsky, 1998; Jan Andrasko, 2009; Bügler, J.H.; Buchner, H.; Dallmayer, 2008; Koenig, Agnès; Magnolon, Sophie; Weyermann, 2015; Laporte, Gerald M.; M.S.F.S.; Wilson, Jeffrey D.; B.S.; Cantu, Antonio A.; Ph.D.; Mancke, S. Amanda; B.S.; Fortunato, 2004; San Román et al., 2015).

Aunque estos métodos han sido aplicados a los casos forenses, aún quedan pendientes importantes cuestiones de validación entre los laboratorios, indicando que la determinación inequívoca de la antigüedad de una tinta es un asunto no resuelto (Amog, 1991).

3^{er} Método: Acercamiento dinámico relativo (Cantu, 1996). Determinar la antigüedad relativa de un documento en comparación con otros, ordenándolos cronológicamente; por ejemplo, se trataría de establecer la secuencia de entradas de tinta de la misma fórmula, almacenadas bajo las mismas condiciones y el mismo tipo de papel (Cantú, A.; Prough, 1987).

En la actualidad se están realizando importantes esfuerzos para desarrollar métodos analíticos de datado de las tintas en documentos. Los acercamientos estáticos aún se siguen usando para determinar la antigüedad de las tintas en los documentos, comparando varios de los componentes detectados con una recopilación de referencia y determinando la primera fecha de producción. Es más, en noviembre de 2002, un importante fabricante de tinta en colaboración con el Servicio Secreto de los EE.UU., añadió nuevas etiquetas a la formulación inicial de las tintas como un método fiable de datación.

Los métodos actualmente existentes para determinar la fecha de un documento son muy variados, considerando la doctrina actual que la mejor manera de abordar un problema de datado en un documento es mediante una perspectiva integral, ahondando en cualesquiera de las áreas del documento que despierten sospechas.

Por último, los métodos actualmente implementados para el acercamiento dinámico en la datación de las tintas buscan procedimientos para medir las propiedades físicas y químicas de las tintas que cambian con el paso del tiempo, concretamente la degradación de los colorantes de triarilmetano y la volatización del disolvente fenoxietanol.

1.3.-

Historia de los métodos de datado de tintas.

Las investigaciones de las tintas en los documentos con fines de datación se han basado en: (1) los enfoques estáticos, consistentes en determinar cuándo se fabricaron los compuestos usados en las formulaciones de una tinta; (2) los enfoques

dinámicos, en los que se comparaban las edades relativas de los compuestos de las tintas (enfoque dinámico absoluto), o bien, la tinta problema se compara con otra tinta de igual composición y depositada en el mismo documento (enfoque dinámico relativo).

Los métodos de datado de tintas en documentos se remontan a EE.UU., concretamente al año 1920. Los métodos de datado de tintas en documentos se han caracterizado por el lento avance en su desarrollo, ya que eran considerados procedimientos no idóneos por los expertos debido a que destruían partes del documento. Si bien, muchos autores destacan la inexistencia de trasfondo científico, dándose muy poco valor al análisis de las propiedades mecánicas, físicas, ópticas y químicas de los papeles y de las tintas.

Las metodologías precursoras para la datación de las tintas se basaron en determinar la migración de los iones hierro, sulfato y cloro en el papel y, por otro lado, en determinar los cambios en el color y en los procesos de solubilidad. La antigüedad de la tinta se evaluaba mediante parámetros semicuantitativos.

1.- Los estudios realizados por Mitchel (1920), se basaron en el cambio de color de las tintas tradicionales, observando como a medida que las tintas se oxidaban sobre las superficies de los papeles, el color de los complejos de hierro se transformaba de incoloro (complejo ferroso) a un color negro (complejo férrico), o bien, a un color amarillo-marrón (óxido férrico). Estos cambios de color se observaron en los colorantes azules de las tintas ferrogálicas, ya que con el paso de tiempo viraban a unos colores azules-negros o amarillos-marrones. Las degradaciones alcanzaban sus máximas intensidades entre los ocho y los diez meses de antigüedad (C. A. Mitchell, 1920).

Las conclusiones referidas por Mitchell se basaban en que cuando las tintas se encontraban en un proceso de oscurecimiento, es porque aún se encontraban en fase de envejecimiento. El intento por asignarle una fecha exacta a la tinta no era posible. Por otro lado, Mitchell desarrolló otra línea de investigación sobre la solubilidad de las tintas ferrogálicas, ya que observó cómo la capacidad de poder extraer las tintas ferrogálicas del papel se dificultaba con el paso del tiempo, principalmente por los procesos de endurecimiento (C. A. Mitchell, 1920). El autor aplicaba directamente sobre el trazo de tinta una solución de ácido oxálico al 5%, cuantificando la velocidad

de la reacción por la solubilidad y por el blanqueamiento del pigmento negro, así como por la difusión del colorante azul provocada por el proceso de solubilidad.

Cuando las tintas eran frescas el pigmento negro se blanqueaba y disolvía de forma casi inmediata. En este periodo precoz, el colorante azul se difundía y se extraía fácilmente del papel, en cambio, cuando pasaban unos tres o cuatro años, ese pigmento negro reaccionaba de forma mucho más lenta y el colorante azul no se difundía al contacto con la disolución de ácido oxálico al 5%. Pasados los cinco años, la reacción del pigmento era extremadamente lenta y cesaba completamente la difusión del colorante azul (C. Mitchell, 1920).

Las formulaciones tradicionales de las tintas ferrogálicas eran ácido tánico, ácido gálico, sulfato ferroso, ácido clorhídrico, agua, colorantes solubles y fenol como conservante.

Las técnicas de datación aprovecharon las reacciones espontáneas producidas a temperatura ambiente, provocadas entre sulfato ferroso y el ácido tánico originando un complejo incoloro y soluble en agua llamado galotanato ferroso. Luego, en contacto con el aire, este complejo se oxida en dos pigmentos negros, complejos denominados galotanato férrico. La cinética de formación de ambos compuestos es diferente, ya que mientras uno se forma de manera inmediata, el otro se origina de una manera más lenta (C. A. Mitchell, 1924). El pigmento más inmediato es ligeramente soluble en agua y en ácido diluido, en cambio, el segundo pigmento, con cinética de formación más lenta, es insoluble en agua y ligeramente soluble en ácido diluido.

Las investigaciones experimentales evidenciaron como el ácido oxálico era capaz de disolver y blanquear el pigmento de formación más rápida, no ocurriendo nada con el pigmento de estructura resinosa de formación más tardía (Cantu, 1996). A pesar de que algunas tintas ferrogálicas únicamente tenían ácido gálico y nada de ácido tánico, los iones ferrosos se formaban igualmente con el ácido gálico, produciéndose ese complejo de galato ferroso, incoloro y soluble en agua. Este complejo se caracterizaba porque al oxidarse se transformaba en un precipitado de tinta de galato férrico, insoluble y de color negro.

2.- *Estudios de McNeil et. al. (1920)*, basados en el revelado de las imágenes latentes producidas por las migraciones iónicas del cloro y del sulfato en las tintas ferrogálicas. Son varios los autores que dedicaron incesantes esfuerzos por diseñar

metodologías analíticas para detectar los iones cloro y los iones sulfato que migraban en el papel, una vez que las tintas se depositaban sobre esas superficies porosas de los papeles (Finn, J.; Cornish, 1940; Heess, 1935; Witte, 1963). Algunas de las metodologías se basaron en el revelado de los iones cuando reaccionaban con determinados reactivos químicos.

Los revelados de los iones se conseguían mediante una solución de nitrato de plata que lograba transformar los iones cloro en cloruro de plata, si bien, luego tenían que reducirse a plata elemental mediante el reactivo formalina o cualquier otro agente reductor. El color negro de la plata elemental revelaba la imagen latente de la difusión del cloruro. Cuanto mayor era la antigüedad de la tinta, mayor migración revelaba el ion cloruro. Los datos experimentales indicaban que la migración solía detenerse a partir del año, perdurando un poco más en el tiempo los iones sulfato (Witte, 1963).

Los principales cambios en las tintas de galotanato de hierro en contacto con el aire, eran que con el paso del tiempo cambiaban de color, se oxidaban de ferroso a férrico, las partes coloras se volvían cada vez más insolubles, así como los iones de cloro y de sulfato migraban hacia el exterior del papel. Con independencia de los resultados experimentales los expertos pusieron en duda la fiabilidad de las anteriores metodologías para determinar la antigüedad de las tintas ferrogalatónicas, concretamente por la migración de los iones cloro y los iones sulfato, ya que estos únicamente se limitaban a los periodos de tiempo en el que los iones dejan de migrar. Es más, las cinéticas de las migraciones dependían de la composición de la tinta, el tipo de papel y las condiciones de almacenamiento. De ahí que cuando se pretendiera comparar la antigüedad de dos tintas, era necesario que ambas tuvieran la misma composición y estuvieran depositadas sobre el mismo papel, garantizándose que las condiciones de almacenamiento eran iguales (Cantu, 1996).

Los métodos tradicionales de datación de tintas lograron obtener resultados para la datación de las tintas ferrogalatónicas, diferenciando seis tipos de tintas tradicionales, las tintas ferrogálicas, las tintas de cromato de potasio (palo al campeche), las tintas de nigrosina, las tintas de vanadio, las tintas de resorcinol y las tintas chinas (Rhodes, 1940).

Desde los estudios de Mitchell y McNeil et. al., se han desarrollado otros en el mismo sentido, pero basados en la independencia de la masa y en la técnica del envejecimiento artificial. Con la independencia de la masa se intenta que las curvas

de envejecimiento no dependan de la masa de tinta analizada, usándose las ratios entre los compuestos detectados en las formulaciones de las tintas. Con la técnica del envejecimiento artificial se trataba de comparar una tinta con ella misma, cuando una fracción de esta se sometía a un calentamiento moderado. Las tintas se envejecían mediante radiaciones ultravioletas, luz, aire, etc., comprobando las modificaciones en el color y determinando si las tintas aún estaban en proceso de cambio (Soderman, H.; O'Connell, 1935).

3.- *Estudios de Soderman y O'Connell (1935)*. El envejecimiento artificial aparece por primera vez con las experiencias de estos autores, cuyo procedimiento experimental consistía en cubrir el documento cuestionado con una hoja metálica, con excepción de una letra. La letra no cubierta se exponía a radiación ultravioleta, comparando luego esa letra no cubierta y expuesta a la radiación con otra parte de texto no expuesto a la radiación, hallando que si esa letra se disolvía con mayor facilidad en agua, significaba que la tinta era reciente, en cambio, si ambas tintas comparadas se comportaban exactamente igual al agua, el test era no conclusivo (Soderman, H.; O'Connell, 1935). Lo importante de las experiencias de los autores es que introdujeron en la literatura el concepto de envejecimiento acelerado por exposición a la radiación ultravioleta, comparando la misma tinta con ella misma.

Los modelos analíticos basados en la independencia de la masa y en el envejecimiento artificial comenzaron a integrarse en los posteriores modelos de datado de tintas que usaban los enfoques dinámicos, tanto absolutos como relativos.

4.- *Los enfoques estáticos (1950)*. Estos enfoques recobraron un creciente interés los enfoques estáticos para el datado de las tintas, usándose principalmente la TLC con fines de identificación y de clasificación. Los enfoques estáticos se basaron en la búsqueda de los anacronismos de las tintas con la fecha consignada en el documento, buscando pistas de periodos temporales en las tintas que contradecían la fecha del documento, por ejemplo, se sabe que los glicoles no comenzaron a utilizarse en las tintas a partir 1950 (Ezcurra Gondra, 2012), por lo tanto, es imposible podamos hallar este grupo de compuestos en documentos anteriores.

Si bien, la falta de colaboración de los fabricantes para revelar las formulaciones industriales de sus tintas, conllevó que los enfoques estáticos fueran cayendo en desuso. Se comenzaron a observar problemas para encontrar una tinta problema en una colección de referencia, en la que se precisaba identificar el nombre

del fabricante para acceder a la fecha a partir de la cual la tinta comenzó a utilizarse en el mercado (V. N. Aginsky, 1996b; Yablokov, 1995).

El reto de las colecciones de referencia se ha basado en conocer la composición química de todas las tintas utilizadas en el mercado, sus procesos de producción, los controles de calidad, etc., determinando los perfiles más elementales. No obstante, el principal obstáculo ha sido que los fabricantes de tintas han mostrado un interés decreciente para participar en dichas políticas de control institucional, siendo imposible aglutinar, en un único lugar y momento, todas las tintas existentes a nivel mundial. Es más, la proliferación de los fabricantes locales ha repercutido negativamente en las librerías de tintas. Incluso, este fracaso se ha visto acrecentado por el eventual esfuerzo inherente para crear las colecciones de referencia, más aún cuando estas deben actualizarse de forma constante, al menos, con la suficiente periodicidad al objeto de aumentar su valor forense, lo que conlleva un gasto desmesurado y un reto que puede entenderse utópico.

La complejidad policial y forense para mantener actualizada una base de datos de referencia es evidente, ya que las formulaciones de las tintas cambian con el paso del tiempo, incluso en el mismo fabricante o en la misma marca comercial, muchas veces por cuestiones caprichosas de mercado. Las formulaciones de las tintas no son constantes siquiera entre las mismas marcas comerciales, es más, distintos fabricantes y distribuidores pueden usar la misma formulación de tinta, por lo que los errores de correlación son habituales cuando las tintas problema se buscan en las colecciones de referencia. A pesar de estos problemas insalvables, algunas colecciones de referencia han proliferado desde los años 50 hasta la actualidad. El objetivo de estas colecciones se sigue centrado en buscar la tinta problema dentro de los estándares de referencia, principalmente por las correspondencias en las propiedades físicas, ópticas y químicas, o bien, por la existencia de marcadores trazas.

Lo cierto, es que las bases de datos de tintas han impulsado los estudios de datación de tintas usando enfoques dinámicos, y, por otro lado, han permitido a los investigadores comparar algunas de las tintas de importantes casos forenses con los estándares de referencia, a fin de establecer similitudes o diferencias. En consecuencia, y según la fuerza de la discriminación o de la asociación, determinar las fuentes de esa tinta dubitada, descartarla respecto a los estándares de la colección, o en última instancia, acceder a la primera fecha de producción.

5.- *Análisis del doctor Werner Hofmann (1960)*. Sus estudios constituyen ejemplos concretos de importantes colecciones de referencia en la Policía de Zúrich. La colección estaba compuesta por bolígrafos de coleccionistas locales, extranjeros, tiendas y fabricantes de tintas. Las fichas utilizadas recogían los momentos de adquisición y las fechas de fabricación de las tintas, incluso, los trazos físicos de las tintas quedaban registrados en papeles. Los registros electrónicos de las propiedades ópticas de fluorescencia ultravioleta, de reflectancia y de luminiscencia en el infrarrojo cercano de las tintas, igualmente se registraban. La TLC se utilizó para separar los colorantes.

6.- *Kikuchi (1959)*, basándose en las experiencias de Mitchell, desarrolló un nuevo método actualizado de datado de tintas en documentos. La autora impulsó nuevamente los enfoques dinámicos absolutos. Se empleó una disolución de ácido oxálico (entre 0,01-0,025%), para provocar ensayos de toque con las tintas ferrogáficas de color azul. Se trataba de disminuir la velocidad del proceso de disolución y medir numéricamente el tiempo transcurrido desde que la tinta comenzaba a difundirse en el papel. La utilización de una disolución de ácido oxálico más diluida que la empleada por Mitchell resultó más efectiva para discriminar las tintas frescas de las tintas antiguas (Kikuchi, 1959). La autora suponía que la solubilidad de la tinta disminuye con la antigüedad.

La diferencia entre Mitchell y Kikuchi, estriba en que, esta última, dio un enfoque mucho más cuantitativo al proceso de difusión de la tinta cuando se le añadía la disolución de ácido oxálico. Las apreciaciones de Kikuchi estaban ausentes de la subjetividad empleada por Mitchell en el que empleaba expresiones como difusión rápida, difusión pasado un cierto tiempo, difusiones más o menos rápidas o lentas, difusión muy débil, sin señal de difusión, etc. (C. A. Mitchell, 1920).

Las experiencias de Kikuchi demostraron cómo a medida que la tinta envejecía, cuando se le añadía la solución diluida de ácido oxálico, aumentaba el tiempo en el que tardaba en iniciarse la dispersión de la tinta. Aunque la investigadora inicialmente indicó que este parámetro era independiente de la masa de tinta, posteriormente resaltó la importancia de utilizar parámetros independientes a la masa de tinta, llegando a admitir que esa dispersión observada dependía de la intensidad del trazo de la tinta. Los experimentos de Kikuchi demostraron que, en las tintas recientes, de unas horas o de unos días, la dispersión era inmediata, observando cierta resistencia

hacia la dispersión en aquellas tintas de menos de seis meses. Cuando las tintas tenían una data de cinco a seis años, la velocidad de disolución caía de forma brusca.

El error de las medidas de datación aumentaba a medida que las tintas eran más antiguas. La experiencia consistía en dejar caer una solución de ácido oxálico en el trazo de tinta, cuantificando el campo de disolución. La autora encontró relaciones entre el campo de disolución y el tiempo en el que la escritura se hallaba depositada en el papel. Las reacciones de difusión de la tinta con el ácido oxálico diluido se dividieron en cuatro categorías. Cuando el período de tiempo de la tinta era de algunos días, la disolución era muy rápida. Cuando el período de tiempo era de 6 meses, la disolución era rápida, pero con pequeña resistencia. Cuando el período de tiempo era de 5 ó 6 años, existía una rápida disminución en la disolución durante los primeros meses y después la disolución era más gradual. Por último, cuando el período de tiempo era de más de 6-7 años, no se encontró difusión de la tinta. El margen de error para este parámetro se consideró en un orden de 4 meses, para el primer y el segundo período, aumentando aproximadamente a los 3 años para el tercer período.

Las experiencias de Kikuchi se han aplicado a las tintas actuales, sustituyendo el ácido oxálico diluido por ácido clorhídrico diluido, hallando cierta resistencia a la dispersión cuanto más antiguas son las tintas actuales (Cantu, 1996). Kikuchi indicó una serie de factores que podían afectar a la determinación de la edad de las tintas, concretamente la composición de la tinta, el tipo de papel, las diferencias de edad, las condiciones de almacenamiento, etc. Existen otros trabajos para la datación de las tintas publicados por la autora, concretamente a partir de los cálculos espectrales, utilizando las coordenadas cromáticas de las normas CIE para diferenciar entre diferentes tipos de marcas de tintas (Kikuchi, 1960).

Es en este momento cuando los autores comienzan a ser conscientes de la importancia de que las ponderaciones relativas a la antigüedad de las tintas se basen en resultados que sean independientes a la masa de la tinta. Los estudios sobre la invariabilidad de la masa comenzaron a desarrollarse con fuerza en la década de 1950 a 1960.

7.- *Richard Brunelle (1960)*. A finales de 1960 nos encontramos con la colección de tintas más ambiciosa creada hasta el momento por este autor, que clasificaba las tintas según las propiedades ópticas por TLC. Esta colección de tintas pertenecía al Laboratorio Forense del Servicio de Impuestos Internos, el que luego

formaría parte de la Agencia Estadounidense de Alcohol, Tabaco, Armas de Fuego y Explosivos ATF. La colección se actualizaba de forma anual, adquiriendo directamente las tintas de los fabricantes, así como acumulando las colecciones de referencia de tintas de Holfman, el FBI y el Servicio de Correo Postal de los EE.UU (Antonio et al., 1995).

En este periodo las colecciones de referencia de tintas estaban moderadamente controladas porque los principales fabricantes de tintas se concentraban en EE.UU., Japón y Alemania, siendo aún posible contactar con las industrias para realizar las colecciones de referencia. En la época actual los fabricantes de las tintas se han dispersado por todo el globo terrestre, resultando muy complicado, si cabe, imposible, reunir en una única colección, todas las muestras de tintas existentes a nivel mundial, dificultándose aún más el acceso por la existencia no controlada de los fabricantes de tintas locales y fabricantes fuera de los países industrializados.

8.- *Harrison (1966)*, dio un avance a los enfoques estáticos de datación. El autor propuso usar éter de petróleo para discriminar tintas de base oleosa de las constituidas a base de glicol. La única limitación de su metodología es que las tintas de base oleosa no debían hallarse oxidadas por el paso del tiempo, ya que dichos parámetros podían provocar falsos negativos (Harrison, 1966).

Si bien, poco a poco los enfoques estáticos empleados en el datado de las tintas han ido abandonándose, siendo sustituidos por los enfoques dinámicos, tanto absolutos como relativos. El abandono ha sido provocado por: (1) el coste desmesurado y el mantenimiento de las bases de datos de tintas; (2) el complejo control de las colecciones de referencia; (3) la escasa predisposición de los fabricantes para facilitar a las instituciones de control social formal las formulaciones de sus tintas. Es más, las colecciones de referencia son inviables por su imposibilidad de ejecución práctica y porque tienen un poder de discriminación bastante cuestionado.

En cambio, con los enfoques dinámicos se ha intentado distinguir las tintas según sus edades. Inicialmente se pretendía determinar las edades relativas de una tinta respecto a otra tinta de similar composición, y bajo las mismas condiciones de conservación, ambas depositadas en el mismo documento, el llamado fechado dinámico relativo. Si bien, con los últimos estudios se ha buscado conocer la fecha en la que podemos situar una tinta en el tiempo, en función de los parámetros

cuantificados asociados a los perfiles dinámicos. Los perfiles dinámicos son aquellos elementos que cambian con el paso del tiempo, siendo éste último conocido como enfoque dinámico absoluto.

El fechado dinámico relativo consiste en la comparación de dos muestras de tintas, de igual composición y depositadas sobre el mismo documento (Antonio et al., 1995), hallando resultados satisfactorios en las investigaciones. En cambio, las metodologías basadas en los enfoques dinámicos absolutos únicamente han sido validadas para periodos muy cortos de tiempo (Bügler, J.H.; Buchner, H.; Dallmayer, 2008; Weyermann et al., 2011).

9.- *Sen y Ghosh (1969)* comprobaron la resistencia a la extracción de los colorantes de las tintas ferrogálicas. Los colorantes se volvían más resistentes a la extracción, a medida que pasaba el tiempo. La novedad del método es que idearon un procedimiento para que sus resultados fueran independientes a la masa de tinta extraída. La independencia de la cantidad de tinta extraída la garantizaron usando el hierro como patrón interno, ya que supusieron que la cantidad de tinta que se extraía, era proporcional a la cantidad de hierro (Browning, 1969).

Los colorantes de las muestras de tinta se extrajeron con metanol. Los análisis se realizaron mediante TLC, empleando placas gel de sílice. El sistema de disolvente se componía de una disolución de n-butanol: ácido acético: agua (45:10:45). Las áreas resultantes se calcularon mediante un fotodensitómetro. Las gráficas de los colorantes azules de las tintas ferrogálicas, representadas por las áreas logarítmicas, en función del tiempo, demostraron una clara disminución lineal del colorante respecto a la edad. Las muestras utilizadas databan desde los 0 hasta los 27 años. El comportamiento de la capacidad de extracción de los colorantes, en función del tiempo, era exponencial. Las curvas no se nivelaban hasta pasados los 27 años, ya que este parámetro no quedaba en reposo.

Sen y Ghosh introdujeron la idea de la ratio para lograr la invariabilidad de la masa en las medidas de los parámetros de datación de las tintas. Otra característica del hallazgo es que hallaron un producto de oxidación que aparece en la tintura de la tinta a los tres meses de antigüedad, desapareciendo alrededor de los nueve años (Sen, N. K.; Ghosh, 1971).

10.- *La ATF (1970)*, dentro de los enfoques estáticos de datación de las tintas, puso en marcha un novedoso proyecto a partir del cual los principales fabricantes de tintas introducían, de forma anual una serie de marcadores a las formulaciones de las tintas, al objeto de que se les pudieran poner fechas cuando están eran usadas en los fraudes documentales. Se trataba de introducir marcadores durante los procesos industriales de fabricación de las tintas, usando compuestos organometálicos de tierras raras o blanqueadores ópticos introducidos (Brunelle, R.L.; Cantú, 1975). Aunque el programa de marcadores traza ha sido abandonado, en la actualidad, esta colección de referencia se encuentra activa y depende del Servicio Secreto de EE.UU. La colección sigue actualizándose y está en contacto con las principales industrias de fabricación y con otros coleccionistas de tintas, colaborando con la mayoría de los laboratorios forenses del extranjero.

El imparable aumento de la industria de las tintas a nivel mundial, más los cambios azarosos de las formulaciones, según caprichos de mercado, así como la reticencia de los fabricantes para participar en estos proyectos institucionales, ha llevado al fracaso esta idea, al menos en el ámbito forense. La fiabilidad de una colección de tintas depende del tamaño de la biblioteca y de la capacidad de los métodos empleados para la discriminación de las tintas, siendo imprescindibles las actualizaciones periódicas. Estos proyectos son poco probables resulten financiados por los gobiernos.

Otros de los inconvenientes de estas metodologías analíticas tradicionales, es la poca reproducibilidad de los resultados debido al uso de la técnica TLC, al menos cuando se aplican a los casos forenses. Los resultados empleando esta técnica dependen del tamaño de las muestras, ofreciendo problemas de reproducibilidad debido a las dificultades de conseguir tamaños uniformes y exactamente iguales en las muestras de las tintas a comparar y monitorizar con la variable dependiente del tiempo. Por otro lado, transformar una medición de densidad en un parámetro lineal de concentración, empleando una alícuota sobre una placa de TLC, no era una tarea sencilla y era susceptible de múltiples errores analíticos, lo que se acrecienta cuando los discos de tinta son débiles. Los problemas analíticos y de las colecciones de referencia han provocado que otros investigadores sigan indagando en otras alternativas de datación de tintas, buscando metodologías más reproducibles.

Las caracterizaciones más modernas usadas para comprobar las principales hipótesis de datación de tintas en documentos comenzaron a utilizar instrumentos

reproducibles como son la HPLC para la separación de los colorantes, la GC para detectar los componentes orgánicos volátiles, la espectrodensitometría por reflexión a color para la determinación de la concentración de los colorantes, la FTIR para el estudio de los grupos funcionales, la FRX para los estudios elementales, etc. (V. N. Aginsky, 2000). En este momento de la historia ya comenzaba a existir cierta unanimidad entre los investigadores respecto a la hipótesis de que a medida que las tintas envejecían, resultaba más difícil extraer los colorantes. Este comportamiento de las tintas se ha utilizado para construir modelos teóricos (V. N. Aginsky, 2012).

Las investigaciones referidas al índice de extracción de las tintas y la ratio de pérdida de disolvente, en función del tiempo, comenzaron a dar importancia a la invariabilidad de la masa. Las curvas de extracción normalizadas comenzaron a realizarse mediante las ratios usando los coeficientes entre dos valores. Las ratios se utilizaron como indicadores invariables de la masa. (Cantu, 1996). Los investigadores comenzaron a determinar la ratio del índice de extracción empleando disolventes débiles (no polares), ya que son estos extractantes los que permiten discernir las diferencias en las edades precoces de las tintas, tal como pudo apreciar Kikuchi. Los disolventes débiles (no polares) eran capaces de discernir entre los meses y los años, lo que no ocurría con los disolventes fuertes (polares) debido a que los procesos de extracción eran absolutos. Inicialmente, los estudios relativos a las capacidades de extracción de las tintas se concentraron en la medida del color, en función del tiempo, empleando la TLC y la densitometría de reflectancia y de transmisión. Poco a poco se fueron sustituyendo por los estudios de los índices y las capacidades de extracción de los compuestos orgánicos volátiles, empleándose instrumentos más precisos y reproducibles como GC-MS.

El cambio de orientación en el estudio de la fracción colorada de las tintas a los compuestos orgánicos volátiles, usando instrumentos más selectivos y reproducibles, fue introduciendo las técnicas del envejecimiento inducido, ya que se comprobó cómo el calor inducía al secado y al envejecimiento de las tintas. El calor también dificultaba los procesos de extracción tanto de los colorantes como de los solventes (Cantú, A.; Prough, 1987). Otros autores propusieron emplear la técnica del envejecimiento inducido mediante radiación ultravioleta en las tintas ferrogáficas (Soderman, H.; O'Connell, 1935). La técnica del envejecimiento inducido mostró su utilidad para determinar si las tintas se encontraban en un proceso de envejecimiento, tanto en el estudio de los colorantes como en el estudio de los solventes. Si bien, las limitaciones seguían existiendo cuando las tintas hubieran dejado de envejecer.

11.- *Los estudios de Cantú y Brunelle (1980)*, basados en determinar la antigüedad relativa de las tintas que tenían disponibles en sus colecciones desde 1968, concretamente en la Oficina de Alcohol, Tabaco, Armas de Fuego y Explosivos, en EE.UU. (Cantu, A.; Brunelle, 1980). Éstos, partían de los resultados de Kikutchi relativos a la cuantificación de la extracción de las tintas de bolígrafo actual mediante ácido clorhídrico diluido (Kikuchi, 1963), Cantú y Brunelle se basaron en la facilidad de extracción de la tintura con el tiempo. La habilidad de extracción de las tintas en el papel se realizó midiendo la densidad óptica de los colorantes separados en placas TLC usando técnicas espectroscópicas, o bien, densitométricas. Los autores observaron que la habilidad de extracción de los colorantes se encontraba fuertemente influenciada por la fórmula de la tinta, el tipo de papel, la cantidad de tinta extraída y los parámetros usados en la extracción (mezcla de disolventes, volumen de la mezcla, tiempo de extracción, etc.).

Los hallazgos más destacados en este estudio es que en las tintas antiguas las habilidades de extracción eran menos eficaces, al igual que los colores de las tintas más antiguas eran más débiles. Los procesos de envejecimiento de las tintas se observaron en un periodo de 10 años. La principal conclusión de los autores es que *“si hay dos tintas idénticas en un mismo soporte, una más antigua que la otra, la habilidad de extracción de la más antigua es más pequeña y menor que la de la tinta más reciente”*. La invariabilidad de la masa sugerida por los autores se realizó mediante la determinación de las ratios en cada una de las extractabilidades temporales realizadas en la misma tinta, observando cómo estas ratios variaban con la antigüedad de las tintas.

12.- *Stewart (1985)* comenzó realizando los estudios GC-FID sobre las fracciones volátiles de las tintas, a medida que envejecían. La hipótesis era que los componentes volátiles en la tinta disminuían con el paso del tiempo. El reto de esta metodología es que trataba de medir los componentes volátiles en las tintas mediante fragmentos pequeños de la tinta en el papel, comprobando como los volátiles disminuían con el tiempo (Stewart, 1985). El procedimiento analítico consistía en recoger 15 microdiscos de tinta y depositarlos en viales de forma cónica, extrayendo los componentes mediante 15µL de extractante metanol. Las separaciones se optimizaban en baños de hielo durante 15 minutos. La independencia de la masa se realizaba mediante la obtención de dos o más picos de alta resolución, a fin de obtener ratios de las masas invariables.

Los estudios de Stewart atestiguaron que los solventes de las tintas se quedaban en reposo a partir de los 135 días, describiendo curvas de envejecimiento exponenciales que se nivelaban formando asíntotas. También comprobó que los márgenes de error en las determinaciones de la antigüedad de las tintas, aumentaba a medida que estas envejecían. La técnica se consideró idónea por Stewart para comparar la edad relativa de dos tintas de la misma fórmula y que estaban depositadas sobre el mismo documento, siempre y cuando las tintas presenten dos picos de alta resolución con los que se puedan realizar calibraciones e integraciones, así como las ratios cambien de forma monótonica con la edad y no produzcan cambios de dirección.

13.- *Los microanálisis por FTIR realizados Howard Humecki (1985)*, autora que diseñó un método para obtener una curva de envejecimiento a partir de muestras datadas en un intervalo conocido de 22 años (Humecki, 1985). Ésta medía únicamente la disminución de la frecuencia de los grupos O-H en las tintas, ya que sugería que dicho fenómeno físico-químico se encontraba relacionado con la pérdida de los disolventes en el envejecimiento de las tintas.

En la metodología de Humecki se recogían 0,25 pulgadas y se extraían con piridina, transfiriendo el extracto a una ventana de sal mediante un haz condensador de 6x, en un espectrómetro infrarrojo equipado con un detector de sulfato de triglicina. Los análisis de control demostraron que los papeles provocaban pocas interferencias. La autora también desarrollo un método para llevar a cabo un microanálisis usando microdiscos de 1mm de diámetro con muestras de tintas. Los resultados evidenciaron cambios en las bandas de los grupos funcionales O-H y C-H, disminuyendo estos de forma monótonica con el tiempo a medida que las tintas envejecían. Los disolventes volátiles se evaporan y revelaban un proceso de oxidación por el aumento de los grupos funcionales C-O. La autora observó que las curvas de envejecimiento se nivelaban transcurridos 10 años (Humecki, 1985).

Curiosamente, este tipo de técnica, considerada prometedora por el amplio rango temporal en el que las tintas quedaban en reposo, no ha vuelto a ser investigada ni aparece reflejada en ninguna de las posteriores publicaciones científicas internacionales (Cantu, 1996).

14.- *Los estudios de Cantú y Prough (1987)*, en los que detallaron la técnica de la extracción del disolvente para medir la antigüedad relativa de una tinta. Si bien,

conscientes de los complejos procesos de envejecimiento de las tintas, ya que las curvas estaban influenciadas por multitud de variables de difícil control, se estableció la premisa que cuando se comparaban dos tintas (fechado dinámico relativo), estas tenían que tener la misma fórmula y debían encontrarse en el mismo papel, o en su defecto, en diferentes hojas de papeles iguales, ambos con las mismas condiciones de almacenamiento (Cantú, A.; Prough, 1987). La hipótesis sugerida en este estudio es que cuanto más tiempo se encuentre depositada una tinta en el papel, será más complicado extraerla empleando disolventes orgánicos. En cambio, cuanto más fresca sea la tinta, más fácil será extraerla del papel.

Se trata de medir el tiempo empleado para la extracción de una tinta depositada en una matriz del papel, la concentración y el color de la tinta en el disolvente extractante. Se construye una curva de extracción con la variación de la concentración respecto al tiempo. Los autores comprobaron que con el tiempo se obtiene una curva asíntota, ya que en determinado momento el grado de extracción de la tinta llega a un máximo con el disolvente empleado. Las curvas de extracción se realizaban mediante medidas de absorbancia de la solución, en su máxima longitud de onda, construyendo curvas de extracción en función de tiempo, según la Ley de Beer, ya que cada valor de absorbancia en una curva de extracción es proporcional a la concentración de la tinta. El problema metodológico se asociaba con la reproducibilidad, ya que utilizaban las placas de TLC para medir la intensidad de los compuestos por densitometría. La invariabilidad de la masa se garantizó a partir de la curva de extracción normalizada por su valor de asíntota, ya que cada uno de los valores de absorbancia de la misma tinta, registrados a diferentes tiempos, se dividieron por su asíntota, convirtiendo los valores en porcentajes de extracción de la tinta, en función del tiempo.

El método propuesto por los autores se basa en la TLC, la densitometría y el tratamiento estadístico, siendo necesario tomar muestras de tinta en el papel para poder extraerle los compuestos a diferentes tiempos, empleando los disolventes adecuados. Se comprobó cómo las tintas de diferente antigüedad diferían mucho en la extensión de la capacidad de extracción.

15.- *Roderick y McNeil (1988)*, continuaron realizando estudios en las tintas tradicionales, comprobando como algunos iones de metal migraban hacia el exterior de la línea de tinta, a medida que esta envejecía. Según el autor, la migración no dependía de la temperatura ni de la humedad. El autor comprobó la existencia de dos

periodos en las migraciones capilares, unas que cesaban cuando las tintas ferrogálicas secaban, y otras que ocurrían a posteriori, siendo estas últimas las que correlacionaban con la edad de las tintas (McNeil, 1988).

Los estudios experimentales realizados en una colección de documentos antiguos por microscopia Auger de barrido, indicaron que la migración se producía por iones ferrosos Fe^{++} . Se comprobó que el segundo periodo de la migración era mucho más lento y su reposo podía estimarse en torno a los 700 años. Las migraciones cuantificadas fueron de un micrómetro por cada 29 años, correspondiendo el reposo a los 24 micrómetros. Si bien, y debido a que la migración no era lineal, el margen de error aumentaba con la edad, observando importantes variaciones dentro de la misma muestra de tinta. La falta de linealidad y de heterogeneidad en la cinetoquímica de la misma muestra proporcionaban una precisión media de datación de ± 22 años, con unos límites de confianza del 90% (McNeil, 1984). Por otro lado, aunque la velocidad de la migración de los iones de hierro estaba condicionada por el tipo de papel, se comprobó que este reposo se alcanzaba en torno a los 700 años. Las tintas usadas en la investigación eran ferrogálicas y algunas con mercurio a base de cinabrio, plomo, etc. Los iones de ambos elementos metálicos migraban también en el papel conforme avanzaba la edad de las tintas.

Las investigaciones realizadas por McNeil et. al. revelaron también que cuando la neutralización ácida se aplicaba al papel se frenaba el proceso de migración. El proceso de análisis consistía en escanear un área en blanco del documento mediante un análisis de energía dispersiva de Rayos X para la detección de concentraciones elevadas de los elementos que suelen emplearse en la neutralización ácida, tales como el calcio, el hierro y el cinc, etc. Son estos cationes los que saturan los grupos carboxilo de las fibras de celulosa e inhiben los procesos de migración de los iones de hierro en las composiciones de las tintas.

16.- *Brunelle et. al. (1987-1989)* desarrollaron un trabajo para el datado de las tintas de bolígrafo mediante la extracción de un único disolvente (Brunelle, R.; Breedlove C.; Midkiff, 1987; R. L. Brunelle, 1992). El método de análisis consistía en la extracción de la tinta con disolventes débiles (no polares) para colocarla en una placa de TLC y medir la cantidad extraída por densitometría. Debido a que la independencia de la masa no quedó superada, los autores desarrollaron otro método de datado estableciendo ratios entre las tinturas. La hipótesis es que los componentes de las tintas se destiñen y se vuelven menos solubles a medida que envejecen. Los

resultados experimentales confirmaron que las ratios de las tinturas separados por TLC y medidos por densitometría, variaban con la antigüedad de las tintas. Aunque las tintas continuaban envejeciendo después de los 5 años, estaban fuertemente influenciadas por el tipo de papel.

17.- *Cantú (1988)* introduce la técnica del envejecimiento acelerado en el campo del datado de las tintas (Cantú, 1998). El autor elabora un procedimiento para comparar la tinta con ella misma, al objeto de determinar su antigüedad. Se trataba de comparar la misma tinta, con igual masa, calentada y sin calentar, al objeto de establecer las correspondencias o discrepancias cuantitativas en las masas de los compuestos. La novedad de este enfoque es que no es necesario conocer las fórmulas de las tintas o disponer de los patrones de comparación, venciendo el inconveniente de las bases de datos de tintas y el acceso a las formulaciones por los celos de los fabricantes. El autor propone un calentamiento de la tinta a 100°C durante cuatro minutos, indicando que este calentamiento es equivalente a un envejecimiento natural de tres meses a una temperatura de 20°C.

La importancia de esta técnica es que ha sido profusamente usada en los métodos actuales para el datado de tintas, siendo aplicada a los casos forenses. El envejecimiento artificial de las tintas se supone permite detectar tintas con menos de 2 o 3 años de antigüedad. Las tintas jóvenes se identifican porque las medidas de los componentes volátiles, entre la misma tinta calentada y sin calentar, son diferentes. Si bien, cuando las tintas tienen una mayor antigüedad, por encima de los 2 o tres años, no existen diferencias en las medidas de los componentes volátiles, entre la misma tinta calentada y sin calentar. Este fenómeno ocurre por la estabilización de los componentes volátiles por el paso del tiempo (V. N. Aginsky, 1993).

18.- *Brunelle y Lee (1989)*, continuando con la evolución de los métodos de datado de tintas construyeron curvas de envejecimiento según la proporción de los colorantes extraídos. Los autores comprobaron las variaciones de los colorantes con el tiempo mediante la técnica TLC. Se realizaban extracciones secuenciales en las tintas, a diferentes intervalos temporales, siendo las curvas construidas mediante la densidad óptica de los colorantes separados (Brunelle, R.L.; Lee, 1989). El proceso de reposo de todos los parámetros se consideró en el intervalo de los 3 o 4 años (R. L. Brunelle, 1995). Los colorantes iban alcanzando una mayor densidad óptica en las placas de cromatografía de capa fina, a medida que los extractantes se dejaban actuar a

intervalos mayores de tiempo. La capacidad de extracción de los colorantes disminuía en las tintas que eran más antiguas.

La reproducibilidad de los procedimientos de datado usando TLC sigue siendo bastante cuestionado, ya que los resultados obtenidos dependen principalmente de la técnica empleada, de la experiencia y de la habilidad del analista.

19.- *Isaacs y Clayton (1990)*, evaluaron el datado relativo de los trazos de la misma tinta de bolígrafo, en un periodo de varios meses. La novedad del estudio es en cuanto a la tecnología e instrumentación utilizada, eliminando los problemas de reproducibilidad y sensibilidad de los métodos anteriores. La TLC y la densitometría se sustituyó por la HPLC con un detector de diodo de array (DAD). El principal hallazgo de los autores es que, aunque la extracción de las tintas frescas fue más sencilla, no se encontraron resultados satisfactorios en las curvas de envejecimiento de las tintas.

20.- *Priest (1994)*, trabajó en continuo trabajando con la técnica del envejecimiento acelerado o envejecimiento artificial como método para la estimación de la edad del papel. El calor se ha utilizado como medio para envejecer papel y poder cuantificar los cambios en la resistencia al doblado del mismo (Priest, 1994).

21.- *Cantú (1998)*, se fijó en este enfoque para estimar la edad de las tintas mediante el envejecimiento acelerado. Cantú estableció una equivalencia natural entre el envejecimiento natural y el inducido de la tinta negra de un bolígrafo de la marca *Fisher* depositada sobre un papel de fotocopia *Nashua* (Cantú, 1998). El parámetro de envejecimiento usado por Cantú fue el alcance de extracción de un disolvente débil para un tipo de colorante (rodamina) de la tinta. Cantú llevó a cabo cálculos de fluorescencia sobre las disoluciones. Los resultados experimentales consideraron que cuatro minutos de envejecimiento inducido a 100°C eran equivalentes a 72 días de envejecimiento natural a una temperatura de laboratorio 22°C. Este estudio estableció la posibilidad de utilizar el envejecimiento acelerado como método alternativo para la estimación de la edad de una tinta, incluso cuando no se dispone de tintas indubitadas con las que comparar las muestra dubitadas.

22.- *Brunelle y Speckin (1999)*, analizaron más a fondo el estudio de Cantú y aplicaron la técnica del envejecimiento acelerado a casos reales. En la actualidad, se trata de una técnica ampliamente aceptada en los tribunales como método para establecer la edad de una tinta. Cuenta con el respaldo de la Sociedad de Analistas

Forenses de Tintas y la emplean todos los químicos analistas de tintas cualificados del sector privado. No obstante, las correspondencias con el envejecimiento natural son cuestionadas por la comunidad científica internacional.

23.- *Isaacs y Clayton (1990)*, realizaron un estudio para determinar la habilidad de extracción de los componentes empleados en las tintas mediante una celda de flujo por HPLC. La extracción de los microdiscos de tinta en papel se realizaba de forma continua usando disolventes polares en una celda de microflujo HPLC con un espectrofotómetro DAD (Isaacs, M.D.J.; Clayton, 1990). Los resultados revelaron que las gráficas de absorbancia, en contraposición al tiempo de la extracción, presentaban un incremento brusco al principio, a medida que las extracciones se iniciaban, nivelándose a cero cuando finalizaba la extracción. Los investigadores usaron también la ratio para obtener valores independientes a las masas de las tintas recogidas en los papeles, determinando la rapidez con la que se podían extraer los compuestos en las tintas, en función del intervalo tiempo. Si bien, admitieron la importancia de recoger muestras del mismo tamaño a fin de realizar las comparaciones.

24.- *Brunelle (1995)*, insiste en un nuevo método en el que compara dos muestras de la misma tinta, sin necesidad de utilizar patrones, recurriendo a la técnica del envejecimiento inducido de las tintas. El autor trabajó con cuatro tintas de triarilmetano (R. Brunelle, 1995b). El investigador continuó trabajando con las placas TLC, hallando como la extensión de la extracción de la tinta disminuye a medida que avanza el tiempo, siendo mayor en la tinta no calentada. Las tintas calentadas se caracterizaban porque revelaban una mayor degradación en el colorante violeta de cristal, construyendo curvas de extracción normalizadas mediante las frecuencias de las placas TLC. Los autores destacaron que los disolventes débiles (no polares) son más eficaces para la detección de la antigüedad de las tintas.

25.- *Los trabajos de Aginsky (1993, 1995, 1996)*, han destacado entre los miembros de la comunidad científica internacional, ya que ha sido el único investigador que ha usado multitud de técnicas y métodos para determinar la edad de las tintas (V. N. Aginsky, 1993, 1995, 1996b). Los métodos de Aginsky han sido usados en la resolución de los casos forenses actuales.

Aginsky (1993, 1995) desarrolló un método con microespectrofotometría para determinar la velocidad del cambio de color en las tintas. Las tintas eran sometidas a la acción de bases orgánicas fuertes como la benzilamina (V. N. Aginsky, 1993). Por

otro lado, realizó un estudio relativo al envejecimiento de las tinturas de triarilmetano, como el cristal de violeta y el violeta de metilo, ya que estas tinturas no son estables y se descomponen por el efecto de la luz, incluso cuando las tintas se encuentran en la oscuridad. La descomposición de estos dos tintes ocurre por un proceso de oxidación debido al oxígeno del aire, formando derivados del difenilmetano como la cetona de Micker y el fenol (V. Aginsky, 1993). Los cambios en las tinturas de triarilmetano se deben a la sucesiva pérdida de los grupos metilo, y aunque ocurra en menor intensidad, dicho proceso sigue ocurriendo incluso cuando los documentos se guardan en la oscuridad. Es por lo que las condiciones de almacenamiento son importantes cuando se pretende usar este tipo de enfoque dinámico en la datación de las tintas.

Otro método usado por Aginsky se refería a los cambios reversibles en el color cuando las tintas se exponían a gases de base orgánica. Los cambios en el color de las tintas eran caracterizados mediante un microscopio de reflectancia fotométrica acoplado a un registrador de gráficos. Los resultados evidenciaron que existían tintas que experimentaban una decoloración reversible tras su exposición a los gases orgánicos, comenzando por una pérdida de brillo, aumentando a continuación la decoloración a un ritmo que el investigador asoció a la edad de la propia tinta. La cinética de la decoloración disminuye con la edad de la tinta, hallando como se nivelaba transcurridos los primeros cuatro meses. El investigador señaló que este parámetro era invariable a la masa (V. N. Aginsky, 1993).

Por otro lado, este autor ha realizado múltiples estudios para comprobar los vehículos volátiles en las formulaciones de las tintas, revelando como estos cambian con el paso del tiempo, llegando a ampliar los estudios de Stewart. Aginsky intentó determinar mediante parámetros invariables a la masa de las tintas, la ratio de los componentes volátiles respecto a los colorantes, ambos en función de la edad y sin tener que depender de dos picos de alta resolución considerados por Stewart. Las ratios entre los componentes volátiles y los colorantes en las tintas fueron determinadas mediante cromatografía de gases y espectrometría ultravioleta visible. Las ratios calculadas revelaron que se nivelaban pasados los 70 días.

De forma más reciente, Aginsky aplicó las ideas desarrolladas por Cantú y Prough (Cantú, A.; Prough, 1987) a los componentes volátiles de las tintas, determinando la proporción extraída de componentes volátiles para diferentes edades, empleando extracciones secuenciales mediante el uso de extractantes débiles y fuertes. La técnica consiste en extraer inicialmente los solventes de las tintas mediante

un disolvente débil como el tetracloruro de carbono (no polar), realizando una determinación de las concentraciones de los solventes mediante GC-MS. En segundo lugar, y una vez estando secas las muestras de papel con tinta, realizaba una segunda extracción con un disolvente de mayor poder extractivo, como el cloroformo (polar), determinando nuevamente las concentraciones de los solventes en las muestras mediante GC-MS. El solvente volátil monitorizado fue el fenoxietanol. El porcentaje de extracción de la secuencia de extracción para el fenoxietanol se determinó mediante la fórmula $\%M = [M_1 / (M_1 + M_2)] \times 100$, donde M_1 es la cantidad de PE en la primera extracción, y donde M_2 es la cantidad de PE en la segunda extracción. Con esta fórmula el autor expresaba la cantidad extraída del fenoxietanol con el disolvente débil (tetracloruro de carbono), en relación con la cantidad total de fenoxietanol que se lograba extraer en la segunda extracción. Esta relación disminuía conforme avanzaba la antigüedad de las tintas, quedando nivelado a los tres meses.

El investigador también indagó en el contenido de los vehículos no volátiles e incoloros de los componentes de la tinta, en función del tiempo, muy concretamente en el estudio de las resinas. Las resinas se caracterizan porque son compuestos estables en las tintas. Las investigaciones se realizaron mediante TLC, visualizando los compuestos en el rango de los 254nm y calculando la concentración relativa mediante densitometría. Los estudios se centraron en dos grupos de entradas de tintas que abarcaban un periodo de seis años. Los grupos presentaron dos componentes incoloros, revelando que mientras uno de los componentes aumentaba con la edad, el otro decrecía con la edad, pudiendo establecer ratios. El investigador pudo comprobar cómo estos compuestos se nivelaban al cabo de 3 años, salvo uno de los grupos, en el que uno de los compuestos desapareció al año y medio, permaneciendo el otro constante.

Otros trabajos interesantes de datación realizados por este autor se refieren a la aplicación de la microespectrofotometría polarizada para determinar las alteraciones ópticas superficiales que se producen en las tintas a medida que envejecen. Se usó esta metodología para comprobar la apariencia de la tinta bajo luz normal y polarizada a medida que envejecían. La muestra se refería a una tinta azul de la marca comercial Parker con ftalocianina de cobre y violeta de metilo, siendo el primero un pigmento muy estable, mientras que el segundo es un colorante de mayor inestabilidad con el paso del tiempo, ya que éste se degrada en tetrametil-pararosanilina por la pérdida de un grupo metilo debido al proceso de oxidación con el aire y la fotodegradación con la luz. La hipótesis es que, a medida que la tinta envejece, la proporción del contenido de

colorantes de la capa más superficial presenta variaciones por la acción de la oxidación y como consecuencia del envejecimiento, afectando al color de las capas más superficiales. Se calculó la reflectancia especular de la capa superficial, bloqueando a posteriori mediante luz polarizada cruzada la reflectancia especular de la superficie. A partir de dicho bloqueo se pudo calcular la reflectancia difusa de las capas interiores. Se determinaron los ratios de ambos cálculos para que las medidas fueran independientes a la masa de tinta. La investigación únicamente se centró en cómo variaba el ratio de reflectancia frente al ratio de difusión, hallando como este parámetro disminuía con la edad y quedaba en reposo en el intervalo de los seis años. Si bien, el autor admitió un importante error en las medidas derivado de la inexistencia de invariabilidad en la masa.

Esta investigación orientada al cambio de las capas superficiales de las tintas, se relaciona directamente con las investigaciones antecesoras acerca de los métodos basados en el análisis de la solubilidad de las tintas, en función del tiempo, y su capacidad de transferencia a otros soportes. Este parámetro disminuye a medida que pasa el tiempo (Caponi, 1983; Witte, 1963; Yablokov, 1995). Los métodos de transferencia de las tintas por contacto despertaron el interés de los investigadores ya que ofrecían algunas pistas valiosas respecto a los procesos de envejecimiento de las tintas.

Aginsky empleó estas investigaciones para apoyar el envejecimiento de la capa superficial de las tintas, aprovechando para su comprobación la técnica del envejecimiento inducido mediante calor como un sistema sencillo para determinar si las tintas aún se encontraban en un proceso de reposo. La investigación comprobó que la capa superficial de la tinta envejece en mayor medida que las capas interiores, lo que confirmaba otros trabajos anteriores acerca de la transferencia de una entrada de tinta realizada sobre un papel a otro papel adyacente (Witte, 1963; Yablokov, 1995).

Este autor también trabajó en el campo del envejecimiento acelerado para determinar los solventes de las tintas mediante GC-MS. Sugiere el autor que la técnica del envejecimiento inducido no es exclusiva de las tintas de bolígrafo, ya que puede aplicarse a las tintas de los sellos, de las impresoras, de los rotuladores, las tintas chinas, las roller-ball, etc., siempre que disponga del suficiente aglutinante necesario para retrasar la evaporación de este solvente. Aginsky sostiene que el método del envejecimiento inducido permite determinar si la tinta analizada se encuentra en

proceso de envejecimiento. Se toman dos muestras de la misma tinta, y una de ellas se envejece de forma artificial mediante calor, determinando posteriormente las diferencias existentes en las concentraciones de los solventes principales entre ambas muestras de la misma tinta.

Este trabajo era muy similar al realizado por Brunelle, con la diferencia de que Brunelle lo que determinaba era la diferencia en los parámetros de extractabilidad (R. L. Brunelle, 1995). Los procedimientos analíticos propuestos por Aginsky se basaron en la eficacia de extracción de los componentes volátiles de las tintas empleando disolventes débiles. Los compuestos monitorizados fueron el alcohol bencílico y el fenoxietanol. La diferencia en los porcentajes de extracción en los disolventes, antes y después de someter las muestras al calor, disminuye con la edad y se nivela al cabo de los 6 a los 12 meses. El intervalo de reposo depende de la composición de la tinta y de la naturaleza del disolvente extraído.

Por otro lado, en este método propuesto por Aginsky también incluyó un procedimiento basado en el trabajo de Stewart, consistente en determinar la cantidad relativa de los componentes volátiles de la tinta mediante GC-MS. Las muestras de este investigador consistieron en una tinta de bolígrafo negro, una tinta de una roller ball, una tinta de sello, una tinta de rotulador y otra tinta de impresora. El estudio de caracterización de los compuestos orgánicos volátiles mostró la presencia en la tinta de bolígrafo fenoxietanol, alcohol bencílico y anhídrido de ftálico, por lo que pudo realizar ratios para que los parámetros resultasen invariables a la masa de la tinta. En cambio, en las otras tintas únicamente halló un disolvente, por lo que no pudo realizar ratios, hallando 2-pirrolidinona en la tinta de impresora, y, por último, dietilenglicol en las tintas del sello, la roller ball y el rotulador.

El estudio consistió en determinar la diferencia relativa de los componentes volátiles en la misma muestra de tinta, cuando una fracción de ella la sometía a calor. Este factor se llamó (%R), pudiendo comprobar cómo quedaba en reposo al cabo de los 3 a los 5 meses. El factor lo determinó con la fórmula:

$$R (\%) = \{(P - PT) / P\} \times 100$$

Aunque en la literatura existen otros estudios realizados para determinar la edad relativa de las tintas, no han tenido una destacada repercusión en el ámbito forense.

26.- *Brazeau y Gaudreau (2000, 2001)*, desarrollan un método en que los componentes volátiles de las tintas de bolígrafo pueden cuantificarse mediante su análisis directo en el papel (Gaudreau, M.; Brazeau, 2000), concretamente mediante la técnica de la micro-extracción en fase sólida SPME. La importancia de la técnica es que no requiere el uso de disolventes y permitía monitorizar la evaporación de los compuestos orgánicos volátiles cuando las tintas envejecían en los documentos. Posteriormente los mismos autores desarrollaron otro procedimiento para determinar la antigüedad de la tinta empleando GC-MS, denominándola ratio de pérdida de disolvente y empleando la técnica del envejecimiento inducido, trabajando con la misma muestra de tinta. El método se basaba en cuantificar la evaporación del disolvente fenoxietanol comúnmente empleado en las tintas (Gaudreau, M.; Brazeau, 2002). El método se ajustó para determinar aquellas tintas que tenían menos de un año, sin necesidad de emplear bibliotecas de referencia de tintas.

Los autores comprobaron cómo el fenoxietanol en las tintas se evapora muy rápido en los primeros seis u ocho meses, nivelándose entre los 6 a los 18 meses. La evaporación del fenoxietanol deja de ser significativa después de un periodo de 2 años. Las cantidades de PE en las tintas antiguas se pierden mucho más lento que en las tintas frescas, ya que la velocidad de evaporación disminuye de forma significativa. La ratio de pérdida de PE en las tintas lo calcularon mediante un parámetro que llamaron R%, el que calculaban de la siguiente forma: $[(\text{tinta no calentada} - \text{tinta calentada}) / \text{tinta no calentada}] \times 100$. La antigüedad de la tinta en el papel dependerá del parámetro (R), ya que este valor indica la pérdida de disolvente. Los autores lograron discriminar tintas con menos de 150 y 300 días de antigüedad, si bien, estos eran conscientes de que debían establecer claramente los factores asociados a los errores experimentales.

27.- *Grim, Siegel y Allison (2001)*, estudiaron mediante desorción láser espectrometría de masas LD-MS el violeta de metilo y una tintura aniónica conocida como disolvente negro. Los estudios revelaron que cuando la tinta en el papel sufre un envejecimiento acelerado mediante radiación ultravioleta, se forman los productos de degradación de ambos compuestos, quedando reflejada la antigüedad de la tinta mediante el estudio de los ratios (Grim, D.; Siegel, J.; Allison, 2001).

28.- *Lyter y McKeown (2001)*, desarrollaron un método mediante GC usando la técnica TOF-SIM, registrando los cambios químicos en las proporciones de los iones de las tinturas de las tintas a medida que envejecían (Lyter, A.; McKeown, 2001).

29.- *Andrasko (2001, 2002)*, trabajó sobre las curvas de datación en las tinturas de las tintas cuando estaban almacenadas bajo diferentes condiciones de iluminación, y, en segundo lugar, con tintas almacenadas bajo condiciones de oscuridad. La instrumentación analítica utilizada fue HPLC-DAD, operando a los 540nm para monitorizar los cambios en las composiciones químicas de las tinturas (J. Andrasko, 2001, 2002b). Los compuestos monitorizados fueron los tres primeros productos de degradación de la familia de las pararosnilinas, el violeta de cristal, el violeta de metilo y tetramethyl pararosnilina, componentes muy utilizados como cationes en las tintas actuales de los bolígrafos y que se degradan por la pérdida sucesiva de los grupos metilo.

La proporción inicial de estos tres compuestos en las tintas es un 60-49% para el violeta de cristal, un 36-40% para el violeta de metilo y 4-11% para el tetramethyl pararosnilina. El investigador comprobó los cambios que se producían en los tres colorantes de las pararosnilinas cuando las tintas quedaban expuestas directamente a la luz del día, o bien, a luces fluorescentes artificiales. Las exposiciones a la luz de las tintas de los bolígrafos actuales causan cambios en las propiedades ópticas y químicas. La degradación de los colorantes era mayor cuando las tintas se exponían a la luz fluorescente que a la luz medioambiental del laboratorio. Los cambios en las propiedades ópticas y químicas de las tintas cuando quedan expuestas a la luz pueden determinar las curvas de datación, analizando los cambios en los porcentajes relativos de estos tres compuestos mediante diagramas ternarios; si bien, este autor en un segundo estudio comprobó que los cambios de estos compuestos, cuando se encontraban en la completa oscuridad, eran similares a los cambios que se producían en las tintas cuando estaban expuestas a la luz o el calor, aunque eran mucho más lentos (J. Andrasko, 2002b).

30.- *Andrasko (2003)*, también propuso un método sencillo usando la técnica de micro desorción termal (microTD), exponiendo la muestra de tinta a diferentes temperaturas para registrar los cromatogramas mediante GC-MS (Jan Andrasko, 2006, 2009). El objetivo de este trabajo era distinguir entre las tintas antiguas y las frescas, llevando a cabo la desorción a temperaturas de 100°C, 150°C, 200°C y 225°C, respectivamente. El hallazgo de este autor es que la cantidad relativa de fenoxietanol liberado a diferentes temperaturas disminuye con el paso del tiempo, siendo los resultados independientes de la masa de la muestra de tinta. El estudio asume que la cantidad liberada de fenoxietanol, empleando diferentes temperaturas, es del 100%.

Cantidad de fenoxietanol liberada a diferentes temperaturas				
Antigüedad de la tinta	100°C	150°C	200°C	225°C
6 meses	7,7%	32,5%	44,8%	15%
1 año	2,7%	23,5%	52,5%	21,1%
2 años	0%	18,3%	53,8%	27,9%
3 años	0%	7,2%	55,6%	37,1%

La misma muestra de tinta fue desorbida a cuatro temperaturas diferentes (100°C, 150°C, 200°C y 225°C) y se midió la cantidad relativa de 2-fenoxietanol liberado en cada temperatura.

Tabla 5 Desorción termal fraccionada de tinta de bolígrafo esferográfico

31.- *Lociro, Dujourdy, Mazzella, Margot y Lock (2004)*, estudiaron los disolventes en las tintas mediante GC-MS, estableciendo ratios entre el contenido de disolvente con otros compuestos sin identificar (Lociro, S.; Dujourdy, L.; Mazzella, W.; Margot, P.; Lock, 2004). El fenoxietanol extraído de las tintas mediante un proceso de derivatización se relacionó mediante ratios con otros compuestos estables. Los autores indicaron la inexistencia de correlación con la antigüedad de la tinta. La idea principal enunciada es que la disminución del contenido del disolvente era más pequeña que el error cometido en la cuantificación por mismos instrumentos de análisis.

32.- *Andrasko y Kunichi (2005)*, realizaron un estudio sobre el envejecimiento de las tintas en los interiores de los receptáculos y en las puntas o esferas de los bolígrafos, ya que esta es la única parte del receptáculo con tinta expuesta al exterior. (Andrasko, J.; Kunicki, 2005). La investigación puso de manifiesto que no existe envejecimiento de la tinta en el interior del receptáculo, no hallando cambios en la composición de las tinturas o en la evaporación de los solventes. Si bien, y en cuanto a la tinta cercana a la punta del bolígrafo, tampoco evidenciaron indicaciones de envejecimiento de la tinta, siempre y cuando el bolígrafo se usara regularmente. En los bolígrafos que no se usaban regularmente o no se había escrito durante años, detectaron a veces un considerable envejecimiento de la tinta cerca de la punta de las cámaras de los bolígrafos, concretamente por la evaporación del fenoxietanol y la degradación de las tinturas catiónicas. El envejecimiento de la tinta se detectó en los primeros tres centímetros, llamando la atención la tinta de un bolígrafo Bic, ya que los signos de envejecimiento se detectaron en los primeros 50cm del trazo de tinta en el papel.

33.- *Siegel, Allison, Mohr y Dunn (2005)*, realizaron un estudio de las tinturas de las tintas de bolígrafo mediante LDI-MS, monitorizándolas en el tiempo. Las tintas

eran envejecidas con luz ultravioleta y luz incandescente (Siegel, J.; Allison, J.; Mohr, D.; Dunn, 2005).

34.- *Los estudios de Bügler, Buchner y Dallmayer (2005)*, usando la GC-MS mediante TD para el datado de las tintas de bolígrafo esferográfico, han establecido un intervalo temporal para detectar las tintas frescas (Bügler, J.H.; Buchner, H.; Dallmayer, 2008). La metodología se optimizó para establecer la proporción en función del tiempo de la cantidad de los componentes volátiles desorbidos a baja temperatura, en oposición a los componentes volátiles desorbidos a temperatura más elevada. Se utilizaron parámetros independientes a la masa de tinta mediante un sistema de muestreo que no contaminara la muestra.

Lo importante de esta metodología es que opera con la misma muestra de tinta calentada, a dos temperaturas diferentes, ya que los autores no descartan los errores significativos cuando se comparan dos fracciones de la misma tinta, puesto que debe suponerse tienen la misma masa y no ocurre así. Los autores encontraron que las cantidades iniciales del fenoxietanol en las tintas actuales gira en torno a los 30–140 ng/mm, perdiéndose cerca del 95% en el intervalo de los tres primeros días cuando la tinta se deposita en el papel. Con posterioridad a este intervalo, el fenoxietanol se pierde de forma no significativa, aunque permanente, quedando finalmente atrapado en la resina y en el papel, donde permanece constante en cantidades no significantes, incluso en muestras de tinta con 50 años de antigüedad.

Los principales hallazgos de este estudio es que la ratio de las cantidades de fenoxietanol obtenidos a baja temperatura (70°C), en oposición a las cantidades de fenoxietanol obtenidas con alta temperatura (200°C), puede significar una medida de la antigüedad de la tinta. Los valores de las ratios son independientes de la masa de tinta, aunque dependiente de la masa del papel. El método propuesto es aplicable a las tintas de secado lento, resultando posible datarlas en el intervalo del primer año y medio. Se clasificaron tres tipos de tintas según los comportamientos revelados bajo la desorción termal: por un lado, el 38,5% de las tintas carecían de cantidades detectables de fenoxietanol a baja temperatura; por otro lado, el 25% de las tintas se caracterizan porque envejecían rápidamente y sus valores de la ratio disminuían por debajo de un 10% en las primeras dos semanas, quedándose al mismo nivel para los siguientes 20 meses; y por último, el 36,5% de las tintas se caracterizaban porque envejecen lentamente, siendo los ratios altos cuando eran frescas.

35.- En el VII Congreso Internacional de Peritos en Documentoscopia se debatió una parte de este estudio realizado con 230 muestras de bolígrafos, con una antigüedad de 1 a 9 días, usando TD-GC/MS. Los resultados revelaron como la cantidad de fenoxietanol decrece de forma significativa en los primeros 9 días, estando fuertemente influenciada la concentración por la presión ejercida en el elemento de escribir. Por otro lado, se observó una relación significativa entre la cantidad de disolventes evaporado de fenoxietanol, la temperatura y la antigüedad de la tinta. La cantidad de fenoxietanol evaporado a baja temperatura (70°C) es mayor cuanto menos antigua sea la tinta. No hallaron diferencias significativas de la cantidad evaporada de fenoxietanol, a baja temperatura, en muestras de tintas superiores a los dos meses. Las curvas de envejecimiento mostraron un declive significativo hasta los cuatro meses. El papel influenciaba la curva de envejecimiento de este parámetro llamado (V) y la concentración del fenoxietanol.

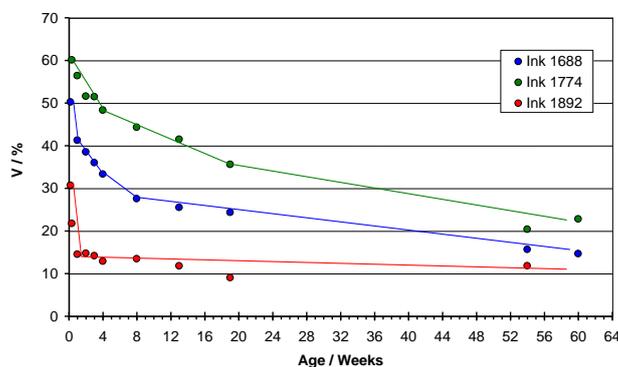


Imagen 6. Curva de envejecimiento de tres tintas de bolígrafo.

36.- *Kirsch, Weyermann, Koehler y Spengler (2005, 2006)*, abordaron los estudios relativos a la evolución de las resinas y el alcance de la extracción de las tinturas, demostrando que la cuantificación de los componentes moleculares de las tintas y su envejecimiento mediante MALDI y/o ESI-MS puede ser usado para identificar tintas de intervalos temporales distintos, permitiendo detectar la descomposición de los procesos de envejecimiento térmico y fotoquímico (Kirsch, D.; Weyermann, C.; Koehler, F.; Spengler, 2005).

37.- *Posteriormente Weyermann, Kirsch, Costa Vera y Spengler (2006, 2007)*, desarrollaron dos métodos, uno para analizar cuantitativamente el proceso de evaporación y de difusión del fenoxietanol mediante GC-MS, y otro para analizar la degradación de los colorantes mediante MALDI-MS. La metodología se realizó en el modo splitless, seleccionando los iones de cuantificación del fenoxietanol con estándar interno, previa extracción líquida del compuesto con diclorometano. Los autores

lograron discriminar, bajo condiciones de laboratorio, las tintas frescas que tenían menos de dos semanas en el papel, en confrontación a aquellas que tenían más de dos semanas (Weyermann, Céline; Kirsch, D.; Spengler, 2007).

El segundo método se concentró en la determinación de la pérdida de color por la degradación de las tinturas violeta de metilo y violeta de etilo de las tintas de bolígrafo en el papel, evaluando su aplicabilidad a los casos forenses. Los procesos de degradación del violeta de metilo y violeta de etilo se estudiaron directamente en el papel por ionización desorción láser LDI, en comparación con la matriz asistida por ionización por desorción láser MALDI y espectrometría de masas MS (Weyermann, C; Kirsch, D; Costa Vera, C.; Spengler, 2006). Las degradaciones de las tinturas de los bolígrafos se estudiaron en las condiciones del laboratorio, y bajo la influencia de otros factores como son la luz, la longitud de onda, el calor y la humedad, observando cómo los trazos de tinta envejecieran naturalmente en la oscuridad y bajo de la luz, en un periodo de un año. La degradación de las tinturas estaba directamente relacionada por la influencia de la luz. La humedad también puede influenciar el proceso de degradación de las tinturas debido a la naturaleza alcalina del papel, fundamentalmente por la capa de carbonato cálcico usada en el proceso industrial de blanqueo. El calor ejercía poca influencia en el proceso de degradación de las tinturas de los bolígrafos.

El estudio se realizó con los patrones puros de violeta de metilo y violeta de etilo, y, por otro lado, mediante trazos en papel realizados mensualmente con un bolígrafo Bic, en un periodo de un año, almacenándolos cada mes durante ese periodo. Se empleó el envejecimiento artificial y natural en la oscuridad y bajo la influencia de la luz diurna. El estudio también usó el envejecimiento artificial de las muestras mediante calor y luz artificial. Los componentes del violeta de metilo y el violeta de etilo se caracterizaron por la presencia de los iones moleculares 372,2u y 456,3u, respectivamente. La degradación de estos compuestos se observó bajo la influencia de la luz por la pérdida de grupos C_nH_{2n} , hallando como el violeta de metilo y el violeta de etilo presentaban seis productos de degradación, respectivamente por las pérdidas de masa $\Delta 14u$ y $\Delta 28u$.

Tintura	m/z (u)					
MV	358,1	344,1	330,1	316,1	302,0	288,0
EV	428,2	400,2	372,2	344,1	316,1	288,0

Tabla 6. Iones característicos (m/z) para MV y EV a partir del espectro de masa

Las principales conclusiones de este estudio es que las curvas de envejecimiento de las tinturas dan mucha información para la datación de la tinta en el documento mediante resultados reproducibles y con márgenes de errores pequeños, dependiendo la degradación de los tintes de las condiciones de almacenamiento. Las degradaciones del violeta de metilo y el violeta de etilo se deben a la absorción de luz en las longitudes de onda ultravioleta y en los rangos de máxima longitud de onda, hallando que las condiciones que incrementan la mayor degradación de estos tintes son la excesiva humedad en presencia de luz. El calor ejerce una influencia débil, salvo que superemos los 100°C. Los trazos de tinta en papel que se almacenaron en condiciones de oscuridad en el intervalo de un año no mostraron degradaciones significativas.

38.- *Alonso, Bartolomé, San Román, Ezcurra (2015)*, desarrollaron un método para monitorizar, en función del tiempo, un factor llamado β para varios compuestos orgánicos volátiles usados en las tintas. Este factor se ha asociado a los efectos de envejecimiento de la matriz. Los compuestos orgánicos volátiles monitorizados han sido el fenoxietanol, el hexylene glicol, el alcohol bencílico, el fenol y el benzaldehido. El método se optimizó para cuantificar el parámetro β de dichos compuestos mediante MHS-SPME-GC/MS, complementado con otro parámetro obtenido de las ratios calculadas para las sucesivas extracciones. Los resultados preliminares sugieren la posibilidad de datar la antigüedad de las tintas de bolígrafo que tenga menos de cinco años de antigüedad, con un margen de error del 20%. Esta posibilidad es debida a la medición del parámetro llamado β , ya que éste valor es característico de cada analito (Serrano, E.; Beltran, J.; Hernández, 2009). El muestreo se realizó con muestras reales de cuatro tintas Bic, cuyas datas oscilaban entre los 0 a los 5 años.

La novedad de este método es que puede realizarse un estudio de datación con menos muestra de tinta en papel (un solo microdisco). Este dato es importante en el mundo forense. Los principales inconvenientes de este método es que por los mismos autores se ha reconocido que este parámetro β no es independiente de la masa y de la composición del papel. Por otro lado, los resultados experimentales que sostienen esta metodología únicamente han sido validados para las muestras reales de cuatro bolígrafos de la marca Bic®.

La metodología ha revelado datos empíricos que permiten la posibilidad de monitorizar por HS-SPME los compuestos orgánicos volátiles en estas tintas, en los primeros cinco años de antigüedad. Se usa únicamente un microdisco de 1,25mm de

diámetro. Las extracciones secuenciales mediante calor usando HS-SPME permiten determinar un parámetro llamado β y las ratios de las extracciones en el compuesto fenoxietanol, los que pueden ser útiles para ser aplicados en la datación de tintas en documentos con una antigüedad de cinco años.

1.4.

Principales grupos de trabajo a nivel europeo e internacional.

No ha sido hasta época relativamente reciente cuando han comenzado a surgir importantes grupos de investigación a nivel europeo y asiático para el análisis químico de las tintas en los documentos. Ha sido concretamente en países como Rusia, Alemania, China, Japón y Suiza aquellos en donde se han desarrollado significativos estudios científicos con propuestas metodológicas para la datación de las tintas depositadas en los papeles comerciales de escritura (Weyermann et al., 2011). A nivel europeo y americano destacan algunas organizaciones internacionales que se han creado para el estudio científico de los documentos, llamando la atención los subgrupos creados para el estudio de la datación de los documentos mediante el análisis de las tintas. Estos subgrupos han realizado publicaciones científicas clasificadas de alto impacto, es más, algunas de estas metodologías se han usado en los casos forenses.

American Board of Forensic Document Examiners ABFDE
American Academy of Forensic Sciences AAFS
Southeastern Association of Forensic Document Examiners SAFDE
Mid-Atlantic Association of Forensic Scientists MAAFS
Northeastern Association of Forensic Scientists NEFS
International Association for Identification IAI
Canadian Society of Forensic Sciences
Gesellschaft Fur Forensische Schriftuntersuchung GFS
Australasian Society of Forensic Document Examiners ASFDE
Scientific Working Group for Forensic Document Examination SWGDOC
The National Institute of Standards and Technology Forensics NIST
European Network of Forensic Handwriting Experts ENFHEX
European Document Experts Working Group EDEWG
Forensic Science Foundation FSF
Consortium of Forensic Science Organizations CFSO
American Society of Crime Laboratory Directors/Laboratory Accreditation Board
ASCLD/LAB
Skill-Task Training Assessment & Research, Inc. STAR
Collaborative Testing Services CTS
ASTM International ASTM
Association of Forensic Quality Assurance Managers AFQAM
Scientific Working Group for Imaging Technology SWGIT

a) *Ámbito europeo*

En el *ámbito europeo* destacan tres organizaciones internacionales, la Red de Institutos de Ciencias Forenses llamada Network of Forensic Science Institutes ENFSI, el Departamento de Análisis de Escrituras del Instituto de Ciencias Policiales, de la Universidad de Lausana (Suiza) y la Oficina de Investigación del Estado de Bavaria perteneciente a la BKA (Bayerisches Landekriminalamt).

1.- *El Questioned Documents European Working Group QDEWG* pertenece a la Red de Institutos de Ciencias Forenses llamada *Network of Forensic Science Institutes ENFSI*. Este grupo de trabajo se caracteriza porque es administrado por un Comité Directivo con ocho expertos de distintos institutos, estando compuesto por 57 miembros ENSFI, de 31 países diferentes y 8 miembros asociados. Se celebran reuniones de trabajo anuales y conferencias cada dos años. El grupo de trabajo de documentos integra varios subgrupos, creándose un subgrupo específico para el análisis de las tintas con fines de datado (INCID). Los ámbitos de investigación de basan en la validación de métodos, en los procedimientos de control de calidad, en los intercambios de información, en los procesos de recogida de muestras, en la creación de bases de datos, etc. El sub-grupo dedicado al estudio de datación de documentos INCID ha realizado reuniones interlaboratorios para desarrollar un método basado en el análisis de los disolventes de las tintas que sirva con fines de datado. El principal objetivo de este subgrupo es validar un método de datación de tintas mediante la comparación de los resultados de las curvas de envejecimiento entre diferentes laboratorios. El método inicialmente usado ha sido TD-GC-MS. Esta metodología se utiliza en la actualidad por varios laboratorios forenses a nivel europeo.

Los resultados preliminares obtenidos por los diferentes laboratorios para validar esta metodología, ha puesto de manifiesto la fragilidad de este método de datación de tintas basado en el estudio de los disolventes. Las curvas de envejecimiento se encuentran fuertemente influenciadas por la composición inicial de la tinta y por las condiciones de almacenamiento. Es más, los modelos actuales han mostrado una serie de limitaciones por los resultados dispares entre los distintos laboratorios, por lo que se han propuesto modelos alternativos en el que usen enfoques probabilísticos de corte estadístico. El método usado entre los diferentes

laboratorios europeos ha sido propuesto por Clarín et. al. (2008). Este método se basa en el análisis secuencial de las entradas de tinta en papel usando la TD acoplada a la GC-MS (Bügler, J.H.; Buchner, H.; Dallmayer, 2008). Este método se ha venido aplicando a los casos forenses desde el año 2004 por la Landeskriminalamt (Múnich), hallando como en la actualidad se intenta su implementación en varios de los laboratorios que participan en el grupo de tintas (INCID), subgrupo perteneciente al subgrupo europeo de expertos en documentos EDEWG. Por el momento, este método se define por los mismos investigadores como frágil, por lo que aún se requiere mucho tiempo para implementarlo por los laboratorios de la red europea, al menos, en su aplicabilidad a los casos forenses (Horwitz, 1982; Weyermann et al., 2011).

En Europa, este es el grupo más activo respecto a la implementación de metodologías de datación de documentos mediante el análisis de las tintas. El objetivo es mejorar la comunicación sobre el uso de los métodos de datación, tanto en Europa como en todo el mundo. El principal obstáculo es que se encuentra bastante cerrado al acceso de los laboratorios privados y grupos e investigación de las entidades universitarias. No comparten los resultados experimentales, no intercambian las informaciones, y no someten a la crítica de la opinión científica internacional los resultados experimentales.

2.- Por otro lado, ENFSI ha financiado por tres años un programa para mejorar las metodologías forenses a través de Europa (IFMAE). El proyecto está co-financiado por BKA (Policía criminal Federal de Alemania). Los objetivos de este proyecto son el desarrollo de una nueva metodología para que los examinadores de documentos se les ofrezca la posibilidad de alargar el rango del tiempo de datado en los documentos examinados. Las principales actividades de este proyecto son buscar materiales de referencia (resinas, aglutinantes, tintas, cartuchos de bolígrafos, etc.), establecer de métodos instrumentales, crear muestras de testado (materiales de referencia y entradas de tinta), preparar las muestras de las entradas de tinta y desarrollar técnicas de extracción, investigar los procesos de envejecimiento de las tintas, identificar los principales compuestos de envejecimiento, crear bases de datos, monitorizar curvas de envejecimiento, desarrollar procedimientos de análisis de datos para establecer la datación de las tintas, reducir los métodos de datado de tintas, etc.

Por último, aunque entre los objetivos de este proyecto se encuentra la transferencia de informaciones, por ahora, el acceso a los resultados experimentales

está fuertemente limitado a los miembros de este proyecto, sin acceso a los laboratorios privados o instituciones universitarias.

3.- *En el ámbito policial*, merece destacar la labor desarrollada para las metodologías de datación de documentos mediante el análisis de las tintas por la *Oficina de Investigación del Estado de Bavaria perteneciente de la Bayerisches Landekriminalamt BKA*. La BKA tiene un grupo de trabajo de documentos, entre cuyas especialidades, tiene el análisis químico de las tintas y la determinación de la edad de los documentos. Los métodos de investigación realizados por la BKA para el análisis de los documentos se basan en los enfoques estáticos y dinámicos. En el primer enfoque se realiza un análisis del material para determinar la composición del producto y poder compararlo con una recopilación de referencia. En el segundo enfoque se analizan los disolventes de las tintas mediante TD-GC/MS y HPLC. Con los métodos estáticos pretende buscar algún tipo de anacronismo en el documento. La base de datos de la BKA es comparable a la base de datos de la ATF, disponiendo de un total de 6000 muestras distribuidas en bolígrafos, tintas, materias primas (colorantes, resinas y disolventes) y materiales de máquinas de impresión. El 80% de los casos judiciales se centran en el análisis químico de las tintas de las plumas esferográficas.

La BKA ha usado desde el principio la técnica HPTLC para realizar la recopilación de las muestras indubitadas de tintas, utilizando una clasificación por los colorantes primarios de las tintas. Posteriormente, la clasificación de las tintas se ha ido completando con TD-GC-MS y HPLC. Los datos analíticos por TD-GC-MS para la clasificación de los disolventes y las resinas, y, por HPLC para la clasificación de los colorantes, se encuentran disponibles para las tintas de los bolígrafos desde 1998.

Fuente	Pluma esferográfica	Bolígrafo roller	Marcador	Pluma
Año de inicio	1952	1977	1968	1965
Compuestos	Colorantes, disolventes y resinas	Colorantes	Colorantes	Colorantes

Tabla 8.- Recopilación de muestras de referencia de la BKA

La BKA ha realizado un considerable esfuerzo en la colección de referencia de tintas. La recopilación se ha realizado en las ferias de visitantes, con fabricantes, material comprado en tiendas y con intercambios realizados con otros laboratorios. En la actualidad, las metodologías usadas para realizar las clasificaciones de las tintas son HPTLC (colorantes primarios), la TD-GC/MS (disolventes y resinas), HPLC

(colorantes), y en ocasiones, la pirolisis (Py) acoplada a la GC-MS. Esta recopilación de referencia ha permitido resolver algunos casos forenses por la detección de los anacronismos de determinados compuestos usados en las formulaciones de las tintas respecto a las fechas consignadas en los documentos.

4.- En el ámbito universitario del marco de la Comunidad Europea, destacan los estudios de investigación realizados por el *Departamento de Análisis de Escrituras del Instituto de Ciencias Policiales, de la Universidad de Lausanne (Suiza)*. La Dra. Weyermann ha realizado una veintena de estudios en este sentido, revisando metodologías, valorando las limitaciones de las técnicas y las formas de expresar los resultados, Se han propuesto procedimientos para el estudio químico de las tintas con fines de datado. Y, por último, han colaborado en el marco gubernamental interlaboratorios para validar metodologías que permitan determinar la antigüedad de las tintas en el papel.

b) Ámbito EEUU

En el ámbito de los EE.UU. han prosperado muchas organizaciones internacionales relativas al examen forense de los documentos, destacando por costumbre y tradición organizaciones como ASQDE, ASTM, NIST, ATF y SOFIA.

1.- *La organización internacional American Society of Questioned Documents Examiners ASQDE*, se creó en 1913 bajo la iniciativa del reputado experto en el estudio de los documentos el Dr. Albert S. Osborn, gozando de una larga trayectoria en el estudio forense de los documentos y con reconocida reputación a nivel mundial. Los principales objetivos de esta organización internacional son la creación de grupos de trabajo para ejecutar proyectos de formación académica, investigaciones científicas, intercambio de experiencias y desarrollar guías para el estudio forense de los documentos. La organización lleva celebradas 75 conferencias internacionales sobre cuestiones relativas al examen forense de los documentos, abordándose también la datación de los documentos mediante el análisis de las tintas en el papel, resultados que han sido publicados a partir de 1998 en la *Journal of the American Society of Questioned Document Examiners*.

2.- *Por otro lado, tenemos los afamados Comités de Expertos de la ASTM International, tanto en EE.UU. como en Canadá*, destacando el Comité de Ciencias Forenses que se constituyó en 1970. Las normas de acreditación y normalización de la

ASTM han sido integradas en el desarrollo de las normas técnicas y de certificaciones AENOR. Este Comité creó en 1990 el subcomité E30.02 relativo al desarrollo de normas internacionales para el análisis forense de los documentos, contribuyendo a mejorar la calidad y competitividad en el estudio forense de los documentos. En 1996 este subcomité de expertos comenzó a desarrollar conferencias internacionales con la organización internacional *American Society of Questioned Documents Examiners ASQDE*, creando dos grupos de trabajo para el examen forense de los documentos SWGDOC y TWGDOC. Los miembros de expertos para el desarrollo de las guías estándar en el estudio de los documentos cuestionados han crecido de forma exponencial.

El grupo de trabajo SWGDOC es financiado por el FBI y se compone mayoritariamente por expertos forenses de documentos del gobierno de EE.UU. y de Canadá que se han retirado a la práctica privada. El grupo se creó para dejar constancia escrita de los procedimientos estándar operativos utilizados por los laboratorios gubernamentales en el análisis forense de los documentos. Finalmente, estas guías han sido publicadas en las normas estándar de calidad de la ASTM, estando integradas en las normas AENOR.

E444-09 Standard Guide for Scope of Work of Forensic Document Examiners
E1422-05 Standard Guide for Test Methods for Forensic Writing Ink Comparison
E1658-08 Standard Terminology for Expressing Conclusions of Forensic Document Examiners
E1789-04 Standard Guide for Writing Ink Identification
E2195-09 Standard Terminology Relating to the Examination of Questioned Documents
E2285-08 Standard Guide for Examination of Mechanical Checkwriter Impressions
E2286-08a Standard Guide for Examination of Dry Seal Impressions
E2287-09 Standard Guide for Examination of Fracture Patterns and Paper Fiber Impressions on Single-Strike Film Ribbons and Typed Text. See also WK20369 proposed revision
E2288-09 Standard Guide for Physical Match of Paper Cuts, Tears, and Perforations in Forensic Document Examinations
E2289-08 Standard Guide for Examination of Rubber Stamp Impressions
E2290-07a Standard Guide for Examination of Handwritten Items
E2291-03 Standard Guide for Indentation Examinations. See also WK27541 proposed revision
E2325-05e1 Standard Guide for Non-destructive Examination of Paper. See also WK33708 proposed revision
E2331-04 Standard Guide for Examination of Altered Documents. See also WK27440 proposed revision
E2388-11 Standard Guide for Minimum Training Requirements for Forensic Document Examiners. See also WK19363 proposed revision

E2389-05 Standard Guide for Examination of Documents Produced with Liquid Ink Jet Technology
E2390-06 Standard Guide for Examination of Documents Produced with Toner Technology
E2494-08 Standard Guide for Examination of Typewritten Items
E2710-11e1 Standard Guide for Preservation of Charred Documents
E2711-11 Standard Guide for Preservation of Liquid Soaked Documents
E2765-11 Standard Practice for Use of Image Capture and Storage Technology in Forensic Document Examination

Tabla 9.- Normas desarrolladas por el subcomité E30.02 de documentos cuestionados

Si bien, y en lo que respecta a la datación de los documentos mediante el análisis de las tintas, el grupo de trabajo SWGDOC, aún no ha desarrollado la propuesta WK32033 relativa al título “New Guide for the Dating of Documents”. La ASTM aún no ha publicado una guía estándar relativa a cómo abordar la datación de un documento. En la tabla 10 se recogen las propuestas aún pendientes de desarrollar por los Comités de expertos en documentos de la ASTM International.

WK29495 New Guide for the Classification of Conventional Printing Processes
WK18965 New Practice for the Case Review of Forensic Document Examinations
WK19398 New Guide for Examination of Counterfeit Documents.
WK29388 New Classification for Typewritten Text
WK25302 New Practice for Collection of Request Writing
WK29496 New Guide for Examination of Sequence of Intersections on Documents
WK29497 New Guide for the Examination of Documents Produced with Thermal Printing Technology.
WK29498 New Guide for the Minimum Requirements for Forensic Document Examination Notes
WK29632 New Guide for Classification of Conventional Printing Processes
WK29633 New Guide for Forensic Examination of Intersections on Documents
WK29634 New Guide for Examination of Documents Produced with Thermal Printing Technology
WK29635 New Guide for The Minimum Requirements for Forensic Document Examination Notes
WK32033 New Guide for the Dating of Documents
WK32034 New Guide for the Classification of Writing Instruments

Tabla 10.- Propuestas pendientes por el subcomité E30.02 de documentos cuestionados

3.- *El National Institute of Standards and Technology NIST*, una agencia creada para administrar la tecnología del Departamento de Comercio de los EE.UU. La NIST trata de promover innovación y la competencia industrial de los EE.UU. mediante la promoción de diversos avances industriales en metodologías analíticas, normas de calidad, metrología y tecnología. La NIST ha desarrollado un apartado específico

dedicado a las ciencias forenses, trabajando en áreas como la biotecnología, la nanotecnología, la tecnología de la información y la fabricación avanzada.

En el área forense destacan los estándares físicos de referencia para ayudar a los laboratorios forenses a validar sus métodos analíticos y asegurar unos resultados más precisos, mejorando los parámetros de reproducibilidad. En el ámbito de la datación de los documentos, se ha utilizado de forma mayoritaria la librería NIST, en la que se incluye una amplia lista de compuestos orgánicos volátiles para ser detectados por espectrometría de masas. La librería NIST ha permitido identificar los disolventes industriales usados en la fabricación de las tintas de escritura manual. Por otro lado, tenemos los patrones que se utilizan para calibrar espectrómetros y establecer curvas de trabajo para los análisis.

4.- El Laboratorio Científico de Análisis de Documentos Cuestionados ATF, por el importante papel jugado en el ámbito del datado de las tintas en los documentos. Este laboratorio inicialmente perteneciente al Servicio e Impuestos Internos (IRS) de Washington, fue creado en 1968 para desarrollar un programa para el análisis y datación de las tintas de escritura manual y mecánica. Por aquel entonces, el IRS tenía la necesidad de detectar documentos con fechas falsas, por lo que impulsó un programa para disponer de una metodología válida a fin de conocer cuándo se había redactado un documento. La determinación de la fecha de redacción de un documento era un asunto de gran importancia para el Servicio de Impuestos Internos. Su principal impulsor fue Richard Brunelle, que por aquel entonces trabajaba como químico forense en el laboratorio del IRS y fue el responsable de llevar a cabo una investigación para dar con la solución al problema de la datación de documentos.

La IRS evaluó todos los métodos tradicionales comúnmente empleados por los analistas de documentos, observando la existencia de tres técnicas preponderantemente utilizadas: (a) análisis de las marcas de agua; (b) cambios en el estilo del mecanografiado; y (c) detección de un tipo de tinta depositada sobre un documento en una fecha en la que esa tinta en particular aún no existía. Los autores concluyeron que esos tres métodos clásicos resultan útiles y eficaces, en algunos casos, para detectar documentos cuya fecha es anterior a la real. Sin embargo, estas técnicas poseen un valor muy limitado, ya que: (a) los diseños de marcas de agua no cambian muy a menudo (excepto en el caso de las marcas de agua codificadas); (b) la fuente empleada por las máquinas de escribir es cada vez más similar de un fabricante a otro y, muy a menudo, los cambios son tan insignificantes que son muy difíciles de

detectar; y por último (c), la capacidad de datar documentos a través de la presencia de un cierto tipo de tinta, rara vez resulta útil, ya que no todos los días se fabrican nuevos tipos de tintas. Por ejemplo, desde el siglo I tan sólo se han introducido en el mercado unas cinco clases de tintas de escritura diferentes, las que se corresponden con las tintas de carbón, las tintas para las plumas fuentes, las tintas para los bolígrafos, las tintas para los rotuladores y las tintas para *roller-ball* (Richard L. Brunelle, 1985).

Los antecedentes de datación de documentos mediante el análisis específico de las tintas se desarrollaron en la ATF mediante las posibilidades que ofrecía la TLC, ya que inicialmente esta técnica resultaba muy eficaz para la comparación y la diferenciación de tintas. Brunelle concluyó que: (a) las tintas producidas por diferentes fabricantes eran fácilmente distinguibles mediante TLC; (b) que existía muy poca diferencia en las fórmulas de distintos lotes de la misma tinta; (c) los fabricantes de tintas mantienen unos informes precisos sobre las diferentes fórmulas de tintas que producen y las fechas de producción; y, (d) la industria de fabricación de tinta mostraba una gran voluntad de cooperación con la ATF, al suministrar muestras de fórmulas de tintas indubitadas y su correspondientes fechas de producción.

La biblioteca de tintas de la ATF arranca en 1968, desarrollándose un programa en el que todos los fabricantes de tintas de escritura de los EE.UU. enviaban muestras de las diferentes fórmulas de sus tintas a la ATF, incluso cualquiera de las muestras de tintas que se hubiesen fabricado antes de 1968. La base de datos de tinta incluía la primera fecha de producción de las tintas. La cooperación por parte de la industria fue sorprendente y, al cabo de un año, la biblioteca contaba con unas 2000 muestras entre las que había muestras de tintas de bolígrafo, de pluma fuente y de rotuladores. El objetivo de la biblioteca era datar tintas depositadas sobre documentos dubitados una vez se correlacionaban con las muestras conocidas de la biblioteca, y cuyas fechas sí eran conocidas. Así, por ejemplo, si una tinta dubitada sobre un documento, con fecha de 1975, coincide con una de las muestras conocidas de la biblioteca, cuya primera fecha de producción fue en 1978, podrá concluirse que el texto escrito con dicha tinta no pudo escribirse antes de 1978.

Con este enfoque la datación de tintas dependía del mantenimiento de una biblioteca completa y actualizada. La identificación real se llevaba a cabo comparando las características obtenidas a partir de los perfiles de las tintas indubitadas de la biblioteca. Cuanto mayor fuera el número de las características que coincidieran entre

dos tintas, mayor grado de certeza habría en la identificación. Este nuevo enfoque para la datación de tintas se extendió por todo EE.UU., por lo que ya en 1975 la ATF había analizado un centenar de casos para diferentes agencias gubernamentales. La demanda relativa al análisis forense para la datación de tintas y de los documentos empleados en los casos de fraudes, iban aumentando anualmente en la ATF.

Aunque este enfoque ha sido, y sigue siendo, el método principal de datación de tintas entre 1973 y 1975, Brunelle y Antonio Cantú, químicos forenses del Departamento de Ciencias Forenses, continuaron investigando nuevos métodos de datación de tintas. Estas investigaciones llevaron al desarrollo e implementación en 1975 de un programa para añadir marcadores a las tintas. De forma voluntaria, los fabricantes de tintas comenzaron a añadir marcadores a sus tintas durante el proceso de fabricación. Al cambiar cada año los marcadores empleados, era posible determinar el año exacto en el que se fabricó una determinada tinta, solamente bastaba identificar el marcador. Este programa tuvo enorme importancia en la detección de los fraudes documentales, ya que los marcadores proporcionan una fórmula exitosa para identificar las fechas reales de las tintas.

En 1979 se produjo otro importante avance en la ATF, ya que el Dr. Cantú desarrolló un procedimiento analítico para determinar la edad relativa de las tintas depositadas sobre los documentos. Se diseñó una metodología que justificaba la existencia de una relación empírica entre la edad de una tinta de bolígrafo con el tiempo de extracción cuando la tinta entraba en contacto con un disolvente orgánico. Según la ATF, cuanto más tiempo haya pasado una tinta depositada sobre el papel, más seca estará y más tiempo tardará en extraerse. Por el contrario, cuanto más nueva sea una tinta, menos tiempo tardará en extraerse. Comparando el tiempo de extracción de las tintas dubitadas con muestras de tintas indubitadas, era posible determinar cuál de las tintas se depositó sobre el papel en primer lugar. Cuando se dispone de suficientes tintas datadas depositadas sobre un mismo documento, las cuales cubren un período de varios años, es posible estimar cuánto tiempo lleva depositado sobre el papel un determinado texto dubitado.

En la actualidad, la ATF aún continúa estudiando nuevos medios para el análisis y datación de tintas y este laboratorio es conocido internacionalmente como líder de este ámbito en el campo de las ciencias forenses.

5.- En agosto de 1997 se creó la *Sociedad de Analistas Forenses de Tintas (SOFIA)*, en el estado de Virginia. El objetivo principal de esta organización era avanzar en el campo de la comparación, identificación y datación de tintas de documentos dubitados. El grupo estuvo impulsado por Richard Brunelle, Albert Lyter y Erich Speckin, químicos expertos en datación de tintas del sector privado. Los analistas de tintas emplearan los mismos métodos para las comparaciones de edad relativa, necesitando establecerse un criterio para llegar a conclusiones de datado de tintas basadas en esas técnicas.

En julio 1997, Robert Kuranz colaboró con estos tres científicos desde Speckin Forensic Laboratories, considerando la necesidad de crear una organización profesional con el fin de avanzar en el campo del análisis forense de tintas y para establecer una serie de guías a seguir por todos los químicos que trabajasen con estas técnicas en relación con investigaciones criminales. La organización se llamaría *Sociedad de Analistas Forenses de Tintas (SOFIA)*. Los investigadores fueron avanzando en la decisión de qué técnicas eran más aceptables para la comparación de tintas por medio del estudio de la edad relativa, diseñando estudios para determinar qué efectos produce el espesor del papel y la tinta en las técnicas de edad relativa. Richard Brunelle fue nombrado el primer presidente de esta asociación para un período de dos años. Albert Lyter fue nombrado vicepresidente, Robert Kuranz, secretario y tesorero, y Erich Speckin seleccionado para el Consejo de Directores. Neil Holland y Gus Lesnevich fueron nombrados socios fundadores.

Richard Brunelle acogió la siguiente reunión de SOFIA en sus laboratorios "Brunelle Forensic Laboratories", en Fredericksburg, Virginia. En esta reunión se unió Kenneth Crawford del laboratorio estatal de Texas. Los investigadores se pusieron de acuerdo sobre varias cuestiones, entre las que se incluían los efectos del papel, las curvas de envejecimiento natural de tintas, el envejecimiento acelerado de tintas, el uso apropiado de la técnica de la proporción de colorantes, los criterios estadísticos para determinar si dos o más tintas poseen la misma edad o no, los efectos del espesor de las tintas, la linealidad de las medidas densitométricas, etc. Tras esta última reunión se diseñaron varios experimentos que serían llevados a la práctica posteriormente por Richard Brunelle en los *Speckin Forensic Laboratories*. Los miembros de SOFIA estudiaron los efectos de las condiciones de almacenamiento y los efectos del papel en los análisis de comparación por edad relativa.

SOFIA ha realizado un excelente trabajo para establecer métodos de trabajos uniformes y aceptables en las comparaciones de edad relativa de las tintas. Los miembros de la organización han llevado a cabo investigaciones conjuntas que han validado los métodos de las ratios y las técnicas del alcance de extracción, así como el uso del envejecimiento acelerado de las tintas como medio para el análisis de tintas cuando no se dispone de muestras indubitadas con las que comparar las dubitadas.

c) Ámbito español

El panorama nacional español es mucho más desolador en cuanto al desarrollo de metodologías para la datación de los documentos, a pesar de que casi todas las policías nacionales, autonómicas y locales disponen de laboratorios de grafística y documentoscopia. Incluso, en aquellos laboratorios cuya labor destaca por costumbre y tradición, como son el Departamento de Grafística del Servicio Central de la Guardia Civil y el Departamento de Documentoscopia de la Comisaría General de Policía Científica del Cuerpo Nacional de Policía, no se han desarrollado metodologías para la datación de los documentos y de tintas, estando los informes muy limitados al ámbito del cotejo de letras y firmas.

Otros grupos de grafística recientemente creados son el laboratorio de grafística y documentoscopia de la Unidad de Policía Científica de la Ertzaintza, la División de Policía Científica de los Mossos D'Esquadra, la Sección de Documentoscopia y Grafística del Servicio de Criminalística del Instituto Nacional de Toxicología y Ciencias Forenses, así como el Servicio de Documentoscopia Forense de la Policía Municipal de Madrid. Ninguna de estas unidades dispone de metodologías para la datación de los documentos. Con independencia de la tradición histórica y de las competencias asumidas por los laboratorios de grafística y documentoscopia, de las distintas policías españolas, en ninguna las mismas se han integrado metodologías estandarizadas que permitan estudiar la datación de los documentos mediante el análisis de los papeles y de las tintas. La datación de los documentos continúa siendo una importante asignatura pendiente de la policía española.

Los únicos antecedentes documentados en España y publicados en revistas clasificadas por la CIRC (Clasificación Integrada de Revistas Científicas) son los pertenecientes a la doctora Magdalena Ezcurra en la Universidad del País Vasco. Los

métodos publicados han sido aplicados al ámbito forense de la justicia en España, solamente en el ámbito de las peritaciones privadas. (Ezcurra et al., 2010).

Esta metodología se ha basado en la determinación del ratio de pérdida del compuesto orgánico volátil llamado fenoxietanol, empleando la técnica del envejecimiento artificial de la tinta, diferenciando tintas que tienen menos de dos años (V. N. Aginsky, 1996a). Si bien, este intervalo usado para discriminar las tintas frescas de las tintas antiguas, en el intervalo de los dos años, ha sido muy discutido y cuestionado a nivel internacional (Bugler, 2012; Koenig, Agnès; Magnolon, Sophie; Weyermann, 2015).

Por otro lado, y en cuanto a los eventos realizados en el territorio nacional para discutir las metodologías de datación de documentos, merece destacarse el VII Congreso Internacional de Peritos en Documentoscopia SIPDO, celebrado en octubre de 2012 (Las Palmas de Gran Canaria), y, por otro lado, el II Congreso Científico Behavior & Law monográfico de pericia caligráfica y documentoscopia, celebrado en mayo de 2015 (Madrid). En estos eventos se realizaron debates específicos respecto a los métodos de datación de documentos mediante el análisis de las tintas, destacando la profundidad de los debates realizados en el VII Congreso Internacional del Peritos en Documentoscopia SIPDO. En este evento se dieron cita los principales exponentes a nivel internacional para el desarrollo de las metodologías actuales de datación de documentos y de tintas (<http://congresodocumentoscopia2012.com/>).

Las principales conclusiones del evento SIPDO se recogieron en un informe interno realizado por el Dr. Cantú. Este investigador indicó que las metodologías actuales se han desarrollado profusamente para las tintas viscosas de los bolígrafos, no existiendo métodos comprobados para las tintas fluidas usadas en las plumas de las roller-balls o de las tintas gel. Los métodos realizados para el análisis de las tintas en el papel se han basado en los colorantes, en los disolventes y en las resinas, no hallando estudios realizados sobre los aditivos usados en las formulaciones de las tintas viscosas de los bolígrafos. Los estudios que han abordado cómo cambian los colorantes con el paso del tiempo se han basado en dos grandes parcelas. Por un lado, en la descomposición natural o fotodescomposición de los colorantes, ya que con el tiempo ciertos tintes se descomponen por sí mismos por desmetilización, lo que se agrava por el efecto de la luz. Por otro lado, la extracción secuencial de los tintes empleando disolventes con diferentes fuerzas extractivas, ya que con el tiempo estos

se van haciendo más difíciles de extraer mediante el empleo de disolventes débiles, siendo únicamente posible extraerlos empleando disolventes fuertes.

Los estudios que han abordado los cambios en los disolventes se han basado casi exclusivamente en el fenoxietanol y en el alcohol bencílico, ya que estos disolventes se evaporan con el tiempo, y, son los que más tiempo permanecen en las tintas. Los métodos han sido realizados desde dos puntos de vista. Por un lado, mediante la extracción secuencial de estos disolventes empleando disolventes débiles (no polares) y fuertes (polares), ya que con el tiempo los disolventes que se encuentran en el papel son más difíciles de extraer mediante disolventes de poca capacidad extractiva, siendo únicamente posible extraerlos mediante disolventes de elevada capacidad de extracción. Por otro lado, tenemos los métodos basados en la extracción de los disolventes empleando el calor, por ejemplo, los métodos de desorción térmica, ya que a medida que pasa el tiempo se deben emplear temperaturas más elevadas para extraer la totalidad de los disolventes en la muestra de tinta en papel.

Los estudios centrados en las resinas han sido muy escasos, y lo único documentado es que, con el paso del tiempo se van endureciendo y tienen una alta influencia en las curvas de envejecimiento de las tintas mediante la modificación de los colorantes y de las tintas.

En este evento se presentaron varios métodos para el análisis de las tintas en el papel, los que determinaban la antigüedad de las tintas en un rango temporal reducido, cifrado en los primeros meses de antigüedad.

El doctor Aginsky presentó dos métodos de datación de tintas, el primero centrado en la determinación de la solubilidad de la tinta mediante dos extracciones secuenciales y combinando disolventes débiles y fuertes, y, por otro lado, un segundo método centrado en determinar la ratio de pérdida de fenoxietanol empleando un único disolvente de elevada fuerza extractiva. En ambos métodos las masas de los compuestos se determinaban por GC-MS, usando la técnica del envejecimiento acelerado para determinar el cambio de solubilidad y la ratio de pérdida de los disolventes en las tintas.

Por otro lado, el doctor Bügler debatió un método en el que, con sólo 3-4mm de tinta en papel, se hacían estudios de tendencia con dos medidas de la misma muestra

de tinta, usando dos extracciones térmicas a 90°C y 200°C. Se determinaban las cantidades de fenoxietanol desorbidos. Con dichas mediciones se medía un parámetro llamado V% que permitía datar las tintas en los primeros meses de antigüedad.

Por último, el método propuesto por el doctor Kirsch se basó en el cálculo de la ratio del disolvente fenoxietanol con el tinte violeta de metilo-8. Dicha determinación se realizaba mediante HPLC-DAD/FL. La antigüedad de la tinta se determina en los primeros meses mediante métodos estadísticos de tendencia.

Los doctores Cantú y Weyermann, respectivamente, explicaron los procesos físico-químicos que explican la cinética de evaporación de los disolventes en las tintas de los bolígrafos, y, por otro lado, se realizó una valoración de los métodos actuales de datación de documentos mediante el análisis de las tintas. Se pusieron de relieve los falsos positivos y los falsos negativos, la fragilidad de las metodologías, y la posibilidad de realizar datados únicamente en los primeros meses de antigüedad de las tintas.

En el acto de clausura del VII Congreso Internacional de Peritos en Documentoscopia, se constituyó un Consejo Científico de Expertos y Laboratorios Forenses CCELF, por el Viceconsejero de Presidencia, Justicia e Igualdad, del Gobierno de Canarias. Este grupo de trabajo está financiado por la Sociedad Atlántica de Criminalística y Ciencias Forenses y el Instituto Canario de Análisis Criminológico.

El CCELF es un grupo de trabajo creado en el marco del territorio español cuyo fin es fomentar la investigación científica y desarrollo de metodologías de datación de documentos mediante el análisis de los papeles y de las tintas. Los miembros de honor de este grupo de trabajo son el Dr. Antonio Cantú (exjefe de Investigación de la División Forense del Servicio Secreto de los Estados Unidos - Doctor en Química Física), el Dr. Jürgen Bügler (Instituto de Ciencias Forenses de la Oficina de Investigación del Estado de Baviera, Alemania), la Dra. Celine Weyerman (Instituto de Policía Científica de la Universidad de Lausanne, Suiza), el Dr. Valery Aginsky (Laboratorio Forense de Datación Documental Aginsky, EE.UU.) y el Dr. Dieter Kirsch (Oficina Federal de Investigación Criminal. Examinador forense en el Undeskriminalamt, Alemania).

Por último, y en el marco de la Universidad del Reino de España, destacan dos iniciativas académicas recientes, de carácter oficial, en materia de documentoscopia y peritación caligráfica. Por un lado, la actividad formativa realizada entre la Dirección General de la Policía y de la Guardia Civil con el Instituto Universitario de Investigación

en Ciencias Policiales de la Universidad Alcalá de Henares UAH. Por otro lado, los proyectos académicos oficiales en materia de criminología, criminalística, grafística y documentoscopia llevados a cabo por el Departamento de Criminología y Seguridad de la Facultad de Ciencias Jurídicas y Económicas de la Universidad Camilo José Cela UCJC.

Las investigaciones científicas en materia de datación de documentos mediante el análisis de las tintas han comenzado a proliferar en España mediante la elaboración de tesis doctorales en el marco de las entidades universitarias y con el aumento de las publicaciones científicas en revistas clasificadas por la CIRC (Clasificación Integrada de Revistas Científicas). Las tesis doctorales e investigaciones científicas publicadas de datación de documentos, clasificadas por la CIRC, se han realizado en el ámbito de la Universidades del País Vasco UPV, la Universidad Alcalá de Henares UAH y la Universidad Camilo José Cela UCJC (Alamilla, Calcerrada, García-Ruiz, & Torre, 2013; Ezcurra et al., 2010; Matías & García-Ruiz, 2015; San Román et al., 2015). Si bien, y en cuanto a la integración de las metodologías de datación de documentos en el marco de la formación universitaria, el único proyecto académico oficial, exclusivo en el área de grafística y documentoscopia, se ha realizado recientemente en la UCJC. Este proyecto se aprobó el 31 de mayo de 2016 por la Fundación Madrid y se refiere a un máster oficial en grafística y documentoscopia. Es más, por primera vez en la historia de España, ya se dispone de una asignatura de datación de documentos integrada en la currícula de unos estudios oficiales de postgrado universitario de grafística y documentoscopia.



2.- MARCO TEÓRICO

2.1.-**Principales métodos de datación de tintas.**

Los estudios de datado de las tintas actuales tienen su origen en los experimentos llevados a cabo con las tintas ferrogálicas. Los estudios sobre el datado de tintas ferrogálicas consideraron tres tipos diferentes de pruebas: los test del desplazamiento de los iones, los test del cambio del color, y por último, los test de solubilidad (Ezcurra et al., 2010). Las ideas de estos trabajos precursores para las metodologías de datación documental mediante el análisis de las tintas, aún siguen estando presentes en las investigaciones actuales. Los métodos recientemente propuestos siguen centrándose en los cambios de la extensión de la capacidad de extracción de las tintas con el paso del tiempo, en la comparación de la tinta consigo misma cuando una fracción de la misma se ha sometido a un proceso de envejecimiento inducido, y, por último, a la utilización de ratios para garantizar la independencia de la masa.

Los estudios de datación de tintas siguen siendo un problema bastante complejo en el examen forense de los documentos (Antonio et al., 1995; Cantu, 1996; Ezcurra et al., 2010; Weyermann, C; Kirsch, D; Vera, C.; Spengler, 2009). Las investigaciones recientes han monitorizado los colorantes y los disolventes de las tintas actuales, en función del tiempo, centrándose en supremacía en la evaporación del disolvente fenoxietanol y en el estudio de la degradación de los tintes de la familia de las pararosanilinas (V. N. Aginsky, 1994; J. Andrasko, 2001; Brunelle, R.; Breedlove C.; Midkiff, 1987; Brunelle, R.; Speckim, 1998; Brunelle, R.L.; Lee, 1989; R. Brunelle, 1995a; Grim, D.M.; Siegel, J.; Allison, 2002; Hofer, 2004; Wang et al., 2008; Weyermann, C; Kirsch, D; Costa Vera, C.; Spengler, 2006; Weyermann, C; Kirsch, D; Vera, C.; Spengler, 2009; Weyermann, C.; Marquis, R.; Mazzella, W.; Spengler, 2007).

Los métodos actuales de datación de documentos mediante análisis de las tintas han provocado muchas controversias internacionales por la falta de reproducibilidad de los resultados analíticos, y, por otro lado, porque los métodos propuestos únicamente permiten datar las tintas en periodos muy tempranos, sin interés para los casos forenses (V. N. Aginsky, 1996a, 1998; Andermann, T.; Neri, 1998; Margot, P.; Hicks Champod, T.; Khanmy, 1995; Midkiff, C.R.; Starrs, 1994). La mayor parte de los métodos aplicados al ámbito forense se han aplicado al estudio de los disolventes de las tintas de los bolígrafos mediante la monitorización del compuesto fenoxietanol (V. N. Aginsky, 1993, 1996a, 1996b, 1998; Stewart, 1985).

Las tintas de los bolígrafos actuales se caracterizan porque son viscosas e insolubles en el agua, estando constituidas por colorantes disueltos en varios disolventes y resinas, mezclados con otros componentes como pueden ser los reguladores de viscosidad, los modificadores de elasticidad, los agentes corrosivos y lubricantes como el ácido oleico. El fenoxietanol es el compuesto profusamente usado en las formulaciones de las tintas actuales, hallando como LaPorte et. al. llegaron a identificar el fenoxietanol en el 85% de las tintas negras y en el 83% de las tintas azules. El estudio se llevó a cabo mediante GC-MS sobre 633 bolígrafos (Laporte, Gerald M.; M.S.F.S.; Wilson, Jeffrey D.; B.S.; Cantu, Antonio A.; Ph.D.; Mancke, S. Amanda; B.S.; Fortunato, 2004).

Los métodos actuales de datación de tintas en papeles, aplicados a los casos forenses, se pueden separar en tres grupos bien diferenciados (Koenig, A; Weyermann, 2012):

1. Métodos basados en la disminución cuantitativa de los disolventes para las entradas de tinta de bolígrafo, en función del tiempo (J. Andrasko, 2003; Brazeau, L.; Gaudreau, 2007; Stewart, 1985; Wang, Y.; Yao, L.; Wang, J.; Wang, 2006; Weyermann, Céline; Kirsch, D.; Spengler, 2007; Xu, Y.; Wang, J.; Yao, 2006).
2. Métodos basados en el envejecimiento artificial para calcular la ratio de pérdida de fenoxietanol, en función del tiempo (V. N. Aginsky, 1996a, 1996b, 1998; Gaudreau, M.; Aginsky, 2010).
3. Métodos de análisis basados en la disminución de la capacidad de extracción y cambios de solubilidad para el contenido de los disolventes/colorantes de las tintas, en función del tiempo. Estos métodos emplean extracciones secuenciales y envejecimientos artificiales (V. N. Aginsky, 1996a, 1996b, 1998; Bügler, J.H.; Buchner, H.; Dallmayer, 2008).

Los métodos aplicados de manera generalizada a los casos forenses son los basados en el análisis de los disolventes de las tintas. Las curvas de antigüedad se han construido monitorizando el fenoxietanol en el tiempo. Los métodos actuales descritos para el análisis de los disolventes en las tintas se han inspirado en los trabajos de extracción secuencial (Cantú, A.; Prough, 1987) y el envejecimiento artificial (Cantú, 1998).

Por ejemplo, los métodos que han sido desarrollados por Aginsky (V. N. Aginsky, 1994, 1998), se basan en el principio de que cuando la tinta envejece, sus resinas se endurecen, y, por consiguiente, la habilidad de extracción del disolvente en la tinta disminuye con el paso del tiempo. Los métodos propuestos por Aginsky cuantifican la disminución de los disolventes con el tiempo y la disminución de la habilidad de extracción de los disolventes. El primero de estos dos métodos indicados ha sido aplicado por la Sección de Documentoscopia Forense de la Agencia de Servicio Fronterizos de Canadá (Gaudreau, M.; Brazeau, 2002).

Por otro lado, la monitorización de la concentración de los disolventes, con el paso del tiempo, ha sido abordada por Celine Weyermann, proponiendo un modelo probabilístico de corte estadístico en función de rangos de concentración de los disolventes (Céline Weyermann born, 2005).

Más recientemente, Bügler et. al. han descrito un método basado en los mismos principios que los métodos desarrollados por Aginsky, diferenciándose únicamente en el procedimiento de preparación de las muestras de tinta en papel. Este método ha sido implementado por varios laboratorios de Alemania, Suiza y Canadá (Bügler, J.H.; Buchner, H.; Dallmayer, 2008; Bügler, J.H.; Buchner, H.; Dalmayer, 2006; Bügler, J.H.; Buchner A.; Dallmayer, 2005; J. H. . Bügler, 2004). Este método se basa en una modificación del método de Aginsky referido a la capacidad de la habilidad de extracción de los disolventes.

En España tenemos la reciente publicación de otro método basado en la capacidad de extracción de los disolventes de las tintas, modificando el método desarrollado por Andrasko y obteniendo resultados preliminares que podrían ampliar el intervalo para la detección de las tintas recientes hasta los cinco años (San Román et al., 2015).

Los métodos desarrollados en la actualidad se basan fundamentalmente en la detección de los componentes volátiles de las tintas. Los métodos han trabajado principalmente con el fenoxietanol, ya que este compuesto es muy utilizado y ha demostrado permanecer por un mayor intervalo de tiempo en las tintas de los bolígrafos actuales (Bügler, J.H.; Buchner, H.; Dallmayer, 2008; Laporte, Gerald M.; M.S.F.S.; Wilson, Jeffrey D.; B.S.; Cantu, Antonio A.; Ph.D.; Mancke, S. Amanda; B.S.; Fortunato, 2004).

Por último, se ha propuesto calcular la pérdida de fenoxietanol estableciendo un ratio con algún tipo de compuesto estable, como por ejemplo una tintura (Weyermann et al., 2011). Si bien, debido a la inexistencia de publicaciones, este método aún no ha sido aplicado al ámbito forense (F.Kirsch, D.; Guillou, V.; Anheier, 2010; Wang, Y.; Yao, L.; Zhao, J.; Wang, 2005).

A continuación, vamos a señalar aquellos métodos recientes para la datación de tintas en papel y que han sido aplicados a los casos forenses. Sus hipótesis para la datación de las tintas están inspirando las futuras investigaciones científicas experimentales.

a) Métodos basados en la ratio de pérdida del fenoxietanol

1.- Método basado en el ratio de decrecimiento de los componentes volátiles de las tintas en los documentos (V. N. Aginsky, 1996b). El método requiere de la extracción de dos muestras de la misma tinta (muestras 1 y 2). Cada muestra de tinta en papel debe tener un tamaño de 10 microdiscos con 1mm de diámetro. El campo de disminución de los componentes volátiles queda definido por un factor llamado R%. La concentración de los componentes volátiles en cada una de las dos muestras de la misma tinta debe no debe ser inferior al nanogramo.

La muestra 1 se coloca en un vial para extraer los componentes volátiles de la tinta con un disolvente apropiado que tenga estándar interno, analizando 1µl de ese extracto mediante GC-MS (modo SIM), cuantificando los iones específicos de los componentes volátiles de la tinta mediante un estándar interno (factor P). La muestra 2 (fracción de la misma tinta) se calienta moderadamente y se analiza usando el mismo procedimiento que la muestra 1 para determinar la masa de los mismos componentes volátiles de la tinta después del calentamiento moderado (P_T).

El campo de disminución de los componentes volátiles se calcula usando la ecuación segunda de la tabla 8, hallando que, si el valor de R% es de aproximadamente un 20% o mayor, se puede afirmar que la tinta es fresca ya que aún está envejeciendo (tabla 8).

Método	Muestra 1 (normal)	Muestra 2 (envejecida artificialmente)
Muestreo	10 micro-discos (1mm de diámetro) de tinta del papel	
Tratamiento	Sin tratamiento	Calentamiento moderado (ej. 70°C, 1-2hora)
Extracción débil	10 o 15µl de un disolvente apropiado (ej. Acetonitrilo con estándar interno)	
Análisis 1	1µl del extracto analizado por GC/MS (modo SIM)	
Resultados 1	P =masa del disolvente	P _T =masa del disolvente
Eq. (1)	$R (\%) = [(P- P_T) /P] \times 100$	

Tabla 11. Procedimiento para determinar la ratio de decrecimiento de los componentes volátiles (R) de las tintas en los documentos (V. N. Aginsky, 1996c)

Posteriormente este investigador propuso otro parámetro (P) alternativo para el envejecimiento de las tintas. Se planteó determinar las ratios entre las áreas de los picos de los disolventes respecto a las áreas de los picos de los componentes no volátiles. Si bien, este método alternativo no se ha vuelto a mencionar en las publicaciones (Weyermann et al., 2011).

2.- *Método basado en el ratio de pérdida de disolvente en las tintas (Gaudreau, M.; Brazeau, 2002).* Este método consiste en la extracción de dos fracciones de la misma tinta, cada fracción con un tamaño de 10 microperforaciones, donde una de las fracciones se calienta a 70°C en un intervalo de 2 horas. Las dos muestras de tinta en el papel se extraen durante un periodo de 5 minutos empleando 15µl de acetonitrilo con estándar interno. El compuesto monitorizado es el fenoxietanol. Los valores para determinar las curvas de datación de las tintas se realizaron mediante la fórmula de la eq. (1) de la tabla 11. Los umbrales para el fenoxietanol iguales o superiores al 50% y el 25%, respectivamente, permiten sostener que la tinta en el papel tiene una antigüedad menor a los 6 meses, o bien, menor al año.

Posteriormente los mismos autores evaluaron la ratio de pérdida del compuesto fenoxietanol empleando un método de microextracción en fase sólida. El método requería que las muestras de la misma tinta -calentada y sin calentar- debían tener la misma cantidad, ya que este método no es independiente de la longitud del trazo de tinta en el papel (Brazeau, L.; Gaudreau, 2007).

En la tabla 12 se indican los valores umbrales para determinar la antigüedad de la tinta en papel mediante la ratio de pérdida de fenoxietanol, según los métodos propuestos por Aginsky (1996) y Gaudreau-Brazeau (2002).

Parámetro envejecimiento	Valor umbral	Antigüedad entrada tinta	Autores
R	≥20	Fresca	Aginsky
R	≥50	Menos de 6 meses	Gaudreau y Brazeau
R	≥25	Menos de 1 año	Gaudreau y Brazeau

Tabla 12.- Valores umbrales R definidos en los métodos de Aginsky (1996) y Brazeau-Gaudreau (2002) (Weyermann et al., 2011)

Los métodos de Aginsky (1996) y Gaudreau versus Brazeau (2002) han sido ampliamente usados en las peritaciones realizadas en los procedimientos judiciales españoles.

3.- *Método basado en el ratio de pérdida de disolvente de las tintas en documentos (J. Andrasko, 2003).* Este método utiliza la microextracción en fase sólida. Se determina el parámetro de ratio de pérdida del disolvente de fenoxietanol para saber si la tinta tiene menos de cuatro/seis meses de antigüedad. El método usa un dispositivo improvisado de desorción microtermal para el análisis en fase sólida de una muestra de tinta en papel, monitorizando los disolventes y las resinas de la tinta mediante GC-FID, o bien, por GC-MS. La novedad del método es que, usando un procedimiento similar a los análisis de microextracción en fase sólida SPME, la desorción termal fraccionada de las muestras de tinta se realiza por la selección de diferentes temperaturas en el inyector en el GC. La metodología consiste en introducir en inyector del GC una fibra convencional SPME modificada en un calentador microtermal (micro-TD), previa eliminación de la fibra SPME desde la parte más extrema de la aguja. La modificación del dispositivo permite introducir directamente en la punta vacía de la aguja la muestra sólida de tinta. La desorción fraccionada de la muestra de tinta se llevó a cabo a las temperaturas del inyector de 100°C, 150°C, 200°C y 225°C.

La técnica TD se ha mostrado fiable para determinar los disolventes y las resinas usadas en las tintas sobre papel (Bügler, J.H.; Buchner A.; Dallmayer, 2005). Con este procedimiento se evitan los riesgos de contaminación por el uso de los disolventes, o bien, por los procedimientos de preparación de las muestras. Con esta metodología se discriminaban las tintas de bolígrafo frescas y antiguas, ya que disolventes como el fenoxipropanol o el fenoxietanol se caracterizaban porque únicamente se liberan a temperaturas bajas cuando las tintas son frescas.

La tabla 13 ilustra el uso de la TD fraccionada para una muestra de tinta de bolígrafo con diferente antigüedad, observando como la cantidad liberada de fenoxietanol disminuye con la antigüedad a las temperaturas de 100°C y 150°C.

Antigüedad de la tinta	100°C	150°C ^o	200°C	225°C
1,5 meses	17,6%	35,1%	36,8%	10,5%
6 meses	7,7%	32,5%	44,8%	15,0%
1 año	2,7%	23,5%	52,6%	21,1%
2 años	0%	18,3%	53,8%	27,9%
3 años	0%	7,2%	55,6%	37,1%

*La misma muestra de tinta fue desorbida a cuatro temperaturas diferentes (100°C, 150°C, 200°C y 225°C) y se midió la cantidad relativa de 2-phenoxyetanol liberado en cada temperatura.

Tabla 13.- Desorción termal fraccionada de una tinta de bolígrafo monitorizando la cantidad liberada de fenoxietanol.

Este método se caracteriza porque es independiente de la masa cuando es la misma muestra de tinta la que se utiliza a diferentes temperaturas. El fenoxietanol se expresa como un porcentaje y se supone que la cantidad liberada de este disolvente, a las cuatro temperaturas arriba descritas, es de un 100%.

b) Métodos basados en la variación con el tiempo de la concentración de los disolventes y de los colorantes de las tintas

1.- Método basado en la variación de las masas de los colorantes de las tintas por el paso el tiempo (Weyermann, C; Kirsch, D; Vera, C.; Spengler, 2009). Los métodos aconsejados por la autora emplean modelos probabilísticos basados en los enfoques bayesianos, evidenciando como las curvas de envejecimiento de los colorantes dependen de las condiciones de almacenamiento y las composiciones iniciales de las tintas. La metodología propuesta mediante IDL-MS monitoriza el desvanecimiento de color de los tintes usados en la formulación de la tinta con el paso del tiempo, usando las áreas de los picos relativos de las masas de los compuestos violeta de metilo (RPA₃₇₂) y violeta de etilo (RPA₄₅₆) como indicadores de magnitud en la desaparición de un tinte.

Se monitorizaron las degradaciones de los tintes con RPA₃₇₂ (violeta de metilo) y RPA₄₅₆ (violeta de etilo) en las tintas azules de 31 bolígrafos, generando histogramas de probabilidad. Los valores revelaron que el 26% de las tintas tenían un valor inicial del 85% en el violeta de metilo, concentrándose los valores iniciales de este producto de degradación del violeta de cristal en los porcentajes del 60 al 90%. Por otro lado, se reveló como en un 10% de las tintas analizadas no existía violeta de metilo.

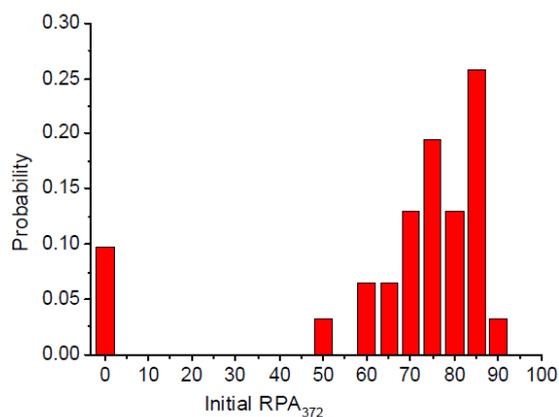


Figura 7.- Histograma de probabilidad obtenido mediante LDI-MS de los valores iniciales de la RPA₃₇₂, perteneciente al colorante violeta de metilo, en las tintas azules de 31 bolígrafos (Céline Weyermann born, 2005).

Cuando las condiciones de envejecimiento están controladas y se conocen las concentraciones iniciales de este colorante, se pueden llevar a cabo dataciones y determinar probabilidades. Las concentraciones relativas de este colorante, en determinados intervalos temporales, tenían probabilidades nulas y podía ser excluida de determinados márgenes temporales amplios. Por ejemplo, el violeta de metilo no se encontró en las entradas de dos bolígrafos de la marca Bic después de 320 y 1032 días, respectivamente, o bien, después de 148 días en la entrada de un bolígrafo de la marca Heirtz.

La sensibilidad de este método es que el grosor de la capa de tinta que se deposita sobre la fibra papelera juega un rol fundamental en el proceso de degradación del violeta de metilo, es más, para su aplicabilidad a los casos forenses es necesario conocer las condiciones de almacenamiento de la tinta y la composición inicial de este tinte. Por ejemplo, se pudo comprobar que la degradación de los colorantes de las tintas en el papel es muy lenta en condiciones de oscuridad.

2.- *Método basado en la variación de la concentración de los compuestos volátiles de las tintas con el paso del tiempo* (Weyermann, Céline; Kirsch, D.; Spengler, 2007). Este método determinó los márgenes de probabilidad de las concentraciones de los disolventes de las tintas en papel, en función del tiempo, hallando una amplia variación de valores en el rango de 0 a 0,65gr/cm para el fenoxietanol. Este método requiere conocer la composición inicial de la tinta para determinar la concentración inicial de los disolventes.

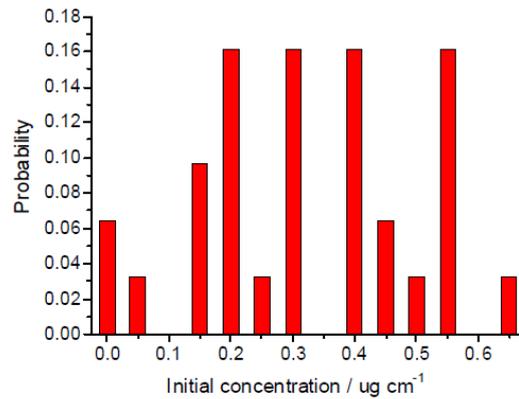


Figura 8.- Histograma de probabilidad obtenido mediante GC-MS de los valores iniciales de la concentración [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}$] del fenoxietanol en las tintas azules de 31 bolígrafos (Céline Weyermann born, 2005).

La concentración inicial del fenoxietanol encontrada en las tintas azules de 31 bolígrafos, en el tiempo cero, se concentró en el intervalo de 0,2 a 0,5 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}$, es más, las probabilidades en encontrar una concentración superior a 0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}$ es superior en las tintas con 24 horas de antigüedad, en confrontación a las tintas con 2 años de antigüedad. Este método depende de las condiciones de almacenamiento y de conocer la concentración inicial del fenoxietanol en la tinta. Por otro lado, el método es susceptible a los falsos positivos debido a la existencia de contaminaciones de este disolvente por transferencia desde otros soportes o durante los procesos de manipulación del papel. Incluso, se puede ralentizar la volatilidad de este compuesto orgánico empleando envases bien cerrados o semiherméticos.

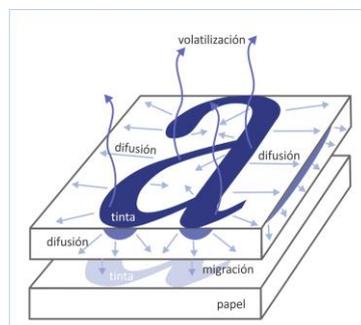


Figura 9.- Dinámica de los procesos de difusión, migración y volatilización de los disolventes empleados en las formulaciones de las tintas con los papeles adyacentes.

Los disolventes de las tintas suelen difundir lateralmente, por lo que es aconsejable que los estudios de datación se lleven en trazos rectos, evitando los trazos circulares en el que los disolventes suelen difundir lejos de la letra y en el interior del anillo. Los falsos positivos pueden relacionarse con los aumentos de las

cantidades de los disolventes de las tintas por las difusiones laterales de estos compuestos volátiles. Este método es susceptible a los falsos positivos derivados de la zona del documento en la que se extraiga la tinta y, por otro lado, a la cantidad de tinta extraída. Las concentraciones de los disolventes monitorizados dependen de la calidad y del espesor de los trazos debido a los procesos de difusión lateral de los disolventes en el papel y a la contaminación cruzada de tintas de hojas adyacentes.

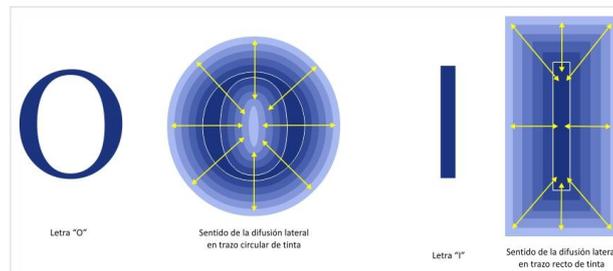


Figura 10.- Comportamiento de difusión en las letras de los compuestos orgánicos volátiles en trazos rectos y circulares de tinta. Las concentraciones de los compuestos orgánicos volátiles suelen ser mayores en el interior de los trazos circulares.

Estos inconvenientes llevan a la autora a sugerir que en la metodología se utilice un factor matemático independiente a la masa de tinta recogida, por ejemplo, la concentración del disolvente monitorizado se puede dividir por la concentración de otro compuesto estable en las tintas. La metodología establece un modelo probabilístico para establecer periodos de datación de una tinta en función de las concentraciones de los compuestos orgánicos volátiles. El modelo probabilístico deriva de la gran variabilidad en los procesos de secado de las tintas por las condiciones ambientales, las formulaciones iniciales y los tipos de papel.

Este método ha sido validado cuando se comparan dos muestras de la misma tinta, realizadas con el mismo tipo de elemento escritor, en la misma hoja, y donde exista uniformidad en el trazado y espesor de la tinta. Cuando las tintas se encuentran en la misma hoja de papel se garantiza que las condiciones de almacenamiento son iguales en ambas. Las diferencias en las concentraciones de los disolventes y los *tintes* podrían sugerir edades diferentes. Las curvas de secado de los disolventes medidos por GC-MS revelaron tres fases de envejecimiento, una fase de rápida volatilidad que cubre las primeras 3 horas, una segunda fase que cubre los primeros días y en el que la evaporación de los disolventes sigue siendo significativa, aunque disminuya la velocidad de volatilidad, y, por último, una tercera fase en el que la

velocidad de evaporación es muy lenta y poco significativa. Estos límites de secado no son útiles para el datado de las tintas de los casos forenses.

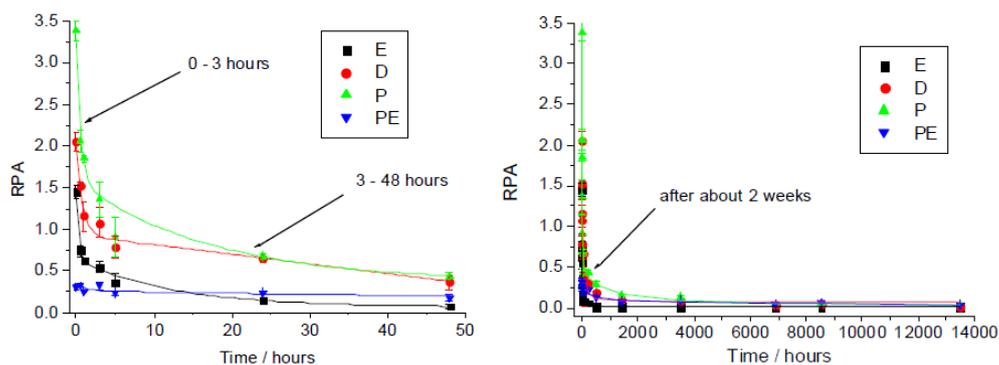


Figura 11.- Curvas de envejecimiento obtenidas por GC-MS de los disolventes de las entradas de cuatro bolígrafos de la marca Parker (ethoxyethoxyethanol E, dipropylene glicol D, fenoxietanol P y phenoxyethoxyethanol PE). Los picos relativos de las áreas de los compuestos (concentraciones) se representaron en función del tiempo.

Los errores de las medidas aumentan a medida que las concentraciones de los compuestos volátiles se acercan a los límites de detección LOD y a los límites de cuantificación LOQ de los instrumentos de análisis. Weyermann pudo establecer rangos de concentraciones para establecer probabilidades en el datado de las tintas.

Las concentraciones se dividieron en cuatro rangos: de 01 a $1\mu\text{g}\times\text{cm}^{-1}$, de 0,01 a $0,09\mu\text{g}\times\text{cm}^{-1}$, de 0,001 a $0,009\mu\text{g}\times\text{cm}^{-1}$, y $0,00\mu\text{g}\times\text{cm}^{-1}$. La autora encontró que cuando las concentraciones de los disolventes eran altas, era más probable que la tinta tuviera menos edad. Por otro lado, la autora encontró ciertos rangos de concentración en el que los disolventes nunca se hallaron en tintas mayores a los cuatro meses.

Antigüedad tinta	01 a $1\mu\text{g}/\text{cm}$	0,01 a $0,09\mu\text{g}/\text{cm}$	0,001 a $0,009\mu\text{g}/\text{cm}$	$0\mu\text{g}/\text{cm}$	S
t=0	0,91	0,03	0	0,06	1
1 día	0,8	0,14	0	0,06	1
1 semana	0,47	0,47	0	0,06	1
1 mes	0,05	0,85	0,04	0,06	1
2 meses	0,03	0,8	0,11	0,06	1
4 meses	0	0,8	0,12	0,08	1
6 meses	0	0,45	0,45	0,1	1
1 año	0	0,2	0,5	0,3	1
2 años	0	0,05	0,45	0,5	1
3 años	0	0	0,2	0,8	1
4 años	0	0	0,1	0,9	1
5 años	0	0	0,05	0,95	1
10 años	0	0	0,01	0,99	1

Tabla 14.- Probabilidades subjetivas propuestas para la concentración del disolvente fenoxietanol en distintas entradas de tinta de bolígrafo (Céline Weyermann born, 2005)

Las probabilidades de las concentraciones del disolvente PE, según intervalos temporales, permitió a la autora establecer razones de verosimilitud (LR) para los casos forenses. Se calculó mediante ecuaciones la fuerza de la evidencia para determinar el apoyo de las hipótesis planteadas por las partes en un proceso judicial. Si bien, reconoce la autora que los valores de LR son estimaciones subjetivas y pueden diferir de los valores de los cálculos estadísticos.

c) Métodos basados en el campo de disminución de la habilidad de extracción de los disolventes (V. N. Aginsky, 1996c)

1.- *Metodología 1* (A. H. Lyter, 1994). Este método combina GC-MS con la técnica del envejecimiento acelerado para determinar el grado de extracción de los componentes volátiles de las tintas. La efectividad de este método se demuestra cuando se comparan dos tintas, de igual formulación, que se encuentran en el mismo documento. Por otro lado, este método es aplicable cuando las tintas disponen de resinas que son capaces de polimerizar cuando las tintas envejecen. Los ingredientes a monitorizar son el fenoxietanol y el fenoxietoxietanol. La novedad de este método es que no necesita patrones de referencia para establecer la formulación de la tinta, ya que la tinta se compara con ella misma. El procedimiento experimental consiste en extraer dos fracciones de la misma tinta y calentar una sola fracción moderadamente a 80°C durante 5 minutos, determinando los porcentajes de los valores de extracción mediante GC-MS, en ambas fracciones de la misma tinta.

Los porcentajes de los valores de extracción de ambas fracciones de la misma tinta se comparan, hallando que cuando las diferencias son $\geq 10\%$ se puede concluir que la tinta es fresca, incluso cuando esa diferencia es mayor al 70% se puede concluir que la tinta tiene menos de seis meses.

2.- *Metodología 2* (V. N. Aginsky, 1998). La metodología consiste en comparar la habilidad de extracción del disolvente fenoxietanol en dos muestras de la misma tinta, con un tamaño de 1cm de largo cada una, mediante extracciones secuenciales.

La muestra 1 se coloca en un vial y se extraen los disolventes con 10µl de un disolvente débil de extracción lenta, analizando 1µl del extracto por GC-MS, en el modo SIM y con un detector para monitorizar iones específicos del fenoxietanol. La cuantificación se realiza mediante estándar interno. Posteriormente, la muestra se deja secar y se coloca en otro vial para volver a extraer empleando 10µl de un disolvente

fuerte de extracción rápida, analizando 1µl del extracto por GC-MS con las mismas condiciones del análisis anterior. La masa del disolvente de cada extracto ($M_{débil} + M_{fuerte}$) se calcula mediante el método de estándar interno, calculando el porcentaje de la masa extraída P mediante el disolvente débil usando la Eq. (2) de la tabla 13. La muestra 2 se calienta moderadamente y se analiza usando el mismo procedimiento que para la muestra 1 para determinar el porcentaje de extracción después del calentamiento P_T . La distancia D entre los valores P y P_T se calcula usando la eq. (3) de la tabla 13.

Método	Muestra 1 (normal)	Muestra 2 (envejecida artificialmente)
Muestreo	10 micro-discos (1mm de diámetro) de tinta del papel	
Tratamiento	Sin tratamiento	Calentamiento (ej. 70° C, 60 min.)
Extracción débil	10 µl de un disolvente apropiado débil (ej. tetracloruro de carbón)	
Análisis 1	Extracto analizado por GC/MS	
Resultados 1	$M_{débil}$ =masa del disolvente	$M_{débil}$ =masa del disolvente
Extracción fuerte	Después del secado, en 10 µl de un disolvente apropiado fuerte (ej. cloroformo)	
Análisis 2	Extracto analizado por GC/MS	
Resultados 2	M_{fuerte} =masa del disolvente	M_{fuerte} =masa del disolvente
Eq. (2)	$P (\%) = 100 \times [M_{débil} / (M_{débil} + M_{fuerte})]$	$P_T (\%) = 100 \times [M_{débil} / (M_{débil} + M_{fuerte})]$
Eq. (3)	$D (\%) = P - P_T$	

Tabla 15.- Metodología para medir el campo de disminución de la habilidad de extracción de los disolventes

Cuando el valor del parámetro $D \geq 15\%$ significa que la tinta es fresca, que tiene menos de 8 meses de antigüedad, ya que aún no se encuentra en proceso de reposo. Cuando el parámetro $D < 10\%$ sugiere que la tinta es antigua y su data es superior a los dos meses. Por último, cuando ese parámetro D se encuentra entre un 10%-15%, se deben realizar otras mediciones para realizar cálculos estadísticos que determinen el valor promedio del parámetro y poder ponderar respecto al diagnóstico de datado.

Este autor sugirió que en los casos reales es necesario reducir este parámetro D para determinar la antigüedad real de la tinta, comparándola con muestras de referencia si la tinta es conocida, o bien, determinar de forma precisa los umbrales del factor D . El autor propone para los casos reales que: cuando $D \geq 20\%$ se corresponde con tintas de antigüedad menor a los cinco meses; y, por otro lado, cuando $D \geq 5\%$ se corresponde con tintas de bolígrafo más antiguas de seis meses. Posteriormente este autor ha seguido modificando los valores de umbrales para determinar la antigüedad de las tintas. En la 60th Conferencia de la Sociedad Americana para el Examen de los documentos cuestionados (2002), indicó que, cuando el parámetro $D \geq 18\%$ se

corresponde con tintas de bolígrafo cuya antigüedad es menor a los seis meses, o bien, cuando $D \geq 4\%$ se corresponde con tintas de bolígrafo cuya antigüedad es menor a los dos años. La última modificación realizada por este investigador fue en su exposición en el VII Congreso Internacional de Peritos en Documentoscopia, y según un testado en el año 2011 realizado con muestras reales de tinta.

Por último, Aginsky ha indicado que este parámetro es útil para determinar si la tinta se encuentra en proceso de reposo, ya que cuando la tinta es fresca el valor de P es alto respecto al valor de P_T que es menor, por lo que la medida cuantitativa del parámetro D sería alto y eso significaría que la muestra estaría secándose. Si bien, cuando la tinta es antigua, el valor de P y P_T serían cercanos, siendo el parámetro D bajo, ya que la muestra se caracteriza porque se ha secado. El autor intentó definir los valores límites usando diferentes bolígrafos (V. Aginsky, 2002). La influencia en el proceso de secado según la formulación de la tinta se definió en el trabajo de Bügler y sus colaboradores, seleccionando las tintas de la biblioteca del Instituto de Ciencias Forenses de la Oficina de Investigación del Estado de Bavarian. Estos autores hallaron que cuando el hallazgo de un parámetro de envejecimiento y la cantidad de fenoxietanol son altos, esto es indicativo de que la tinta es fresca, mientras que con la ausencia de dicho parámetro alto únicamente puede darse una conclusión indeterminada (Bügler, J.H.; Buchner, H.; Dallmayer, 2008).

Estos resultados son extrapolables siempre y cuando las tintas hayan sido almacenadas en condiciones medioambientales normales, a temperatura ambiente, y en condiciones constantes de humedad e iluminación (V. N. Aginsky, 1996a). Los disolventes débiles se caracterizan porque definen un determinado campo de extracción de los componentes volátiles de las tintas dependiendo de la antigüedad. El disolvente fuerte se caracteriza porque extrae completamente los componentes volátiles de las tintas. El cálculo de los porcentajes de extracción permite discriminar entre tintas antiguas y frescas.

Parámetro	Valor umbral	Antigüedad de la entrada de tinta	Literatura
D	Aprox. > 15	Menos de 8 meses	(V. N. Aginsky, 1996b)
	Aprox. < 10	Más de 2 meses	
	Aprox. >10 - <15	Más análisis	
	≥ 20	Menos de 5 meses	
	≤ 5	Más de 6 meses	
D	≥ 18	Menos de 6 meses	(V. Aginsky, 2002)
	≥ 12	Menos de 8 meses	
	≥ 8	Menos de 12 meses	
	≥ 6	Menos de 18 meses	
	≥ 4	Menos de 24 meses	

	0,9 - 3,2	Más de 6 meses	
D	5,4 - 5,7	Menos de 2 años	(V. Aginsky, 2002)
	12,6 - 14,8	Menos de 8 meses	

Tabla 16.- Resumen de los umbrales definidos por Aginsky

d) *Métodos basados en la determinación de ratios entre disolventes y colorantes (Cantu, A.A.; Brunele, 1987)*

1.- *Metodología basada en la determinación de ratios entre disolventes y colorantes (V. N. Aginsky, 1994)*. La metodología desarrollada por Aginsky (1993, 1994, 1997) se basó en combinar la cromatografía de gases con los métodos espectrométricos para determinar la ratio de la masa entre los disolventes y las tinturas de las tintas. Si bien, esta metodología exigía conocer la fórmula de la tinta cuestionada. La metodología propuesta por Aginsky media la concentración de todos los disolventes y tintes para buscar aquellas ratios que estuvieran asociadas con la antigüedad de la tinta, por ejemplo, volátil/volátil; tinte/tinte y tinte/volátil.

El procedimiento experimental consistía en determinar la formulación inicial de la tinta mediante TLC, GC y GC-MS. La tinta se extraía directamente del papel. Las masas de los componentes volátiles se medían por GC-MS, usando estándar interno, midiendo el área de los picos máximos. Los tintes se extrajeron con piridina para determinar los valores de absorbancia. Los principales hallazgos obtenidos con esta metodología es que la antigüedad de la tinta puede determinarse mediante el estudio de los ratios disolventes-disolventes, colorantes-colorantes y disolventes-colorantes.

2.- *Metodología basada en la determinación de ratios entre disolventes y colorantes por HPLC-DAD-FL (Kirsch, D; Seiler, P; Anheier, B.; Köhler, 2012)*. Este método monitoriza en función del tiempo la ratio entre el disolvente fenoxietanol y el tinte de triarilmetano violeta de metilo 8, empleando cromatografía líquida de alta resolución HPLC combinada con un DAD (tintes) y un detector de FL (disolventes). La señal del fenoxietanol se detecta por FL al máximo de longitud de onda de 310nm, hallando que el tinte de triarilmetano se detecta por DAD al máximo de longitud de onda de 580nm.

La base teórica de este método es que, al menos dos procesos físicos forman la aparición de las curvas de envejecimiento en las tintas, por un lado, el desplazamiento y difusión de los disolventes en el papel, y, por otro lado, la evaporación de los disolventes. Las fases del proceso analítico se describen en la

tabla 17. La estimación de la antigüedad de la tinta se basa en la ratio del fenoxietanol con el tinte de triarilmetano.

1. Extracción del fenoxietanol y las tinturas de las muestras de tinta en el papel
2. Separación de los compuestos de las tintas mediante HPLC
3. Detección del fenoxietanol por fluorescencia
4. Detección de las tinturas de triarilmetano por diodo de array
5. Normalización ratios intensidades señal del fenoxietanol y las tinturas de triarilmetano

Tabla 17.- Resumen del procedimiento analítico (Kirsch, D; Seiler, P; Anheier, B.; Köhler, 2012)

Los compuestos de las tintas se extraen mediante tres microperforaciones de 1mm de diámetro del papel con tinta, empleando una solución de etanol con un 0,5% de ácido fórmico. La metodología discrimina un intervalo de confianza para diferenciar las tintas frescas de las tintas antiguas empleando el test de Neumann y los tiempos medios de vida de las tintas. Cuando se observan tendencias en las muestras de las tintas es que son frescas. Las curvas de normalización generan curvas de envejecimiento débiles, ya que las ratios muestran unos intervalos de reposo a los 120 días, con unos intervalos de confianza del 95%. Estos valores se dan con independencia de que se emplee el test de Neumann o los cálculos de la vida media.

El test de tendencia de Neumann y el cálculo de los tiempos de vida media en las curvas de antigüedad de las tintas, permiten definir unos límites de confianza para discriminar entre las tintas frescas y las tintas antiguas. El límite de discriminación es en el intervalo de aproximadamente los cuatro meses, hallando algunas excepciones en escalas mayores de tiempo. El estudio de tendencia es la parte fundamental de este método. La fiabilidad de los resultados depende de la cantidad de los puntos de muestreo, ya que son estos los únicos que nos permiten disponer de los suficientes datos de tendencia para que puedan considerarse significativos.

e) Métodos modernos basados en la extracción de los disolventes mediante calor para la evaluación de la antigüedad de la tinta

1.- Procedimiento de evaluación de la antigüedad de la tinta por Bügler y sus colaboradores (Bügler, J.H.; Buchner, H.; Dallmayer, 2008). Se basa en la determinación de ratios de los componentes volátiles de las tintas mediante TD acoplada a GC-MS. La metodología se ha revelado exitosa para el datado las tintas de bolígrafo de secado lento, en intervalos cortos de tiempo. La metodología ha sido optimizada para establecer la cantidad de los componentes volátiles desorbidos a baja temperatura, en oposición a los componentes volátiles desorbidos a temperatura alta.

Se ha utilizado un parámetro independiente a la masa de la tinta y un sistema de muestreo que protege a la muestra de posibles contaminaciones.

Por otro lado, lo importante de esta metodología es que opera con la misma muestra de tinta calentada a dos temperaturas diferentes, descartando los errores significativos cuando se comparan dos fracciones de la misma tinta que se supone deben tener la misma masa. El fenoxietanol es el disolvente monitorizado en las tintas. Las cantidades iniciales del fenoxietanol en las tintas actuales giran en torno a los 30-140 ng/mm, perdiéndose cerca del 95% cuando la tinta se deposita en el papel, en el intervalo de los tres primeros días. Con posterioridad el fenoxietanol se pierde de forma no significativa, aunque permanente, quedando finalmente atrapado en la resina y en el papel donde permanece constante y en cantidades residuales (se han observado cantidades detectables de fenoxietanol en muestras de tinta con 50 años de antigüedad). El procedimiento consiste en desorber la misma muestra de tinta en papel a dos temperaturas diferentes, optimizando las temperaturas a 90°C y a 200°C. Las masas de fenoxietanol obtenidas a desorción baja (M_{baja}) y a desorción alta (M_{alta}) se utilizan para calcular una ratio llamado V , asociado a la curva de antigüedad de la tinta.

Método	Muestra 1 (normal)	Muestra 2, 3, 4 y 5 (envejecida naturalmente)
Muestreo		0,5mm de tinta en el papel
Tratamiento	Sin tratamiento	Tras varias semanas
Extracción débil		90°C (termodesorción)
Análisis 1		Extracto analizado por GC/MS
Resultados 1	M_{low} =masa del disolvente	M_{low} =masa del disolvente
Extracción fuerte		200°C (Termodesorción)
Análisis 2		Extracto analizado por GC/MS
Resultados 2	M_{high} =masa del disolvente	M_{high} =masa del disolvente
Eq. (4)	$V_1(\%)= 100x[M_{low}/(M_{low}+ M_{high})]$	$V_n(\%)= 100x[M_{low}/(M_{low}+ M_{high})]$
Test de evaluación	Test de tendencia estadística de Neumann	

Tabla 18.- Procedimiento para determinar el factor de antigüedad de la tinta $V\%$ (Bügler, J.H.; Buchner, H.; Dallmayer, 2008) (Weyermann et al., 2011)

La ratio de V entre las cantidades de fenoxietanol obtenidas a baja temperatura en oposición a la cantidad de fenoxietanol obtenida a alta temperatura, es una evaluación directa de la antigüedad de las tintas de bolígrafo. Los resultados son independientes de la masa de tinta, pero dependientes del papel. Los valores de los parámetros usados para determinar la antigüedad de las tintas resultan ser más altos en los papeles de oficina de 80gr/m². Los resultados experimentales de esta

metodología han revelado tres tipos de comportamientos en las tintas cuando se desorben a temperaturas bajas. Por un lado, una porción de tintas que carecen de cantidades detectables de PE, por otro lado, otra porción de tintas que envejecen rápidamente y entran en reposo en las primeras dos semanas, y, por último, un conjunto de tintas que envejecen mucho más lento y su reposo se encuentra en los primeros meses hasta el año y medio. Los criterios de decisión definidos por los autores para determinar la antigüedad de la tinta es que, cuando $V > 10\%$ la tinta es fresca, si $V > 25\%$ la tinta tiene menos de dos meses de antigüedad, y si V es $< 10\%$ no se puede realizar ninguna conclusión.

Parámetro %	Valor	Edad de la tinta	Literatura
V	$> 25\%$	Menos de 2 meses	(Bügler, J.H.; Buchner, H.; Dallmayer, 2008)
	$> 10\%$	Menos de 3-4 meses	(Bügler, J.H.; Buchner, H.; Dalmayer, 2006)
	$< 10\%$	Inconcluso	(Bügler, J.H.; Buchner, H.; Dallmayer, 2008)

Tabla 19.- Valores del factor V para determinar la antigüedad de la tinta (Weyermann et al., 2011)

Los investigadores comprobaron la existencia de un amplio número de tintas de rápido envejecimiento y de las que no se podían llegar a claras conclusiones cuando ese parámetro de V se encontraba por debajo del 10%. Los autores han llegado a sostener que sus resultados únicamente son aplicables a tintas que no tienen más de un año de antigüedad (Bügler, J.H.; Buchner, H.; Dallmayer, 2008). Cuando se pretende extrapolar su aplicabilidad a los casos forenses, únicamente es efectivo para determinar tintas cuya antigüedad se encuentra en el intervalo de los 3 o 4 meses, o bien, dentro de los primeros seis meses (Bügler, J.H.; Buchner, H.; Dalmayer, 2006).

Por último, en investigaciones recientes diseñadas para comprobar la sensibilidad del método mediante su aplicabilidad entre diferentes laboratorios forenses, a pesar de que la mayoría de las tintas son de rápido envejecimiento, pudieron apreciar la existencia de algunas tintas cuya etapa de reposo aparecía a los 1,5 años (Koenig et al., 2015).

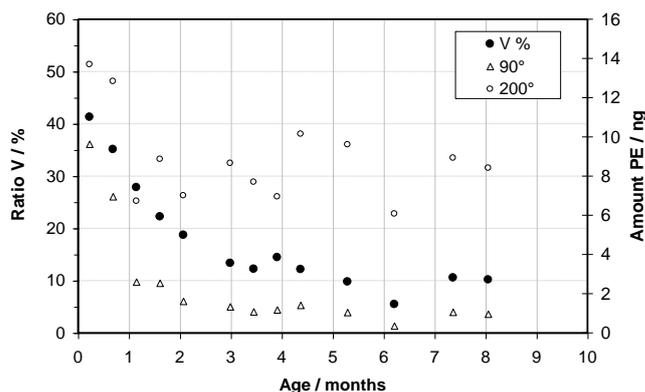


Figura 12.- Tendencia del ratio V y concentración PE (J. H. Bügler, 2012).

La novedad de este método es que introduce el concepto de tendencia para determinar la antigüedad de la tinta en un documento, renunciando a los envejecimientos artificiales, ya que estos pueden introducir falsos positivos y falsos negativos en los resultados analíticos. Los autores recomiendan llevar a cabo cinco análisis, cada dos semanas, en el intervalo de dos meses, dejando que las muestras de tinta sequen naturalmente bajo condiciones ambientales. La técnica del envejecimiento artificial se discute actualmente por la comunidad científica, ya que no se ha demostrado reproduzca adecuadamente el envejecimiento natural (Weyerman, C.; Spengler, 2008). La técnica asume la existencia de un descenso en los parámetros de las tintas que tienen que ver con los componentes volátiles cuando estas se encuentran envejeciendo. Se evalúan los descensos significativos de estos parámetros en las tintas mediante la aplicación del Test de Tendencias Estadístico de Neumann (Kromidas, 2000; Neumann, J.; Kent, R.; Bellison, 1941).

La regla general es que, se puede determinar la antigüedad de una muestra de tinta a pesar de no existir curva de envejecimiento conocida. Por otro lado, los autores han reformulado los parámetros V cuando se pretende aplicar a los casos forenses. Cuando es mayor a un 20% la tinta tiene una antigüedad menor a los 30 meses, los valores de V entre un 10 y un 15% indican respectivamente que la tinta tiene entre 15 y 9 meses, y, por último, los valores bajos del parámetro V por debajo del 5%, indican conclusión indeterminada. Como razonamiento de seguridad aplicado a los casos forenses, indican que, si el parámetro de V se encuentra por debajo del 10%, el test sigue siendo inconcluso. Según debate realizado por los autores en el VII Congreso Internacional de Peritos en Documentoscopia SIPDO, afirmaron que, cuando el parámetro V% es significativo, la tinta tiene menos de seis meses, en cambio, cuando este parámetro no es significativo, los resultados de la datación son inconclusos.

La importancia de esta metodología es que es la única que ha sido acreditada por una Norma ISO (17025) en el mes de marzo de 2009 (Bügler, J.H.; Buchner, H.; Dallmayer, 2008). Esta metodología ha intentado implementarse en varios laboratorios forenses del ámbito europeo (Weyermann et al., 2011). Por último, los autores indican claramente las limitaciones de esta metodología, ya que ésta sólo es aplicable si la tinta tiene fenoxietanol y si tiene unos pocos meses de antigüedad. La oportunidad del éxito de esta metodología disminuye con el incremento de la antigüedad de la tinta.

2.- *Procedimiento de evaluación de la antigüedad de la tinta por San Roman et al.* (San Román et al., 2015). La metodología se basa en la monitorización de los

parámetros analíticos llamados β en los compuestos volátiles de las tintas, en función del tiempo, usando la microextracción en fase sólida múltiple de espacio en cabeza MHS-SPME, acoplada a un GC-MS. La monitorización de los disolventes, en función del tiempo, se calcula mediante la sumatoria de las áreas de los picos relativos de varias extracciones consecutivas, ambas realizadas sobre la misma muestra de tinta. La datación de la tinta se determina mediante un parámetro denominado β que es característico de cada analito. Este parámetro β depende de la matriz de la muestra y de las condiciones de extracción seleccionadas (Kolb, B.; Ettre, 2006).

La medición del parámetro β , en función del tiempo, se calcula mediante la ecuación $[\ln A_i = \ln A_1 + (i - 1) \cdot \ln \beta]$. Una vez se obtiene ese valor β , el área total del analito (AT) se calcula con una segunda ecuación $[A_T = \sum A_i = A_1 / (1 - \beta)]$, monitorizando cómo cambia ese parámetro en las tintas con el tiempo. Es más, se utiliza como información complementaria en la datación de las tintas las ratios de las extracciones sucesivas. El parámetro β es dependiente a la masa de tinta (Serrano, E.; Beltran, J.; Hernández, 2009). Las concentraciones reales de los compuestos en la matriz original de la tinta se obtienen mediante una calibración externa en la que se usan estándares de referencia (San Roman, I; Alonso, M.L.; Bartolomé, R.M.; Alonso, 2014).

Los investigadores observaron diferentes valores β para diferentes edades de las tintas. Los valores β del compuesto fenoxietanol eran bajos en los primeros días de antigüedad de la tinta, observando un efecto contrario de los valores β cuando las tintas tenían una mayor antigüedad. El estudio únicamente ha permitido a los autores obtener regresiones lineales en el secado del disolvente fenoxietanol para las muestras reales de cuatro tintas con una antigüedad de cero hasta los cinco años. La regresión lineal se trazó mediante el logaritmo de los valores β frente al logaritmo de la edad de cuatro tintas de 0 hasta los 5 años. Los disolventes alcohol bencílico, benzaldehído, fenol y hexileno glicol no mostraron relaciones significativas entre los logaritmos de los valores β y los logaritmos del tiempo.

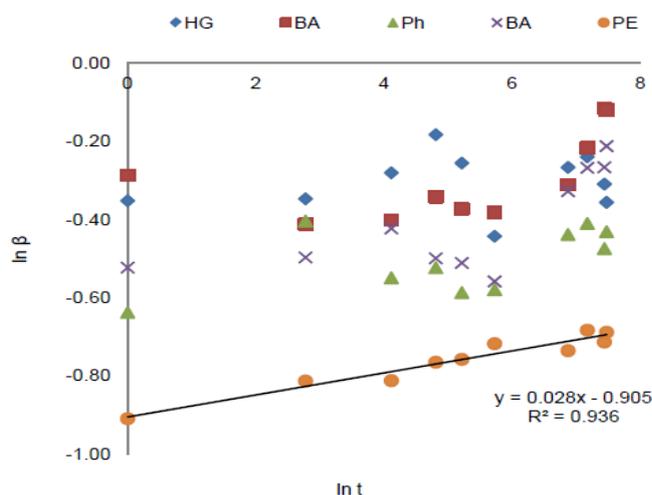


Figura 13.- Regresión lineal del secado de los disolventes de una muestra real de tinta de un bolígrafo Bic negro medio, Tel Aviv (San Román et al., 2015).

Aunque este método ha mostrado evidencias experimentales de cómo el parámetro β puede permitir datar las tintas de los bolígrafos dentro de los primeros cinco años de antigüedad, con un margen de error en torno al 21%, los resultados de este método aún son incipientes, ya que derivan únicamente de monitorizar los compuestos orgánicos volátiles en las muestras reales de cuatro bolígrafos de la marca BIC, con una antigüedad de 0 a 5 años. Es más, en una de las muestras de tinta de un bolígrafo Bic (color negro) no se hallaron resultados significativos. Una novedad del estudio es la poca muestra de tinta necesaria para la datación, ya que el método ha sido optimizado para operar con un microdisco de tinta de 1,25mm de largo, lo que es importante en el ámbito forense. Por otro lado, este método ha ofrecido resultados positivos en las pruebas a ciego, considerando que el principal obstáculo pueda hallarse en el tratamiento previo de la muestra que puede influir en la ulterior reproducibilidad de la metodología.

Según reconocen los autores, este método aún debe validarse por otros laboratorios usando muestras reales de tintas, de marcas diferentes, monitorizando el parámetro β y las ratios de las extracciones sucesivas mediante MHS-SPME.

Año	Autor	Método
1982	Stewart	GC-FID
1985	Humecky	Espectroscopia de infrarrojos FTIR
1988	Cantú	Envejecimiento acelerado de la tinta para comparar una tinta consigo misma
	Aginsky	Métodos cromatográficos y espectrométricos para determinar la ratio de los componentes volátiles/tinturas
1993, 2000	Braceau,	Cromatografía de gases para determinar la disminución de los componentes volátiles
	Gaudreau	Microextracción en fase sólida mediante cromatografía de gases espectrometría de masas GC-MS
2002	Brazeau, Gaudreau	Cromatografía de gases espectrometría de masas mediante la técnica del envejecimiento acelerado
2003	Andrasko	Microextracción en fase sólida mediante cromatografía de gases espectrometría de masas
2004	La Porte et. al	Incidencia del fenoxietanol en las formulaciones de las tintas
2004	Lociciro, Mazzella, Dujourdy, Lock y Margot	Cuantificación del fenoxietanol por cromatografía de gases espectrometría de masas
2005	Bügler, Buchner, Dallmayer	Desorción termal en dos fases acoplada a la cromatografía de gases espectrometría de masas
2007	Weyermann	Determinación de la variación del fenoxietanol con el tiempo, en condiciones de laboratorio, mediante cromatografía de gases espectrometría de masas
2008	Weyermann, Spengler	Elaboración de curvas de envejecimiento natural basándose en las curvas de envejecimiento artificial
2014	San Román et. al.	Determinación del parámetro β del fenoxietanol para la determinación de la antigüedad de la tinta

Tabla 20.- Cronología de los métodos de evaluación para la determinación de la antigüedad de la tinta (Weyermann et al., 2011)

2.2.-

Parámetros científicos en la peritación de datado de tintas.

2.2.1.- La importancia de la tinta en el datado de documentos.

El fundamento de los métodos de datación de documentos realizados mediante el análisis de las tintas, se basa en que la determinación de la fecha de un documento es posible, si pudiese medirse el comportamiento de los componentes de las tintas en función del tiempo. El análisis de las tintas se puede realizar con fines de datación para determinar el tiempo que lleva en contacto con el papel y dilucidar la existencia de fraude respecto a la fecha consignada en el documento.

Como se ha visto en los capítulos anteriores, la datación estática se basa en los cambios industriales de la composición de la tinta con el paso del tiempo. Los métodos de datado basados en los enfoques estáticos han utilizado y siguen usando complejas bases de datos de tintas creadas para diferentes regiones geográficas y de amplios intervalos temporales (BKA, ATF, etc.). La datación dinámica se ha basado en la monitorización del secado de los disolventes y en la degradación de los colorantes con el paso del tiempo, determinando los parámetros de envejecimiento y las cinéticas. La base científica es que, si dichos parámetros son reproducibles bajo ciertas circunstancias dadas, es posible determinar la edad de una entrada de tinta en el papel.

El reto principal a superar por los métodos de datado mediante análisis químico de las tintas es que las curvas de envejecimiento se encuentran influenciadas por muchos factores que pueden acelerar o frenar las cinéticas de los parámetros usados para construir las curvas de antigüedad. Si bien, es el tiempo aquel que sigue siendo la principal causa de envejecimiento de las tintas, hallando como los cambios cuantitativos y cualitativos en la formulación de las tintas, una vez que se depositan en el papel, pueden estudiarse mediante distintos instrumentos analíticos. La monitorización de los compuestos, en función del tiempo, permite construir curvas de envejecimiento.

Los principales cambios producidos en las tintas cuando se depositan en los papeles son la polimerización y endurecimiento de las resinas, la volatilización de los disolventes y la degradación de los colorantes. Cuando las tintas de escritura se depositan en los papeles, ocurren diferentes procesos físicos y químicos provocados por importantes cambios en las formulaciones de las tintas que cambian las propiedades. (Weyermann, Céline; Kirsch, D.; Spengler, 2007). Por ejemplo, cuando las resinas se endurecen, disminuye la solubilidad de las tintas y, más importante aún, la de los colorantes. Los disolventes y los colorantes quedan atrapados en la matriz de la tinta, siendo más complicada su extracción a medida que envejecen (Ezcurra et al., 2010). Los cambios más drásticos, desde el punto de vista cuantitativo, ocurren en los disolventes, ya que la mayor parte de los componentes volátiles se evaporan en los primeros minutos, justo después de que las tintas se depositen en los papeles. Los autores indican unas pérdidas superiores al 90% de masa de disolvente inicial en las primeras horas (Cantu, 1996). Posteriormente la cantidad de los componentes volátiles disminuye de forma gradual en torno a un intervalo de 1 a 2 años, quedando luego en

reposo (San Román et al., 2015). Este tiempo de reposo es dependiente de la fórmula de la tinta y de las condiciones de almacenamiento.

Las tintas de escritura pueden dividirse en tres grandes grupos, por un lado, las tintas viscosas de los bolígrafos, por otro lado, las tintas fluidas de las roller-ball, los rotuladores y de punta de plástico extruido y, por último, las denominadas tintas gel. Todas las tintas, con independencia que pertenezcan a útiles de escritura manual, impresoras o dispositivos industriales de imprenta, se caracterizan por una fracción colora diluida o dispersa en un vehículo portador llamado disolvente. Las fracciones coloras de las tintas son mezclas complejas de tintes y pigmentos dispuestas en solventes orgánicos de secado rápido y otros componentes usados para cumplir las principales propiedades de las tintas. Por ejemplo, las resinas regulan la viscosidad y facilitan la adherencia de los colorantes a los sustratos de papel. Por último, tenemos otros componentes minoritarios como son los humectantes destinados a la absorción de la humedad, los inhibidores de corrosión, los lubricantes para impedir el secado, o bien, los agentes intensificadores de los procesos de secado.

Las investigaciones vienen a señalar que las distribuciones medias de los componentes usados en las tintas, antes de que se depositen en los papeles y cuando se encuentran al granel en el interior de los receptáculos de los útiles escriturales, se refiere a un 50% de disolventes o ingredientes fluidos, a un 25% de colorantes o ingredientes diluidos y sólidos, así como a un 25% de resinas y otros aditivos complementarios (Antonio et al., 1995). Aunque los aditivos han sido escasamente investigados en las metodologías de datación de tintas, sus efectos en las cinéticas de evaporación de los disolventes y en la degradación de los colorantes no quedan aún claros. Los autores no descartan una influencia directa de estos en las cinéticas de volatilidad de los disolventes y en la degradación de los colorantes (Weyermann et al., 2011). Los agentes aditivos, tales como desecantes, almidones, ceras, aceites, antioxidantes, gomas y lubricantes, proporcionan una serie de características únicas a las tintas y son aquellos componentes que permiten distinguir las unas de las otras.

Los agentes tensoactivos contribuyen a la dispersión de los pigmentos y mejoran la humedad. Los desecantes actúan como catalizadores para aumentar la velocidad de oxidación y el secado de los vehículos (derivados del cobalto, el manganeso y el plomo), los almidones y otros polvos secos (magnesio) se emplean para dar cuerpo a las tintas, las ceras se utilizan para impedir que las hojas de papel se peguen las unas con las otras y reducir la pegajosidad de las tintas (ceras de

parafina, polietileno, de abeja, etc.), los aceites de reducción contribuyen a la penetración y mejorar el secado, los antioxidantes se utilizan para reducir el secado excesivo, las gomas añaden viscosidad y nitidez, y, por último, los lubricantes (vaselina, engrasadores, sebos, etc.) reducen el grado de pegajosidad y el tiempo de secado, ayudando a la lubricación de las tintas (Richard L. Brunelle, 1985).

Las metodologías de datación de tintas se han basado casi exclusivamente en las tintas de bolígrafo, un dispositivo compuesto por una caña, un depósito que aloja la tinta al granel y una esfera rotatoria. Las tintas de los bolígrafos actuales se componen básicamente de una fracción colora compuesta por una mezcla de colorantes (tintes y pigmentos), un gas portador o vehículo con una mezcla de uno o varios disolventes orgánicos de secado rápido, así como resinas y otros compuestos en fracciones menores, tales como oxidantes, biocidas, lubricantes, plastificantes, etc.

La historia de la patente del bolígrafo arranca en 1888 con la idea innovadora de John Loud, y tras varios intentos frustrados por querer introducirlo en el mercado, concretamente en 1935 por los checoslovacos Paul V. Eisner y Wenzel Klimes, dichas expectativas de producción quedaron frustradas por la II Guerra Mundial. Los últimos responsables de experimentar con la idea del bolígrafo fueron Ladislao Biro et. al. en 1935 (Richard L. Brunelle, 1985). La distribución de Biro se concentró en América de Sur.

El bolígrafo ideado en 1939 por Ladislao Biro funcionaba con un nuevo sistema de alimentación de tinta basado en la capilaridad sustituyendo el flujo por gravedad de las plumas fuente. Este útil llamado bolígrafo estaba construido por una cavidad en miniatura que alojaba una esfera, de aproximadamente un milímetro de diámetro, responsable de trasladar la tinta al papel. Por otro lado, disponía de un cartucho que podía alojar la tinta durante muchos meses, sin que fuera necesario recargarla. Las tintas de los bolígrafos anteriores a 1950, se secaban en el papel de forma instantánea y se basaban en colorantes gelatinosos de base oleosa. Tras la II Guerra Mundial los principales fabricantes de tintas de los EE.UU., Parker, Sheaffer y Eversharp, comenzaron a buscar las patentes del bolígrafo e intentar mejorar su funcionalidad. El segundo avance en la funcionalidad del bolígrafo se debe a Milton Reynolds et. al., ya que estos investigadores innovaron para que la bola del bolígrafo se alimentara por la simple gravedad. Los bolígrafos que se desarrollaron tras la II Guerra Mundial estaban muy lejos de ser perfectos. El bolígrafo ideado por Reynolds tenía una serie de problemas en su mecanismo, ya que éste goteaba tinta, producía brincos y tenía

problemas de direccionalidad. La razón era que las partes que componían el bolígrafo no encajaban a la perfección.

Aunque en la década de 1930 existían algunos pocos ejemplares de bolígrafos en Europa, su distribución no se hizo patente hasta 1944-1945, concretamente en el continente americano cuando se vendieron por los almacenes Gimbel (New York) cerca de 50.000 bolígrafos. En 1947, el bolígrafo entró en crisis debido a la poca calidad en el trazado de la tinta, hallando como la esfera rotatoria se atascaba por pequeñas partículas sólidas, el cartucho se degradaba, la puntera se estropeaba y la tinta goteaba, incluso aunque este dispositivo no se utilizara. Tras varias mejoras, ya en 1950 los bolígrafos se convirtieron en útiles de escritura aceptables, siendo el responsable de la mejora de la tinta el químico húngaro llamado Fran Seec. Este investigador desarrolló un nuevo tipo de tinta de bolígrafo a base de glicoles que secaba instantáneamente y era intransferible. Las tintas a base de glicoles comenzaron a comercializarse por la marca comercial Paper Mate.

Las tintas de los bolígrafos actuales están compuestas por colorantes sintéticos disueltos en distintos disolventes orgánicos de rápido secado. La gran mayoría de los colorantes usados son solubles en disolventes orgánicos, también pueden incluirse pigmentos insolubles en suspensión como la ftalocianina de cobre. Los colorantes de las tintas de bolígrafo pueden contener hasta un 50% del total de la fórmula de la tinta, lo que produce una tinta viscosa y de consistencia. Otros ingredientes celosamente guardados en secreto por los fabricantes, suelen ser los materiales ácidos, las resinas, los agentes tensoactivos y los productos para ajustar la viscosidad. Entre los materiales ácidos empleados se encuentran los ácidos grasos que actúan como lubricantes de la esfera rotatoria y neutralizan los colorantes. Las resinas pueden ser naturales o polímeros sintéticos empleadas para ajustar la viscosidad, afectando a propiedades como la adherencia, pegajosidad y elasticidad, etc. Algunas de estas resinas también se utilizan para lubricar la esfera rotatoria.

Los lubricantes son compuestos importantes por su estabilidad y porque son los directamente responsables de que las punteras de los bolígrafos giren libremente. Los lubricantes han sido patentados por los fabricantes de las tintas en los últimos 20 años. El ácido oleico es el lubricante más común empleado en las tintas de los bolígrafos, aprovechando sus propiedades para usarse como desecante y poder ajustar la viscosidad de las tintas. Los agentes tensoactivos favorecen y ajustan las características humectantes de las tintas, así como la tensión superficial, favoreciendo

que las tintas mojen el metal de la puntera. Los biocidas se añaden para evitar los crecimientos microbianos. Otros aditivos orgánicos que se utilizan son, por ejemplo, anticorrosivos o mejoradores de la solubilidad de los colorantes. Los anticorrosivos protegen la bola y la puntera de metal.

Las tintas de bolígrafo también emplean agentes espesantes poliméricos dispersables en agua para dar estabilidad. Los agentes pseudoplásticos permiten el flujo de tinta a través de la bola. Los bolígrafos fabricados antes de 1950 utilizaban disolventes de base oleosa, como aceite mineral, aceite de linaza, ácido recinoleico, metil y etil ésteres de ácido recinoleico, monoricinoleato de glicerina, ácidos grasos de coco, derivados de sorbitol y plastificantes como el tricresilfosfato. Los colorantes predominantes en esa época eran los ferrogálicos y colorantes solubles en disolventes oleosos. Las tintas de los bolígrafos fabricadas después de 1950, constituidas a base de glicoles, dieron preferencia al etilenglicol. Los colorantes usados en las tintas con base oleosa, por ejemplo, la nigrosina en las tintas negras, se caracterizaban porque perdían el color y el brillo con rapidez, usándose principalmente el violeta de metilo, el azul victoria, el rojo rodamina, la verde victoria y la ausamina, incluso, carbón o grafito para darles permanencia. Las tintas modernas, con base de glicol, contienen colorantes de quelato metalizado especialmente tratados para que sean solubles en glicol u otros disolventes similares (Levinson, 2001). Los colorantes más populares son los azules basados en el compuesto de ftalocianina de cobre. Por otro lado, los colorantes básicos no metalizados utilizados en las tintas con base oleosa, aún hoy día son muy empleados, primero se convierten en sales orgánicas solubles en glicol mezclándolos en ácidos orgánicos como el oleico, transformándolos de solubles en aceite a solubles en alcohol.

Los bolígrafos, aún hoy día, son los instrumentos de escritura más utilizados en nuestras vidas cotidianas, ya que estos se han ido perfeccionando para evitar que con el paso del tiempo provoquen manchas, decoloraciones, emborronamientos, etc. Las mezclas de los componentes principales de las tintas de los bolígrafos también han ido ajustándose, predominando en la actualidad las mezclas de disolventes tipo glicoles (alcohol bencílico, fenol, fenoxietanol, etanol butoxi, etc.), las sustancias coloras tipo colorantes de la familia de las pararosanilinas, los pigmentos queratizados de ftalocianina de cobre, etc. y, por último, las resinas de fenol-acetona-formaldehído.

Los fabricantes aún se siguen esforzando en el diseño y la creación de patentes de tintas caracterizadas por el rápido secado para evitar manchas,

corrimientos o degradaciones. Los pigmentos de las ftalocianinas han sido un importante avance a nivel industrial para las tintas de los bolígrafos actuales, usando mezclas especiales de disolventes a base de glicol, agentes colorantes solubles (tintes) e insolubles (pigmentos), coagulantes, agentes resistentes al agua, oleofóbicos, anticorrosivos y otros muchos aditivos que hacen de las fórmulas de tintas unos secretos industriales guardados con mucho celo por los fabricantes.

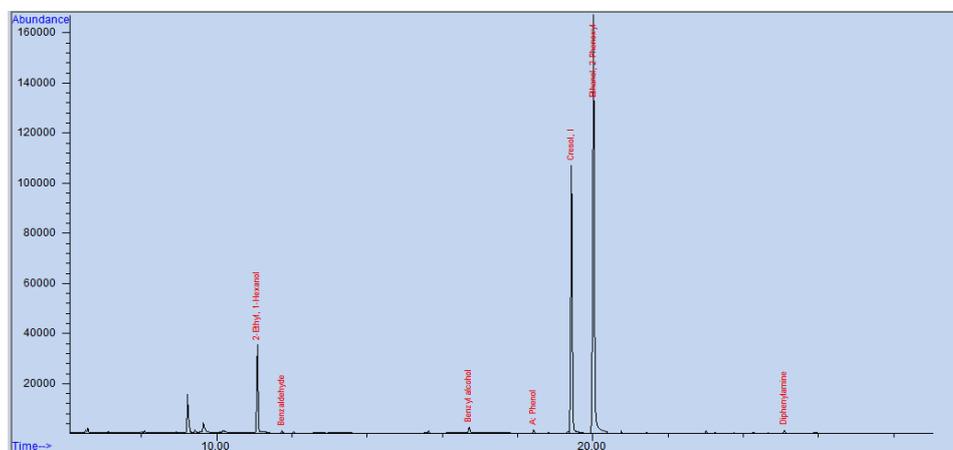


Figura 14.- Cromatograma en el modo SIM de la extracción de 1cm de largo de tinta de un bolígrafo Cross de color azul para el tiempo $t=0$, inmediatamente tras aplicar la tinta al papel. El eje de las [x] representa los tiempos relativos de retención (RT) de los disolventes respecto a un patrón interno (IS). Las señales TIC de los iones seleccionados corresponden a glicoles y alcoholes, correspondiendo la IS a una concentración de 1mg/L de 3 metil-phenol. Los componentes orgánicos volátiles observados en la tinta son fenoxietanol, alcohol bencílico, fenol, etil-hexanol y benzaldehído.

Es más, en la fabricación industrial de estos utensilios se debe conocer que algunos fabricantes únicamente producen tintas, mientras que otros fabricantes únicamente producen útiles de escritura, y otros fabricantes hacen ambas cosas. Este mercado se constituye enormemente complicado en orden a pretender realizar una librería de referencia, debido a la amplitud no controlada y el alto dinamismo de fabricación de útiles escriturales y de formulaciones de las tintas.

Los parámetros asociados a la degradación de los colorantes y a la pérdida de los disolventes en las tintas son los mecanismos físicos y químicos que más han sido estudiados y que contribuyen a determinar la edad de las tintas. Las cinéticas de estos cambios dependen de las condiciones de almacenamiento, la composición inicial de la tinta (estructura de los colorantes, mezcla de disolventes, tipo de resinas, antioxidantes, plastificantes, lubricantes, etc.), la composición química del sustrato de papel, la humedad, la intensidad y longitud de onda de la exposición a la luz, el flujo de aire, la presencia de materiales adyacentes porosos, etc. (Risinger, D. M.; Saks,

2002). Por ejemplo, la influencia de los aditivos en las cinéticas de la evaporación de los disolventes y los colorantes puede asociarse a los agentes emulsionantes, diluyentes, conservantes y demás aditivos que tienen por objeto, entre otros, ajustar el pH, la polimerización y evitar la obstrucción de la tinta. Las cinéticas en el envejecimiento de las tintas en el papel se encuentran influenciadas también por otros muchos contaminantes ambientales como las manchas de grasa, los cosméticos, las colonias, el agua, los líquidos, los contaminantes ambientales, las huellas dactilares latentes, etc., a parte de la composición inicial, la mezcla de compuestos y las condiciones ambientales.

La complejidad de los procesos de envejecimiento de las tintas queda reflejada en las distintas investigaciones internacionales, siendo difícil la interpretación de los resultados experimentales, y, más aún, extrapolarlos al resto de las tintas de los bolígrafos actuales (Starrs, 1994). Las metodologías analíticas validadas y sometidas a la crítica de la opinión científica, únicamente permiten identificar si las tintas tienen pocos meses, o bien, comparar las fechas de dos tintas iguales en composición química, y que, se encuentran en el mismo documento.

Por otro lado, lo que alienta a los investigadores es que muy pocos cambios, o si cabe insignificantes, se producen en las composiciones de las tintas cuando se encuentran guardadas en los interiores de los cartuchos destinados a alojar las reservas de la tinta del elemento escritor. Únicamente cuando las tintas se depositan en el papel, sus composiciones van cambiando por el contacto con el ambiente. Solamente tras un largo tiempo de exposición de las tintas al aire, una vez depositadas en el papel, es cuando los principales procesos físicos y químicos quedan en reposo por el endurecimiento gradual de las resinas, muy concretamente la evaporación de los compuestos orgánicos volátiles. Los colorantes se van degradando con el tiempo de forma mucho más lenta. Son estos indicadores y complejos procesos dinámicos de carácter físico y químico en las tintas los que han alentado a los investigadores a desarrollar metodologías analíticas para la datación de las tintas en los documentos, y, por otro lado, han incentivado a las continuas y crecientes investigaciones científicas internacionales.

2.2.2.- Cinética de los disolventes en la datación.

Los disolventes representan unos porcentajes en torno al 50% en las concentraciones iniciales de las tintas. Las funciones principales de los vehículos es actuar de portadores de los colorantes (tintes y pigmentos) y servir de aglutinantes para fijar esas fracciones coloradas a las superficies de los papeles. Los vehículos determinan las características de pegajosidad y soplado final de las tintas en el sustrato de las fibras celulósicas de los papeles comerciales. Los disolventes usados en las fórmulas de tintas pueden ser agua o tratarse de disolventes totalmente orgánicos. Aunque el agua no suele emplearse como disolvente en las tintas con base de glicol, esta sí que puede estar presente en dichas tintas alrededor de un 10% de la masa.

Los disolventes de glicol son los más empleados en los bolígrafos, el fenoxietanol y el alcohol bencílico son empleados en los bolígrafos Bic, Innoxrom, Sigma, Waterman, etc., así como en la fabricación de una gran variedad de marcas de bolígrafos (Europa, EE.UU., etc.). El mayor cambio que se ha producido en los últimos 15 años, respecto a los disolventes para tintas de bolígrafos, ha sido la eliminación del tolueno (Richard L. Brunelle, 1985). Estos vehículos usados en las tintas se pueden secar por absorción en el papel (aceites no secantes y penetrantes), por oxidación (aceites secantes), por evaporación (glicoles, alcoholes, agua etc.). La cinética de este secado en las tintas puede estar influenciada por catalizadores que aumentan la velocidad de evaporación en contacto con el aire. Concretamente, las tintas de los bolígrafos suelen secarse por volatilidad y absorción del vehículo con las fibras papeleras de origen celulósico. El producto final obtenido, cuando cambia el estado inicial de agregación líquido, se convierte en una película sólida compuesta de colorantes con resinas endurecidas.

Los disolventes tipo glicol son los componentes volátiles más utilizados en las tintas de los bolígrafos actuales, ya que estos deben ser más viscosos que el agua para cumplir los principales requisitos de los consumidores, permitiendo así que las tintas permanezcan líquidas en los depósitos. Los glicoles y los alcoholes se caracterizan por un secado rápido, favoreciendo tanto la precipitación de la solución como la fijación de los colorantes al sustrato de papel. Una novedad de las tintas de glicol es que aún pueden favorecer el proceso de secado más rápido cuando están basadas en un vehículo compuesto por una resina neutralizada por una amina que se disuelve en el glicol adecuado.

Los disolventes utilizados en las formulaciones de las tintas son componentes que se encuentran destinados a volatizarse. Las cantidades iniciales se encuentran en el rango de microgramos y las disminuciones de las concentraciones de estos compuestos se producen muy rápidamente en las primeras horas, días y semanas, desde que salen del cartucho al documento. Tras esta caída brusca, las concentraciones de los disolventes van decreciendo de forma lenta, hasta que finalmente quedan en reposo por la polimerización de las resinas sintéticas.

El tiempo que transcurre para que los componentes volátiles entren en reposo depende de la fórmula inicial de la tinta y de las condiciones de almacenamiento. A medida que transcurre el tiempo y se polimerizan las resinas, los cambios en las concentraciones de los compuestos orgánicos volátiles son poco perceptibles, o si cabe, indetectables por cualesquiera de los procesos analíticos habitualmente usados. Lo habitual es que en estos periodos de antigüedad avanzados los errores de medida de los instrumentos analíticos sean mucho mayores a los insignificantes cambios cuantitativos de volatilidad ocurridos en los disolventes orgánicos de las tintas, en función del tiempo.

Es más, cuando las resinas se endurecen en la tinta, es más difícil extraer los disolventes residuales que quedan atrapados en las fibras celulósicas de los papeles, al menos, empleando cualquiera de los disolventes orgánicos comerciales.

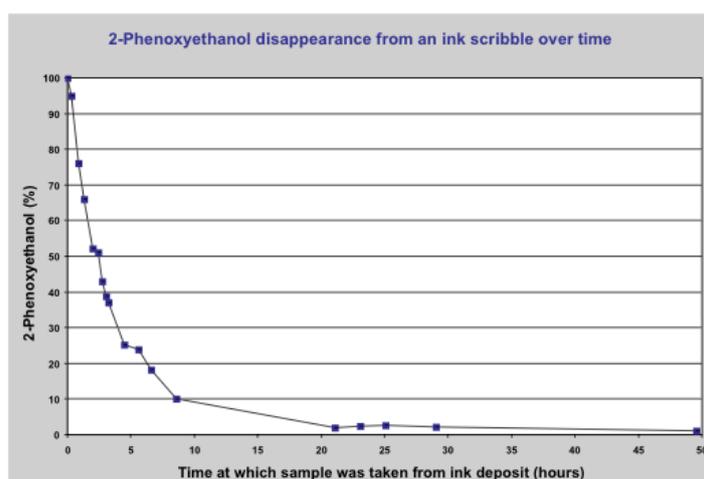


Figura 15.- Forma representativa de la curva de envejecimiento relativa a la facilidad de extracción del disolvente fenoxietanol en las tintas de bolígrafo actuales (Antonio et al., 1995).

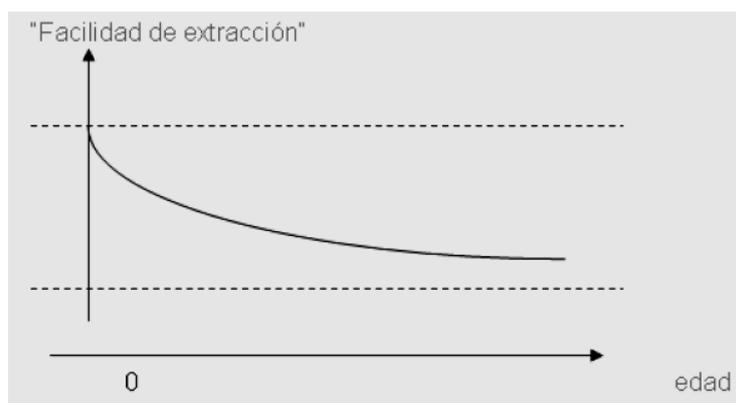


Imagen 16- Desaparición brusca del fenoxietanol con el tiempo en un garabato de tinta. Se ha determinado mediante SMPE y GC-TOFMS. La evaporación del fenoxietanol se estabiliza después de aproximadamente las 20 horas (Corporation & Joseph, 2008).

La rápida pérdida de los disolventes en las tintas tras su deposición al papel ha sido tratada por el Dr. Cantú en su modelo teórico sobre la evaporación del disolvente. El modelo describe la evaporación del disolvente fenoxietanol cuando tiene un soluto disuelto (Cantu, 2012). Este modelo indica que la evaporación del disolvente toma dos caminos fundamentales, al principio, bastante rápido hasta que llega a un punto de máxima aceleración, siendo después la evaporación lenta, hasta que deja de cambiar. Las cinéticas de evaporación de los disolventes se deben a los procesos competitivos de evaporación y difusión. Los disolventes con una baja viscosidad se caracterizan porque se difunden rápidamente en el papel y, por lo tanto, incrementan las superficies de evaporación.

Quizás sea el fenoxietanol aquel compuesto que mejor describe esa rápida pérdida por volatilidad en los primeros días. Saint Joseph (2008) monitorizó mediante SPME cómo los garabatos de las tintas en el papel revelaban una rápida disminución del disolvente fenoxietanol tras su salida del cartucho del bolígrafo y se deposita en el documento. El reposo es la segunda fase que sigue al proceso de rápida evaporación.

Los disolventes de las tintas actuales revelados por GC-MS son los alcoholes y los glicoles. Los compuestos detectados en las tintas de bolígrafo son el fenoxietanol, fenoxietoxietanol, dipropilenglicol, anhídrido ftálico, ácido oleico, alcohol bencílico, 2-pirrolidona, butilenglicol, etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-butilenglicol, hexilenglicol, octilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, glicoles de fenoxietileno, alcohol bencílico, monometiléter etilglicol, monometiléter dietilglicol, el anhídrido ftálico, el ácido oleico, etc.

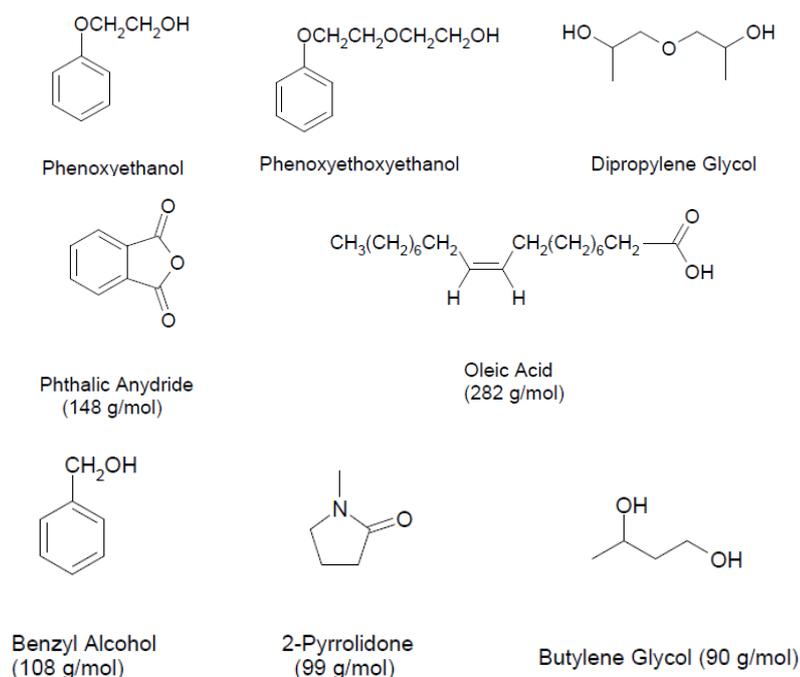


Figura 17. Estructura molecular de los disolventes normalmente utilizados en las tintas de los bolígrafos actuales (Céline Weyermann born, 2005).

Los compuestos orgánicos volátiles indicados en la imagen 17 han sido confirmados por Saint Joseph (2008) usando SPME-GC-TOFMS, tanto en las tintas negras como las tintas azules.

Tiempo de retención	Componentes
175.4	2-Butoxyethanol
192.0	Benzaldehyde
195.5	Phenol
201.6	2-(2-Ethoxyethanol)-ethanol
205.5	2-Ethoxyethanol
219.4	Phenylethanol
258.4	2-Phenoxyethanol
264.3	Prehoxypropanol
342.1	Diphenylamine

Tabla 21. Cantidades de componentes orgánicos volátiles en tintas de bolígrafos azules y negras usando SPME GC-TOFMS. Fuente: Saint Joseph, Michigan USA (2008)

Son muchos los factores que pueden influir en la evaporación de los disolventes de las tintas, principalmente la composición inicial de la tinta (disolventes, colorantes, pigmentos resinas, aditivos, etc.) y las condiciones de conservación del

documento (temperatura, humedad, exposición a la luz, etc.). Por otro lado, tenemos las propiedades de absorción/difusión de los disolventes utilizados y mismas características del papel (tamaño del poro, pH, etc.). Estas circunstancias han provocado que algunos autores indiquen que el fechado de las tintas es posible debido a la gradual evaporación de los disolventes, tras ocurrir esos complejos procesos de evaporación y difusión de las sustancias orgánicas volátiles en los sustratos de los papeles.

Es más, la mayoría de los métodos predominantes aplicados a los casos forenses se han basado en la evaporación de los disolventes de las tintas, trabajando muy concretamente con el fenoxietanol. Con independencia de que las metodologías han monitorizado exclusivamente el fenoxietanol con el paso del tiempo (Cantu, 1996), otros estudios han propuesto metodologías de datación de documentos estableciendo ratios entre el compuesto fenoxietanol y otros componentes estables, observando las variabilidades de las concentraciones y las ratios en función del tiempo. Algunos componentes estables propuestos han sido los colorantes (F.Kirsch, D.; Guillou, V.; Anheier, 2010).

La razón de trabajar con el compuesto fenoxietanol es que éste es el disolvente de uso generalizado en las tintas de bolígrafo y puede permanecer de manera residual durante años en la matriz de las tintas, por lo que su monitorización se ha extendido a la gran mayoría de los métodos de datado de tintas. El primero en debatir la monitorización del fenoxietanol para datar las tintas fue Beshanishvily et. al. (Weyermann et al., 2011).

El fenoxietanol es un glicol, un compuesto orgánico de volatilidad baja (P.e. 245,2°C), incoloro, viscoso, de olor aromático ligero, higroscópico y estable a la presencia de ácidos y de álcalis. Este compuesto carece de toxicidad y es económico, demostrando su eficacia a la solubilidad en las resinas y a los colorantes de nigrosina. El fenoxietanol es un disolvente que se utiliza en el proceso de manufacturación de algunos pigmentos, por ejemplo, el azul alkali. Los fabricantes se esfuerzan en controlar el grado de fenoxietanol en la fabricación de los colorantes, puesto que su cantidad se ve afectada por las variaciones en el tiempo, la temperatura y los tipos de catalizados de los procesos industriales (Chen et al., 2002).

2.2.3. Degradación de los colorantes en las tintas.

El colorante es aquella fracción responsable del color en las tintas. Estos compuestos están destinados a permanecer en el papel. Los colorantes se dividen en pigmentos insolubles y en los tintes solubles. Los colorantes pueden ser naturales y sintéticos. Por otro lado, los colorantes pueden ser orgánicos o inorgánicos. Un aspecto importante a tener en cuenta en los métodos de datación de tinta es que los colorantes minerales (inorgánicos) son fotoestables, mientras que los tintes orgánicos son fotolábiles. Los colorantes usados de forma mayoritaria en las tintas de los bolígrafos actuales son orgánicos y sintéticos, concretamente los colorantes básicos de trifenilmetano (Allen, N. S.; Mc Kellar, J. F.; Mohajerany, 1980; Hunger, 2003). La razón es la poca disponibilidad de los colorantes naturales. Los colorantes de trifenilmetano son compuestos orgánicos iónicos basados en moléculas de benceno capaces de absorber radiaciones electromagnéticas en las longitudes ultravioleta de onda corta y en el espectro visible. Las transiciones electrónicas de transferencia de carga de energía relativamente baja, son las responsables de la absorción en el espectro visible (Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, 1991; Williams, D. H.; Fleming, 1997).

Los colorantes son compuestos caracterizados porque pueden absorber energía de ciertas longitudes de onda, casi siempre en el rango visible de la luz blanca, emitiendo energía electromagnética en el rango visible. El color de los colorantes se debe a esa absorción de las radiaciones electromagnéticas del espectro visible de la luz, mostrando precisamente el color de las longitudes de onda que no han sido absorbidas. La absorción de la energía de los fotones del espectro visible se caracteriza porque excitan algunos de los electrones de los niveles energéticos más altos. Ese color percibido por el ojo humano de los colorantes se debe a los fotones absorbidos, ya que la luz visible posee la energía suficiente para provocar las transiciones electrónicas, lo que ocurre también con la radiación ultravioleta. Por otro lado, el carácter estable del color de los colorantes minerales se debe a las transiciones de los cristales estables (Suppan, 1994). Los colorantes están constituidos por los tintes y los pigmentos. Los colorantes son los únicos que se mantienen visibles en el papel, con independencia de la evaporación de los disolventes y el endurecimiento de las resinas. Los pigmentos se encuentran en suspensión en los vehículos, si bien, los tintes se encuentran en disolución, y ambos forman esa fracción colorada y estable al ojo humano de los múltiples ingredientes de las tintas.

Las siguientes imágenes se corresponden con las estructuras moleculares de los principales colorantes de las tintas de los bolígrafos actuales. Dichas imágenes se han extraído de la tesis doctoral presentada por la doctora Celine Weyermann. Puede observarse como predominan los anillos bencénicos, los grupos catiónicos que facilitan la fotodegradación y el carácter básico de los compuestos.

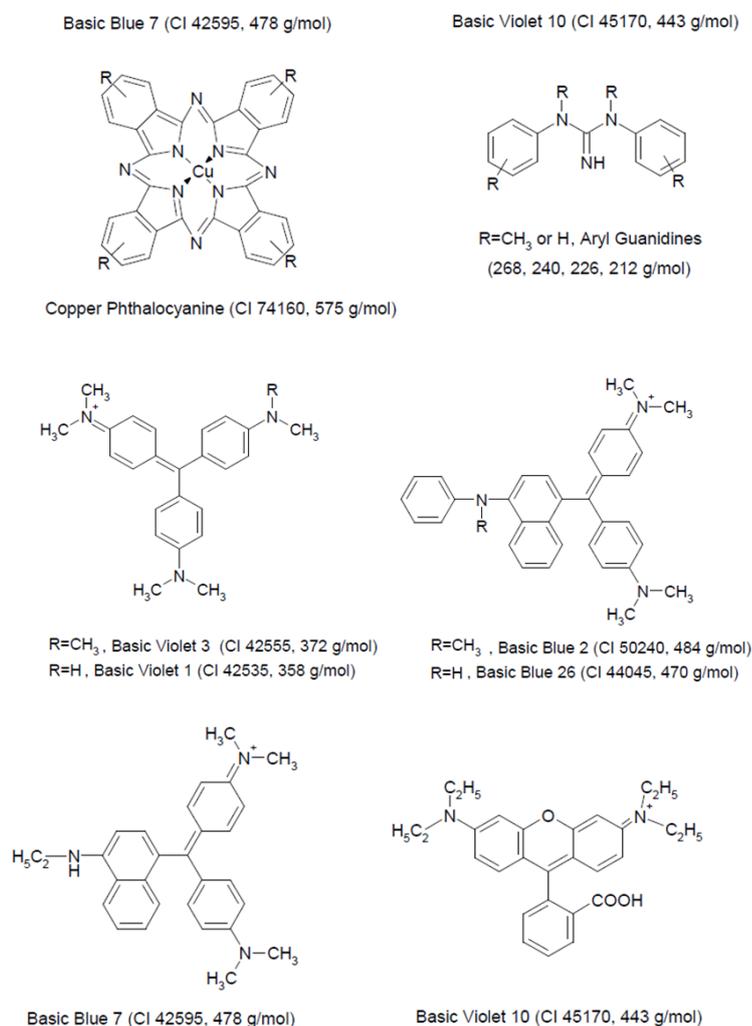


Figura 18.- Estructura de los colorantes catiónicos usados en las tintas de los bolígrafos
(Céline Weyermann born, 2005)

El índice de color (color index) ha sido aceptado desde que en 1924 la *Society of Dyers and Colourists* (SDC) publicara una clasificación de los colorantes basada en sus principales aplicaciones y constituciones. Los principales atributos de los colorantes son por el tipo de cromóforos (colorantes ácidos y básicos), el uso específico (iluminadores fluorescentes), origen (natural o sintético), estructura química (triarilmetano), etc.

Las principales diferencias entre los tintes y pigmentos es que los primeros son solubles e inestables, mientras que los segundos son insolubles y estables. Los tintes son más inestables al efecto de la energía electromagnética. Las investigaciones científicas han sido capaces de revelar cuales son los grupos atómicos responsables del color de los tintes, siendo aquellos elementos de la estructura molecular que tienen enlaces múltiples (cromóforos). La intensidad del color de los tintes aumenta con los grupos cromóforos. Los tintes representan la fracción soluble de los colorantes. Los tintes generalmente se encuentran formados por compuestos de naturaleza orgánica, correspondiendo su color a los cambios en la estructura de las moléculas que permiten que la luz interactúe con determinados orbitales moleculares (Cornago Ramírez, María del Pilar; Estéban Santos, 2016). Tradicionalmente se empleaban tintes naturales, si bien, a partir de 1856, comenzaron a utilizarse los llamados tintes sintéticos. Ese color que producen los tintes se debe a que los electrones excitados, por esas radiaciones, saltan a orbitales de mayor energía porque absorben determinadas radiaciones del espectro visible, reflejando el resto de las longitudes de onda del mismo. Los tintes, según los grupos auxocromos, pueden ser de carácter ácido o de carácter básico. Los tintes ácidos están constituidos por los grupos de los fenoles, los carboxílicos y los sulfónicos. Los tintes básicos se encuentran constituidos por los grupos amino.

Los tintes pueden clasificarse, según su estructura química, hallando los nitroso-colorantes, los nitro-colorantes, los derivados de la ftalocianina, los tintes de triarilmetano y diarilmetano, de xanteno, de difenilamina, los heterocíclicos, los azoicos, de azufre, del grupo de la antraquinona, etc. Los cuatro grupos de tintes que revisten un especial interés para los analistas de tintas son los arilmetanos, los azoderivados, la ftalocianinas y los acínicos-nigrosina (Brunelle, R. L.; Crawford, 2002).

Los tintes de arilmetano son derivados de la molécula de metano, siendo reemplazados por anillos arilo (violeta de metilo, azul de metileno, etc.). Los colorantes azoderivados contienen el azocromóforo (N=N-).

Colorantes monoazo	Colorantes diazo
<i>Acid Orange 10</i> (Naranja ácido 10)	<i>Solvent Black 3</i> (Negro solvente 3)
<i>Solvent Black 47</i> (Negro solvente 47)	<i>Direct Black 168</i> (Negro directo 168)
<i>Solvent Black 46</i> (Negro solvente 46)	<i>Reactive Black 31</i> (Negro reactivo 31)
<i>Solvent Yellow 162</i> (Amarillo solvente 162)	<i>Amido Black 10B</i> (Negro Amido 10B)

<i>Solvent Yellow 82</i> (Amarillo solvente 82)	<i>Reactive Yellow 37</i> (Amarillo reactivo 37)
<i>Reactive Black 31</i> (Negro reactivo 31)	<i>Reactive Red 180</i> (Rojo reactivo 180)

Tabla 22.- Ejemplos de colorantes azoderivados empleados en las tintas de escritura

Los colorantes de ftalocianina poseen una estructura compleja basada en un núcleo de tetrabenzoporfiracina, ya que forman complejos de metal. Los tintes de ftalocianina son los más estables, muy concretamente cuando están formados con elementos de transición como el cobre. Se trata de moléculas grandes ajustadas mediante procesos de sulfonación, por ejemplo, la 2-4 ftalocianina sulfatada.

<i>Copper Phthalocyanine</i> (Ftalocianina de cobre)	<i>Solvent Blue 38</i> (Azul solvente 38)
<i>Solvent Blue 64</i> (Azul solvente 64)	<i>Solvent Blue 70</i> (Azul solvente 70)

Tabla 23.- Ejemplos de colorantes de ftalocianina empleados en las tintas de escritura

La mayor parte de las fórmulas de tinta azul para bolígrafo fabricadas desde 1960 contienen estos colorantes metalizados, como la ftalocianina de cobre. Se trata de tintes no desteñibles y altamente solubles en glicol, siendo uno de los grupos más comunes de tintas usados en las actuales tintas de bolígrafo. El fabricante puede ajustar el color del colorante azul empleando “colorantes para degradar el tono”.

Por último, los colorantes de nigrosina son tintes ácidos descritos como parte de los acínicos o anilinas, abarcando colores desde el azul al negro. Las nigrosinas son tintes sucios ya que poseen contaminantes fundamentalmente de metales. Si bien, los tintes usados actualmente en las tintas de bolígrafos son las nigrosinas, la victoria azul, las rodaminas B y 6G, los tintes de las pararosnilinas de 4, 5 y 6 grupos metilos y el amarillo de metileno. Por otro lado, tenemos los tintes de ftalocianina sulfonados y los pigmentos de ftalocianina de cobre.

Los tintes se caracterizan porque siempre requieren de un grupo cromóforo que sea responsable del color y, por otro lado, un grupo auxocromo que sea responsable de la reacción química con la fibra del papel. Las configuraciones cromóforas más comunes incluyen los enlaces simples y dobles alternos que incorporan átomos de azufre, nitrógeno, oxígeno y carbono. Estas configuraciones pueden potenciarse añadiendo grupos funcionales ionizantes (auxocromos) como hidroxilos, sulfónicos, carboxilos, etc. Por otro lado, los pigmentos se caracterizan por la existencia de metales de transición dentro de la propia estructura de la molécula, por ejemplo, la ftalocianina de cobre introducida por la industria de tintas en 1954. Los pigmentos

forman la fracción insoluble y sólida de las tintas. Los colores de los pigmentos obedecen a los cambios en los orbitales *d* en los metales que forman parte de la estructura molecular (Cornago Ramírez, María del Pilar; Estéban Santos, 2016).

A parte del color, los pigmentos son también responsables de muchas otras propiedades de las tintas, por ejemplo, la opacidad o transparencia, la resistencia a la luz, al calor y a ciertos compuestos químicos, etc. Los pigmentos pueden ser negros (negro al horno, negro de carbón, negro de canal), blancos (dióxido de titanio, sulfuro de cinc, óxido de cinc), transparentes (carbonato de calcio, bario, arcillas, carbonato de magnesio) inorgánicos (derivados de cromo, rojo de cadmio, bermellón, azul de hierro), orgánicos (lacas de eosina, amarillos de diarilamida, toluidina, paranitroanilina, rodaminas, azules de ftalocianinas, azul victoria y alcalino), metálicos, etc.

Las metodologías de datación de documentos mediante el análisis de las tintas se han centrado en los complejos procesos de degradación de los tintes, ya que estos permiten establecer curvas de antigüedad. Debido al carácter estable de los pigmentos, estos únicamente han sido utilizados en los enfoques estáticos de datación. La luz es la principal responsable de la degradación de los tintes, por lo que la cinética de la degradación dependerá del tipo, longitud de onda e intensidad de la radiación electromagnética en la tinta. Esta descomposición incluso se produce en la oscuridad debido al efecto oxidante del oxígeno, si bien, en esta ocasión la cinética de degradación es mucho más lenta (Caine, M. A.; Mc Cabe, R. W.; Brown, R. G.; Hepworth, 2002; Ng, L.; Lafontaine, P., Brazeau, 2002). Los mecanismos de degradación de los colorantes aún no son bien entendidos, si acaso en los grupos hexametilados de los tintes de triarilmetano, ya que son muchos factores moleculares los que intervienen.

Los colorantes pueden experimentar una oxidación fotosensible, la cual se ve influenciada por la humedad, la atmósfera, la temperatura, etc., así como por la estructura química del colorante y del sustrato. También se ha demostrado que los colorantes azoderivados experimentan fotodegradación reductiva, así como fotoisomería cis-trans y termo isometría geométrica (Peters, A.T.; Freeman, 1996). En cuanto a los colorantes de trifenilmetano, se ha comprobado cómo estos no se decoloran tan fácilmente con la luz. Si bien, algunas investigaciones han comprobado cómo al exponer el cristal violeta y la verde malaquita a una lámpara de vapor de mercurio durante unos días, pueden experimentar cambios de color hasta convertirse en productos incoloros. El grado de degradación de estos colorantes se ve acelerado

por la presencia de sensibilizantes de oxígeno singlete, como el azul de metileno (Peters, A.T.; Freeman, 1996). Lo tintes de triarilmetano experimentan procesos graduales de degradación por el efecto de la luz, el calor, la humedad, etc. El violeta de cristal se descompone en el violeta de metilo, y éste último se descompone en el tetrametil-pararosanilina, ambos por la pérdida gradual de grupos metilo, en función del tiempo y muy acentuada por las radiaciones electromagnéticas. El último producto documentado de degradación de estos compuestos hexametilados es el fenol (D Confortin et al., n.d.; Daria Confortin et al., 2010).

Andrasko (2001) publicó que el cristal de violeta y el violeta de metilo de las tintas de bolígrafo empleadas sobre papel se descomponen al exponerlas a la luz solar. Al parecer, esta descomposición supone la pérdida de grupos metilos y la obtención de productos de descomposición como rendimiento de reacción, lo cual fue comprobado mediante una HPLC a 540nm. En la actualidad, se considera que las ftalocianinas son los colorantes más estables.

Por último, y debido a ese carácter residual de los disolventes cuando las tintas han envejecido y las resinas han endurecido, son ya varios los autores que han propuesto usar metodologías analíticas centradas en la degradación de los colorantes (A. Lyter, 1982).

2.2.4. Polimerización de las resinas.

Los polímeros termoestables obtenidos por policondensación se suelen llamar resinas, siendo las más importantes desde el punto de vista comercial las colas de urea, los polvos de moldeo y las resinas líquidas-sólidas de melanina-formaldehído, urea-formaldehído, fenol-formaldehído y poliamidas (Horta Zubiaga, A.; Sánchez Renamayor, C.; Pérez Dorado, A.; Fernández de Piérola, 2001). Las resinas se caracterizan porque son compuestos de elevada masa molecular. Estas sustancias en las tintas son inicialmente líquidas o semilíquidas, pero cuando se depositan en el documento, poco a poco, se secan y se van endureciendo. Algunas resinas aportan color a la tinta, hallando como las fórmulas de tintas pueden estar compuestas por una única resina o por una mezcla de varias resinas. Las resinas son sintetizadas por la polimerización de monómeros y se añaden a las fórmulas de las tintas de los bolígrafos con el objetivo de ajustar la viscosidad e incrementar las cualidades de fuerza y lubricación a medida que las tintas fluyen de los depósitos de los bolígrafos a los documentos (Céline Weyermann, 2005). Las resinas pueden ser naturales o

sintéticas, aquellas que son empleadas en las tintas de bolígrafo son sustancias fusibles de masa molecular relativamente alta. Pueden ser sólidas o semi-sólidas y son solubles en disolventes orgánicos, pero no en agua. Estas pueden provenir de las secreciones de los árboles o estar sintetizadas mediante la polimerización de un determinado número de monómeros.

En 1978 tenemos la utilización del alquitrán de huella, las resinas de cumarona-indeno, la resina de fenol modificado de cumarona, la resina de fenol modificado de cumarona-indeno, la resina de ftalato de hexanetriol, el condensado de cetona, el condensado de cetona-aldehído, la resina de pino, la polivinilpirrolidona y la zeína. Las resinas empleadas en 1994 son de cetona, resinas de aldehídos (acetofenona/resinas de formaldehído), resinas fenólicas (resinas de formaldehído fenólicas totalmente condensadas). Por último en 1999 se comenzaron a usar las resinas de cetona, las sulfonamidas, las maleicas, las xilenas y alquídicas, así como las resinas fenólicas, de colofina y resinas esterificadas (Richard L. Brunelle, 1985). Por otro lado, según otras investigaciones recientes realizadas en las tintas de los bolígrafos actuales, otras resinas usadas en las formulaciones de las tintas son las cetonas, las sulfoamidas, las maleicas, las xilenas, las alcídicas, los fenoplastos, la colofonia, la oleilamina, el etoexilato, la oleiamina, el éster ácido ftálico, la acetofenona hidrogenada, el formaldehído condensado, etc. (Kirsch, Weyermann, Koehler, Spengler, 2005; Brunelle y Crawford, 2003).

Los fabricantes de tinta emplean la resina para ajustar la viscosidad de la tinta de bolígrafo y para aumentar las cualidades de lubricación de la tinta al depositarse sobre el papel. A medida que las resinas se secan crean unos enlaces químicos entre la tinta y el papel. El endurecimiento de las resinas es un proceso físico-químico complejo que incluye la disminución de las distancias intermoleculares, los enlaces cruzados y los fenómenos de las polimerizaciones. Las resinas son detectables mediante FTIR, ya que estas señales muestran unos picos de absorción característicos de los grupos funcionales de las resinas, tales como las cetonas y los grupos aldehídos. Las resinas son las responsables de la pérdida de solubilidad de las tintas con el paso del tiempo. Estos compuestos son los que atrapan los colorantes y los componentes orgánicos volátiles, a medida que van polimerizando, fenómeno físico-químico provocado por el aumento de los enlaces cruzados y la disminución de los enlaces intermoleculares.

Los procesos de reposo de las tintas se deben a las polimerizaciones de las resinas, por lo que son estos los responsables de que las tintas dejen de cambiar y deben valorarse detenidamente en las metodologías de datación de tintas.

2.2.5. La tecnología y la prueba pericial de datado de documentos.

La tecnología y la peritación caligráfica lamentablemente nunca han ido de la mano, al menos en España. El trasfondo científico de los analistas forenses de documentos ha sido muy escaso, siquiera hallamos importantes publicaciones científicas en el contexto de nuestro país. Los informes periciales de documentos se han orientado en supremacía al cotejo de las letras y de las firmas, por lo que los instrumentos de análisis usados por los expertos de documentos, no han ido más allá de la utilización de reglas milimetradas, cuentahílos y lupas binoculares, en algunas ocasiones excepcionales, se han usado los microscopios estereoscópicos y los videoespectrales comparadores portátiles.

Cuando los peritos comenzaron a ser conscientes de la existencia de las alteraciones documentales, las que nada tenían que ver con la determinación de la autoría gráfica de las firmas o de los textos manuscritos, concretamente en la década de los 80, es cuando comenzaron a prosperar otros instrumentos y métodos de análisis más sofisticados, en el campo de la física óptica y en el análisis químico de las tintas. Algunos de los instrumentos preliminares para el análisis no destructivo, todavía escasamente utilizado por los peritos expertos en documentos, son los videoespectrales comparadores, los microespectrofotómetros ultravioleta visible, la microscopía óptica de comparación, los modelos electrostáticos de presión, los espectrodensitómetros, la espectroscopia Raman, etc. Es más, en España, son muy escasos los laboratorios que disponen de instrumentos de física óptica para estudiar las alteraciones o poder discriminar las tintas y los papeles.

Por otro lado, y con independencia del avance de la tecnología, los expertos en documentos aún no han sido capaces de despojarse de la TLC para el análisis de los tintes y de las resinas de las tintas. La TLC sigue usándose para la comparación y el datado relativo de las tintas, quizás por su aparente sencillez y bajo coste. Las investigaciones han demostrado la falta de reproducibilidad de la técnica. Existen muchos estudios del documento que precisan de la ayuda de tecnología de física óptica, y en ocasiones, de otros tantos instrumentos analíticos, más aún cuando se pretende acceder al estudio de la cronología del documento o de su datación mediante

el análisis de las tintas. Prescindir en este siglo del avance de la tecnología en el análisis forense de los documentos es inconcebible. El estudio de la datación del documento mediante el análisis de las tintas precisa obligatoriamente de métodos instrumentales para resolver los problemas suscitados en el seno de un proceso judicial. Esta forma de estudio es extensible al estudio de cualquiera de las alteraciones que pudieran advertirse en el documento y que menoscabaran las voluntades iniciales de los autorizantes.

Los métodos analíticos se pueden clasificar en clásicos e instrumentales, y lamentablemente, en el ámbito del estudio científico de los documentos, aún siguen predominando muchos de los tradicionales métodos clásicos: (1) la TLC para separar los colorantes y observar el color de los tintes; (2) los ensayos químicos para las pruebas de solubilidad empleando en las tintas reactivos químicos como el ácido oxálico o el cloruro de hidrógeno; (3) el cambio de color al contacto con determinados reactivos; etc. Desde principios del siglo XX se ha originado una importante revolución tecnológica, explotando las investigaciones de química industrial, analítica, computación, electrónica, etc., infinidad de fenómenos distintos a los usados en los métodos clásicos para resolver los problemas analíticos.

Los nuevos instrumentos analíticos permiten medir las propiedades físicas, ópticas y químicas de las tintas y de los papeles. En el campo del análisis forense de los documentos se ha innovado en sofisticados dispositivos electrónicos de óptica e iluminación que permiten realizar barridos completos multilongitud de onda, análisis hiperespectrales, metaméricos, a diferentes longitudes, para detectar alteraciones y discriminar tintas. En el campo de las alteraciones y de la datación de tintas, existen instrumentos que permiten medir las propiedades físicas de los analitos tales como la absorción de luz, la emisión de luz, las relaciones masa/carga, la fluorescencia, etc., permitiendo realizar estudios cuantitativos específicos de los colorantes, los pigmentos, las resinas, los disolventes, etc. Por otro lado, y en cuanto a las clásicas metodologías de separación como la TLC, actualmente existen importantes innovaciones cromatográficas y electroforéticas que deben reemplazar a este tipo de metodologías fuertemente arraigadas en el ámbito de los peritos expertos en documentos.

Los métodos recientemente diseñados para separar y determinar las especies químicas se conocen como métodos instrumentales de análisis, los que han surgido principalmente gracias al avance de la electrónica y de la computación, superando las

metodologías clásicas basadas en las precipitaciones, las extracciones y las destilaciones (Skoog, D. A.; James Holler, F.; Crouch, 2007). Los instrumentos de análisis modernos evitan las interpretaciones subjetivas del operador, ya que estos convierten las informaciones de las características físicas de los analitos en datos que luego pueden ser manipulados o interpretados por el operario. Los estímulos para lograr las respuestas analíticas de las muestras de estudio se rigen por las leyes fundamentales de la química y de la física.

Los métodos modernos usados para el análisis de las tintas y de los papeles son muchos, si bien, merecen especial consideración la UV-visible-NIR, FR-raman, la FRX, la FTIR, la DRX, la SEM, la GC, la HPLC, la EDX, los MD, los DAD, etc. (Antonio et al., 1995; Cantu, 1996; Ezcurra et al., 2010).

1.- Los métodos clásicos de datación de tintas. Los métodos no destructivos han sido los preferentemente usados en el periodo comprendido entre 1920 a 1950, si bien, y en muy contadas ocasiones, disponemos de publicaciones en las que se llevaron a cabo análisis de las tintas con el fin de detectar materiales como el hierro, el cobre, el vanadio y el cromo, concretamente en las tintas de las plumas fuente. En lo que respecta a España, los métodos preferentemente usados por los analistas forenses de documentos son los no destructivos, hallando una total carencia de trasfondo científico respecto al uso y utilidad de los métodos destructivos.

Es la década de los 50, en países como EE.UU., cuando algunos analistas comenzaron a experimentar con las técnicas destructivas, tales como la TLC y la EC. Inicialmente se utilizaba para comparar muestras de tintas. En esta época se fue entendiendo que para analizar de forma adecuada la composición de la tinta y el papel, sobre todo cuando las técnicas no destructivas no aportaban datos convincentes, era necesario dañar el documento, al menos mínimamente.

Linton Godown en 1951 presentaron un documento en la asamblea anual realizada por la Sociedad Estadounidense de Analistas de Documentos Dubitados, proponiendo por primera vez el uso de la TLC como medio para realizar análisis químicos en las tintas fluidas (Godown, 1951).

En 1952, Somerford y Souder, experimentaron con la TLC en papel para comparar tintas fluidas. Sus trabajos demostraron que bastaba analizar una pequeña cantidad de tinta y que la destrucción del papel era mínima e insignificante (W.

Somerford, A. W.; Souder, 1952). En este mismo año Brackett y Bradford (Brackett, J. W.; Bradford, 1952) estos autores también hicieron publicaciones en este mismo sentido (Richard L. Brunelle, 1985). En ese año los bolígrafos comenzaron a estar disponibles en el mercado en amplias cantidades. Brown y Kirk demostraron que la EC podía emplearse para separar los componentes colorantes de las tintas de bolígrafos, proporcionando un medio para la comparación de diferentes tintas. También compararon la EC con la TLC en papel, afirmando que la EC resultaba mucho más eficaz para la separación de los múltiples componentes de una tinta (Brown, C.; Kirk, 1954b). Al poco tiempo, empezaron a surgir numerosos estudios que comparaban la eficacia relativa de la TLC en papel y de la EC.

Crown et. al., en 1961, afirmó haber realizado un procedimiento de análisis químico que permitía distinguir los constituyentes colorantes específicos de las tintas de bolígrafos (Crown, D. A.; Conway, J. V.; Kirk, 1961). Los estudios no destructivos del documento igualmente siguieron avanzado, destacando los estudios de Godown, Dick y Von Bremen, sobre la luminiscencia infrarroja, el uso de filtros dicróicos y las técnicas fotográficas ultravioletas, contribuyendo mucho al ámbito de la comparación de tintas (Godown, 1964).

Nakamura y Shimoda (1965), afirmaron haber utilizado la TLC para analizar tintas de bolígrafo a pequeña escala, empleando placas preparadas a partir de portaobjetos para microscopios y utilizando un sistema disolvente de *n*-butanol, etanol y agua (50:10:15). Los autores fueron capaces de dividir el violeta de metilo en cuatro discos, los cuales representaban los diferentes isómeros de *p*-rosanilina (Nakamura, G. R.; Shimoda, 1965).

En 1966, Tholl aplicó también la TLC al análisis de las tintas y afirmó que podía emplearse de forma eficaz para separar los colorantes y otros componentes. La TLC demostraba ser apropiada para analizar pequeñas cantidades de tintas de bolígrafo (Tholl, 1965).

Hasta el año 1966, los análisis de tintas se limitaron a la TLC mediante el desarrollo de nuevos métodos para la comparación de muestras de tintas dubitadas e indubitadas. Se prestaba muy poca atención a intentar identificar el origen de las tintas dubitadas o a determinar su edad. Las dataciones de las tintas en aquella época se limitaban a determinar el período de tiempo en el que se habían producido los principales cambios en las tintas, como el uso de disolventes con base oleosa

respecto a las tintas con base de glicol. Los expertos en el análisis forense de documentos únicamente se preocupaban por saber las fechas en que se habían producido los cambios, puesto que eran aquellos los que ayudaban a establecer una edad aproximada de la tinta. Uno de los primeros analistas que comenzó a identificar tintas con fines de datado fue Werner Hofmann, del departamento de policía de Zúrich, Suiza. Hofmann coleccionó varias muestras de tintas de diferentes fabricantes al objeto de emplearlas para establecer coincidencias con las tintas depositadas sobre documentos dubitados (Richard L. Brunelle, 1985).

Hofmann databa las tintas dubitadas a partir de las fechas de producción de las muestras de las tintas indubitadas, y cuyas fórmulas coincidían. Empleó la TLC en papel y la TLC con varios sistemas disolventes, saltando a la espectrofotometría y complementado estos métodos con algunos de los principales análisis no destructivos. Las metodologías clásicas para la datación de las tintas que dieron origen a los métodos modernos arrancan con la creación en 1968, por parte de la ATF, de la *Standard Ink Library*. Dicha base de datos se utilizó para datar y relacionar tintas de escritura y supuso el inicio de los enfoques modernos para el análisis de tintas. En aquellos años la mayor parte de los laboratorios forenses disponía de instrumentación muy básica para realizar los análisis de las tintas y de los papeles, por lo que las valoraciones solían recaer bajo el peso del técnico que examinaba el documento. El avance de los métodos de datación de tintas ha sido muy lento, incluso, en países como España, hasta épocas relativamente recientes se ha relegado al absoluto olvido. Las razones esgrimidas por Richard Brunelle es que los analistas de los documentos no disponen de la adecuada formación técnica, aún existe la idiosincrasia de que no está permitido dañar ni lo más mínimo un documento dubitado, y, por último, existe una importante fragmentación entre los laboratorios de documentoscopia y de química forense (Richard L. Brunelle, 1985).

Es por eso que, los métodos tradicionales no destructivos sigan empleándose de forma generalizada para el estudio de los documentos, incluso para realizar dataciones carentes de objetividad, usando longitudes de onda de luz, filtros dicróicos y fotografía infrarroja. Esto, a veces, permite distinguir entre distintos tipos de tinta satisfactoriamente, si bien, no permiten detectar las diferencias mínimas entre las fórmulas químicas de las tintas, objetivar algunas alteraciones específicas, y menos aún, determinar los fechados absolutos o relativos de los documentos, los papeles y las tintas. Fue en este entonces cuando el Departamento del Tesoro de la ATF (1960) reconoció que era necesario establecer un enfoque más sistemático para el análisis y

la datación de tintas depositadas sobre documentos dubitados, con el fin de poder complementar el análisis forense de los documentos y la datación de las tintas con los métodos ya existentes, incluyendo en los procedimientos el estudio de las marcas de agua y de las fuentes empleadas.

Salvo los estudios mediante TLC y la espectrometría, la datación de las tintas con los métodos tradicionales aún estaba limitada a la identificación física con medios no destructivos o semidestructivos. Se indagaba sobre el tipo de tinta no disponible en el momento en el que se depositó sobre el papel, la identificación de un cambio importante en la fórmula de una determinada tinta, o bien, en el uso de un nuevo ingrediente.

2.- Los métodos modernos para la datación de tintas. Los métodos forenses modernos para la datación y comparación de tintas o papeles incluyen los análisis químicos de los ingredientes, es más, gracias a las experiencias de Witte y Brunelle en la que tomaban microdiscos mediante una agujas de puntas huecas, del calibre 20, se abrió una nueva parcela en la que se era capaz de analizar el documento dañándolo lo menos posible (Witte, 1963). Los métodos analíticos tradicionales sirvieron de adelanto para saber extraer del documento dubitado muestras muy pequeñas de tinta y papel. Las experiencias de los lugares a elegir para dañar lo menos posible el documento se remontan a los ensayos de TLC y los test de solubilidad.

Las investigaciones relativas a los métodos para el estudio de las tintas aumentaron a un ritmo vertiginoso a partir de 1950. Con independencia de la mejora en el uso continuado de la cromatografía de papel, la TLC, la electroforesis y las pruebas rápidas de solubilidad (Brown, C.; Kirk, 1954a; Crown, D. A.; Conway, J. V.; Kirk, 1961; J. L. Somerford, A. W.; Souder, 1952; Thol, 1960).

En la actualidad esas muestras extraídas se analizan mediante HPLC, GC, MS, DAD, FTIR, etc. Estos instrumentos analíticos permiten la comparación directa de múltiples componentes coloreados e invisibles de las tintas, diferenciando o relacionando muestras conocidas con muestras dubitadas (Humecki, 1985; Stewart, 1985). Las bases de datos de tintas aún mantenidas por la ATF (EE.UU.) y la BKA (Alemania) representan, sin duda alguna, el avance de los métodos modernos de datación de tintas. Dichos departamentos pueden considerarse referentes en el datado de las tintas y debe reconocerse el enorme esfuerzo por añadir en los ordenadores las formulaciones y los principales cambios que se producen en las recetas de las tintas

por los distintos fabricantes. Cuando se establece una identificación positiva, es posible determinar el fabricante, la fórmula y la primera vez que pudo emplearse dicha tinta para escribir.

Los análisis modernos proporcionan un gran número de características identificadoras respecto a las propiedades ópticas y químicas de las tintas y los papeles. Estos resultados analíticos se utilizan para comparar las muestras conocidas con las muestras dubitadas. Cuando casi todos los análisis coinciden, empleando una diversidad de técnicas diferentes, se puede afirmar con un alto grado de confianza que las muestras tienen un origen común. Estos instrumentos, hoy día, resultan imprescindibles en el estudio de las alteraciones documentales y en las dataciones de las tintas.

Los métodos modernos se siguen combinando con los análisis físicos tradicionales, permitiendo a los científicos forenses ampliar el grado de confianza acerca de las conclusiones a las que llega respecto al origen y datación, de dos o más muestras de tintas y papel. El objetivo es manipular el documento lo menos posible y dejar muestras suficientes para facilitar las pruebas contradictorias. Siempre que se disponga de una muestra de tinta suficiente, al día de hoy pueden llevarse a cabo análisis químicos que permitan identificar determinados componentes que prueben que las tintas dubitadas e indubitadas son iguales, incluso poder datarlos con las limitaciones ofrecidas por los métodos disponibles de datación. Es más, esas fracciones de los componentes de las tintas pueden separarse y caracterizarse mediante TLC, GC-MS, HPLC, siempre que dichos componentes estén presentes en las cantidades adecuadas.

Las tintas de escritura también suelen contener materiales fluorescentes que permiten distinguirlas las unas de las otras, propiedad óptica que ha demostrado su poder de discriminación para clasificar e identificar las mismas, lo que puede realizarse mediante espectrofotofluorometría. Por último, en la actualidad los instrumentos analíticos que han ido ganando fuerza en la datación de documentos son: la GC-MS; la TD; la HPLC; los DAD; la FTIR; la XRF; la espectroscopia molecular de absorción; la espectroscopia Raman; etc. Dichas metodologías se caracterizan porque ofrecen resultados reproducibles y confiables.

2.3.- La prueba pericial de datado y su eficacia probatoria.

2.3.1. Normas de derecho aplicables a la actuación del perito.

Los límites en las actuaciones de los peritos, en el contenido de los informes y en los fines de la prueba pericial, son aspectos abordados profusamente en las recomendaciones internacionales por los Comités de Expertos, en las normas de calidad y de acreditación por las entidades de normalización (ASTM, AENOR, SWGDOC, Naciones Unidas, etc.), en las publicaciones científicas clasificadas por la CIRC (Forensic Science, Chimica Acta, Journal Chromatography, etc.), y, por último, en los mismos principios jurídicos redactados por el Tribunal Supremo para la valoración de la prueba pericial. En los abundantes tratados de peritación caligráfica y documentoscopia se recogen las normas de actuación de los peritos (Del Picchia, 2012; Vega Ramos, 2015)

Si bien, es el marco de los preceptos legales y de las recomendaciones de la doctrina científica y jurídica, aquellas que deben guiar, de forma inexcusable, la actuación de los peritos, el contenido de los informes y los fines de la misma prueba pericial de documentos. El principio de legalidad procesal (art. 1 LECiv), indica claramente que todos los sujetos del proceso, en los que se incluyen los peritos intervinientes “(...) deberán actuar con arreglo a lo dispuesto en la Ley (...)”.

Las cuatro razones principales que podemos esgrimir para que los peritos se sometan a estos principios son: la falta de regulación oficial de los títulos; la poca conciencia de control jurisdiccional para la capacitación de los peritos; la inexistencia de trasfondo científico de los expertos forenses en documentos; y, la eventual importancia que tienen este tipo de pruebas en los procesos judiciales.

a) Determinar la autenticidad del documento

La finalidad técnica en el estudio forense de un documento, en el ámbito de la grafística y documentoscopia, consiste en *determinar la autenticidad del documento*, lo que no se circunscribe únicamente al estudio de las firmas. Esta finalidad técnica debe valorarse al amparo del párrafo 2º del art. 326.2. LECiv, y, por otro lado, según el contenido de los tres apartados del art. 390.1 del CP. La autenticidad de un documento puede menoscabarse de varias formas: por cualesquiera de las

alteraciones que afecten a los requisitos de carácter esencial del documento (párrafo 1º art. 390.1 CP); por las simulaciones totales o parciales en el documento, de manera que se induzca a error sobre su autenticidad (párrafo 2º art. 390.1 CP); y, por último, por las falsedades de firmas u otros elementos gráficos que supongan la intervención de personas que nunca hubieron intervenido en el pacto documentado (párrafo 3º art. 390.1. CP).

Esta disciplina, de carácter eminentemente práctica, debe someterse a los mismos principios metodológicos que las restantes especialidades enmarcadas en el ámbito de la criminalística. La única diferencia debe buscarse en los protocolos, en los procedimientos y en las normas estandarizadas, dado que el objeto de la prueba pericial documentoscópica es determinar la autenticidad total del documento. Los peritos tienen la obligación de indagar en cualquiera de los elementos documentales que repercutan en la autenticidad del documento. Es por eso que, la naturaleza de la prueba pericial de documentos esté obligada a entenderse con los fines y los principios filosóficos perseguidos por el derecho. El objetivo fundamental de cualquier proceso judicial es el acceso a la verdad, única manera de conseguir unas sentencias judiciales efectivas, justas y verdaderas.

De ahí que, mostremos absoluta disconformidad con las opiniones doctrinales relativas a que el objeto de la prueba pericial sea únicamente verificar los enunciados discutidos por las partes (Montero Aroca, 2012; Muñoz Sabate, 2001, 2014; Sentis Melendo, 1947). Esta finalidad de la prueba es defendida por un importante sector de la doctrina, lo que entendemos crea un evidente contexto de desavenencia entre la finalidad jurídica y la finalidad científica. Esta visión sobre la finalidad de la prueba pericial ha provocado que predominen los informes periciales de documentos, parciales e incompletos, únicamente realizados en virtud de los enunciados fácticos e interesados de las partes intervinientes. Los informes se orientan principalmente a la determinación de la originalidad de las firmas, ignorando cualquiera de las alteraciones documentales que pudieran desvirtuar las voluntades iniciales de los autorizantes. Esta puede considerarse especialmente gravosa en el ámbito del proceso penal. Incluso, admitiendo esa pretendida intención defendida por una parte influyente de la doctrina, de que el objeto de la prueba no son los hechos sino las afirmaciones que sobre los hechos efectúan las partes intervinientes (Serra Domínguez, 1969; Taruffo, 1992), en el ámbito civil la praxis demuestra que, las intenciones que subyacen en la parte que impugna la prueba documental, con independencia de los alegatos restrictivos de la parte que solicita la misma, es que el estudio pericial del documento

recaiga sobre la autenticidad íntegra del mismo. Las partes no tienen por qué conocer las múltiples formas en las que se puede viciar o menoscabar la autenticidad de una prueba documental. Es más, y en orden a considerar la verdadera finalidad intrínseca de la prueba pericial, deben mencionarse los supuestos en los que coincide la parte responsable de la alteración en el documento, con aquella parte que solicita la prueba pericial. Es precisamente en estas situaciones concretas, cuando podemos encontrar manifiestas intenciones dolosas por querer limitar y manipular el objeto de la prueba.

Según el art. 326.2 LECiv, cuando se impugna de contrario una prueba documental, la carga de la prueba corresponde a la parte que aporta ese documento y que intenta valerse de él, ya que, si la parte contraria no admite los hechos, es la otra parte la que debe desplegar las actuaciones procesales encaminadas a acreditar ante el Tribunal la autenticidad de la prueba documental. Bajo este panorama del proceso español, en el que los hechos deben ser probados por las partes (art. 281.1 LECiv), es fácil entender aquellas estrategias jurídicas que limitan el objeto de la prueba, muy concretamente cuando coincide la parte proponente de la prueba con la parte concedora o que, es autora del tipo de alteración documental.

En estos supuestos, es obvio que la parte se interese por inducir a error al Tribunal mediante un tipo de prueba que, no detecte el tipo de alteración, y, por otro lado, ponga de manifiesto una falsa autenticidad del mismo. Es absolutamente normal que las partes utilicen en el proceso cuantas estrategias procesales sean necesarias para ocultar la falsedad del documento, al menos, en el seno de la fase de prueba del proceso judicial. Si bien, en el proceso civil se puede impugnar, la autenticidad del documento (art. 326 LECiv), o bien, la fuerza probatoria del mismo (art. 427.1 LECiv). No obstante, una parte mayoritaria de la doctrina sigue defendiendo que la impugnación del documento privado, en el ámbito civil, se refiere única y exclusivamente a la correspondencia entre el autor aparente y el autor real, ya que la exactitud o la certeza del mismo no tienen cabida en el art. 427 LECiv.

La ciencia jurídica ha venido diferenciando tres tipos de autenticidad, la subjetiva, la jurídica y la global. La autenticidad subjetiva es el tipo más apoyado por la doctrina, muy especialmente en el seno del proceso civil. La autenticidad subjetiva hace referencia a la correlación entre la persona que ha escrito verdaderamente el documento, en confrontación, con la persona que figura en el mismo. Son muchos los autores que consideran que la LECiv valora otros muchos elementos con relación a la autenticidad del documento, los que no se constriñen, únicamente y exclusivamente, a

la autoría del mismo. El art. 326.2 LECiv da cabida a otro tipo de prácticas probatorias no referidas únicamente al cotejo de letras, pudiendo solicitarse prueba sobre la integridad del documento, sobre las fechas, o bien, sobre las posibles manipulaciones que puedan afectar a los elementos de carácter esencial “(...) el que lo haya presentado podrá pedir el cotejo pericial de letras o proponer cualquier otro medio de prueba que resulte útil y pertinente al efecto (...)”.

Lo cierto es que, la autenticidad global y la autenticidad jurídica son términos regulados expresamente en lo preceptuado en los dos primeros párrafos del art. 390.1 CP, los que se corresponden con, la correlativa entre el contenido del documento y la realidad expresada en el mismo, y, por otro lado, con la concordancia entre lo que dispone el documento con los hechos, el estado de las cosas, la fecha y la identidad de los intervinientes. Con independencia a lo comentado, se sigue entendiendo por la doctrina mayoritaria que, incluir los elementos de autenticidad global y de autenticidad jurídica en la impugnación de la autenticidad de un documento privado, en el ámbito de la esfera civil, significaría que, cuando no se impugne esa prueba documental, sería igual que admitir como prueba todo lo que corresponde al contenido formal y jurídico del mismo, de sus declaraciones, de la fecha, etc., impidiendo la existencia de prueba de contrario.

Es por eso que, la impugnación de autenticidad de un documento únicamente hace referencia a la autenticidad subjetiva, y nada tiene que ver con su contenido, con el valor probatorio, o bien, con la autenticidad jurídica del documento. Esta vertiente choca con los principios filosóficos defendidos por el derecho, al menos en cuanto a los documentos falsos impugnados de contrario arts. 390.1.1º y 390.1.2º CP), y que, posteriormente son declarados auténticos por la elaboración de informes periciales que únicamente han determinado la autenticidad subjetiva del documento.

Bajo este contexto procesal, cuando se manipula la prueba es común se recurra a preceptos propios de la justicia rogada o de la opinión generalizada de la doctrina. Se intenta que la práctica de la prueba pericial se constriña al estudio de las firmas (autenticidad subjetiva), dejando de lado otros extremos, y con el fin de ocultar una alteración o impedir que el estudio se realice sobre el sustrato, el contenido, la cronología, etc. Este tipo de estrategias procesales no dejan duda alguna de su ilícito cuando ocurren en el ámbito del proceso penal, dado la distinta finalidad del proceso, muy especialmente porque aquí se intenta inducir claramente a error en la decisión del Juez o del Tribunal. Lo pretendido con la limitación de la prueba pericial, no es otra

cosa que, se corra la suerte pasen inadvertidas, en las conclusiones de un informe pericial, cualesquiera de las alteraciones que permitan reputar falso un documento, o si se quiere, ocultar cualesquiera de los tipos penales preceptuados en los dos primeros párrafos del art. 390.1 CP.

Por otro lado, tenemos las situaciones de inferencias judiciales que consideran erróneamente una autenticidad global, jurídica y subjetiva del documento, con independencia de que la prueba pericial únicamente hubiera recaído en el estudio de la originalidad de las firmas de los intervinientes. La peligrosidad de este supuesto es que, a posteriori, estas pruebas documentales pueden desplegar plenos efectos jurídicos indeseados por la falta de armonía entre la verdad formal y la verdad material. La praxis judicial nos demuestra una infinidad interminable de casos donde documentos falsos, han sido usados en las jurisdicciones civiles, mercantiles y sociales como pruebas documentales, se usan legítimamente una vez han sido declaradas auténticas. El denominador común de estos supuestos es que, en el ámbito de la esfera penal, se han realizado informes periciales incompletos que únicamente han indagado en la autenticidad subjetiva del documento.

Las razones arriba expuestas son suficientemente trascendentales como para considerar que el perito tiene la obligación de analizar la integridad del documento, la cronología, las alteraciones y el análisis de las firmas, determinando la autenticidad global, jurídica y subjetiva del documento. Esta forma de actuar por los peritos puede sustraerse del art. 319 LECiv, previsto para los documentos públicos, remitido a su vez al art. 326 LECiv, para los documentos privados, ya que cuando la prueba documental no es impugnada, se dice que estas harán prueba plena de los hechos, de los actos o de los estados de las cosas que documenten, de la fecha en la que se produce esa documentación, y, de la identidad de los fedatarios y de las demás personas que intervengan en la redacción del documento. Es por eso que, debe entenderse la autenticidad y la impugnación del documento, en aquellos extremos que la Ley dispone, ya que la LECiv indica claramente como estos documentos privados pueden producir prueba plena de cargo para una posterior decisión judicial.

La impugnación del documento privado, en la esfera del procedimiento civil, precisa de la necesidad de contraste de todos aquellos aspectos a los que la Ley otorga valor legal, por lo que, a priori, desde el punto de la prueba pericial del documento impugnado, únicamente entendemos cabría excluir su contenido. La no impugnación del documento privado hace prueba plena de su autenticidad en el

ámbito formal, y, de su autoría. La utilidad epistemológica de la prueba pericial elaborada por un experto en documentoscopia es determinar la autenticidad o la falsedad de un documento, es por eso que, esa finalidad deber ser inexcusable en la actuación del perito.

La prueba pericial debe permitir al Juez lograr un correcto enjuiciamiento de los hechos controvertidos, en orden a poder alcanzar el mayor umbral de justicia en su proceso de toma de decisiones. La función del perito es servir de auxiliar al Juez. Las pruebas periciales, aunque no son vinculantes para el Tribunal, tienen una importante utilidad epistemológica para la correcta toma de decisiones de los Órganos Judiciales. El objetivo institucional no es otro que la búsqueda de la verdad, intentado que la verdad formal coincida con la verdad material.

Las aspiraciones para alcanzar la finalidad de la ciencia jurídica determinan la necesidad de conocer cuáles son las condiciones de éxito de la institución, determinando los métodos y los objetivos (Van Fraasen, 1980), estableciendo una evidente relación teológica entre la prueba y la verdad (Ferrer Beltrán, 2002). Si los procesos judiciales cumplen con esa función de poder determinar la verdad de las proposiciones referidas a los hechos probados, el derecho podrá tener éxito como mecanismo pensado para dirigir las conductas de sus destinatarios. Es por ello que, la prueba pericial, como actividad probatoria, deba tener una función de comprobar la producción de los hechos condicionantes a los que el derecho vincula consecuencias jurídicas, o lo que es lo mismo, determinar el valor de la verdad de las proposiciones que describen la ocurrencia de esos hechos condicionantes (Ferrer Beltrán, 2007).

Bajo esa ambivalencia doctrinal sobre el término de la autenticidad, fundamentalmente en el ámbito del proceso civil (párrafo 2º del art. 326.2 de la LEC), lo que no cabe duda alguna es que, en el seno del proceso penal, la finalidad del perito es descubrir y declarar la verdad, según el art. 474 de la LECrim. Es más, en la finalidad de la prueba pericial del proceso penal no puede aplicarse la supletoria del art. 4 LECiv. De ahí que, volvamos a insistir en el contenido de los párrafos 1º y 2º del artículo 390.1 CP, ya que, son estos, los que deben enmarcar la finalidad de los informes periciales de los documentos en el ámbito de los procesos penales, incluso, en el ámbito de la prueba del proceso civil.

La ciencia se orienta al descubrimiento y a la confirmación de los enunciados y leyes generales, lo que choca de lleno con el conjunto limitado de enunciados relativos

a las circunstancias de los hechos particulares del derecho, ya que estos son seleccionados y determinados en base a criterios jurídicos (Rivera Morales, 2011). Ambos deben tomarse en consideración para definir el papel de la prueba pericial. El origen de la noción científica de la prueba tiene su nacimiento en el verbo *probo, probas, probare*, el que a su vez viene de *probus*, su significado es bueno, recto y honrado (Sentis Melendo, 1979). La prueba pericial no puede dar la espalda a la honestidad de un proceso judicial realizado bajo las aspiraciones de un derecho justo y real. Es en este momento cuando estamos en disposición de afirmar, y bajo restrictivos criterios jurídicos de la prueba, que la función del perito, en la esfera penal, es descubrir y declarar la verdad documental, y en la esfera civil, determinar la autenticidad global y subjetiva del documento.

Con independencia de que en la esfera civil se limite la actuación de perito acorde a los principios de la justicia rogada y de la opinión generalizada de la doctrina, al menos, en cuanto a la finalidad de la prueba del documento impugnado, merece recordarse la exposición del art. 451.2 CP, ya que éste castiga aquellas conductas que oculten conscientemente la existencia de un delito. Este precepto es aquel que debe inspirar la aplicabilidad de protocolos completos en el estudio de los documentos. El estudio integral del documento es la única forma que puedan detectarse aquellos elementos incardinables con el delito de falsedad de los párrafos 1º y 2º del art. 390.1 CP, y, éste, podría valorarse bajo la ulterior aplicabilidad del art. 451.2 CP (del encubrimiento). Ocultar o impedir el descubrimiento de los ilícitos penales a las partes, más aún bajo consciencia técnica y pericial, con el único pretexto de verificar en el documento los hechos controvertidos y que son discutidos por las partes en un proceso, debe ser motivo de atenta reflexión por el legislador y de la doctrina jurídica actual.

b) Principios de ética, de lógica y de científicidad en el estudio de la pericia en el documento

Por otro lado, y en virtud de la finalidad de la prueba pericial de documentos que resulte acordada por los Jueces y los Tribunales, lo cierto es que estos precisan de unas pruebas que se encuentren realizadas bajo escrupulosos principios de ética, de lógica y de científicidad.

La *formación del perito y su preparación técnica* es comentada por la STS. Sala 2ª 1102/2001, de 21 diciembre, la que coincide con las opiniones vertidas por la

doctrina, dando especial importancia a la titulación del perito. Los preceptos legales que regulan las condiciones de los peritos se encuentran en los arts. 457 y 458 de la Ley de Enjuiciamiento Criminal, o bien, en el art. 340.1 de la Ley de Enjuiciamiento Civil, dando preferencia al carácter oficial de los títulos de perito. Es más, en el ámbito de las peritaciones de documentos, la formación y preparación técnica del perito experto en documentos sigue siendo un importante reto a superar en España, en el que aún predominan los peritos autotitulados en el ámbito privado, los títulos privados, y, más recientemente, los títulos propios universitarios. La finalidad institucional es la averiguación de la verdad, estando acostumbrados los sistemas procesales a utilizar cuantos mecanismos se consideren necesarios para alcanzar esa pretendida finalidad. Los mecanismos se encuentran tasados por la Ley, la finalidad es verificar la calidad y las garantías de la prueba (Taruffo, 1992).

Estos principios han sido consagrados a lo largo del tiempo por la jurisprudencia del TS en numerosas sentencias. Citaremos aquí por su relevancia la STS Sala 2ª 1102/2001 de 21 diciembre, que al tratar de los criterios de valoración de la prueba pericial dijo: "(...) le imponen la necesidad de tomar en consideración, entre otros extremos, la dificultad de la materia sobre la que verse el dictamen, la preparación técnica de los peritos, su buena fe, las características técnicas del dictamen, la firmeza de los principios y las leyes científicas aplicadas, los antecedentes del informe (reconocimientos, periodos de observación, pruebas técnicas realizadas), número y calidad de los dictámenes obrantes en autos, concordancia o disconformidad con ellos, resultado de la valoración de las otras pruebas practicadas, las propias observaciones del Tribunal (...)" Los principios para la valoración de la prueba pericial, principios que, encabezados por la ética, la objetividad, la lógica y la necesaria científicidad del dictamen, deben presidir la actuación de los peritos.

El principio de libre valoración de la prueba que preside nuestro proceso, con el consabido de que la autoridad judicial aplicará las reglas de la "sana crítica" (art. 348 de la LECiv), no implica que la autoridad judicial no tenga que atenerse en su valoración a ciertos límites; límites que no son otros que la exigencia de la lógica, los conocimientos científicos, la interdicción de la arbitrariedad de los poderes públicos (lo que exige la motivación de las sentencias), las máximas de la experiencia, así como el sentido común. La jurisprudencia del TS persigue, en este sentido, alcanzar un estándar de prueba como herramienta para el juzgador, de tal forma que se pueda garantizar la necesaria seguridad jurídica traducido en ese fin último, que no es otro,

que la averiguación de la verdad dentro de la fase de prueba del proceso judicial (Ferrer Beltrán, 2007), determinando los métodos y los objetivos (Van Fraasen, 1980), y, estableciendo una evidente relación teológica entre la prueba y la verdad (Ferrer Beltrán, 2002). Dentro de los requisitos de ese necesario "método" demandable a la prueba pericial, se encuentra -o debería exigirse-, la necesaria habilitación legal de nuestros peritos; es más y, en el ámbito de las peritaciones realizadas en el área de la criminalística, la formación y preparación técnica del perito experto en criminología y criminalística sigue siendo un importante reto a solucionar en España dada la elevada tasa de "intrusismo" profesional, debido al ejercicio activo de personas sin formación universitaria reglada, menoscabando las garantías y la fiabilidad de una pericial emitida por "perito" sin cualificar.

El Consejo de la Comisión Nacional de la Competencia (CNC), en su sesión de 3 de julio de 2013, incide en este hecho al dar importancia a la titulación sobre la colegiación: "A este respecto, es fundamental la consideración de que la colegiación no es un requisito imprescindible para el peritaje, pues, por un lado, el propio artículo 341 de la LEC prevé el procedimiento a seguir cuando no exista Colegio Profesional, situación en la que las listas de peritos estarán formadas necesariamente por profesionales no colegiados; y por otro lado, el artículo 340 de la LEC, que establece los requisitos para ser perito, no prevé como condición la colegiación sino únicamente *la titulación*, cuestión sobre la que ya se ha pronunciado la CNC en el pasado."

Por su parte, el contenido del anteproyecto de Ley de Servicios y Colegios Profesionales, en el que se pretende crear una base de datos nacional para otorgar autorización en el ejercicio de las peritaciones en el ámbito de los órganos jurisdiccionales, se establece que sólo podrá exigirse colegiación obligatoria para el ejercicio de una profesión titulada o algunas actividades propias de ésta cuando así se establezca mediante norma estatal con rango de Ley. Los arts. 7 y 8 del borrador de dicho anteproyecto determinan claramente las restricciones de acceso a la profesión y la importancia de la titulación oficial (en igual sentido el artículo 18), proponiendo, al objeto de mejorar la calidad de la competencia y el ejercicio reglado de la peritación judicial, el acceso público y libre al Registro Nacional de Titulados Universitarios Oficiales, creado por Real Decreto 1002/2010, de 5 de agosto, sobre expedición de títulos universitarios oficiales. En la disposición adicional sexta de este anteproyecto de Ley, se habla por primera vez en España de un registro nacional de peritos judiciales, indicándose que el Ministerio de Justicia creará un Registro de peritos

judiciales para la inscripción voluntaria de todos aquellos profesionales que, conforme a su capacitación, puedan prestar servicios profesionales en la actividad pericial correspondiente. A efectos de proceder a la inscripción en este Registro, el Ministerio de Justicia podrá solicitar el cumplimiento de otros requisitos diferentes de la titulación, formación o experiencia profesional que legalmente capacitan para el ejercicio de la actividad profesional objeto de la materia del perito. En todo caso, estos requisitos deberán ser proporcionados y no discriminatorios.

Los títulos oficiales universitarios están regulados en los artículos 33 y ss. de la Ley Orgánica 6/2001, de 21 de diciembre, de Universidades. Así, el artículo 33.1 dice: "De la función docente. 1. Las enseñanzas para el ejercicio de profesiones que requieren conocimientos científicos, técnicos o artísticos, y la transmisión de la cultura son misiones esenciales de la Universidad". Enmarcada en el ámbito universitario la cualificación necesaria, el artículo 34 dice: "Títulos universitarios. 1. Las universidades impartirán enseñanzas conducentes a la obtención de títulos oficiales y con validez en todo el territorio nacional y podrán impartir enseñanzas conducentes a la obtención de otros títulos. 2. Los títulos universitarios de carácter oficial y con validez en todo el territorio nacional deberán inscribirse en el Registro de universidades, centros y títulos, previsto en la disposición adicional vigésima. Podrán inscribirse otros títulos a efectos informativos. El Gobierno regulará el procedimiento y las condiciones para su inscripción". Se confía a la Universidad la habilitación de los peritos, pudiendo ser un título de formación profesional de grado superior, o enseñanzas de 2º ó 3º ciclo (Grado y Master), pero en cualquier caso oficiales, lo que exigirá su verificación por la Agencia Nacional de Evaluación de la Calidad y Acreditación -ANECA (u órgano equivalente en determinadas comunidades autónomas), con el rigor y la exigencia de seguimiento y acreditación que la agencia impone.

Los títulos oficiales de Criminalística se configuran pues, como esa titulación demanda por la normativa y jurisprudencia, que cubrirían áreas tan demandadas en la praxis forense como la balística, la dactiloscopia, la probática, la documentoscopia, la inspección ocular, etc. Los peritos deben realizar un esfuerzo por cumplir con estos preceptos jurídicos, o si cabe, deben ser los propios órganos jurisdiccionales los encargados de ejercer esa labor de control, evitando el ejercicio de peritos sin preparación técnica o de dudosa formación reconocida. Es más, en la Red de Laboratorios Europeos ENFSI, ya se viene dando importancia a la titulación oficial de los peritos, exigiendo a aquellas policías que pasen a formar parte de esa futura red europea, una preparación técnica mediante títulos oficiales. En el área de documentos,

la criminología y la criminalística son especialidades bien valoradas, más aún, de especial importancia en el ámbito de la grafística y de la documentoscopia.

Por otro lado, la *buena fe* del perito es otra condición exigida expresamente por la legislación y la doctrina. El legislador se ha preocupado mucho por regular expresamente este imperativo, en distintas Leyes Orgánicas. La LECiv y la LECrim recogen preceptos específicos referidos a la obligación del perito de decir la verdad y de actuar conforme a su saber entender mediante objetividad, concretamente en el art. 335.2 de la LECiv y en los arts. 474 y 434 de la LECrim.

El Código Penal y el Código Civil recogen muchas normas sustantivas que sancionan a los peritos mendaces, o bien, aquellos otros que actúen bajo manifiesta negligencia. Son de destacar, por su aplicabilidad, el art. 460 CP “*Del falso testimonio*”, el art. 263 CP “*De los daños*”, el art. 403 CP “*De la usurpación de las funciones públicas y del intrusismo*”, el art. 250.7 CP “*De las defraudaciones*”, el art. 447 CP “*De la prevaricación*”, el arts. 413 al 418 CP “*De la infidelidad en la custodia de documentos y de la violación de secretos*”, el art 451.2 CP “*Del encubrimiento*”, y, por último, el art. 1902 del CC “*De las obligaciones que nacen de culpa o negligencia*”.

La buena fe del perito es de tal importancia que, existen preceptos legales que castigan a los terceros que presentasen, a sabiendas, peritos falsos y mendaces (art. 461 CP), menoscabando el curso real de un proceso judicial justo. Si una decisión judicial se basa en un proceso deductivo falso o equivocado, esta siempre debe considerarse aleatorio al razonar humano consecuente (Tribunal Supremo de 9 de abril de 1990, 29 de enero de 1991, 28 de abril de 1993, 10 de marzo de 1994, 11 de octubre de 1994 y 3 de abril de abril de 1995, entre otras).

La obligación del perito de decir la verdad es una cuestión ya superada en la basta literatura del derecho y de la filosofía. Esta obligación es independiente a la naturaleza de la designación del perito o a la jurisdicción de la que nace. La jurisprudencia no hace distinción alguna entre el perito a instancia de parte o el perito designado judicialmente, ya que ambos tienen las mismas obligaciones y se regulan bajo los mismos principios jurídicos de responsabilidades y de obligaciones. Lo contrario, como lamentablemente sigue ocurriendo en algunos juzgados de primera instancia, en el que se califica al perito, llamado de parte, como imparcial y falto de objetividad, sería cómo admitir un contexto jurídico y cultural en el que no pueda cuestionarse el *status quo* del Estado, o bien, ejercer ese consagrado derecho a la

defensa, vulnerándose los arraigados principios de la tutela judicial efectiva. En cualquiera de las actuaciones de los peritos dentro de los procesos judiciales, con independencia del origen de la designación, esta debe realizarse sin faltar a la verdad de los hechos, actuando con objetividad, con sentido común y bajo escrupuloso principio de cientificidad. Estos son los únicos elementos que pueden garantizar el acceso a la verdad real y aumentar la probabilidad de una resolución justa. En la consagrada doctrina jurisprudencial (con vigencia en la Ley de Enjuiciamiento Civil de 1881), y, la vigente Ley de Enjuiciamiento Civil 1/2000, en el que se modifica la regulación del dictamen de los peritos, se indica claramente la posibilidad de utilizar en los procesos judiciales los peritos designados por las partes, prueba que también queda admitida junto a la designación de perito judicial.

La exposición de motivos de la Ley de Enjuiciamiento Civil 1/2000 señala expresamente “la actividad pericial (...) responde ahora plenamente a los principios generales que deben regir la actividad probatoria, adquiriendo sentido su libre valoración (...)”. Por otro lado, y con vigencia en la Ley de Enjuiciamiento Criminal (Real Decreto de 14 de septiembre de 1882) en el apartado dedicado al informe pericial, los arts. 471 al 473 LECrim faculta a las partes a nombrar perito, resolviéndose sobre su admisión en virtud del art. 474 LECrim, quedando esta prueba igualmente admitida junto a la designación de perito judicial.

La admisibilidad de los peritos de parte no puede considerarse bajo la perspectiva de falta de objetividad o de imparcialidad, ya que la Ley arbitra los oportunos mecanismos de control correspondientes a las tachas, impugnaciones o ulteriores reclamaciones judiciales derivadas por sus actuaciones contrarias a derecho. Todos los informes periciales deben elaborarse bajo los principios de la buena fe. Este fundamento que la Ley otorga a los peritos designados por las partes deviene de que el Juez no está obligado a someterse al dictamen de los peritos, en el mismo sentido, tampoco existe regla alguna en la Ley Enjuiciamiento Civil 1/2000 o en la vigente Ley de Enjuiciamiento Criminal, que confiera un valor superior al perito judicial sobre el designado por las partes, únicamente es necesario que se valore y se motive en sentencia, uno y otro informe, respecto a la capacitación técnica de los peritos, y, según la STS. Sala 2ª 1102/2001, de 21 diciembre, exponiéndose las razones que han llevado al juzgador a una determinada convicción.

El art. 348 de la LECiv indica que la prueba pericial debe ser valorada según las reglas de la sana crítica, los Jueces y Tribunales no están obligados a sujetarse al

dictamen de los peritos (Sentencias del Tribunal Supremo de 11 de mayo de 1998, 21 de abril de 1998, 11 de abril de 1998, 20 de marzo de 1998, 26 de septiembre de 1997, entre otras muchas). Lo único es que, esa valoración debe sujetarse a límites de razonamiento (STS Sala 2ª 1102/2001 de 21 diciembre). Es por ello que, en la sentencia del Tribunal Supremo de 25 de junio de 1999, se indique que la valoración de la prueba por el Tribunal, puede ser combatida en casación, concretamente cuando se evidencia existencia de fallo o error deductivo que contradiga las más elementales reglas de la sana crítica y de la lógica humana. La jurisprudencia añade que, según la vigente Ley de Enjuiciamiento Civil, los dictámenes periciales deben analizarse en su conjunto, sin dar prevalencia a puntos concretos y aislados de los mismos, y, más aún, desconectados de la apreciación de los restantes medios de prueba obrantes en el proceso (Sentencias del Tribunal Supremo de 9 de marzo de 1995, 8 de febrero de 1994, entre otras).

La importancia de la buena fe del perito deviene lógica y obligada porque el Juzgador puede llegar a tergiversar las conclusiones de las resoluciones judiciales cuando los peritos falseen de forma arbitraria sus dictados y estos se lleven a cabo mediante conclusiones ilógicas o absurdas (Sentencia del Tribunal Supremo de 28 de junio de 1999, que cita las de 13 de octubre de 1994 y 20 de febrero de 1992, y en términos semejantes se pronuncia la Sentencias de 30 de julio de 1999 y 11 de mayo de 1988, entre otras muchas). Más aún, esta importancia radica cuando a los Jueces y a los Tribunales no les está permitido asumir el papel de perito, sin motivación de clase alguna, en el que se sustituya la ciencia del perito por una valoración arbitraria que se arrogue en conocimientos técnicos que son propios del perito (sentencia del Tribunal Supremo de 17 de octubre de 1990).

La buena fe del perito es una obligación inexorable y de obligado cumplimiento en la actuación pericial, la que puede ser sancionada por las normas sustantivas de la legislación.

c) El alcance las conclusiones del informe pericial de documentos

El alcance de las conclusiones de los informes periciales de documentos es otro aspecto a tener en cuenta por los peritos. El paradigma de la certeza se ha abandonado en el ámbito de la ciencia, y aunque éste aún sigue utilizándose en muchos de los informes periciales de documentos, este paradigma ha sido sustituido por el paradigma de la probabilidad. En la actualidad del avance científico, es

inaceptable que los enunciados fácticos de las conclusiones de un informe pericial de documentos, se sigan pronunciando en términos de certeza absoluta. Las limitaciones para el alcance de las conclusiones han sido tratadas en varias normas internacionales, por ejemplo, la norma internacional 1658-08-ASTM (incluida en la norma AENOR), realiza un pormenorizado alegato respecto a las formas de cómo deben enunciarse las conclusiones de los informes periciales. En esta norma aplicada se señala la manifiesta imposibilidad técnica de evacuar enunciados científicos o técnicos, en términos de certeza absoluta, muy concretamente en los estudios de cotejo de letras. Las normas utilizadas en el ámbito de la ciencia recomiendan usar enunciados probabilísticos.

Desde el punto de vista de la ciencia jurídica, las conclusiones de los informes periciales pueden clasificarse en el marco de la probabilidad lógica subjetiva y de la probabilidad lógica inductiva. La probabilidad lógica inductiva mide el grado de conocimiento al que podemos aspirar, tras la aplicación de un proceso reglado y sujeto a los pasos de la lógica, por lo que esta podría usarse cuando el perito evidencia alteraciones y pretende aspirar a determinar el origen de las mismas. Por otro lado, la probabilidad lógica subjetiva se enmarca en el ámbito del cotejo de letras, ya que con esta se mide el grado de creencia racional de un enunciado.

Ambos términos engloban las nociones epistemológicas de las probabilidades que pueden integrarse en las aspiraciones del conocimiento por el uso del método científico. Las proposiciones discutidas por las partes se pueden graduar sobre la base de cuáles son las probabilidades cualitativas para que una determinada proposición resulte falsa o verdadera. En el ámbito de la ciencia jurídica, los debates filosóficos ya tienen superado que la verdad de los hechos es relativa, ya que por abundante y relevante que sean los elementos de juicio, estos nunca nos permitirán acceder a las certezas racionales sobre la verdad de las hipótesis. En el ámbito civil es usual sostener el estándar de prueba prevaleciente, de modo que una hipótesis estaría probada, si su grado de confirmación es superior a las hipótesis contrarias. En cambio, en el ámbito penal, el problema se acrecienta por los valores que entran en juego en el debate jurídico, de ahí la defensa a ultranza del principio de la mínima intervención del derecho penal. En el ámbito penal opera el estándar de prueba que exige que las hipótesis estén confirmadas, más allá de toda duda razonable, lo que choca con la verdadera naturaleza del método científico. La elección de ambos estándares de prueba se utiliza en función de los valores en juego, si bien, a nadie se le escapa que las consecuencias de un proceso civil, mercantil o laboral, en muchas ocasiones,

pueden resultar mucho más gravosos para la persona que, las mismas sanciones desplegadas en el proceso penal.

La documentoscopia se basa en procedimientos científicos, sobre todo cuando pretendemos acceder al ámbito de las alteraciones o de la datación de documentos, en ambos, operan los procesos de lógica inductiva. Estos son los estándares superados por la parcela de la ciencia (Navarro Delgado, Raquel; Esteban Santos, 2012; Petrucci, R.H.; Herring, F.G.; Madura, J.D.; Bissonnette, 2013; Skoog, D. A.; James Holler, F.; Crouch, 2007). De ahí que veamos justificado la utilización de razonamientos técnicos enmarcados en el ámbito de la creencia racional y de la probabilidad lógica inductiva, muy concretamente en los estudios realizados en el marco de la prueba pericial de documentos. La determinación de la autenticidad o la falsedad del mismo, es imposible pueda aspirar a realizarse en términos de certeza absoluta. Las hipótesis únicamente pueden darse por probadas, según los márgenes de error y los niveles de confianza admitidos por la doctrina científica (clasificación de investigaciones auditadas y revisadas por la CIRC). Esta es la única manera de que las hipótesis de los hechos puedan quedar contrastadas científicamente, si cabe, más allá de toda duda razonable.

Este razonamiento es implícito al procedimiento científico, el que, a todas luces, es de carácter probabilístico. A este únicamente le corresponde admitir si un determinado enunciado queda probado científicamente, pero sin olvidar los márgenes de error y los niveles de confianza que siempre acompañan a los razonamientos inductivos de carácter científico. La impresión diagnóstica que se deriva de un procedimiento científico siempre se encuentra regida por la incertidumbre. Las conclusiones centradas en determinar la autenticidad de un documento nunca podrán aspirar a expresarse en términos de certeza absoluta. La ciencia jurídica y el método científico, admiten la constatación de la imposibilidad de la certeza racional absoluta acerca de los hechos y del mundo que nos rodea. Lo único a lo que podemos aspirar es a tener unas creencias racionales y plenamente fundadas mediante la utilización de unos procedimientos idóneos que minimizan los posibles errores. El razonamiento científico y la metodología de la valoración de la prueba comparten igual suerte, ya que ambas tienen la consideración de ciencias puramente probabilísticas.

d) La disponibilidad e idoneidad de los documentos de estudio.

Las decisiones que deben tomarse durante el estudio forense de un documento deben relativizarse en función del conjunto de elementos disponibles. Los medios de estudio que garantizan la científicidad de los resultados obtenidos en los informes periciales de documentos son, por un lado, la disponibilidad original del documento cuestionado, y, por otro lado, la idoneidad y la disponibilidad de los patrones indubitados de confrontación. Se debe asumir que los estudios de carácter científico nunca deben realizarse si, no se disponen de los materiales idóneos de estudio para dar una adecuada contesta al objeto de la prueba, siempre bajo las garantías exigidas para este tipo de peritaciones judiciales. La idoneidad de los materiales de estudio es un requisito de obligado cumplimiento en el empirismo y en el ámbito de la ciencia. Las garantías en el estudio forense de un documento únicamente pueden conseguirse mediante la observación reglada y estandarizada del sustrato original de la prueba documental cuestionada, y, por otro lado, la disponibilidad de documentos indubitados de confrontación idóneos y que puedan ser usados con fines del cotejo.

La doctrina, la legislación y las normas de calidad, han dado especial importancia a este menester, por lo que son de obligada observancia por los peritos expertos en documentos. Sin ir más lejos, merece la pena mencionar las SSTS Sala 3ª 1105/1998 de 21 diciembre, así como la SAP de Girona 82/1999, Sección 1ª, de 10 de febrero, entre otras muchas más, indicando la primera que: "(...) Esta especial consideración de la intensidad de los trazos en las diversas zonas de su recorrido, no se puede realizar en las fotocopias por no reflejar este aspecto tan importante para la precisión de la pericia (...)". En este mismo sentido se pronuncia la SAP de León 75/2009, Sección 1ª, de 13 de febrero "(...) La prueba pericial caligráfica ha sido admitida sin reticencias en los procedimientos judiciales, siempre que su práctica se ajuste a las reglas de la técnica grafológica que, como se ha dicho en reiteradas resoluciones, parte del análisis comparativo entre dos cuerpos de escritura considerando sus trazos, direcciones de los rasgos, inclinaciones de las letras y sobre todo la intensidad de la presión del objeto utilizado para imprimir las letras sobre el papel en el que se escribe. Esta especial consideración de la intensidad de los trazos en las diversas zonas de su recorrido, no se puede realizar en las fotocopias por no reflejar este aspecto tan importante para la precisión de la pericia (...)". La jurisprudencia considera, bajo acertado criterio técnico, que los estudios periciales realizados sobre fotocopias menoscaban las garantías de los resultados, y, en el caso de cotejo de letras, terminan por afectar a la precisión de la pericia. La STS, RJ

1997/4039, de 08 mayo de 1997 "(...) rechaza las pericias sobre fotocopias y señala que deberían haber sido incorporados los originales con objeto de que se hubiera podido realizar, en condiciones de fiabilidad, las oportunas pruebas caligráficas. Resulta aventurado admitir como elemento inculpatario, el resultado de una pericia caligráfica realizada sobre una fotocopia cuya falta de relieves y cauces de incisión la convierten en un documento plano y sin los matices necesarios para aplicar una técnica caligráfica fiable (...)".

Las fotocopias no son materiales idóneos para determinar la autenticidad o falsedad de los documentos, quedando dicho extremo solventado en la opinión científica, ya que la propia naturaleza de la reproducción xerográfica puede enmascarar muchos de los cuadros de falsedad que se encuentran regulados en los distintos párrafos del art. 390.1 CP. En este sentido son de destacar las sentencias de la Sección 5ª de la AP de Gran Canaria de fecha 28 de mayo de 2007, de la Sección 9ª de la AP de Madrid de fecha 14 de julio de 2008, de la Sección 7ª de la AP de Asturias de fecha 15 de junio de 2007, de la Sección 4ª de la AP de Barcelona de fecha 29 de junio de 2007, de la Sección 11ª de la AP de Valencia de fecha 11 de julio de 2007, de la Sección de la AP de Salamanca de fecha 26 de septiembre de 2007, de la Sección 1ª de la AP de Navarra de fecha 20 de noviembre de 2007, y autos de la Sección 11ª de la AP de Navarra de fecha 6 de junio de 2008, y de la Sección 2ª de la AP de Madrid de fecha 30 de septiembre de 2008, entre otras muchas.

Por otro lado, y según las opiniones de la doctrina científica, derivado del mismo avance de la tecnología, muy especialmente los instrumentos de microscopia, de física óptica y de química estructural, todos dispositivos instrumentales de imposible movilidad, justifican más aún la necesidad e imperante obligación del perito para trabajar con los sustratos originales.

Los peritos deben realizar un esfuerzo para trasladar las documentales originales a las mismas dependencias de los laboratorios, por lo que de aquí se deriva otra función del perito relativa a la custodia y conservación del documento, en virtud del art. 479 LECrim. El perito debe garantizar, mediante los protocolos establecidos, la identidad, integridad y autenticidad del documento, en tanto que es un medio de prueba integrado y aceptado en el proceso judicial. Lo que subyace en el espíritu de las normas y de la doctrina, es una evidente correlación entre las garantías técnicas del informe y la observancia de los sustratos originales de los documentos cuestionados. Los preceptos legales también ponen especial hincapié en las

obligaciones del perito como custodiante de la prueba documental, ya que éste tiene la obligación de conservar el estado original del documento.

El perito debe dar preferencia en su estudio técnico, a las pruebas no destructivas, y cuando existiere la necesidad de emplear otras técnicas de naturaleza destructiva, dichos procedimientos deben comunicarse y autorizarse por el Tribunal, procurando dañar el documento lo menos posible, y, por otro lado, dejar muestra suficiente por si pudieran acordarse nuevos estudios (art. 479 LECrim). Las normas internacionales ASTM señalan la necesidad de que los estudios forenses de los documentos recaigan sobre los soportes originales, empleando cuantas técnicas instrumentales se consideren necesarias para responder con el éxito requerido al objeto de la prueba pericial, procurando dañar el documento lo menos posible.

Por otro lado, tenemos los documentos indubitados, ya que, para el caso de los estudios de cotejo de letras, estos vienen claramente tasados por la Ley, según el art. 350 LECiv. La naturaleza y el origen de los documentos indubitados son de tal importancia, que estos pueden marcar el camino de éxito de la investigación en el estudio forense del documento. La doctrina y las disposiciones legislativas se han pronunciado también respecto a la naturaleza de los documentos indubitados, ocupando la presunción legal de autenticidad el principal requisito tasado por la Ley. Esta presunción es un elemento implícito a la verdadera naturaleza del documento indubitado, ya que éste es aquel mediante el cual se garantiza que la manifestación escrita, o el sustrato físico, se corresponden con el origen al que dicen pertenecer. Este requisito legal ha sido ampliado en las normas internacionales y en los resultados inherentes a las mismas investigaciones científicas, ya que, cuando se pretende establecer una comparación para determinar autenticidad de un documento, además de la presunción legal, otros elementos importantes son la cantidad y la calidad de los patrones indubitados de confrontación. Los factores valorados por la doctrina científica, en contraste a la doctrina jurídica, y que entran en el marco del sentido común, son la temporalidad, la coetaneidad, el número de elementos de confrontación, la calidad de los patrones, la necesidad de control de los cuerpos de escritura, el carácter científico de las bases de datos, etc.

La idoneidad de todos estos factores en los materiales de confrontación, no se encuentra tasada en el ámbito jurídico, salvo por el requisito de autenticidad del art. 350 LECiv, si bien, en la reiterada STS Sala 2ª 1102/2001 de 21 diciembre, se destaca la importancia de los documentos indubitados cuando se indica "(...) la observación

del Tribunal de los principios y leyes científicas aplicadas (...)" . Es más, esta especial relevancia científica de los documentos indubitados, alcanza una mayor consideración en los estudios de las alteraciones de fechas, de la pericia judicial en propiedad industrial e intelectual, en la determinación de alteraciones, en la comprobación de las medidas de seguridad de documentos, en la discriminación de tintas, en la determinación de las máquinas impresoras, en la comprobación de las fibras de papel, etc.

La valoración de la idoneidad de los documentos indubitados se inspira en los criterios jurídicos del sentido común, buscándose elementos que resulten fiables, contrastables y que se pueda garantizar pertenezcan a quien dicen pertenecer. Los materiales indubitados tasados por la Ley, y, amparados en los criterios científicos, son una obligación inexcusable en la actuación del perito. Los materiales son necesarios para aspirar a comprobar, con éxito, los enunciados fácticos que se deben contrastar. Una hipótesis no puede ser probada si falta cualesquiera de sus elementos integrantes, más aún, cuando son esos métodos de comparación los que son usados como base de los procesos de investigación. La probabilidad de alcanzar una decisión correcta, al menos, respecto a la verdad de los hechos documentados, aumenta en la medida en que aumenta la cantidad y la calidad de las informaciones indubitadas disponibles. El perito debe reclamar esos medios idóneos, y no dejar en manos de la suerte y de la fortuna, o bien de las decisiones interesadas de las partes intervinientes en el proceso judicial, la decisión de los medios idóneos para realizar un estudio pericial.

Son la riqueza y el peso del conjunto de los elementos indubitados, los que tienen una relación directa con la probabilidad de que las conclusiones puedan ser correctas. Es más, una hipótesis tendrá un mayor nivel de corroboración, cuanto mayores sean los controles y los desafíos a los que haya sido sometida, eso sí, siempre que resulten superados los obstáculos con éxito (Popper, 1935). Es por eso que, sigamos insistiendo, en que los medios impuestos por las partes en un proceso judicial pueden crear un evidente panorama de incertidumbre en el ámbito de la peritación forense de un documento. En ocasiones, estos pueden resultar insuficientes para determinar la autenticidad del documento. Es el aumento de las informaciones aquel elemento que produce mayor exactitud en la determinación de los hechos (Ferrer Beltrán, 2007).

La obligación del perito experto en documentos es asesorar al Tribunal, y las partes en un proceso judicial no tienen por qué conocer cuáles son los medios más idóneos para elaborar una peritación sobre la autenticidad de un documento. Si los medios de los que disponen los decisores del informe pericial son incompletos, se tendrán unas peritaciones incompletas, incluso, en ciertas ocasiones erróneas, en contra de los principios filosóficos de la ciencia jurídica. Una conclusión sólo puede ser válida si, se fundamenta en los medios idóneos, lo contrario, es falacia, charlatanería y acientificidad, así como inexcusable carencia del sentido de la lógica y de los principios más elementales del sentido común. Mientras se siga dejando en manos de las partes la decisión de elegir los documentos indubitados, seguiremos aumentando las posibilidades de viciar los informes periciales encargados para determinar autenticidad del documento, más aún, por las lógicas manipulaciones derivadas de la intervención de personas interesadas en el proceso judicial.

La disponibilidad de utilizar cuantos medios resulten necesarios para llevar a cabo el estudio forense de un documento, usando los criterios de originalidad e idoneidad, debe realizarse bajo el pretexto de alcanzar ese éxito requerido para este tipo de estudios, lo que tiene plena cabida en la misma redacción del art. 485 LECrim.

e) La celeridad en la realización de los informes periciales

La *celeridad en la realización de los informes periciales* es otra cuestión habitualmente exigida a los peritos judiciales, más aún, en el ámbito de la jurisdicción penal tras la última reforma de los plazos de instrucción por la Ley 41/2015, de 5 de octubre. La reforma se refiere a una serie de medidas encaminadas a agilizar la justicia penal, con el fin de evitar las dilaciones indebidas. La idea central de la reforma es que una justicia no puede ser justa, si esta no es rápida ni eficaz. La celeridad de los procesos de instrucción e investigación se consideran esenciales para tomar decisiones judiciales rápidas, y, si cabe, eficaces. La celeridad de un proceso de investigación asegura procesos judiciales que no menoscaben los derechos fundamentales y las libertades públicas de los ciudadanos. Lo pretendido es evitar ciudadanos procesados innecesariamente a lo largo del tiempo (Formaggio, L.; Paulson, 1995).

Es común advertir que, una justicia lenta no es justicia, ya que el interés del legislador es que se produzca un tiempo corto en la tramitación judicial del asunto, no alargando el intervalo de la inseguridad jurídica (Jackson, 2004). Todo esto no quiere

decir que, el informe pericial se tenga que desarrollar de una forma apresurada, vulnerando los plazos consignados en los procedimientos científicos y en las normas estandarizadas. La averiguación de la verdad, de por sí sola, podría justificar los procesos de investigación largos, si bien, estas situaciones deben ponderarse con el interés general de las decisiones judiciales y de los procesos cortos de instrucción.

Cuando asociamos las órdenes de los plazos jurisdiccionales cortos con la ejecución de los informes periciales apresurados, la praxis judicial demuestra cómo pueden aumentar las posibilidades de error, o bien, disminuir la calidad de los informes periciales. Los informes periciales erróneos son responsabilidad directa del perito, si bien, estos pueden menoscabar los principios de una justicia real, cuando las decisiones judiciales se han basado en estos informes erróneos o equivocados. El origen de este contexto innecesario, no es otro que, la ejecución de una prueba pericial apresurada, bajo el mandato de una orden jurisdiccional que pretende llevar a cabo una decisión judicial rápida.

Los arts. 410 al 412, y 556 del CP, regulan los delitos de desobediencia cuando existiera una expresa y abierta negación para realizar el encargo solicitado por el órgano jurisdiccional, llevándose a cabo un incumplimiento de la decisión judicial o de la autoridad superior. La doctrina indica que la desobediencia exige una orden legítima emanada de la autoridad competente que cumpla con las formalidades legales, y que vincule a la persona que la recibe con los deberes de su cargo. Por otro lado, debe darse una actuación omisiva, clara y de pertinaz resistencia al cumplimiento de la diligencia ordenada. La jurisprudencia indica que esa negativa debe expresarse de manera contundente y explícita, sin que ofrezca duda la actitud desobediente. Esa desobediencia también puede existir cuando se adopte una reiterada y evidente pasividad a lo largo del tiempo, sin dar cumplimiento al mandato, sin necesidad de que exista esa negativa, más aún cuando la superioridad competente se ha reiterado en la diligencia de cumplimiento varias veces (STS 485/2002, de 14 de junio).

En el plano subjetivo, no sólo debe determinarse el presupuesto jurídico extrapenal de esa obligación de tener que actuar o no actuar, sino que debe darse el firme propósito de querer incumplir. Dicha voluntad se expresa por las manifestaciones explícitas o implícitas derivadas del reiterado actuar opuesto al acatamiento de las órdenes. Lo importante es la voluntad obstructiva e injustificada al cumplimiento de una decisión judicial acordada en el ámbito de la Administración de Justicia.

Por otro lado, y con independencia de los plazos de prudencia de la metodología científica, debe entenderse que las pruebas periciales, en muchas ocasiones, se realizan bajo circunstancias de carencia de recursos técnicos y humanos, sobre todo en el ámbito de la administración pública, o bien, de sobrecarga de asuntos judiciales. Es más, en las investigaciones científicas existen claras limitaciones en cuanto al rápido acceso a los resultados analíticos, y, si cabe, su posterior contraste, interpretación y alcance, elementos necesarios para poder realizar la prueba pericial garantista encargada por la autoridad judicial. La fijación de plazos cortos en la ejecución de las pruebas periciales, bajo apercibimientos legales improrrogables, puede menoscabar estudios periciales de calidad, disminuyendo las posibilidades de alcanzar un adecuado conocimiento de la verdadera realidad documental. El perito tiene la obligación de realizar el estudio pericial atendiendo a los plazos consignados en los procedimientos científicos para el estudio forense del documento, no dilatando de forma innecesaria, y, sin justificación alguna, la realización del estudio encomendado. Es más, lo que no cabe duda alguna es que, cuando se da la necesidad de tener que llevar a cabo una decisión judicial, en un lapso temporal corto, y más aún, que esa decisión judicial adquiera un carácter definitivo, es indispensable que el juzgador cuente con todos los medios necesarios. Por lo que, en cuanto a la realización de las pruebas periciales, es preciso que estas se evacúen cuando se dispongan definitivamente de las suficientes informaciones de calidad, cantidad y adecuadamente contrastadas, minimizando las posibilidades de error. Se deben respetar los procedimientos científicos estandarizados, y ello, sin dilatar innecesariamente los márgenes temporales de tiempo consignados por la norma judicial.

f) El contenido de los informes periciales

El contenido de los informes periciales se encuentra tasado por la Ley, y, éste ha sido profusamente desarrollado por distintas normas de calidad. El contenido del informe pericial es un requisito de obligado cumplimiento por el perito. El contenido genérico del informe pericial se regula en el art. 478 LECrim, y, por otro lado, en el art. 347.1 LECiv. En este mismo sentido tenemos la Norma UNE-197001 AENOR y la European Guide for Legal Expertise EGLE de la Dirección General de Justicia de la Comunidad Europea. Lo importante es que, en el informe se consignen todos los datos que permitan enjuiciarlo por el Tribunal, o bien, a otro experto de contrario bajo similar capacitación técnica. El informe se debe redactar con absoluta transparencia de

cuantas operaciones hayan sido realizadas, permitiendo que esa misma experiencia técnica se pueda replicar por otro experto, usando las mismas condiciones analíticas.

Los aspectos relativos al contenido del informe que son señalados fundamentalmente en ambas normas jurídicas son: el objeto de la prueba; el estado de la cosa objeto de informe; descripción de los medios usados en el estudio; exposición de las limitaciones del método; la relación detallada de todas las operaciones practicadas; descripción las pruebas complementarias; una exposición detallada de los resultados; y, las conclusiones; si bien, los alegatos más específicos respecto a los informes periciales de documentos los podemos encontrar en la Norma UNE-197001 AENOR y la European Guide for Legal Expertise EGLE, de la Dirección General de Justicia de la Comunidad Europea.

La Norma UNE-197001 AENOR relativa a los criterios generales de elaboración de los informes y dictámenes periciales, establece una serie de consideraciones generales que permiten precisar los requisitos formales que deben reunir todos los informes y dictámenes periciales, sin inmiscuirse en los métodos y en los procesos empleados para la elaboración de los mismos.

Por último, en la Guía de Buenas Prácticas del Perito Judicial de la Unión Europea, aprobada en Roma el día 16 de abril de 2016 por la European Guide for Legal Expertise, auspiciada por la Comisión Europea, se regulan, sin carácter vinculante, importantes cuestiones como son las condiciones de los peritos, los listados, los criterios de elegibilidad, los procesos de designación, el control judicial del perito designado, la retribución del perito, y la misma estructura del informe pericial.

El contenido del informe pericial de documentos debe sujetarse a los preceptos legales y a las recomendaciones internacionales promulgadas en las normas de calidad y estandarización.

g) El instrumental de estudio para el estudio forense de los documentos

El instrumental de estudio que se debe emplear para el estudio forense de un documento, no se encuentra tasado por la Ley, la doctrina únicamente hace especial hincapié a la firmeza y a los principios de las leyes científicas aplicadas (STS Sala 2ª 385/2015, de 11 de febrero de 2015), más aún, sin olvidarse los Jueces y Tribunales de la interdicción constitucional relativa a la arbitrariedad de los poderes públicos (art.

9.3 CE). Las únicas normas que desarrollan, con la debida profundidad, las instrumentaciones analíticas relativas al análisis forense de los documentos son: la guía sobre capacidad para el examen forense de los documentos de las Naciones Unidas UNODC (New York, 2010); y, las normas del subcomité E.30.02 de la ASTM International. La guía de las Naciones Unidas tiene alegatos muy específicos relativos a la importancia de la instrumentación analítica en el examen forense de los documentos. Las normas desarrolladas por la ASTM International también desarrollan guías específicas en función de cuál sea el tipo de análisis forense en el documento (discriminación de tintas, análisis de un sello de goma, clasificación de máquinas de escribir, etc.).

La tecnología y la ciencia jurídica se caracterizan porque han llegado a establecer una estrecha conexión en orden a dictar unas resoluciones judiciales de mayor confianza, ya que, en este caso, los enunciados fácticos a contrastar se comprueban mediante instrumentaciones analíticas que dejan de lado las valoraciones e interpretaciones de los técnicos. La tecnología se caracteriza porque otorga un mayor valor a las operaciones, enunciados, resultados y conclusiones de la prueba pericial, debido a la reproducibilidad de los resultados. La instrumentación analítica se caracteriza porque cada día es más requerida en el trabajo de los peritos, clasificándose en metodologías físicas, ópticas y químicas.

La guía de la UNODC está destinada a fortalecer las capacidades en el examen forense de los documentos, incidiendo en la capacidad técnica de los examinadores, en la tecnología de los instrumentos, en las medidas para el aseguramiento de la calidad de las investigaciones, y, en las características de las bases de datos. La novedad de esta guía es que clasifica los laboratorios en función de la capacidad forense de los examinadores y de la instrumentación analítica utilizada, diferenciando los laboratorios en básicos, avanzados y especialistas.

Los peritos forenses deben establecer su capacidad respecto al análisis forense de un documento, en función de los criterios objetivos de capacitación técnica y de instrumentación analítica, en su defecto, estos como mínimo deben cumplir con los criterios exigidos para los laboratorios de tipo básico.

Por otro lado, el subcomité E.30.02 de la ASTM International desarrolla una amplia gran variedad de normas y procedimientos, en virtud de los estudios a realizar para el análisis forense de los documentos. Estas normas se constituyen como guías

aceptadas y validadas científicamente, en el que se deja constancia escrita de los instrumentos mínimamente necesarios, según los estudios realizados en el examen forense del documento. La capacitación técnica del perito y la instrumentación analítica utilizada, según normas internacionales aceptadas y validadas, son de obligada observancia en el trabajo diario del experto en el análisis forense de un documento.

2.3.2.- Análisis de la jurisprudencia internacional.

En este apartado, vamos a citar algunos de los principales esfuerzos realizados por la oficina de la ATF (EE.UU), respecto a la aplicación de los métodos de datación para resolver casos forenses. La razón es que la ATF ha sido precursora en los métodos de datación de tintas, y, su aplicabilidad a las cortes judiciales. El programa de la ATF para la datación de tinta, y, por otro lado, las experiencias de admisibilidad de los métodos en los Tribunales de EE.UU., han sido extractados literalmente (con su correspondiente traducción) de las experiencias de la bibliografía de Richard Brunelle “Forensic examination of ink and paper” (Richard L. Brunelle, 1985)

a) Programa de la ATF para la datación de tintas

“(...) Basándose en un estudio sobre las técnicas clásicas, Brunelle tuvo la idea de que, quizás, era posible datar documentos detectando los cambios que se habían producido en las fórmulas de las tintas”. Ya los suizos habían abordado esta idea antes de 1968, cuando el Laboratorio Forense de la Policía de Zúrich llevó a cabo una serie de estudios limitados sobre el análisis de tintas mediante la cromatografía de capa fina. Investigadores como George Nakamura y Satoru Shimodaya, así como Joseph Tholl, entre otros, ya habían experimentado con la cromatografía de capa fina como medio para analizar la tinta depositada sobre documentos.

En 1968, apenas se habían realizado estudios sobre el análisis de tintas para la datación de documentos. Brunelle creía que la cromatografía de capa fina podía suponer un enfoque excelente para detectar documentos fraudulentos cuya fecha había sido alterada. Así, decidió llevar a cabo un estudio sobre la industria de la tinta. Tras contactar con numerosos fabricantes de tintas, descubrió que en 1968 ya existían unos 24 fabricantes de tinta en EE. UU. De ese número, tan solo 12 fabricaban tinta para bolígrafos. Así, este llegó a las siguientes conclusiones:

- La industria de la tinta es una industria muy competitiva y, como resultado de esta intensa competitividad, existen muy pocas probabilidades de que una empresa pueda duplicar la fórmula empleada por otra empresa, en lo que a las tintas de bolígrafo respecta.
- Según habían afirmado los propios fabricantes, estos variaban las fórmulas de sus tintas con frecuencia y mantenían unos altos controles de calidad, lo que significa que cada fórmula de cada número se fabricaba del mismo modo cada vez que se preparaba un nuevo lote de tinta.
- Estos fabricantes disponían de informes precisos acerca de los cambios que se llevaban a cabo en las fórmulas de sus tintas, de los ingredientes que empleaban y de las fechas en que se habían producido dichos cambios.
- La industria de la tinta, por lo general, es bastante cooperativa. Ello se deduce porque mencionaron la disponibilidad de múltiples técnicas de laboratorio empleadas en la actualidad en esa industria para llevar a cabo los controles de calidad.

Basándose en los datos obtenidos, Brunelle se planteó que, si era capaz de detectar los cambios o pequeñas modificaciones que se produjesen en las fórmulas de las tintas que pertenecían a un mismo fabricante, sería capaz de distinguir también entre tintas producidas por distintos fabricantes. Brunelle decidió que, con la información que recopilase, crearía una biblioteca que emplearía como referencia a la hora de datar documentos. La creación de esta biblioteca supondría el descubrimiento de una nueva técnica que permitiría descubrir documentos fraudulentos. Se trata de una técnica conocida por todos los científicos forenses: la comparación de muestras de tintas dubitadas con muestras indubitadas. Con este método se podría relacionar la tinta dubitada contenida en el documento a analizar con tintas indubitadas de la biblioteca y, así, poder determinar la fecha en que esta tinta estuvo disponible en el mercado por primera vez. De acuerdo con esta teoría, Brunelle decidió solicitar muestras de tinta a numerosos fabricantes de EE. UU., con las que llevar a cabo una serie de análisis en su laboratorio. Los análisis que llevó a cabo confirmaron lo que los propios fabricantes ya le habían dicho y lo que él esperaba encontrar. Era posible distinguir dos fórmulas producidas por la misma empresa, siempre que dispusieran de fórmulas diferentes. Este autor llegó a la conclusión de que, mediante técnicas relativamente sencillas, como la cromatografía de capa fina y la luminiscencia infrarroja, se podían distinguir, en un corto período de tiempo, tintas con fórmulas diferentes. Como resultado de estos análisis llevados a cabo sobre las tintas

indubitadas que le habían enviado los diferentes fabricantes, Brunelle decidió iniciar su biblioteca de muestras de tintas indubitadas.

El primer paso consistía en redactar una carta formal dirigida a todos y cada uno de los fabricantes de tintas del país. En esta carta, solicitaba su colaboración y pedía que le enviaran muestras de todas las tintas que hubiesen fabricado, con el fin de poder crear una biblioteca con muestras de tintas tan antiguas, como fuese posible. Además, pidió que, para mantener la biblioteca actualizada, le enviaran una muestra de cualquier nueva fórmula que crearan. Sin excepción alguna, todos los fabricantes a los que se envió la carta enviaron muestras al laboratorio y algunas empresas enviaron muestras de tintas de la década de 1930. En unos pocos años, el laboratorio ya había acumulado unas 1500-2000 muestras indubitadas, pero no se consideró acabada hasta principios de 1968. La biblioteca disponía de muestras hasta el año 1960, pero había algunas lagunas desde el año 1960 a 1968. En 1969, el laboratorio comenzó a recibir nuevas fórmulas de tintas, a medida que los fabricantes las producían. Entre 1970 y 1975, el laboratorio forense había analizado varios cientos de casos. La técnica empleada para descubrir documentos cuyas fechas habían sido alteradas comenzaron a adquirir reconocimiento y, con ello, también admisibilidad ante los tribunales. Tras haber logrado resolver varios casos entre 1970 y 1975, el laboratorio comenzó a recibir solicitudes de colaboración por parte de varias agencias del gobierno federal.

En 1971, Brunelle recibió el codiciado premio John A. Dondero Memorial, presentado por la Asociación Internacional para la Identificación, por su contribución hacia el desarrollo de nuevas técnicas de identificación y datación de tintas depositadas sobre documentos dubitados. En 1975, el laboratorio comenzó a buscar de qué manera podían mejorarse las técnicas ya existentes, para la datación de documentos, mediante la determinación de la fecha en que, una determinada fórmula salió al mercado por primera vez. En otras palabras, si se encontraba una tinta que no existía en el momento en que, supuestamente, se había preparado el documento que la contenía. Como no todas las tintas varían sus fórmulas con frecuencia, en muchos casos se encontraron tintas que sí existían en el momento en que se había preparado el documento, aunque bien podía haber sido depositada mucho después de la fecha que aparecía en el propio documento. Cuando se daba este caso, los científicos no siempre lograban demostrar que la fecha del documento había sido alterada.

Tras muchas investigaciones sobre cómo mejorar las capacidades de datación de las técnicas de laboratorio, se decidió iniciar un programa de marcadores. Este programa, dirigido por el Doctor Antonio Arnoldo Cantú y Richard L. Brunelle, estuvo totalmente insertado en 1975. De acuerdo con este programa, si lograban que todos los fabricantes de tintas añadieran una serie de marcadores a sus tintas durante el proceso de producción, y si cambiaban estos marcadores cada año, los científicos serían capaces de determinar, con exactitud, el año en que se había fabricado una determinada tinta. Al inicio del programa, los científicos tenían la esperanza de que esta fuese la solución a sus problemas relacionados con la alteración de las fechas en documentos, si no en todos los casos, al menos, en un alto porcentaje de ellos. Sin embargo, empezaron a surgir algunos problemas. A medida que el programa evolucionaba, el laboratorio se encontró con algunas complicaciones. Por un lado, estaba el alto coste de estos marcadores, que debían ser sufragados por los propios fabricantes. Por otra parte, existía la posibilidad de que los marcadores afectasen a la calidad de la tinta y a la eficacia de esta, lo que hizo que el programa no tuviese el éxito esperado en un principio. El programa de marcadores había supuesto un gran reto para el laboratorio. Se había dedicado muchísimo tiempo a investigar y desarrollar una técnica mediante la que se pudiesen mantener unos costes mínimos en los marcadores. Hubo que crear marcadores en el laboratorio que pudiesen detectarse en muy pequeñas cantidades en la fórmula de la tinta. Debían encontrarse marcadores compatibles con varios tipos de tintas de escritura, como tintas para bolígrafo, rotuladores y plumas fuente. En 1982, la biblioteca ya disponía de más de 4000 muestras de tintas indubitadas y el programa de marcadores, aunque no había surtido el éxito esperado, ayudó a incrementar el número de casos en los que la ATF fue capaz de determinar que la fecha de un documento había sido alterada. Para entonces, el laboratorio ya había analizado miles de casos.

En 1980, se encontró una nueva técnica que permitía datar la tinta contenida en documentos. Se trataba de la datación de tintas a partir de la edad relativa de esta. Este hito en el ámbito del análisis de documentos se logró a través de los esfuerzos del Doctor Antonio A. Cantú. Su descubrimiento permitió, por primera vez, datar una tinta sin que, fuese necesario compararla con otra muestra indubitada (...).

b) Casos reales de datación de tintas en los tribunales de EE.UU.

El enfoque sistemático de la ATF para la identificación y datación de tintas se ha aplicado con éxito a miles de casos, hasta la fecha. Con la excepción de un único

caso, las pruebas derivadas de los análisis de tintas han sido aceptadas en todo el país. Los tribunales sostienen que los métodos de análisis científicos son admisibles en un juicio, siempre que estas técnicas cuenten con la aceptación generalizada de la comunidad científica (*Frye vs. U.S.*). La técnica para la identificación de tintas cumple este criterio, pues todos los métodos empleados para analizar tintas están bien establecidos y han probado ser herramientas de análisis, puntos que han sido refrendados por peritos en la defensa de muchos casos.

En muchas ocasiones, la declaración de los analistas de documentos dubitados se ofrece como pruebas suplementarias, aunque, en otras, estas declaraciones han resultado decisivas a la hora de resolver un caso. Eso fue precisamente lo que ocurrió en el caso de *Stoller vs. EE. UU.*, cuyo juicio se celebró en Miami (Florida) en 1969.

1.- *Stoller vs. EE. UU.* En este caso se presentó, por primera vez, una declaración basada en la técnica de datación de tintas. En varios libros de contabilidad se encontraron depositadas diferentes tipos de tintas que habían sido escritas durante los años 1965, 1966 y 1967. Los análisis revelaron que una gran parte de las tintas empleadas en estos libros no estuvieron disponibles en el mercado hasta mucho después de los años en que, supuestamente, habían sido depositadas, lo que indicaba que las fechas que aparecían se habían alterado. Este testimonio se empleó para poner en tela de juicio el testimonio del acusado y puso en entredicho la autenticidad de los diarios. En juego estaban cientos de miles de dólares en ingresos impositivos y se obligó al demandado a pagar los impuestos que debía al Servicio de Impuestos Internos.

2.- *EE. UU. vs. Sloan.* En este caso, celebrado en Memphis (Tennessee), el demandado estaba acusado de perjurio, el cual se había producido durante un juicio federal contra el mismo demandado por evasión fiscal, y por el que el demandado fue hallado culpable y condenado. En dicho juicio, el demandado presentó una serie de documentos como prueba, y fue a raíz de estos documentos que se acusó al demandado de cometer perjurio. El demandado sostenía que estaba invirtiendo dinero para un cliente ruso anónimo a través de la adquisición de terrenos, entre los años 1958 y 1966. El gobierno, por su parte, afirmaba que el demandado estaba invirtiendo su propio dinero y que el cliente ruso no era más que una tapadera para evitar pagar impuestos. Para poder probar este caso, Sloan presentó un contrato de 4 páginas celebrado en 1958, en el que se establecía que el demandado iba a invertir ciertas sumas de dinero para un cliente anónimo durante un período indefinido de tiempo.

También presentó una serie de notas que iban desde 1958 hasta 1966 que, supuestamente, eran la prueba de dichas inversiones.

El análisis de las tintas de cada una de las páginas del contrato y de las notas demostró que se había empleado la misma fórmula de tinta en todas ellas. Además, los análisis revelaron que dichos documentos no podían haber existido en 1958, pues el único colorante identificado en la tinta fue sintetizado por primera vez por la Ciba Chemical Corp. en 1959 y la tinta no apareció en el mercado hasta 1960. Los resultados de estas pruebas fueron considerados como pruebas directas y bastaron para condenar al demandado por perjurio, a pesar de que la defensa había contratado a tres peritos para hacer frente al testimonio de la ATF.

3.- *EE. UU. vs. Colasurdo*. Los demandados de este caso celebrado en el distrito sur de Nueva York estaban, supuestamente, conectados con una banda de crimen organizado y estaban acusados de crear y disolver empresas para obtener ingresos a costa de accionistas imprudentes. Tras casi dos meses de juicio, los químicos de la ATF presentaron sus pruebas basadas en la identificación y datación de varias tintas. Los resultados, aceptados por el tribunal a pesar de la objeción de la defensa, revelaron que la fecha de un documento, supuestamente de 1965, presentado como prueba por la defensa había sido alterada. Al parecer, la tinta de bolígrafo empleada en la firma del documento no se comenzó a fabricar hasta 1968.

El juez encontró al demandado culpable y la defensa apeló dicho veredicto basándose en los análisis de tintas y las declaraciones realizadas por Richard. L. Brunelle. Los apelantes argumentaban que el perito del gobierno estaba equivocado y que la situación de vanguardia que vivía el análisis de tintas por aquella época (1971) no justificaba la admisión de su testimonio. Para apoyar este argumento, los apelantes señalaron que el perito del gobierno era la única persona del mundo que afirmaba poder identificar tintas y que el testimonio de Brunelle había sido rechazado en el distrito este de Pensilvania. Aun así, el testimonio de Brunelle fue admitido sin objeción alguna. Los apelantes decidieron seguir con su lucha contra los informes realizados por Brunelle sobre la supuesta alteración de la fecha del documento dubitado en cuestión. A pesar de que los peritos contratados por la defensa se presentaron ante el jurado, este siguió dando mayor confianza al testimonio de Brunelle. La defensa volvió a apelar el veredicto de culpabilidad basándose en los resultados derivados de los análisis de tintas, pero el Tribunal de Apelaciones del Circuito Segundo de EE. UU.,

confirmó el veredicto. Más tarde, el Tribunal Supremo de EE. UU., les denegó el recurso extraordinario de certiorati o revisión del caso.

4.- *EE. UU. vs. Bruno*. Antes de que se produjera la decisión sobre la apelación del caso de Colasurdo, tuvo lugar el juicio EE. UU. vs. Bruno, celebrado en Filadelfia (Pensilvania). Fue el Departamento de Justicia de la División de Evasión Fiscal de EE. UU., la que solicitó la colaboración del laboratorio de la ATF. Los cargos presentados contra el demandado estaban relacionados con la evasión fiscal de impuestos derivados de la venta de ciertas máquinas expendedoras y los locales donde se encontraban dichas máquinas. Los análisis llevados a cabo revelaron que la tinta empleada para firmar un documento, cuya fecha era de 1965, no estuvo disponible en el mercado hasta 1967. Para llegar a esta conclusión, los analistas se basaron en la presencia de una combinación de ingredientes única empleada por un único fabricante en todo EE. UU. y Europa.

En este caso, el juez que presidía el juicio, pasadas dos semanas, determinó que las pruebas no eran concluyentes porque el laboratorio de la ATF no tenía acceso a todas las tintas fabricadas en el extranjero. Además, los resultados de los análisis de la tinta fueron adoptados como pruebas directas y, en opinión del juez, el estado de vanguardia por el que atravesaba la identificación de tintas aún no había alcanzado un cierto grado de confianza científica. Así, el juez llegó a esta conclusión, a pesar de que, anteriormente, cinco tribunales de diferentes jurisdicciones habían fallado considerando que las técnicas de identificación de tintas eran válidas y convincentes.

El Tribunal de Apelaciones del Circuito Segundo de EE. UU., confirmó la condena de Colasurdo tras estudiar el informe de apelación, que se basaba en que las técnicas para la identificación de tintas aún no se habían probado de forma convincente. Los jueces del Tribunal de Apelación tuvieron en consideración el fallo del caso de Bruno, pero no se vieron especialmente influenciados por la desconfianza hacia las técnicas para la identificación de tintas.

5.- *EE. UU. vs. Miller*. El fallo negativo en el caso de Bruno animó a la defensa del caso a presentar una petición que estableciese que los testigos del gobierno no estaban cualificados para declarar en juicios y, además, se solicitó que se excluyese cualquier testimonio de Richard L. Brunelle, en particular. Basando exclusivamente su argumento en el caso de EE. UU. vs. Bruno (E. D. Pa. 1971), 333 F. Supp. 570, la defensa sostenía que (a) la identificación de tintas no había alcanzado aún un grado

de aceptación suficiente y, por tanto, no podía admitirse en juicios; (b) que las técnicas de identificación empleadas por Brunelle eran del todo inadmisibles; y, (c) que de los argumentos (a) y (b) podía deducirse que Brunelle no estaba capacitado para testificar en juicios. En este caso, el tribunal encargado del fallo no era de la misma opinión que el tribunal que había fallado en el caso de Bruno, y así lo afirmaba:

Al contrario de lo establecido en el caso de Bruno y, según lo expuesto en el memorándum del gobierno, Brunelle ha testificado como perito en análisis de tintas y sus declaraciones han sido aceptadas en ocho juicios celebrados en tribunales federales, entre los que se encuentran *Stoller vs. EE. UU.* (Distrito Sur, Florida), *EE. UU. vs. Gordon Thompson* (Distrito Centro, Florida); *EE. UU. vs. Sloan* (Distrito oeste, Tennessee); *EE. UU. vs. Colasurdo* (Distrito Sur, Nueva York); *EE. UU. vs. Wolfson* (Distrito Sur, Nueva York); *EE. UU. vs. Meyers* (Distrito Sur, Nueva York); y, demanda de William Wilson (Tribunal Fiscal de EE. UU., ciudad de Nueva York).

El tribunal del caso *EE. UU. vs. Miller* sostenía lo siguiente: El tribunal de enjuiciamiento tiene como función principal determinar si un testigo puede ser considerado o no como experto o dispone del conocimiento suficiente para poder declarar ante un tribunal. Dicha determinación se encuentra a discreción del juez del tribunal que enjuicia el caso y ante el que se realiza la declaración. El presente tribunal considera inconcebible que el juez en el caso de Bruno dedicara tres semanas a divagar acerca de las competencias y capacidades de un testigo experto tras la moción presentada por la defensa para una vista o juicio preliminar sobre las capacidades de Brunelle [...] Para poder testificar como testigo ante un tribunal, el perito no tiene que probar que ha alcanzado un cierto nivel de perfección o contar con una certeza absoluta a la hora de testificar. Este mismo asunto se debatió en el caso *EE. UU. vs. Longfellow*, 406 F. 2d 415 (C.A. 4., 1969) certiorati denegada 394 U. S. 998 [...] Asimismo, está universalmente aceptado que las declaraciones de un testigo experto pueden estar basadas en una opinión sobre algo que podría acontecer, basándose en la teoría de que un testigo experto puede resultar de gran ayuda en casos en los que se requieren conocimientos científicos o técnicos.

El tribunal, además, concluía lo siguiente: Tras indagar en casos pasados, encontramos que ninguna declaración como la de Brunelle sobre resultados de análisis para la identificación de tintas basándose en las técnicas de cromatografía ha sido rechazada por ningún tribunal de apelación.

6.- *EE. UU. vs. Jorgensen*. V. H. Jorgensen fue condenado por un jurado por haber presentado al Servicio de Impuestos Internos (IRS) informes financieros falseados premeditadamente, violando el párrafo 1001 del capítulo 18 del Código de los EE. UU., y por haber colaborado y ser cómplice de dicha falsificación, violando el párrafo 2 del capítulo 18 del Código de los EE. UU. Durante 1970 y 1971, la IRS

investigó las declaraciones de la renta presentadas por Jorgensen en 1959 y 1960 y, como resultado de dicha investigación, se descubrió que Jorgensen debía impuestos adicionales esos años. En consecuencia, el 25 de junio de 1971, la IRS envió a Jorgensen una notificación de deficiencia en el pago impositivo. Como respuesta a esta notificación, Jorgensen interpuso una demanda en el Tribunal Fiscal de Estados Unidos, mientras que la IRS, por su parte, interpuso la correspondiente contrademanda. Ambos casos se unificaron y el Tribunal Fiscal fue el encargado de dirimir si, tal y como afirmaba la IRS, Jorgensen debía impuestos adicionales pertenecientes a los años 1959 y 1960.

Jorgensen sostenía que no debía ningún tipo de impuestos en esos años. En cualquier caso, debería haber disfrutado de mayores deducciones. Para probar esto último, el contable de Jorgensen presentó 14 facturas que sumaban un total de casi 85.000 dólares en las que, supuestamente, constaban adquisiciones de gasolina entre los años 1959 y 1960 de una empresa petrolera local. Durante los años en cuestión, Jorgensen se encontraba inmerso en el negocio de la gasolina, de modo que la adquiría y luego la revendía al por mayor o en tiendas a través de varias gasolineras de su propiedad. Entonces, el contable hizo constar a la IRS que su cliente acababa de encontrar dichas facturas, lo que supondrían mayores deducciones de impuestos de los años en cuestión. La IRS sacó copias de las 14 facturas e indicó que verificaría las transacciones que en ellas constaban. Siete de estas facturas estaban fechadas en agosto de 1959 y las otras siete tenían fecha de enero de 1960. Jorgensen identificó su firma en cada una de las catorce facturas y afirmó que cada factura había sido preparada en la misma fecha que aparecía en la factura o algunos días antes. Durante el transcurso del juicio, el gobierno ofreció el testimonio de un perito experto en la materia, el de Richard Brunelle, quien confirmó que las catorce facturas habían sido redactadas con el mismo bolígrafo de color azul y que la tinta empleada contenía ingredientes fluorescentes que no habían comenzado a emplearse hasta 1969 o 1970. Tras estas declaraciones, Jorgensen admitió haber preparado las 14 facturas alrededor de 1971 y no en 1959 y 1960, pero continuó sosteniendo que se trataba de transacciones reales que habían tenido lugar en esos años y que la fecha que aparecía en ellas era la fecha aproximada en que se habían producido dichas adquisiciones de gasolina.

Al recurrir la sentencia condenatoria, Jorgensen se basó en tres premisas: (a) el gobierno había sido incapaz de demostrar que Jorgensen había tergiversado las declaraciones de la IRS; (b) Jorgensen no tenía intención alguna de defraudar a la IRS

y las únicas pruebas que tenían contra él era que había intentado reconstruir unas facturas de una transacción que, efectivamente, había tenido lugar; y, (c) el tribunal había errado al admitir el testimonio de un perito experto en tintas. La defensa consideraba que la decisión tomada por el tribunal inferior debía revocarse debido al testimonio ofrecido por Brunelle en nombre del gobierno. Sin embargo, el tribunal de apelación opinó lo siguiente:

A este respecto, el gobierno solicitó la comparecencia de un testigo experto en el análisis de tintas y en la edad de estas. Este testigo afirmó que se había empleado el mismo bolígrafo en todas y cada una de las 14 facturas y que Jorgensen había utilizado ese mismo bolígrafo para estampar su firma en las facturas y para completar el saldo de la factura. Este perito también fue capaz de establecer el origen de la tinta empleada en las facturas comparándola con muestras de su propia biblioteca [...] No consideramos que el testimonio de este experto haya sido un error por parte del gobierno. Consideramos, además, que la capacidad de un testigo experto para ofrecer testimonio ante un tribunal acerca de un asunto tan técnico se encuentra a discreción del propio tribunal. (U.S. v. Brumley, 466 F.2d 911 (10th Cir. 1970), certiorari denegada, 412 U. S. 929 (1973), y U.S. v. Kienley, 415 F.2 557 (10th Cir 1969). En el presente caso, consideramos que el tribunal no ha abusado de su discreción en este sentido.

8.- *El testamento de Howard Hughes*. En este caso se trataba el reparto de la inmensa fortuna del difunto Howard Hughes. En este caso se vieron envueltas tres declaraciones: una en Los Ángeles, otra en las Houston y una tercera en Las Vegas. El Fiscal General del estado de Nevada solicitó a la ATF que analizara algunos elementos que podían ser empleados como pruebas en el caso. Al parecer, se estaba investigando a un hombre, Melvin Dumar, quien estaba acusado de fraude y falsificación. La Oficina del Fiscal General quería que los químicos forenses de la ATF analizaran el testamento y determinaran si la fecha de este había sido alterada o no.

Albert Lyter, quien por aquel entonces formaba parte del grupo de químicos forenses de la ATF, fue el encargado de este caso. Tras realizar los análisis, Lyter no obtuvo resultados concluyentes, pero sí fue capaz de indicar el tipo de tinta empleada en el testamento — una fórmula de Papermate con el número 307. Aparte de eso, Lyter fue capaz de identificar qué colorantes se empleaban en dicha fórmula de tinta, gracias a lo cual, pudo eliminar todas las demás tintas de la biblioteca de la ATF hasta dar con la muestra indubitada adecuada. La fórmula 307 de Papermate contenía un colorante muy particular que estuvo disponible entre 1966 y 1972. El testamento tenía fecha de 1968. Esto significaba que esta fórmula en particular estaba disponible en la fecha en que, supuestamente, se había redactado el testamento.

Aparte del testamento, los químicos de la ATF analizaron un sobre que contenía algún texto escrito. Este texto coincidía con el del testamento, es decir, que ambos habían sido depositados empleando la misma fórmula de tinta. A medida que avanzaba este caso, los químicos de la ATF recibieron el sobre el cual contenía el sobre donde se encontraba guardado el supuesto testamento. Este sobre exterior había sido examinado por el FBI en busca de posibles huellas. Los analistas encontraron múltiples huellas que pertenecían a un tal Melvin Dumar. Mientras examinaban las huellas, el sobre fue sometido a un proceso de blanqueamiento y, por tanto, el texto depositado en el exterior del sobre no pudo analizarse completamente. El FBI había estado siguiendo un procedimiento rutinario en busca de huellas dactilares y, después de todo, el FBI había analizado el sobre muchos meses antes de que se solicitara el análisis de la tinta a la ATF. Lyter fue capaz de determinar que la tinta contenida en el sobre más externo era del mismo tipo de tintas que las empleadas en el sobre interior y en el propio testamento. Entendemos por tipo de tinta que se encontraron entre 8 y 10 muestras en la biblioteca que contenían características básicas comunes, una de las cuales era que ambas eran fórmulas de la marca Papermate. Desafortunadamente, debido al proceso de blanqueamiento al que había sido sometido el sobre exterior, Lyter no pudo determinar si se trataba de la misma fórmula empleada en el sobre interno y en el testamento.

Cuando se celebró el juicio en Las Vegas, Lyter testificó acerca de todo lo que había escrito en sus informes. La parte que sostenía que el testamento era auténtico empleó el testimonio de Lyter a su favor, argumentando que la tinta empleada estaba disponible en la fecha en que se había redactado el testamento. Además, aportaron otros testimonios que corroboraban que Howard Hughes había estado empleando bolígrafos de la marca Papermate durante esa época. A raíz del testimonio de Lyter, los abogados de Dumar lanzaron una pregunta hipotética a la sala: “¿Cuáles serían las probabilidades de que un individuo adquiriera un bolígrafo que deja de fabricarse en 1972 y de que emplee ese mismo bolígrafo para redactar un documento fraudulento cinco años después de haberlo adquirido, y de tener la buena fortuna de que se tratase de la misma tinta que había empleado Howard Hughes en su testamento original?

La parte que intentaba desacreditar a Dumar y probar que el testamento era un fraude, se concentró en desacreditar el testimonio de Lyter, basándose en lo siguiente: a) El testimonio de Lyter había sido de gran ayuda a la otra parte, al afirmar que era posible que el testamento fuese auténtico; y, b) No deseaban desacreditarlo del todo,

ya que querían que Lyter demostrase que la tinta contenida en el sobre exterior podría ser la misma con la que se había redactado el testamento. Básicamente, ambas partes estaban intentando obtener algún tipo de información que les ayudara en el caso, y Lyter se encontraba en medio de esta lucha.

Los analistas de documentos que habían colaborado en el caso habían determinado que el texto del testamento no pertenecía al fallecido Howard Hughes. Pero ¿qué ocurría con la parte de Houston? Howard había nacido en dicha ciudad de Texas y había residido allí legalmente durante varios años, por lo que este Estado creía tener derecho a una parte de los impuestos derivados de la herencia, al contrario que el Estado de Nevada, donde se estaba celebrando el juicio. En cuanto a la parte de Los Ángeles, Hughes había vivido y trabajado en California durante varios años, antes de jubilarse y trasladarse a Nevada. California, al igual que Texas, reclamaba una parte de los impuestos derivados de la herencia también.

9.- *El pueblo vs. Pryor*. Llevó tan solo 5 horas al jurado seleccionado para este caso, celebrado en el condado de Okaloosa (Florida), deliberar sobre la inocencia o culpabilidad de un promotor inmobiliario local que, supuestamente, se había hecho con ciertos terrenos mediante el uso de documentación fraudulenta. En este caso, celebrado en 1981 y en el que se analizaron las tintas de varios documentos fraudulentos, se declaró a este pequeño promotor inmobiliario de Fort Walton Beach culpable de 32 delitos de falsificación, falsificación documental y hurto mayor. Este caso suponía, tal y como expuso el fiscal en su alegato de clausura al jurado, “la mayor estafa inmobiliaria de toda la historia del estado y puede que, incluso, del propio país [...] en el que la parte demandada reclama miles de acres de terreno, algunas de las cuales pertenecen al mismísimo Gobierno Federal”.

Larry E. Stewart, químico forense del laboratorio de la ATF, declaró que, según los análisis que él mismo había realizado, se habían llevado a cabo algunas alteraciones empleando para ello tintas de bolígrafo que no habían estado disponibles en el mercado hasta 1949, 1958, 1966 y 1974. Se trató de una prueba crucial para la fiscalía, pues algunos de los documentos presentados por la parte demandada habían sido redactados, supuestamente, entre 1920 y 1930. “Se encontró un tipo de tinta que no apareció en el mercado hasta 1949 contenida sobre un documento de 1925, y una tinta fabricada a partir de 1966 aparecía en documentos fechados, supuestamente, en 1925 y 1928. Otra tinta, que no estuvo disponible en el mercado hasta 1974, se empleó en un documento que, supuestamente, había sido redactado en 1935, y otra

tinta que había empezado a usarse en 1958 apareció contenida en los 28 documentos dubitados restantes”, declaró Stewart. Stewart había utilizado la biblioteca de tintas de la ATF para identificar y datar las tintas empleadas para alterar las escrituras relacionadas con este escándalo, y los métodos empleados por este químico estaban en consonancia con la política de la agencia. Stewart había llevado a cabo una cromatografía de capa fina de las tintas dubitadas y de tintas indubitadas de la biblioteca y había comparado los resultados. El resto es historia.

Cabe mencionar, como posible nota irónica, que el abogado defensor del caso intentó influir en el jurado afirmando que su cliente era demasiado inteligente como para haber cometido el fallo de emplear tintas demasiado modernas si hubiese tenido la intención de falsificar documentos oficiales.

10.- *EE. UU. vs. Mitchell*. En este caso fue necesaria la colaboración entre el Servicio de Impuestos Internos (IRS) y la ATF. La demandada, Mamie B. Mitchell, trabajaba como secretaria para el interventor del Estado de Florida. Durante el juicio, la prensa se refirió a ella como la “Rosemary Woods” de Florida, (Rosemary Woods fue la secretaria de Nixon durante toda su carrera política). Mitchell, supuestamente, intentaba ocultar algunas pruebas que podrían poner a su jefe, Mr. Fred O. Dickerson, en una situación muy delicada.

En este caso se trataba de identificar al propietario real de algunas acciones depositadas en un banco local y se pretendía investigar el uso de dudosa legalidad de algunos pagarés. Se solicitó al Doctor A. A. Cantú que respondiera a la siguiente cuestión: “¿Es cierto que parte de los documentos relacionados con este caso se redactaron en la fecha en que, supuestamente, aparecen fechados [...] o fueron redactados con anterioridad?”. Para intentar responder a esta cuestión, el Doctor Cantú llevó a cabo dos tipos de análisis. Los resultados del análisis de tintas demostraron que las tintas empleadas por Mitchell estaban disponibles en el mercado en el momento en que, supuestamente, fueron redactados los documentos.

Durante el transcurso del análisis del papel, el Doctor Cantú identificó una marca de agua y se puso en contacto con la empresa fabricante en cuestión, la Kimberly-Clark Corporation, la cual le notificó que habían modificado ligeramente el proceso químico con el que fabricaban el papel. En una fecha específica, la química del papel había cambiado del tipo a al tipo b, y esa fecha era nueve meses después de la fecha en que, supuestamente, había sido redactado ese documento dubitado que se

estaba analizando. Esto demostraba que dicho documento no podía haber sido redactado en la fecha en que afirmaba se había redactado, sino que se había preparado después de que el nuevo papel estuviese disponible en el mercado. La defensa, entonces, intentó convencer al jurado de que Mitchell había sufrido un derrame cerebral que le había afectado a la memoria, como consecuencia de los cargos de perjurio a los que se enfrentaba. Este caso sigue aún sin resolverse en la actualidad.

11.- *Md. Vs. Doe.* En este caso se debían analizar unos documentos originales redactados por un médico que intentaba autenticar demandas de reembolso al Medicaid, el programa de seguros de salud del gobierno de EE. UU., para la gente necesitada. Se envió a la ATF un total de 33 cartas cuyo encabezado y escritura indicaban que habían sido redactadas por un médico entre 1978 y 1979. Las cartas contenían texto escrito a mano acerca de pacientes del Medicaid. El investigador del caso, proveniente de fuera de la Oficina del Fiscal General de Baltimore (Maryland), consideraba que los documentos que había enviado a la ATF habían sido redactados unas semanas antes de que se decomisaran. Si estuviese en lo cierto, este médico habría estado intentando cometer un fraude a Medicaid.

A pesar de que el documento más antiguo de todos los recibidos estaba fechado en enero de 1978, Larry F. Stewart se percató de la presencia de ciertas “peculiaridades” en dichos documentos. El envejecimiento extremo que presentaban algunas de las páginas hacía indicar que habían sido envejecidas artificialmente. Algunas páginas presentaban patrones claros y oscuros. Bajo la luz ultravioleta, se podían percibir una especie de líneas paralelas en la parte trasera de los documentos. Se trataba de líneas sin consistencia alguna y en dirección vertical. Tan solo una de las páginas presentaba estas mismas líneas, pero en dirección horizontal. Estas inconsistencias descartaban la posibilidad de que las líneas fuesen resultado del propio proceso de fabricación del papel. Stewart, junto con el Doctor Cantú, llegó a la conclusión de que estas líneas eran similares a las que aparecen en los documentos que se colocan sobre la rejilla de un horno. Los estudios en los que se compara el envejecimiento artificial del papel, empleando un horno respecto al envejecimiento natural, bajo condiciones normales, han llevado a la conclusión de que el envejecimiento artificial en horno a 100°C, durante 3 días, equivale a un envejecimiento natural durante 25 años. Para probar esta teoría, los químicos de la ATF buscaron un papel del mismo tipo y calidad que el empleado en los documentos dubitados. Las muestras obtenidas se calentaron en un horno de cocina entre 1 y 4

horas a temperaturas que iban desde los 93^oC a los 204^oC. El patrón que se produjo en la parte trasera de los folios coincidió con el que presentaban los documentos dubitados. Para verificar dichas conclusiones, Stewart llevó a cabo un control in situ, estudiando 20 hornos de tiendas de electrodomésticos locales. Todos disponían de barras con la misma distancia que las líneas que aparecían en la parte trasera de los documentos dubitados. Las tintas de bolígrafo empleadas en los documentos se analizaron siguiendo los procedimientos estándar de la ATF. Así se llegó a la conclusión de que se habían empleado un total de 6 fórmulas diferentes en los documentos dubitados. Se trataba de 6 tintas de bolígrafo con base de glicol. Las tintas contenidas en las láminas más brillantes, aunque tenían una base de agua, tenían la apariencia de las antiguas tintas con base oleosa. Llegados a este punto, el lector debe tener presente que, en lo que al análisis de papel se refiere, decimos que una lámina de papel es “brillante” cuando esta no amarillea. Esto sugería que los documentos habían sido envejecidos artificialmente mediante calor húmedo.

Tras consultar la biblioteca de muestras indubitadas de la ATF, en un intento por identificar las 6 tintas empleadas, se llegó a la conclusión de que 5 de dichas fórmulas estaban disponibles en el mercado en el momento en que, supuestamente, se habían redactado los documentos. La sexta fórmula de tinta, que solo aparecía en los documentos de papel no brillante, no coincidía con ninguna de las tintas de la biblioteca, aunque se asemejaba mucho a una fórmula en particular (en adelante, fórmula A). La tinta dubitada presentaba todas las características de la cromatografía de capa fina que presentaba la fórmula A, además de otras. El fabricante de la fórmula A (un sistema único compuesto por dos colorantes) afirmó que los componentes de la tinta se vendían exclusivamente a su empresa para la creación de su fórmula de tinta. Si la tinta dubitada coincidía con la fórmula A, se podría haber probado que la fecha del documento había sido alterada debido a que la fórmula no estuvo disponible en el mercado en las fechas en que, supuestamente, habían sido redactados los documentos. Al haber encontrado indicios de que los documentos habían sido envejecidos de forma artificial empleando calor, se sometió la fórmula A al calor con el fin de determinar si esta se degradaba al calor, dando como resultado una fórmula similar a la tinta dubitada para la que no se había encontrado coincidencia en la biblioteca.

Siguiendo un procedimiento estándar, se empleó una placa Merck de cromatografía de capa fina para someter la muestra de tinta dubitada y la fórmula A, tanto sin calentar como envejecidas a 204^oC en intervalos de 1, 2 y 3 horas. No solo

cambió la fórmula A al someterla al calor, sino que cada una de las muestras de tinta calentadas dio lugar a cromatogramas diferentes al de la muestra sin calentar. La tinta dubitada coincidió con la fórmula A que había sido calentada a 204⁰C durante una hora. De acuerdo con los análisis de envejecimiento acelerado de la tinta y el papel, los químicos de la ATF llegaron a la conclusión de que, para crear documentos con aspecto antiguo, el médico había envejecido las 33 páginas de forma artificial. Según sus análisis, el procedimiento que pudo haber aplicado el médico para ello es el siguiente:

Los documentos se calentaron al vapor de algunas de las siguientes formas. O bien los colgó en línea y les aplicó vapor caliente (por ejemplo, en una autoclave); o bien, les aplicó vapor caliente mediante una plancha y los colgó hasta que se secaron. Esto explicaría que se haya encontrado tinta dispersa sobre el papel. La dispersión de la tinta sobre el papel, causada por el agua o el calor, depende de la fórmula de la propia tinta y, por tanto, existen tintas resistentes a la dispersión. La marca en forma de clip que aparece en el papel podría deberse al propio proceso de colgado.

Al no tener los documentos una apariencia lo suficientemente envejecida, es posible que se introdujeran en un horno para someterlos a más calor. Esto explicaría las marcas en forma de líneas de la parte trasera de los documentos, las variaciones en el color de las hojas, la pérdida de agua y la degradación de la tinta.

En la actualidad, este caso aún no ha sido llevado a juicio. El Doctor Doe, aconsejado por su abogado, ha decidido acudir a un científico forense que intente refutar los resultados de los análisis llevados a cabo por la ATF, pero viendo los casos en los que se ha solicitado la colaboración de la ATF, es bastante probable que no se alcance esta refutación (...).

c) Métodos de datación basados en la ratio de los disolventes y tintes, y, los porcentajes de extracción

Este tipo de técnicas, sobre todo la segunda son las que actualmente están siendo empleadas en España por los peritos privados. Si bien, estas técnicas han sido empleadas a los casos forenses por analistas de tintas, tanto públicos como privados, de EE.UU. desde 1988. Los seis casos seleccionados han sido extractados de la publicación de Brunelle "Advances in the forensic analysis and dating of writing ink", debido a su experiencia como analista de la ATF y haber participado en una amplia variedad de casos en las cortes judiciales de los EE.UU (Brunelle, R. L.; Crawford, 2002).

.- Caso 1. El primero de los supuestos que presentaremos trata acerca de una supuesta negligencia médica en la que se acusaba a un médico de mala praxis. El paciente en cuestión sufría disfunción eréctil mucho antes de que Pfizer desarrollara la Viagra®. Una de las cuestiones que se discutían era si el médico había informado debidamente al paciente sobre el hecho de que una intervención quirúrgica para corregir este problema podía provocar una reducción sustancial de su pene. En el informe médico del paciente se detallaba un dibujo claro en el que se explicaba la cirugía que iba a realizarse y cómo ésta podía provocar una reducción en el tamaño del pene. La cuestión era si el dibujo se había realizado en el informe en presencia del paciente, en 1990, o si el dibujo se había llevado a cabo después de que se interpusiese la demanda, en 1992. El autor analizó la tinta empleada en el dibujo y descubrió que se trataba de una tinta de color negro de un bolígrafo de la marca Formulab, la cual, además, contenía un marcador que probaba que la tinta había sido fabricada en 1988. Por tanto, esta tinta estaba perfectamente disponible en la fecha en la que fue redactado el documento, en 1990. Dada esta circunstancia, los únicos análisis que podrían arrojar algo más de claridad a este asunto eran los análisis de comparación de la edad relativa de la tinta. El análisis de otros textos escritos en el mismo documento determinó que estos también habían sido realizados con la misma tinta del bolígrafo Formulab, la cual contenía los mismos marcadores, desde 1988 hasta 1991. Esto llevó a una comparación directa de la sequedad de la tinta dubitada con otra indubitada. Todas las páginas del informe eran papel de fotocopia blanco.

En este caso, el autor empleó las tres técnicas (R-ratio, alcance de extracción y proporción de colorantes) para llevar a cabo una comparación de las edades relativas de las tintas. Los estudios revelaron que la sequedad relativa de la tinta dubitada empleada para hacer el dibujo era mucho mayor que la tinta que se había empleado en el mismo documento para redactar en 1991, y mucho mayor que la tinta empleada en el texto redactado en 1990. Esto probaba que el dibujo se había realizado algún tiempo después de 1991 y que no podía haber sido realizado, de ninguna forma, en 1990. La comparación de las curvas de R-ratio para estas mismas tintas reveló que la tinta dubitada se extraía de forma más rápida que la tinta conocida utilizada en 1991, y mucho más rápido que la empleada en 1990. Estos resultados acabaron de confirmar los resultados obtenidos en el análisis de alcance de extracción. La técnica de la proporción de colorantes de estas mismas tintas mostró cambios graduales y coherentes con las proporciones de colorantes entre 1988 y 1991 – las proporciones de colorantes de las tintas dubitadas eran similares a las de la tinta de 1991 y diferente a la empleada en 1990.

Al conocer los resultados de las pruebas, que confirmaban que el dibujo en cuestión había sido hecho después de 1991, y no en 1990, tal y como se afirmaba, el médico admitió haber hecho el dibujo después de 1990. Finalmente, la compañía aseguradora llegó a un acuerdo fuera de los tribunales.

.- *Caso 2.* En este caso se trataba un testamento y su correspondiente codicilo. El testamento estaba fechado en 1982 y el codicilo en 1988. Ambos habían sido redactados sobre la misma marca de papel bond blanco y la firma auténtica del fallecido aparecía en ambos documentos. Lo que debían analizar los analistas de la ATF era si se habían introducido modificaciones manuscritas sobre el codicilo de 1988, cuando el fallecido aún seguía con vida, o si habían sido introducidas por uno de sus hijos tras la muerte de este en 1990. Uno de los hijos admitió que el texto manuscrito que constaba en el codicilo era suyo y que los cambios introducidos le favorecían a él directamente, pero afirmó que su padre había firmado el codicilo justo después de que se hubiesen introducido dichos cambios. El análisis de la tinta empleada por el fallecido para firmar el documento y las modificaciones manuscritas del codicilo reveló que habían sido llevadas a cabo por un bolígrafo Bic de tinta negra. El análisis del alcance de extracción realizado sobre ambos documentos reveló que existía una diferencia sustancial entre la sequedad relativa de la tinta empleada en la firma y en las modificaciones manuscritas. Esto significaba que la firma y las modificaciones no podían haberse introducido a la vez. Para determinar si las modificaciones habían sido introducidas antes o después del fallecimiento del testamentario, se llevó a cabo un análisis de envejecimiento acelerado de la tinta. Algunas tintas se extraen de forma más completa a medida que pasa el tiempo, mientras que otras se extraen peor. En el caso del bolígrafo Bic empleado en estos documentos, es sabido que la tinta negra de este bolígrafo se extrae de forma más completa con el paso del tiempo.

Reveló que la tinta de la firma calentada se extraía mejor que la tinta sin calentar utilizada para introducir las modificaciones. Esto significaba que las modificaciones habían sido introducidas en el codicilo mucho después que la firma del fallecido. Ante la evidencia de las pruebas, el hijo finalmente admitió haber realizado las modificaciones tras el fallecimiento de su padre, pero aún afirmaba que su padre deseaba que se realizaran dichas modificaciones.

.- *Caso 3.* Se trataba un divorcio. La esposa había interpuesto una demanda de divorcio a su marido y se disputaba el valor del negocio de este. El marido poseía un pequeño negocio que, según afirmaba, había perdido valor en el transcurso de los

últimos 10 años previos a la demanda de divorcio. Para probarlo, el marido presentó un documento que mostraba cómo los beneficios del negocio habían disminuido en la última década, entre 1983 y 1993. El marido, obviamente, quería reducir lo máximo posible la pensión que debería pasar a su esposa tras el divorcio. La demanda de divorcio se interpuso en 1994 y el examen de laboratorio se llevó a cabo en 1995.

El análisis de las tintas empleadas en el documento presentado por el marido reveló el uso de tres tintas diferentes. Se usó un bolígrafo Bic con tinta de color azul para los años 1983, 1988 y 1993. Para los años 1984, 1985 y 1991, se empleó una tinta de color azul de bolígrafo Papermate. Para los cuatro años restantes se utilizó un bolígrafo Bic de tinta negra. El autor realizó análisis de comparación de la edad relativa de las tintas empleadas en los primeros y en los últimos años. Si el documento había sido preparado de una única vez, debería haberse producido algún cambio gradual en la sequedad de las diferentes tintas utilizadas para los distintos años. Sin embargo, los resultados del análisis revelaron que las tintas empleadas para los primeros y los últimos años tenían el mismo nivel de sequedad. A la vista de los resultados, el autor concluyó que el documento había sido redactado de una sola vez alrededor de 1993, o más recientemente. Al igual que en los casos 1 y 2, el marido admitió haber preparado el documento en 1994, año en que se interpuso la demanda de divorcio. El marido, sin embargo, seguía afirmando que había rehecho el documento con el fin de que este fuera más legible y que las notas originales habían sido destruidas.

.- **Caso 4.** En este caso también se trata una supuesta negligencia. Una importante firma de abogados fue acusada de manejar de forma inapropiada los asuntos de una gran empresa de fabricación. En la denuncia se incluía una gran cantidad de hojas de cálculo con la contabilidad y las cifras de venta de la empresa. Estas hojas de cálculo contenían las iniciales de varios individuos y la cuestión era si las iniciales habían sido añadidas en la fecha indicada, durante un período de 8 años, o si las iniciales habían sido añadidas todas a la vez, tras la interposición de la demanda, en 1996. Se nos entregó, además, otros textos indubitados y datados en 1995 y sobre el mismo tipo de papel para su análisis. Las hojas de cálculo databan de entre 1987 y 1995, y el análisis de laboratorio se llevó a cabo en 1996. El autor realizó estos análisis en nombre de la firma de abogados, los demandados del caso.

El análisis de las iniciales en las hojas de cálculo reveló que habían sido realizadas con un mismo bolígrafo Mittenwald-Chemie de color negro y que la tinta presentaba la misma fórmula durante los 8 años. Dos de los documentos indubitados

también habían sido firmados con la misma tinta. Esta era la situación perfecta para determinar si todas las iniciales habían sido añadidas a la vez y si habían sido añadidas en 1995 o en las fechas supuestamente indicadas en las hojas de cálculo. Las técnicas de alcance de extracción y proporción de colorantes se emplearon con el fin de comparar la sequedad relativa de las tintas empleadas en las iniciales y las tintas empleadas en los documentos indubitados. Tal y como esperaba la firma de abogados, todas las tintas, tanto las dubitadas como las indubitadas, tenían el mismo nivel de sequedad, lo que indicaba que todas las iniciales se habían introducido a la vez, en 1995, y no tal y como indicaba el fabricante. Se requirió que el autor testificara en el tribunal y, aunque el jurado creyó en su testimonio, por otros motivos, fallaron a favor del demandante del caso.

.- Caso 5. En este caso se trataba un supuesto despido improcedente. El demandante era un abogado al que habían despedido de un importante bufete de abogados por un supuesto deterioro de sus funciones entre 1988 y 1992. En su defensa, el bufete de abogados presentó cinco evaluaciones sobre la actuación del demandante. Tan solo la evaluación realizada en 1988 mostraba una actuación satisfactoria, mientras que las otras cuatro presentaban evaluaciones muy poco satisfactorias. El demandante aseguraba que tan solo había recibido la evaluación de 1988 y que a él siempre se le dijo que estaba haciendo un gran trabajo en el bufete. La denuncia fue interpuesta en el año 1992 y el análisis de los cinco documentos se realizó también en ese mismo año. El análisis de las tintas empleadas en la realización de las cinco evaluaciones reveló que se habían utilizado un total de dos tintas diferentes. Se trataba de una tinta de color negro de un bolígrafo Bic, utilizada en las evaluaciones de los años 1988, 1990 y 1992, y de una tinta de color azul de bolígrafo Papermate, utilizada en los años 1989 y 1991. No se disponía, en ninguno de los dos casos, de tintas indubitadas para una posible comparación. Se llevó a cabo una comparación de la edad relativa de las tintas coincidentes mediante las técnicas de R-ratio y alcance de extracción.

Los resultados de estos análisis mostraron que las tintas empleadas en los 1990 y 1992 presentaban el mismo grado de sequedad, pero era una sequedad sustancialmente diferente a la de la misma tinta empleada en el documento de 1988. Esto fue suficiente para concluir que las evaluaciones de 1990 y de 1992 habían sido redactadas al mismo tiempo en 1992, una vez se hubo interpuesto la demanda. La evaluación realizada en 1988, probablemente, sí que fuese auténtica. La comparación de la sequedad de las tintas Papermate empleadas en las evaluaciones de 1989 y

1991 mostró que estas tintas también presentaban el mismo nivel de sequedad, cuando lo esperable hubiese sido que presentasen una ligera diferencia, al tratarse de dos tintas que, supuestamente, habían sido depositadas sobre el papel con dos años de diferencia. Este descubrimiento llevó a la conclusión de que las evaluaciones de 1989 y 1991 fueron realizadas a la vez. Al no existir una razón lógica para que el bufete de abogados redactase estas evaluaciones en 1991, se llegó a la conclusión de que estas dos evaluaciones también debían de haber sido redactadas tras la interposición de la demanda, en 1992. Una vez declarados en el juicio los resultados de los análisis y sus conclusiones, el bufete de abogados fue declarado culpable de despido improcedente y el demandante recibió una importante cantidad de dinero como compensación por la pérdida de ingresos y por sus problemas para encontrar un nuevo empleo.

.- Caso 6. Este último caso trata acerca de una disputa entre dos terratenientes que implicaba miles de millones de dólares. La disputa entre estos dos hombres se centraba en cuál de los dos tenía los derechos legales sobre ciertas propiedades. El demandante presentó como prueba un libro de cuentas donde constaba la adquisición de varias propiedades al demandado, el otro terrateniente. Este, por su parte, afirmaba que jamás había renunciado a la propiedad de dichos bienes. Las entradas del libro de cuentas con las propiedades en disputa databan desde 1971 a 1990. La demanda se interpuso en 1991 y el demandado solicitó al autor de este manual que analizase el citado libro de cuentas en 1992. El análisis de muestras aleatorias del libro de cuentas reveló que se habían utilizado exclusivamente tres tipos de tintas diferentes durante esos 19 años. Se identificó una tinta de color negro de bolígrafo Bic, una tinta de color azul de bolígrafo Bic y una tinta negra con una fórmula diferente de un bolígrafo Bic solo fabricada en Francia. Se llevaron a cabo análisis de edad relativa de las tintas coincidentes, para lo que se empleó la técnica de la proporción de colorantes. Se analizaron un total de 15 entradas diferentes del libro de cuentas y los resultados de los análisis revelaron que las 15 muestras analizadas tenían la misma proporción de colorantes.

Tal y como se ha establecido científicamente, las proporciones de los colorantes contenidos en las tintas varían con el paso del tiempo, por lo que este análisis fue suficiente para probar que las 15 entradas del libro de cuentas analizadas habían sido introducidas a la vez, tal vez después de que se interpusiera la demanda en 1992 o poco antes, y no a lo largo de 19 años, como afirmaba el demandado. Finalmente, en el transcurso de la declaración judicial del autor de este manual, las

partes decidieron llegar a un acuerdo, pues las pruebas eran definitivas y el abogado demandante no tenía por dónde salir (...).

d) La admisibilidad en los tribunales de las técnicas de comparación de la edad relativa de las tintas

En cuanto a diferencia sustancial con las técnicas anteriores, las técnicas de datación basadas en la edad relativa de tintas están totalmente aceptadas en los tribunales de EE.UU. desde 1988. Ese año coincide con aquel en el que los analistas de tintas estadounidenses comenzaron a emplear estas técnicas de forma habitual. Las declaraciones ante tribunales acerca de los resultados arrojados por pruebas de este tipo, tanto por parte de analistas públicos como privados, han sido admitidas a juicio más de 1000 veces en EE.UU., Hong Kong, Singapur, Israel y Australia. No obstante, en los tribunales en ocasiones se alude a la norma Frye/Daubert con el fin de demostrar que estas técnicas no son del todo fiables y no han sido evaluadas de forma adecuada. Según la norma Davis/Frye, para que una nueva técnica científica sea admitida en los tribunales, esta debe haber ganado aceptación general en el ámbito específico al que pertenece. No es necesario que los resultados sean infalibles, sino que sean razonablemente ciertos y esta aceptación general debe establecerse por parte de expertos desinteresados e imparciales. La mayoría de jueces admitirá el testimonio de un experto que haya basado sus análisis en nuevas técnicas científicas, pero dejará en manos del jurado decidir el peso de dicho testimonio y la confianza que les merece.

En el caso *United States v. Bonds*, el Circuito Sexto realizó múltiples observaciones pertinentes sobre los requisitos de la norma Frye, los cuales se enumeran a continuación (Brunelle, R. L.; Crawford, 2002) :

1. Existe aceptación general cuando una parte sustancial de la comunidad científica del ámbito específico al que pertenece acepta la teoría, los principios y la metodología en la que los peritos basan sus testimonios, pues estos, a su vez, se basan en principios científicos válidos.
2. No es necesario que exista una opinión científica unánime para que exista aceptación general de una técnica.
3. Tampoco la ausencia de apoyo por parte de la mayoría de la comunidad científica impide la aceptación general, según la norma Frye.

4. El principio de aceptación general está diseñado, exclusivamente, para descubrir si existe un acuerdo generalizado entre los científicos pertenecientes a este ámbito de la ciencia sobre si los datos aportados por nuevas técnicas no están basados en una teoría o procedimiento que parta de la especulación o la conjetura.
5. Incluso la crítica sustancial hacia un procedimiento o teoría será considerado insuficiente para demostrar que dicho procedimiento o teoría no goza de aceptación general.
6. Una teoría o procedimiento determinado no será considerado como aceptado de forma generalizada tan solo si se da alguna de las siguientes condiciones: (1) carece de la aceptación de la mayor parte de la comunidad científica perteneciente a este ámbito, y (2) una parte sustancial de dicha comunidad la desaprueba.
7. Es cosa del jurado valorar si se produjo o no algún tipo de error en la interpretación de los resultados y posterior conclusión.
8. Las preguntas o disputas relacionadas con la aplicación de un cierto procedimiento o la fiabilidad de los resultados arrojados por un análisis dependen del peso que se le dé al testimonio del perito, y de ningún modo echarán abajo la teoría o metodología empleada, siempre que cuente con aceptación general.

La publicación de una nueva técnica o análisis en revistas especializadas y revisadas por expertos se considerará como una prueba contundente de su validez científica y aceptación general. Los estudios que no han sido publicados, por el contrario, carecen de valor científico alguno. La gran mayoría de las técnicas de datación de documentos y de tintas han sido publicadas en revistas científicas revisadas por expertos. Además, existe un gran número de analistas de tintas en EE.UU que han estado empleando estas mismas técnicas desde hace más de una década.

Por otro lado, tenemos la norma Daubert, algo más permisiva que la norma Davis/Frye. En el caso general *Electric v. Joiner* Daubert se sostuvo que “la norma Frye, basada en la aceptación general, no se había traspasado a las nuevas Reglas Federales de Evidencias”, lo que permitía a los tribunales “admitir cualquier tipo de testimonio científico, fuese cual fuese su aceptación general...”.

En el caso *Nelson v. American Sterilizer Company* (no se trató de un caso relacionado con la tinta), el Tribunal de Apelación de Michigan denegó el testimonio aportado por un científico, basándose, en parte, en la determinación de que la

admisibilidad o no admisibilidad del testimonio de expertos debe determinarse en virtud de la MRE 70, según la cual, el tribunal deberá determinar si el testimonio propuesto es producto de un reconocido conocimiento científico. Para ello, dicho testimonio debe contener inferencias o afirmaciones derivadas de la aplicación de métodos científicos. Además, dichas inferencias o afirmaciones deben estar respaldadas por validaciones independientes y objetivas apropiadas, basadas en fuentes conocidas, como la literatura médica y científica. No obstante, esto no quiere decir que el objeto del testimonio científico deba conocerse a ciencia cierta. Basta con que la metodología y los principios seguidos por un perito sean sólidos y estén basados en fundamentos fiables para que el testimonio y las conclusiones de un perito sean admisibles ante un tribunal, sin importancia del grado de novedad que presenten dichas técnicas.

Desde la creación de los análisis de comparación de la edad relativa de las tintas para la datación de estas sobre documentos dubitados, tan solo se han producido algunas recusaciones en virtud de la norma Davis/Frye y de la norma Daubert. En todos los casos, los tribunales han acabado por aceptar que los análisis eran admisibles. En el caso *Schwochow v. Chung*, el tribunal de apelación consideró que había sido un error excluir la declaración de Brunelle durante el juicio y este tuvo que volver a repetirse. En *Hallum v. Reynolds-Marshall*, se atacó el trabajo de Brunelle al afirmarse que no era fiable desde el punto de vista científico y que no era generalmente aceptado por la comunidad científica. Estas acusaciones no tuvieron éxito alguno. Brunelle tuvo que enfrentarse a otros casos en los que lo acusaron de no cumplir las normas Frye o Daubert, pero ningún tribunal se vio obligado a tomar decisión alguna al respecto porque los casos siempre acabaron por resolverse fuera de los tribunales tras las declaraciones de Brunelle, y es que, las compañías de seguros no querían arriesgarse a someterse a la voluntad de un jurado tras escuchar sus declaraciones.

En *Janopoulos v. Harvey L. Warner*, se pidió a Brunelle que declarase con el fin de desacreditar los análisis de datación llevados a cabo por Robert Kuranz. Este intento, por supuesto, tampoco tuvo éxito alguno. De hecho, el tribunal permitió testificar a otro experto para que revisase los resultados obtenidos por Kuranz y que este sacase sus propias conclusiones e interpretaciones.

Las declaraciones de Erich Speckin han sido puestas en tela de juicio al menos en dos ocasiones. Aun así, los jueces aceptaron las declaraciones de Speckin en

ambos casos. Estos son, que sepamos, los únicos casos en los que se ha puesto en entredicho el testimonio de analistas en análisis de tintas reconocidos.

En abril del año 2000, el Presidente del Tribunal Supremo de EE.UU., William H. Rehnquist, envió al Congreso una serie de modificaciones de las Reglas Federales de Evidencias. Las normas modificadas que afectan directamente a las declaraciones de peritos en tribunales de EE.UU. El Tribunal Supremo de los Estados Unidos de América estableció una serie de modificaciones en cuanto a la normativa del testimonio y las declaraciones de los peritos. Si el conocimiento técnico, científico o de cualquier otro tipo ayudara a un juez a comprender las pruebas que se le presentan o a determinar un hecho en cuestión, un testigo cualificado cuyos conocimientos, experiencia, habilidades entrenamiento o educación lo cualifiquen como perito podrá prestar declaración en el juicio con el fin de aportar sus conclusiones, siempre que (1) el testimonio de este se base en suficientes datos e informaciones; (2) dicho testimonio sea producto del seguimiento de principios y técnicas fiables; y, (3) el perito haya aplicado los principios y técnicas a los hechos del caso.

Por otro lado, y en cuanto a las bases para la declaración de los peritos, tenemos que, los hechos o informaciones en los que un perito basa sus conclusiones o inferencias serán aquellos comunicados a este durante o antes de la propia vista. Estos hechos o informaciones no tendrán por qué ser necesariamente admitidos como prueba en el juicio para que las conclusiones del perito sean admitidas en este. Los hechos o pruebas que, por la razón que fuera, no fueran admitidos a juicio, no deberán exponerse al jurado por el perito, a menos que el tribunal determine que su valor probatorio para ayudar al jurado a evaluar las conclusiones del perito es mayor que su posible efecto perjudicial (...).

e) Conclusión

Como puede comprobarse, los métodos de datación de tintas basados en los enfoques estáticos, y, por otro lado, en los enfoques dinámicos absolutos y relativos, han sido admitidos como pruebas de cargo por los Tribunales de Justicia de los EE.UU., muy concretamente desde 1969 hasta la actualidad. Por otro lado, estos han sido atentamente revisados por los órganos jurisdiccionales superiores de justicia.

La importancia indicada por los Tribunales radica en que, se usen técnicas sujetas a principios científicos fiables, con independencia de que no sean aceptados

por la totalidad de la doctrina científica, ya que el enjuiciamiento de las declaraciones del perito se somete siempre a la crítica del Tribunal y a las contradicciones de los peritos de la parte contraria.

2.3.3.- La jurisprudencia nacional en el datado de documentos.

La jurisprudencia nacional, en cuanto a los métodos de datado de documentos mediante el análisis de las tintas, es desoladora en España, muy especialmente por la inexistente intervención de los peritos oficiales respecto a la aplicabilidad de estas metodologías de datación de documentos, muy al contrario de lo que ocurre en países como EE.UU (ATF) y Alemania (LKA, BKA). La reciente puesta en escena de los peritos privados en la aplicabilidad de los métodos de datación de tintas, no ha sido suficiente aún, para que los tribunales en España desarrollen jurisprudencia y se pronuncien respecto a la fiabilidad de la probática de este tipo de técnicas (como ocurre con el ADN, dactiloscopia,...). En los últimos cinco años hemos notado en España un importante incremento de las peritaciones privadas de datación de tintas, muy concretamente en la aplicación de los enfoques dinámicos absolutos y en los enfoques dinámicos relativos, aunque, si cabe, con una fuerte objeción y crítica enraizada por los laboratorios de grafística y documentoscopia de las principales Fuerzas Policiales, y, por otro lado, por la amplia gran mayoría del colectivo privado de los expertos forenses de documentos.

Las técnicas de datación de tintas aplicadas en España por los peritos privados, no han estado ajenas de sombras y luces, fundamentalmente, por la fiabilidad de las técnicas, en virtud de las publicaciones clasificadas por la CIRC, y, por otro lado, por la fuerte objeción de los laboratorios públicos. Se pueden dividir en dos grandes áreas, por un lado, aquellas aplicadas con trasfondo científico, y, por otro lado, aquellas aplicadas sin trasfondo científico.

Las metodologías aplicadas con algún tipo de trasfondo científico, se han basado de forma casi exclusiva en la monitorización del fenoxietanol. Por un lado, aplicando la metodología de la ratio de pérdida de disolvente, en combinación con la técnica del envejecimiento artificial, y, por otro lado, aplicando la metodología que determina los cambios de solubilidad, combinando las técnicas de la extracción secuencial y del envejecimiento inducido. El problema que subyace a estos métodos de datación de tintas es que, según los últimos resultados experimentales, se han ido reduciendo las franjas temporales para determinar con seguridad la antigüedad de la tinta. Las franjas

de seguridad han quedado reducidas al intervalo de los tres o cuatro primeros meses de antigüedad de la tinta en el documento. Estos datos empíricos menoscaban indudablemente el enjuiciamiento de este tipo de técnicas, ya que los métodos aplicados en España han trabajado erróneamente con el tiempo de reposo de los dos años para establecer la resolución de los casos forenses, intervalo que se ha desmentido y no se ha confirmado por las últimas investigaciones realizadas para este tipo de metodologías (Weyermann et al., 2011).

Por otro lado, y oscureciendo más aún las metodologías de datación de tintas en España, tenemos otros tantos informes, realizados sin el mínimo trasfondo científico, ya que estos han dictaminado fechas exactas para las tintas en documentos usando metodologías que, nada tienen que ver con la determinación de la antigüedad de las tintas. La datación de las tintas se ha determinado por el brillo de las mismas al ojo humano, por el porcentaje de cristalinidad del papel, por la cuantificación de los ácidos grasos, etc. Estos parámetros en nada informan respecto a los perfiles dinámicos de estas mezclas complejas; es más, y enturbiando más aún la percepción de los operadores jurídicos respecto a la fiabilidad de este tipo de técnicas, se han producido importantes destrucciones de los documentos, impidiendo las pruebas de contrario, según el art. 479 LECrim.

Las metodologías enmarcadas en los enfoques estáticos de datación de tintas han tenido una mayor aceptación. Estas muy raras veces se han aplicado en el ámbito de la documentoscopia por los laboratorios en España. Las metodologías que usan los enfoques estáticos se han concentrado en el ámbito de la autenticación pictórica de las obras de arte. Los estudios se han basado en determinar franjas temporales de las obras de arte por la identificación de los pigmentos utilizados en la pintura, por ejemplo, el fraude del famoso mapa de Viland (Skoog, D. A.; James Holler, F.; Crouch, 2007).

Es por eso que, por las limitaciones de las técnicas actuales de datación de tintas en documentos, la ausencia de jurisprudencia respecto a la fiabilidad de los métodos de datación de tintas, y, por último, la fuerte objeción para la aplicabilidad de estas técnicas por los laboratorios oficiales y los peritos privados, son aún muy pocos laboratorios dedicados a estos menesteres, y los que existen, son duramente criticados. Los esfuerzos de estos laboratorios privados se están concentrando mucho en los enfoques dinámicos relativos, dedicándose a determinar la antigüedad relativa de dos tintas, de igual composición, que se encuentran en el mismo documento. De

ahí que, aún en España no exista jurisprudencia y opiniones doctrinales de la ciencia jurídica respecto a la fiabilidad de las técnicas de datación de tintas en documentos. La única jurisprudencia existente, simplemente informa, y de forma totalmente indirecta, de cuáles han sido las metodologías aplicadas en la fase de prueba de los procesos judiciales para detectar las alteraciones cronológicas en los documentos, eso sí, sin enjuiciar o valorar la técnica, ya que estas invaden el contexto del sentido común. El tratamiento de la doctrina jurisprudencial, se ha volcado en otras cuestiones que no tienen interés para esta investigación. Los conceptos debatidos son la interpretación de los distintos párrafos del art. 390.1 CP, la consideración jurídica sobre los elementos de carácter esencial en el delito de falsedad documental, la probática en el ámbito del delito de la falsedad documental, etc.

Por ahora, las metodologías existentes por las que se han advertido alteraciones de fechas en los documentos, nombradas indirectamente por la jurisprudencia y en el debate doctrinal de los preceptos del art. 390.1 del Código Penal, indican que los métodos por los que se están poniendo de relieve las alteraciones de las fechas en los documentos, son los anacronismos entre el contenido de este y la misma fecha en él consignada. Dichas alteraciones se detectan por las partes en el proceso, sin que tengan que acudir a la intervención de perito. Las alteraciones de fechas se están detectando por la existencia de algún tipo de anacronismo entre el contenido del documento y la fecha consignada en el mismo, por ejemplo, haber empleado el término “euros” en una época en la que, esta moneda no estaba en uso. Los anacronismos predominantes son las discrepancias existentes entre la fecha de expedición del soporte (expendeduría), o bien, su contenido (prefijo de un teléfono, nombre de una empresa, etc.), en confrontación con la fecha real consignada en la documental.

No existe jurisprudencia nacional que enjuicie la fiabilidad probática de los métodos de datación de documentos mediante el análisis de las tintas, los únicos supuestos debatidos son la fuerza probatoria de los anacronismos detectados en el mismo contenido del documento o en la fecha de expendeduría del papel.

La STS Sala 2ª 5512/1988, de 24 de junio, la cual anula la condena de la SAP de Valencia, dice “(...) Se declara probado "que en fecha no precisada, pero posterior al día 4 de mayo de 1983, los procesados Antonio y Julián, cuyas circunstancias ya constan, firmaron un contrato por el que el primero arrendaba al segundo un piso sito en la calle (...), número (...), piso (...), que forma parte de un inmueble que proindiviso pertenecía a referido Julián, haciendo figurar como fecha del convenio la de 1 de julio

de 1980, lo que verificaron al conocer que la hija de Julián había adquirido el 12 de enero de 1983 la otra mitad proindivisa del inmueble, con la finalidad de intentar evitar su lanzamiento como prearista.- El impreso en que se configuró como firmada la convención en uno de julio de mil novecientos ochenta, tuvo salida de la Fábrica Nacional de Moneda y Timbre que lo confeccionó en 26 de enero de 1983, mediante entrega a la representación de (...), S.A.", saliendo de almacén para la expendedoría núm (...) de Madrid, el 4 de mayo de 1983. Ni en las cláusulas especificadas en su dorso ni en el cuerpo del contrato se contiene referencia alguna a corroboración de contrato verbal antecedente del consignado (...). En el mismo sentido, mencionar la STS Sala 2ª 418/2016, de 18 mayo, en la que se confirma la condena de un año de prisión de la AP de Valencia, Sección 5ª, de 01 de octubre de 2015, por un delito de falsedad del art. 395, en relación al art. 390.1.2º del Código Penal. Se declaran como hechos probados "(...) En fecha no determinada del año 2012, Samuel, con la finalidad de presentarlo en el referido procedimiento concursal y asegurar así para la familia Samuel Mari Luz una posición privilegiada sobre la vivienda sita en la finca de naranjos denominada DIRECCION000 de la localidad de Enova, y en perjuicio de los acreedores del concurso, confeccionó un contrato de uso, disfrute y posesión de la referida vivienda que fechó en el año 1994 (...)."

La probática de estos dos casos judiciales, uno de 1988 y otro de 2016, en el que se anula y se confirma respectivamente sentencias de primera instancia, en nada tiene que ver con la intervención de peritos judiciales para acreditar las alteraciones de las fechas en los documentos. Las alteraciones de las fechas en ambos soportes documentales se consideraron, en primera instancia, que sí afectaban a los requisitos de carácter esencial y eran susceptibles de aplicabilidad del párrafo 2º del art. 390.1 CP. Estas pruebas se manifestaron en el seno de procesos judiciales por las únicas apreciaciones de las partes, una por el anacronismo de la fecha del documento con la expendedoría de la fábrica tabacalera, y, la otra por el anacronismo del uso de la moneda "euro", en una fecha donde únicamente estaba en circulación la peseta.

Desde muy antiguo la doctrina de la Sala 2ª del TS, ha exigido que, para que pueda entenderse falsedad la mutación de la fecha, se precisa que está afecte a la esencia de la verdad de lo acaecido y a su carácter externo –Sentencia de 25 de febrero de 1885-. Los supuestos incluidos en el delito de falsedad documental son poner fecha distinta de la correspondiente a la real del documento, como cambiando la consignada por otra –Sentencia de 4 de enero de 1913-, en ambos supuestos, con la intención dolosa de alterar la fecha verdadera –Sentencia de 12 de noviembre de 1942-.

Los STS Sala 2ª, de 27 de abril de 1992, cita como ejemplos subsumibles en el delito de falsedad documental, por ejemplo, la extensión de una letra de cambio con fecha anterior a la correspondiente al día de su adquisición para burlar la acción de los acreedores –Sentencia 11 de noviembre de 1940-, atrasar la fecha para la obtención de un vehículo –Sentencia 16 de abril de 1953-, aprovechar un documento laboral que caducaba en vigencia enmendando su fecha –Sentencia de 9 de octubre de 1964-, librar letras de cambio con anterioridad en dos años a su fecha de confección – Sentencia 16 de junio de 1965-, alterar la fecha de un documento para eludir una sanción –Sentencia de 26 de marzo de 1966-, alterar la fecha de un documento privado para permitir su inmatriculación –Sentencia de 23 de diciembre de 1968-, alterar las fechas de los recibos del seguro obligatorio de los automóviles –Sentencia de 27 de mayo de 1971-, alterar la fecha de un documento privado para excluir un vehículo de la suspensión de pagos –Sentencia de 24 de mayo de 1972-, etc. Las alteraciones de las fechas en los documentos solamente pueden incardinarse en los dos primeros párrafos del delito de falsedad (art. 390.1 Código Penal), cuando estas manipulaciones afecten a los requisitos de carácter esencial del documento, y, no se traten de extremos inocuos.

No existe doctrina jurisprudencial en España que valore o enjuicie la fiabilidad de las técnicas modernas de datación de documentos mediante el análisis de las tintas u otros extremos físicos del sustrato, tal como ocurre en otros países. La razón principal es que las técnicas de datación de documentos no se aplican en España por los laboratorios que tienen encomendadas esta función, salvo determinadas acciones recientes en el ámbito privado.

2.3.4.- Estudio de casos. La prueba pericial de antedatado.

Las técnicas de datación de tintas en documentos han sido aplicadas desde el año 2009 en los Juzgados y Tribunales de Canarias. La continua admisibilidad de la prueba ha permitido acumular una amplia casuística sobre las técnicas de datación de tintas en las diversas jurisdicciones. Los métodos de datación de tintas, usando enfoques estáticos y dinámicos, han sido plenamente aceptados por los Juzgados y Tribunales de la Administración de Justicia en Canarias.

La continua aplicabilidad de las metodologías de datación de tintas en documentos, a lo largo de estos últimos ocho años, ha permitido evaluar, en este contexto, los siguientes:

- Las necesidades de la prueba de datación documental en las distintas jurisdicciones y en los tipos de procesos judiciales.
- Las clases de documentos más abundantemente usados para alterar las fechas.
- Las percepciones de los jueces y tribunales para permitir aplicar este tipo de metodologías
- Los protocolos a realizar para las extracciones de las tintas en los documentos menoscabando la integridad de los mismos lo menos posible.
- Conocer el contexto de *la prueba sobre la prueba* en el ámbito de la datación documental.
- Acceder a los fundamentos de derecho y al contenido de las sentencias respecto a las metodologías de datación de tintas en documentos.

En este apartado citaremos casos de procesos judiciales en la Comunidad Autónoma Canaria, al objeto de que pueda indagarse, en cada uno de ellos, sobre los aspectos arriba comentados. Hasta la fecha, hemos realizado más de 50 expedientes de datación documental combinando las técnicas de datación de tintas, algunos resueltos con los éxitos requeridos. Las metodologías de datación de documentos se han aplicado en respuesta a una necesidad probática no atendida por las oficinas judiciales de las principales policías de este país. Los resultados, de cada uno de los enfoques aplicados a los casos forenses, han sido evaluados por el contenido de los ramos de prueba, y, por otro lado, por el mismo contenido de las sentencias judiciales.

Los distintos métodos de datación de tintas usados para datar los documentos, han sido seleccionados en virtud de su distinta aplicabilidad a los casos forenses, y, por otro lado, según los enunciados fácticos y las proposiciones esgrimidas por las partes en el proceso.

Los enfoques estáticos se usaron preferentemente para determinar la antigüedad de aquellos documentos con fechas consignadas superiores a los 10 años. Las metodologías elegidas han sido la SPME-GC-MS y la HPLC-DAD, caracterizando los compuestos principales de las fracciones volátiles y coloras de las tintas.

Los enfoques dinámicos absolutos se usaron cuando se sospechaba que los documentos tenían menos de seis meses de antigüedad, o bien, se sostenían afirmaciones de las partes de que las documentales se crearon recientemente. Los

métodos preferentemente seleccionados han sido las metodologías de las ratios de pérdida de los disolventes, las determinaciones de los cambios de solubilidad y las degradaciones de los colorantes. Las metodologías usadas han sido GC-MS y HPLC-DAD. La técnica del envejecimiento inducido se integró en ambas metodologías.

Por otro lado, los enfoques dinámicos relativos se usaron ampliamente cuando se quisieron comparar las tintas, de similares propiedades ópticas y que, se encontraban en el mismo o en distintos documentos, determinando las antigüedades relativas. Los documentos datados fueron los contratos de alquiler respecto a resoluciones de los citados contratos de arrendamiento, los contratos laborales en contraste a los finiquitos de despido, los recibos de alquiler, etc.

Por último, las tintas que supuestamente tenían entre los cinco y los diez años de antigüedad, se caracterizaban porque ofrecían importantes problemas respecto a la selección de las metodologías de datación de tintas. Cuando aplicamos las metodologías de datación de tintas, los resultados indicaban concentraciones de los disolventes en las tintas en el rango de parte por billón, bajas concentraciones del violeta de cristal. El reposo se observó en las ratios de pérdida de los disolventes, en las solubilidades y en las ratios entre dos o más compuestos. Por último, los errores de medida de los instrumentos y de variabilidad de masa en el muestreo de las tintas, eran superiores a los cambios esperados de concentración de los ingredientes de las tintas para estos intervalos temporales.

Los órganos jurisdicciones de estas provincias permitieron y facilitaron la recogida de muestras de tintas de los documentos. El único requisito exigido era que se dejaran muestras suficientes para posibles réplicas. Las muestras de tintas en los documentos incriminados se recogieron, unas veces, en la misma sede de la oficina judicial -levantándose Acta por el Letrado de la Administración de Justicia-, y, otras veces, en el mismo laboratorio. Como segunda opción, el documento incriminado se trasladaba por el mismo Letrado de la Administración de Justicia, o, por el mismo investigador, directamente al laboratorio.

Las partes en el proceso judicial siempre se manifestaron, con carácter previo, respecto a la admisibilidad de la prueba pericial y a la ulterior diligencia de recogida de las muestras de tinta, y, salvo excepciones, nunca se pusieron objeciones u obstáculos a la aplicabilidad de las técnicas de datación de las tintas.

A continuación, realizaremos una breve exposición de algunos casos forenses realizados a lo largo de los últimos 6 años, y que, por su particular influencia en el proceso y los distintos enfoques usados, tienen un particular interés para esta investigación. Las técnicas de datación de tintas siempre se complementaron con otras muchas técnicas convencionales para datar el documento, si bien, en la valoración de la prueba, casi siempre se les dio especial importancia a las técnicas de datación de las tintas.

a) Análisis de casos

.- Caso 1.- Enfoque dinámico absoluto. En noviembre del año 2010, se demandó por la jurisdicción mercantil, cuando se plasmaron varias firmas en un documento. El expediente se resolvió empleando técnicas de datación de tintas, en febrero del año 2011.

Se trata de un documento de fecha 28 de diciembre de 1998. La documental se refiere a un Acta de Sesión Extraordinaria de Asamblea General de una importante corporación insular, de la isla de Lanzarote. Con este documento se pretendía acreditar un acuerdo previo realizado por la corporación insular, al objeto de evitar un despacho de embargo en un procedimiento mercantil de acción rescisoria. La documental original se aportó a las actuaciones en el año 2010, unos meses antes del encargo de la pericial por el órgano judicial. El acta se encontraba firmada y sellada por un amplio número de personalidades políticas y públicas. El único dato fehaciente de la existencia del acta es que, la fotocopia de esta se llegó a encuadernar en el interior de un libro legalizado, en el año 2006, aunque sin la existencia de las firmas de los intervinientes. Los hechos sostenidos por la parte actora es que, ese documento se había firmado por los distintos intervinientes hace pocos meses, en un tiempo bastante cercano a la aportación del original a los autos judiciales de la jurisdicción mercantil. Por esta razón, se optó por utilizar un enfoque dinámico absoluto al tratarse de un documento que se supone tenía 12 años, y que, por otro lado, existía un enunciado fáctico de la parte que impugnaba la autenticidad de la documental decía que este documento se había firmado hace pocos meses.

Se determinó la velocidad de separación de los colorantes y se aplicó la técnica de la ratio de pérdida del disolvente fenoxietanol, mediante cromatografía de capa fina de alta resolución HPTLC y GC-MS, respectivamente. El órgano jurisdiccional encargado de la tramitación del asunto judicial, autorizó mediante providencia que se

realizaran cuantos estudios técnicos de investigación se considerasen necesarios y pertinentes, para comprobar la data del documento, y, por otro lado, poder comprobar en qué momento se firmó. La recogida de las muestras de tintas en el documento se realizó en las mismas dependencias de las oficinas judiciales, bajo la presencia de la Secretaria Judicial (ahora Letrada de la Administración de Justicia), recogiendo las muestras de tintas únicamente de tres firmas de bolígrafos diferentes.

La principal novedad de este documento es que era bastante rico en masa gráfica de tintas por la existencia de más de 20 sellos, y, de otro lado, otras 20 firmas de distintos intervinientes, donde se emplearon distintos bolígrafos. El estudio se llevó a cabo, de forma aleatoria, seleccionando únicamente las tintas usadas en tres de las veinte firmas que contenía el documento, muy concretamente aquellas que no existían en las fotocopias previas (año 2006) realizadas sobre este documento cuestionado. La destrucción se consideró mínima por el Tribunal, y, por cada una de las partes en el proceso. Las pruebas analíticas se realizaron en colaboración con la Universidad de País Vasco UPV. Los resultados analíticos fueron significativos ya que, se observaron altas concentraciones de los disolventes principales y significativas ratios en las pérdidas de los solventes. La capacidad de extracción de los colorantes, empleando disolventes poco polares, fue significativamente rápida.

Los datos analíticos indicaban que las tintas eran nuevas y no se correspondían con la fecha consignada en el año 1998. Posiblemente tenían unos pocos meses ya que este comportamiento analítico no ha sido documentado en tintas de 12 años de antigüedad. Los estudios de datación de las tintas se vieron confirmados por el resto de pruebas practicadas en el acto de la vista del proceso judicial, muy especialmente, por el reconocimiento de muchos de los intervinientes que indicaron haber firmado en fecha muy posterior a la consignada en esa acta de sesión. Algunos indicaron que firmaron unos meses antes de que se entregara la documental a los autos judiciales. Por otro lado, la existencia de un informe de rendición de cuentas del concurso ordinario, elaborado en el año 2010, indicaba que el acta de sesión de 1998, no existía en el año 2010. Por último, las fotocopias que se hicieron de esa acta de asamblea en el año 2006, no contenían las firmas de muchos de los intervinientes.

.- *Caso 2.- Enfoque dinámico absoluto.* En el año 2009, se demandó por la jurisdicción penal el que se comprobara la fecha de un contrato de compraventa del año 2002, presentado en el año 2009, ya que se suponía había sido presentado para

evitar un embargo de la finca. El expediente se resolvió empleando técnicas de datación de tintas, en febrero del año 2011.

Se trataba de un contrato de compraventa de dos plazas de garaje con trastero, de fecha 10 de marzo de 2002. Con este documento el investigado pretendía acreditar que un bien inmueble que se le pretendía embargar ya no era de su propiedad. La documental se presentó con la intención de que el Registrador de la Propiedad denegara las anotaciones preventivas ante distintos requerimientos judiciales de embargo. El órgano judicial correspondiente había decretado una orden de embargo de la citada finca registral.

La documental original se aportó a la fase de instrucción de un procedimiento penal, incoado por un delito de alzamiento de bienes, a fecha 15 de abril de 2009. La pretensión de la parte actora y reclamante de la deuda, es que el querellado había vendido todas las fincas que le habían sido embargadas, después de la reclamación judicial y de la Sentencia condenatoria de pago. Se sostenía que ese documento se creó después del requerimiento judicial efectuado por el Juzgado de Instrucción correspondiente (2009), es decir, unos días antes de su aportación a los autos del proceso penal. El objeto solicitado para la elaboración de la prueba pericial consistía en que se informara *si el documento, y, las firmas en el mismo existían, tenían la antigüedad que se reflejaba en la fecha del documento.*

Se optó por usar un enfoque dinámico absoluto para determinar el antedatado del documento. Se usó la metodología de la ratio de pérdida del disolvente fenoxietanol mediante GC-MS, con la técnica del envejecimiento inducido. El juzgado autorizó la retirada del documento original de las oficinas judiciales, y, su posterior traslado al laboratorio. También autorizó mediante providencia la recogida de muestras de tinta en el documento para realizar los correspondientes estudios de datación. Se recogieron muestras en dos de las firmas del contrato, dejando muestras suficientes para posteriores réplicas. Las partes consideraron que la destrucción había sido mínima.

Los resultados indicaron la imposibilidad de que las tintas tuvieran una data acorde a los 7 años. La volatilidad del fenoxietanol no se encontraba en reposo y las concentraciones de este compuesto eran aún muy elevadas. Los resultados se confirmaron por las diferencias evolutivas de las firmas de los intervinientes, muy concretamente respecto a la fecha consignada en el mismo. La sentencia judicial fue

condenatoria, ya que el investigado admitió los hechos que se le imputaban, llegando a conformidad con la acusación del Ministerio Fiscal y de la acusación particular.

.- *Caso 3.- Enfoque dinámico relativo.* En mayo del año 2010, se demandó por la jurisdicción penal si una resolución de contrato de arrendamiento con opción de compra y un contrato de arrendamiento de vivienda de temporada con opción a compra se hizo en el mismo momento. El expediente se resolvió empleando técnicas de datación de tintas, a principios del año 2011. La resolución de contrato de arrendamiento con opción de compra tenía fecha 21 de agosto de 2009, y, por otro lado, el contrato de arrendamiento de vivienda de temporada con opción a compra tenía fecha 10 octubre de 2008. Ambos se refieren al mismo inmueble.

El caso se refiere a un inquilino que se alojó en un inmueble, en régimen de alquiler, pero nunca pagó las rentas y demás gastos asociados a la ocupación del mismo (luz, agua, etc.). La propietaria, ante el impago continuado de las rentas del inquilino, cambió por su cuenta las cerraduras de la vivienda, impidiendo la entrada del inquilino a la vivienda. El inquilino denunció a la policía que la propietaria le había cambiado la cerradura de la vivienda, y, que éste no podía acceder al inmueble que ocupaba en régimen de alquiler, aportando el contrato de arrendamiento de vivienda de temporada. A posteriori, la intención de la denunciada era justificar el desalojo voluntario del inquilino con la resolución de contrato de arrendamiento con opción de compra. Los citados documentos fueron aportados por las respectivas partes en agosto del año 2009.

La hipótesis es que ambos documentos se firmaron por la arrendataria y el arrendador en el mismo momento. Cuando se firmó la resolución del contrato de arrendamiento, en original estandarizado, se dejaron espacios en blanco en el documento. Posteriormente, cuando se cambiaron las cerraduras del bien inmueble, se rellenaron esos espacios en blanco para justificar un desalojo voluntario. El objeto de la prueba consistió en acreditar, si ambos documentos con menos de un año de diferencia, se firmaron en el mismo momento. Es por lo que se optó por utilizar un enfoque metodológico de fechado relativo mediante una metodología integral para la monitorización de varios compuestos orgánicos. Se usó el envejecimiento artificial para las muestras de las tintas de ambos contratos. La peritación para comprobar la coetaneidad en la elaboración de las firmas del arrendador y del arrendatario, en ambos documentos, se consideró útil y pertinente por el Tribunal, autorizándose a la

retirada de los documentos de la oficina judicial, y, a la extracción de muestras de tintas para estudio químico de datación.

Las muestras se recogieron para ambas firmas existentes, en cada uno de los documentos (arrendatario y arrendador) Se realizaron 6 microperforaciones de 1.25mm de diámetro, en cada firma. Se compararon las concentraciones y las ratios de pérdidas de los compuestos orgánicos volátiles, en las tintas de ambos contratos, hallando similitudes cuantitativas y cualitativas de los ingredientes de las complejas mezclas usadas en las tintas. Los datos indicaban que ambas tintas podían ser coetáneas en el tiempo.

En la vista principal se admitió por la denunciada que cuando alquiló la vivienda, el inquilino firmó también la resolución de contrato, bajo coacción de no arrendarle. El contrato de resolución de arrendamiento, con los espacios en blanco únicamente en la fecha, pero con la firma del arrendador, fue el que se utilizó a posteriori cuando se originó el conflicto por el impago de las rentas, rellenando el espacio en blanco de la fecha y cambiando la cerradura del inmueble al objeto de aparentar un desalojo consentido de la vivienda. Se llegó a conformidad con el Ministerio Fiscal por un delito de falsedad en documento privado del art. 391.1.2º CP.

.- Caso 4.- Enfoque dinámico absoluto. En el año 2011 se demandó por la jurisdicción civil si un contrato privado de reconocimiento de deuda había sido redactado en la fecha a la que decía pertenecer. El expediente se resolvió a mediados del año 2013.

Se trata de un documento que se corresponde a un contrato de subcontratistas y anexo contractual de este último, ambos suscritos a 19 de noviembre de 2010. El documento declaraba un reconocimiento de deuda por cantidad de 128.343,58€ por el administrador único de una sociedad mercantil. La fecha consignada en el documento coincidía con la época del periodo de mandato de su firmante como administrador único de la sociedad mercantil.

Se pretendía fundamentar la deuda contraída por una mercantil, en virtud de la firma de un reconocimiento de deuda por el que, en aquel entonces, era su único administrador. La documental se aportó con el escrito de la demanda de un procedimiento ordinario para reclamación de cantidades, en virtud de las contraprestaciones contractuales convenidas. La parte demandada impugnaba la

autenticidad del documento, aduciendo que es falso por alteración de la fecha, ya que ésta nunca tuvo conocimiento del mismo, y, por otro lado, sostenía tuvo que elaborarse por el administrador con carácter previo e inmediato a la demanda, en un momento en el que éste no ostentaba el cargo de administrador único de la empresa. La citada parte negaba la validez de este contrato de fecha 19/11/2010, solicitando la declaración de nulidad del mismo. El litigio giró en torno a la validez de este contrato.

La prueba pericial de datación del documento, mediante el análisis de las tintas, se solicitó con carácter anticipado en el escrito de contestación a la demanda. Pretendía acreditarse que el documento había sido elaborado con la demanda y no pertenecía a la fecha consignada en el mismo. La prueba pericial de carácter anticipado solicitada con la contestación a la demanda se negó por el Juez, siendo rechazada igualmente en el recurso de revisión. Las razones esgrimidas por el órgano judicial es que la prueba era destructiva para el documento. El motivo de solicitar la peritación, con un carácter de prueba anticipada, era porque las tintas pierden los volátiles en los primeros meses tras su deposición al papel. Es más, si se trata de tintas de secado rápido, estas quedan en reposo en las primeras semanas. Es por lo que, si transcurría un tiempo largo, era bastante probable que no existiesen importantes concentraciones de volátiles, o más aún, estos se encontrarán en proceso de reposo.

En el acto de la Audiencia Previa, unos dos años después, y, con fortuna para la parte demandada, quizás acontecido por el cambio de Juez, y, previa reiteración de la solicitud de práctica de la prueba pericial, está quedó finalmente admitida. Con independencia del tiempo transcurrido, se eligió un enfoque dinámico absoluto para el estudio de la tinta empleada en la firma del administrador. La tinta se estudió mediante GC-MS. Se realizaron estudios cuantitativos de la concentración de los compuestos orgánicos volátiles y se determinaron las ratios de pérdida de LOS disolventes y los cambios de solubilidad. Se usó la técnica del envejecimiento artificial. El documento se retiró del juzgado y se autorizó a la recogida de muestras de tintas, dejando muestras suficientes para garantizar estudios contradictorios. Decir, a modo anecdótico, que en el documento existían agujeros sobre las firmas de los intervinientes provocados por los taladros que se realizaron por el juzgado. La destrucción consistió en realizar seis microperforaciones (de 1.25mm diámetro) y un blanco del papel sobre la tinta correspondiente a la firma del administrador. Como era de esperar, se observaron bajas concentraciones de los disolventes y reposo de los mismos. Es por lo que las conclusiones fueron indeterminadas. En el acto de la vista se explicó por el perito

designado que la ausencia de resultados podía deberse al tiempo transcurrido desde que se presentó el documento y se hizo la prueba analítica.

Debido a los resultados viciados por la tardanza en la práctica de la prueba pericial, no quedó demostrado que ese documento no se hubiera firmado por el administrador en el momento temporal que ostentaba el cargo de administrador único. Es por lo que el juzgado dio plena validez al mismo. Si bien, y debido a la existencia de otro tipo de pruebas que sí daban crédito a los enunciados fácticos de la parte demandada, la demanda fue desestimada en todos sus pronunciamientos.

.- Caso 5.- Enfoque estático de datación. A finales del año 2013, se demandó por la jurisdicción civil si un contrato privado de compraventa pertenecía a la fecha que decía pertenecer. El expediente se resolvió empleando técnicas de datación de tintas, a principios del año 2017. La importante dilación de la pericial para datar en contrato privado de compraventa fue debida a los reiterados obstáculos de la parte poseedora del documento, ya que esta siempre obstaculizó que los estudios se realizaran sobre el documento original. Se trataba de un contrato privado de compraventa, de fecha 14 de noviembre de 1946.

La documental se aportó inicialmente por la parte demandada (2013) mediante una fotocopia testimoniada notarialmente a los autos de un procedimiento de división de herencia. La parte actora reiteró en diversas ocasiones se aportara el documento original para caracterizar químicamente los ingredientes usados en el papel y en las tintas. La finalidad que se pretendía conseguir por la parte demandada era acreditar que una finca registral se adquirió con carácter privativo, evitando que se incluyera en un inventario de liquidación de bienes gananciales durante un procedimiento de división de herencia.

La metodología que se pretendía utilizar se integraba plenamente en los enfoques estáticos de datación. Los procedimientos a utilizar eran los siguientes: (1) caracterizar el papel mediante FLX y microscopia óptica con luz polarizada; (2) caracterizar los disolventes mediante GC-MS; (3) caracterizar los colorantes (tintes solubles) mediante HPLC-DAD; (4) y, caracterizar los pigmentos insolubles mediante microespectroscopia Raman y SEM-EDX.

La necesidad de original del contrato privado de compraventa se reiteraba en varios informes periciales existentes en las actuaciones, y por los alegatos de la parte

actora al pretenderse incluir la citada finca registral como privativa en función de la fecha consignada en un contrato privado. Sin embargo, al juez le resultó suficiente con la valoración de la fotocopia testimoniada (y otras pruebas del proceso), y no consideró útil y pertinente la prueba pericial para ese proceso. A pesar de ello, éste admitió la prueba solicitada por la actora, siempre y cuando el informe elaborado se usara para aportarlo en otro procedimiento judicial. Es por lo que, finalmente, se acordó que se pusiera a disposición de este investigador el original del documento al objeto de elaborar prueba pericial de datación y, en el caso de acreditarse alteración de fecha, se interpusieran las correspondientes acciones penales por la parte actora. Tras las continuas reiteraciones a la parte poseedora del documento original por parte del órgano judicial, a finales de 2015 se aportó escrito indicando pérdida del documento original. No obstante, en el mes de junio de 2016, el citado documento original fue localizado por unos agentes de la Policía Local, en grave estado de deterioro, en el fondo de un barranco. El documento estaba roto y grapado al requerimiento judicial, por lo que este fue nuevamente reintegrado a las actuaciones y puesto a disposición de este investigador.

El órgano judicial dictó providencia para que este investigador recogiera muestras de tintas y de papel para realizar los estudios que correspondieran, y, se dejaran muestras suficientes para posibles estudios contradictorios. La recogida de muestras de este documento deteriorado se realizó en sede judicial, tomando muestras de todas las tintas en el mismo (máquinas de escribir, firmas, huella dactilar), y, muestras de papel. Los estudios revelaron ingredientes no usados en aquella época. Las usadas para las firmas eran a base de glicol, colorantes de la familia de las pararosanilinas, y, por último, pigmentos de ftalocianina de cobre. Las cargas de diatomitas se usaron en el papel. Los resultados obtenidos en la prueba pericial de datación, con el contenido del atestado policial con el cual se rescató el documento supuestamente extraviado, sirvieron de base para interponer querrela criminal, en virtud del art. 390.1.2º. La querrela quedó admitida a trámite.

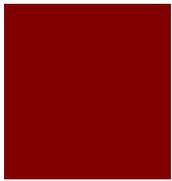
b) Conclusiones sobre la aplicabilidad de los métodos de datación a los casos forenses

Los enfoques dinámicos absolutos basados en el estudio de la ratio de pérdida de los disolventes, en los cambios de solubilidad de las tintas, en la determinación de la ratio de dos o más compuestos, y, en la degradación de los colorantes, pueden ser efectivos cuando las tintas tienen unos pocos meses de antigüedad, si bien, no se

puede descartar importantes falsos positivos debido a la elevada heterogeneidad de las muestras de tinta cuando se depositan en las superficies rugosas de los papeles. Por otro lado, bajo circunstancias de periodos largos de tiempo, los pequeños cambios en microgramos de los ingredientes de las tintas son medidas que pueden hallarse por debajo de los límites de cuantificación de los instrumentos actuales.

Los enfoques dinámicos relativos resultan bastante efectivos cuando se pretende determinar la coetaneidad de dos tintas iguales, en papeles similares, y que, están separadas temporalmente por un margen de tiempo prudencial. A mayor distancia temporal aparente, mayor efectividad de la técnica de datación, siempre y cuando en los estudios se combinen los análisis cuantitativos y cualitativos para la medición de los ingredientes de las tintas.

Por último, los enfoques estáticos demuestran su efectividad con aquellos documentos de data antigua, ya que la detección de un ingrediente no existente en la fecha que tiene consignada el documento, es suficiente para demostrar el fraude.



3.- OBJETIVOS

3.1.

Objetivo general de la investigación.

El método científico utilizado en esta investigación se ha aplicado acorde al problema actualmente existente con las metodologías de datación de tintas en documentos, muy particularmente, su completa inaplicabilidad técnica en el contexto jurídico español.

Las soluciones postuladas en el apartado de las conclusiones, se han realizado en virtud de los datos teóricos de las investigaciones expuestas en este estudio, los datos empíricos de los casos forenses y los resultados de las experimentaciones con las muestras reales de tintas.

Las hipótesis se han diseñado según las diversas teorías expuestas en esta investigación y las experiencias previas de este investigador, muy concretamente respecto a las cinéticas de los ingredientes usados en las tintas en función de la variable dependiente tiempo.

Las investigaciones actuales para la datación de tintas se han contrastado mediante la evidencia empírica y los datos experimentales observados por este investigador en los casos forenses y en las muestras reales de tintas.

Las metodologías de datación de tintas se caracterizan porque son prácticamente inexistentes en España. Por otro lado, estas metodologías de datación de tintas son ampliamente demandadas por los órganos jurisdiccionales. En España aún no existe jurisprudencia que valore la fiabilidad de los métodos de datación mediante el análisis de las tintas. Por el contrario, las metodologías de datación de tintas documentos son ampliamente usadas por las policías de Alemania y de EE.UU, siendo aceptadas mediante jurisprudencia por los Tribunales de este último. Los métodos de datación de tintas en documentos cuentan con infinidad de investigaciones publicadas desde principios del siglo XX. Estas informan de importantes avances en la mejora y fiabilidad de las técnicas y métodos según los ciclos normales del avance en el conocimiento científico (teoría-empirismo-teoría).

Es por eso que, el **objetivo general** planteado en esta investigación es el siguiente:

- *Conocer la fiabilidad y aplicabilidad de las metodologías actuales de datación de tintas en documentos, valorando los principales requisitos jurídicos para la valoración de la prueba.*

La necesidad de disponer de una metodología estandarizada para datar un documento, es una realidad actualmente demandada por el contexto jurídico español, más aún, cuando países como EE.UU (ATF) y Alemania (BKA), integran desde hace décadas la aplicabilidad de estas técnicas a los casos forenses.

3.2.

Objetivos específicos de la investigación.

Los laboratorios de grafística y documentoscopia en España, precisan de la disponibilidad de una metodología sencilla que les permita datar los documentos y tintas. Se necesitan superar las rigideces inherentes a los pensamientos relativos a la imposibilidad de datar los documentos y tintas en los casos forenses. Es por eso que, vengan a plantearse varios objetivos específicos en esta investigación, unos acordados a conocer la aplicabilidad de los métodos de datación de tintas en documentos, y, por otro lado, saber cuáles son los criterios jurídicos para valorar técnicamente la prueba de datado.

Los objetivos específicos planteados en esta investigación son:

1. Conocer cuáles son los métodos actuales de datación de tintas y de documentos aplicados a los casos forenses, indagando en los criterios jurídicos y científicos de aceptabilidad de las metodologías.
2. Determinar la correlación, entre teoría y experimentación directa, respecto a los intervalos temporales de confianza de los métodos de datación de tintas de bolígrafo basados en la ratio de pérdida de los disolventes.
3. Determinar la correlación, entre teoría y experimentación directa, respecto a los intervalos temporales de confianza de los métodos de datación de tintas de bolígrafo basados en los cambios de solubilidad.

4. Determinar la correlación, entre teoría y experimentación directa, respecto a los intervalos temporales de confianza de los métodos basados en las ratios de los compuestos orgánicos de las tintas de bolígrafo.
5. Determinar la correlación, entre teoría y experimentación directa, respecto a los intervalos temporales de confianza de los métodos basados en la concentración de los compuestos orgánicos volátiles y los colorantes en las tintas de bolígrafo.
6. Diseñar una metodología sencilla de datación de tintas de bolígrafos en documentos que nos permita ampliar el intervalo temporal de confianza para determinar la temporalidad de las mismas, con envejecimiento natural.
7. Conocer cuáles son los principales criterios jurídicos a valorar en la fiabilidad de las metodologías de datación de tintas de bolígrafos en documentos.

La determinación de cada uno de los objetivos específicos arriba comentados, correlacionando la teoría con la experimentación directa en casos reales y de laboratorio, entendemos son suficientes para dar cabida a la idea central de este estudio. La finalidad es diseñar una metodología analítica para el datado de las tintas de bolígrafo, la cual nos permita determinar unas franjas temporales mayores en el tiempo, venciendo las limitaciones de las metodologías actuales por los intervalos temporales precoces de reposo fuertemente anclados a los primeros meses de vida de la tinta en el papel. Con esta investigación se espera desarrollar y proponer una metodología de análisis para la datación de las tintas, trabajando con 17 disolventes y 13 colorantes, inicialmente en dos tipos diferentes de tintas de bolígrafos tras su deposición al papel, y con el objetivo de establecer un método combinado de datación. Se utilizarán muestras reales de tintas entre 0 y 4 años para establecer la metodología de datación. Se estudiará la concentración de disolventes y de los colorantes, en función del tiempo.

Por otro lado, se evaluarán las metodologías de la ratio de pérdida de disolvente, del cambio de solubilidad, de la extractabilidad y de las ratios entre compuestos, usando el envejecimiento artificial. Por esta razón se emplearán otras cuatro muestras reales de tinta.

Finalmente, se validarán las metodologías de datación estudiadas y propuestas, en los intervalos temporales comprendidos por las muestras reales. En las metodologías se realizarán pruebas a ciego inter-laboratorio.

En este contexto, las pruebas a ciegas se erigen en pieza central de la investigación, tanto para los casos forenses aplicados directamente por este investigador, como para la comprobación de las curvas de envejecimiento realizadas con las muestras reales de tintas de bolígrafos usadas en este estudio.

La finalidad última de este estudio, y dada la casi completa inexistencia técnica y jurídica de aplicabilidad de los métodos de datado de documentos mediante el análisis de las tintas, es crear un punto de inflexión para que se enjuicien estas metodologías, aumentando las investigaciones respecto a la aplicabilidad de las mismas a los casos forenses.

La última fase de la investigación es implementar una metodología mucho más integral, que monitorice, con una única alícuota (muestra), las cinéticas de las resinas, los disolventes y los colorantes, en función del tiempo.

Por último, ahondando en la teoría y en la experimentación directa de los métodos de datación de tintas, con experiencias reales, entendemos son suficientes para saber valorar los requisitos técnicos y científicos de admisibilidad de este tipo de pruebas periciales en el ordenamiento jurídico español, solventando ese recelo generalizado que repercute gravemente en la inexistencia de prueba de datación de documentos.



4.- DE LA INVESTIGACIÓN

4.1.-**Hipótesis del estudio.**

Las amplias variedades de las metodologías de datación de tintas en documentos, al menos, aquellas ampliamente usadas en el ámbito forense, se caracterizan porque permiten monitorizar, en cortos espacios temporales de tiempo, algunos de los compuestos mayoritarios usados en las formulaciones iniciales de las tintas de los bolígrafos actuales. Desde que los bolígrafos se introdujeron por Biró en Europa, en 1930, comercializados en EE.UU, a partir de 1944, estos se han convertido en los principales utensilios de escritura usados para las transacciones comerciales. Los bolígrafos son los utensilios más usados en los fraudes. Antes de 1950, las tintas contenían hierro de galotánato y colorantes lavables en solventes basados en aceites (Céline Weyermann born, 2005). Después de 1954, las tintas introdujeron en sus formulaciones los disolventes de glicol y los tintes derivados de la ftalocianina de cobre (Levinson, 2001).

Los tres principales compuestos que contienen las tintas de los bolígrafos modernos son: solventes (alrededor del 50%), tintes y pigmentos (25%), y, resinas (25%). Una cuarta fracción de componentes son los lubricantes, biocidas, surfactantes y otros aditivos, en proporciones por debajo (<5%). Estos últimos tienen una importante influencia en los procesos de cinética de los primeros tres compuestos (Antonio et al., 1995; Ezcurra et al., 2010).

Determinar cuándo una entrada de tinta ha sido producida en un documento, es una cuestión de vital importancia que debe abordarse durante las investigaciones de los documentos cuestionados (contratos, testamentos, certificados médicos, facturas, etc.). Por esta razón, muchas investigaciones se han llevado a cabo para buscar métodos de datación generalmente basados en la edad de los componentes que constituyen las tintas de los bolígrafos, tales como los tintes y los disolventes (Antonio et al., 1995; R. L. Brunelle, 1992; Cantu, 1996; Ezcurra et al., 2010).

Para las tintas, el proceso de envejecimiento comienza después de que se depositan en el papel. Esto se debe a que después de fabricar la tinta, estas se almacenan en contenedores (incluidos cartuchos de bolígrafo) y su envejecimiento en estos envases (sistema cerrado) es despreciable en comparación con el envejecimiento que comienza después de estar expuestas al papel (sistema abierto) (Antonio et al., 1995). Tras su deposición al papel, las tintas sufren diversas

transformaciones físicas y químicas (Céline Weyermann born, 2005). Estos cambios están condicionados por varios factores, entre ellos, se incluyen la composición inicial de la mezcla de componentes y su concentración, el nivel de luz, y, las propiedades químicas y mecánicas del papel (Weyermann, C.; Kirsch, D.; Costa Vera, C.; Spengler, 2007; Weyermann et al., 2011).

Es por eso que, cuando la tinta se deposita en el papel, los cambios en el estado de agregación tienen lugar inmediatamente. Además, los disolventes se evaporan, los colorantes se degradan y las resinas se polimerizan (V. N. Aginsky, 1993). Los tiempos de equilibrio de estos procesos determinan la datación de la tinta, hasta el punto en el que la tinta deja de estar activa y no experimenta más cambios. Este intervalo de reposo puede variar de algunos meses a varios años después de la deposición. El envejecimiento que se origina en el contenedor el bolígrafo, se produce en las regiones físicas expuestas al ambiente, en la tinta depositada en la bola (Antonio et al., 1995). Mientras se almacena una tinta dentro de un cartucho de bolígrafo, los componentes colorantes y disolventes se preservan de la degradación y de la volatilidad, como consecuencia, las relaciones entre las ratios de los compuestos son estables, sin envejecimiento (Antonio et al., 1995; Grim, D.M.; Siegel, J.A.; Allison, 2002; Hofer, 2004).

Hay dos enfoques para la datación de las tintas: datación relativa y datación absoluta. El primer enfoque se conoce como datación estática, que se basa en el conocimiento de cuándo se introdujeron componentes en una tinta o cuándo la formulación de tinta se introdujo comercialmente. Este enfoque requiere una extensa base de datos de tintas. El segundo enfoque se conoce como envejecimiento dinámico y se basa en el conocimiento del proceso de envejecimiento para estimar la edad de una tinta (Li, 2013).

Teniendo en cuenta los métodos de datación absoluta, existe una controversia entre diferentes investigadores sobre el uso de colorantes en el estudio de la datación de tinta (Ezcurra Gondra, 2010). Sin embargo, es el uso de disolventes para datación de las entradas de tinta el más extendido (Berger-Karin, C.; Hendriks, T.; Geyer-J, 2008; Matías & García-Ruiz, 2015). Los disolventes típicamente representan más del 50% del peso de la tinta de bolígrafo y desaparecen del trazo escrito a lo largo del tiempo (Antonio et al., 1995). El 2-fenoxietanol (PE) es de un interés particularmente elevado, ya que este constituye más del 80% de disolventes usados en bolígrafos azules y negros a diferentes concentraciones (Koenig, Agnès; Magnolon, Sophie;

Weyermann, 2015; Laporte, Gerald M.; M.S.F.S.; Wilson, Jeffrey D.; B.S.; Cantu, Antonio A.; Ph.D.; Mancke, S. Amanda; B.S.; Fortunato, 2004; Locicero, S.; Dujourdy, L.; Mazzella, W.; Margot, P.; Lock, 2004).

Estos métodos de datación pueden ser separados en tres grupos según la metodología propuesta:

1.- *Métodos que analizan la disminución cuantitativa del fenoxietanol en las entradas de tinta en función del tiempo* (J. Andrasko, 2002a; Koenig, Agnès; Magnolon, Sophie; Weyermann, 2015; Sterwart, 1985). Con este procedimiento, es posible determinar curvas de secado que muestren cambios del disolvente en la entrada de tinta, únicamente en los primeros meses.

2.- *Métodos usando envejecimiento artificial para calcular la disminución de los disolventes de tinta, en el proceso de envejecimiento* (J. H. Bügler, Buchner, & Dallmayer, 2008; Cantú, 1998; Sterwart, 1985). Con estos métodos se puede determinar la antigüedad de la tinta en los primeros meses.

3.- *Métodos que analizan la disminución de la extractabilidad del contenido de disolventes y colorantes usando extracciones secuenciales, a veces combinadas con envejecimiento artificial* (V. N. Aginsky, 1996b, 1998). Con estos métodos se puede determinar la antigüedad de la tinta en los primeros meses.

En general, el proceso de envejecimiento de las tintas consiste en un paso inicial de caída rápida de la velocidad de secado (rápida evaporación del disolvente y difusión en el papel). Después de este paso, se produce una velocidad de caída lenta de secado (procesos de evaporación y difusión más lenta). Bajas cantidades de disolventes pueden permanecer atrapadas en la matriz de tinta durante años (polimerización) (Weyermann et al., 2011). Además, puede producirse un proceso de degradación de colorantes (Daria Confortin et al., 2010). En este sentido, muchos científicos han descrito un aumento de cantidad de fenol producido por la degradación del cristal violeta (Ezcurra Gondra, 2012). El intervalo de reposo de las tintas alcanzado tras los primeros meses, puede ser un estado de falso reposo, por lo que, según esta hipótesis, sería posible establecer distintos intervalos de datación en las tintas de bolígrafo.

Se necesita instrumentación analítica sensible y selectiva para determinar solventes y tintes en las tintas de bolígrafo. La GC-MS y la HPLC-DAD son las técnicas más comúnmente utilizadas para el análisis de disolventes y los tintes, respectivamente. (V. N. Aginsky, 1996c; Jan Andrasko, 2006; Bügler, J.H.; Buchner, H.; Dallmayer, 2008; Bügler, J.H.; Buchner A.; Dallmayer, 2005; Koenig, Agnès; Magnolon, Sophie; Weyermann, 2015; Laporte, Gerald M.; M.S.F.S.; Wilson, Jeffrey D.; B.S.; Cantu, Antonio A.; Ph.D.; Mancke, S. Amanda; B.S.; Fortunato, 2004; A. Lyter, 1982; A. H. Lyter, 1983).

La principal preocupación con respecto a las medidas de solventes y colorantes en las tintas, es el tamaño desconocido de la muestra depositada en el papel, ya que la tinta en el papel queda como una muestra sólida heterogénea. Por lo tanto, se necesita una metodología que asegure que las mediciones puedan realizarse independiente de la cantidad de tinta muestreada (invariancia de masa). Una solución a este problema es tomar proporciones o ratios.

Por último, la monitorización en el tiempo de varios compuestos con una naturaleza y un comportamiento químico diferente, trabajando con muestras reales de tintas, quizás nos facilite la posibilidad de poder diseñar un proceso metodológico para la identificación de intervalos temporales de reposo más amplios. Los intervalos temporales amplios son suficientes para su aplicabilidad a los casos forenses, y, con ello, poder determinar los fraudes.

Como resumen, y acorde a cada uno de los objetivos específicos formulados en esta investigación, las **hipótesis** a formular es este estudio son:

1. Hipótesis 1 [Objetivo específico 1]:
 - a. Las técnicas de datación de tintas en documentos, desde hace décadas, han sido investigadas y publicadas en revistas científicas clasificadas, con réplicas empíricas en los parámetros usados para construir las curvas de antigüedad de las tintas.
 - b. Las técnicas de datación de tintas en documentos se encuentran plenamente integradas en algunos laboratorios de documentoscopia de policías extranjeras, y, salvo reciente aplicabilidad en el ámbito privado, estas son completamente inexistentes en los laboratorios de grafística y documentoscopia de las policías españolas.

- c. Las técnicas de datación de tintas en documentos, de forma aislada, son frágiles para determinar la antigüedad de un documento, por lo que estas se suelen complementar con otro tipo de metodologías convencionales, para la datación del documento.
 - d. El objetivo de las técnicas de datación de documentos aplicadas a los casos forenses por los laboratorios policiales, no es la datación del documento incriminado, sino la búsqueda de los anacronismos respecto a la fecha consignada.
 - e. Las técnicas de datación de tintas en documentos, aplicadas a los casos forenses por las policías en el extranjero, se han basado en los enfoques estáticos combinados con: los enfoques dinámicos absolutos basados en la capacidad de extracción de los tintes; y, en los enfoques dinámicos basados en la pérdida de disolventes bajo envejecimientos artificiales, o bien, la capacidad de extractabilidad de los mismos.
 - f. Las técnicas de datación de tintas aplicadas a los casos forenses, en España, y con aplicabilidad en el ámbito de la esfera privada, se han basado en los enfoques dinámicos absolutos de la ratio de pérdida del disolvente fenoxietanol, y, por otro lado, en el enfoque dinámico relativo basado en la comparación de las concentraciones del disolvente fenoxietanol.
 - g. Los criterios jurídicos y científicos usados por los tribunales extranjeros y españoles para aceptar las técnicas de datación de tintas en documentos, han sido la cualificación y el origen de la designación del experto forense, y, por otro lado, la lógica científica de los argumentos técnicos, con independencia de la aceptabilidad universal de las metodologías de datación de tintas en documentos.
2. Hipótesis 2 [Objetivo específico 2]:
- a. Los intervalos temporales de confianza para las metodologías de datación de tintas basadas en la ratio de pérdida de los disolventes, son menores a los 4 meses.
 - b. La ratio de pérdida de disolvente para determinar la antigüedad de la tinta, es una técnica frágil debido a los abundantes falsos positivos y los falsos negativos, ya que sus valores dependen de la cantidad de tinta muestreada y de la técnica del envejecimiento artificial.

3. Hipótesis 3 [Objetivo específico 3]:
 - a. Los intervalos temporales de confianza para las metodologías de datación de tintas basadas en los cambios de solubilidad, son menores a los 6 meses.
 - b. La técnica basada en la construcción de la curva de antigüedad de la tinta por la variabilidad de la solubilidad, empleando extracciones secuenciales con distintos extractantes y el envejecimiento artificial, es poco reproducible.
 - c. La técnica para la datación de la tinta basada en los cambios de solubilidad, no es ajena a los abundantes falsos positivos y a los falsos negativos por la no independencia de la masa de la tinta muestreada.

4. Hipótesis 4 [Objetivo específico 4]:
 - a. Los umbrales temporales de confianza para las técnicas de datación de tintas basadas en las ratios de los ingredientes, es mayor a los 6 meses, dependiendo de los compuestos usados para el establecimiento de las ratios.
 - b. Las técnicas de datación de tintas basadas en el establecimiento de las ratios entre compuestos (solventes/solventes, tintes/tintes, tintes/solventes), son fiables y reproducibles con los instrumentos analíticos actuales.

5. Hipótesis 5 [Objetivo específico 5]:
 - a. Los umbrales temporales de confianza para las técnicas de datación de tintas basadas en las concentraciones de los ingredientes, permite establecer estimaciones subjetivas respecto a la fecha del documento en los primeros años.
 - b. Las técnicas de datación de tintas basadas en las concentraciones de los ingredientes, son fiables y reproducibles con los instrumentos analíticos actuales, en tintas de pocos años de antigüedad.

6. Hipótesis 6 [Objetivo específico 6]:
 - a. Una metodología analítica basada en la determinación de ratios entre compuestos y en la monitorización de las concentraciones de varios compuestos orgánicos de la fracción volátil y colora de las tintas, empleando un proceso sencillo de extracción e integrando diferentes instrumentos analíticos para analizar la misma alícuota, es reproducible

y aumenta los umbrales temporales de confianza para la datación de las tintas.

- b. La cinética de los colorantes, en función del tiempo, es un parámetro de mayor validez que la cinética de los disolventes, en función del tiempo. La cinética de los colorantes permite construir metodologías de datación de tintas con intervalos de tiempo más amplios.

7. Hipótesis 7 [Objetivo específico 7]:

- a. La inexistencia de trasfondo científico del experto forense de documentos, no es compatible con la aplicabilidad de las metodologías para la datación de tintas en documentos.
- b. Las metodologías de datación de tintas en documentos se han aplicado en los juzgados y tribunales españoles sin valorar los umbrales temporales de confianza admitidos en el debate científico.
- c. La fiabilidad de los resultados de la técnica de datación de tintas en documentos depende de: (1) el momento de ejecución de los análisis desde que se hizo el documento; (2) la calidad y el tamaño de las muestras forenses; (3), las pruebas anteriores realizadas en el documento; (4) las concentraciones detectadas por los instrumentos analíticos; (5) el tipo de extracción usado en las muestras de tintas; y (6) la técnica usada para el envejecimiento de las tintas.

4.2.-

Definiciones operativas.

En este apartado se expondrán una serie de definiciones operativas respecto a los términos frecuentemente usados en esta investigación.

a) Cinética del proceso de secado de los disolventes de las tintas, al momento de deposición en los papeles (Céline Weyermann born, 2005).

1.- Aumento de velocidad de secado. Proceso físico químico que ocurre cuando la tinta se deposita inicialmente en el papel. Los aumentos de la tasa de evaporación en la superficie externa húmeda del área de la tinta, crecen a medida que aumenta la difusión lateral a lo largo de las fibras del papel. Es por eso que, le velocidad de secado aumente en las tintas fluidas.

2.- *Tasa constante de secado.* Esta fase comienza cuando la tasa de evaporación de los compuestos orgánicos volátiles en las tintas alcanza unos estados estacionarios, y, por otro lado, las condiciones de equilibrio se producen en la superficie libre de la mancha de tinta.

3.- *Caída de la tasa de secado.* La migración de los disolventes en la superficie de la masa del papel se vuelve más lenta que la evaporación de los disolventes en la superficie de la mancha de tinta.

4.- *Factores influyentes en la cinética de secado.* Los factores que influyen en la velocidad de los mecanismos de difusión y adsorción en el secado de los disolventes de las tintas en las superficies porosas de los papeles son: temperatura (de aire); presión de vapor (aire, solventes); el movimiento del aire (de laboratorio, gabinetes); las propiedades de las mezclas de disolventes (evaporación del disolvente mezcla, viscosidad); tipo de papel; y, propiedades de la tinta que afectan a la transferencia de calor y a la masa de los coeficientes de transferencia.

Las velocidades teóricas de secado se han propuesto mediante ecuaciones (Cantu, 2012), pero la mayoría de los factores que intervienen es difícil de definir teóricamente y las ecuaciones son de aplicación limitada. Las mediciones empíricas son adicionales y necesarias para monitorizar el secado de la tinta en papel (Céline Weyermann born, 2005).

Las pérdidas del disolvente fenoxietanol, cuando las tintas se depositan en los papeles, suele situarse en el intervalo del 80% al 98%, lo que ocurre a los pocos minutos. Esta pérdida se atribuye al proceso físico-químico de la evaporación (Lociciro, S.; Dujourdy, L.; Mazzella, W.; Margot, P.; Lock, 2004). Este comportamiento de rápida pérdida de disolvente se corresponde con las intenciones de los fabricantes de producir un fluido de tinta que se aplique fácilmente sobre el papel, de baja fricción (bolígrafo-papel), y, con un proceso de secado rápido de los disolventes para evitar que las tintas escurran en los papeles, en los momentos inmediatamente posteriores a la deposición. La intención de los fabricantes es que los disolventes no permanezcan en estos sustratos, sirviendo únicamente para trasladar al mismo la fracción colora.

b) Enfoques metodológicos para la datación de las tintas de bolígrafos

Los métodos de datación publicados desde 1920 han utilizado distintos enfoques para acercarse a la datación de las tintas en los papeles. Los dos enfoques principales son el estático (fechas de producción de los ingredientes) y dinámicos (procesos de envejecimiento de las tintas).

1.- Perfil estático de la tinta. Los enfoques estáticos se basan en determinar cómo las composiciones de las tintas y los papeles van cambiando a lo largo de los años. Las principales oficinas policiales que disponen de bases de datos creadas para monitorizar los cambios en las composiciones de los ingredientes de las tintas son el Servicio Secreto de EE.UU. y el Landeskriminalamt de Baviera (Alemania), ambas en colaboración con los fabricantes de tinta.

2.- El perfil dinámico de la tinta. El perfil dinámico de la tinta hace referencia a los ingredientes de la misma que cambian con el paso del tiempo. Los métodos integrados en este enfoque se basan en establecer mediciones cuantitativas físicas y químicas. Por ejemplo, reacciones de los cambios ocurridos en la tinta con el paso del tiempo, construyendo curvas de envejecimiento (cinética de concentración de fenoxietanol, etc.).

La reproducibilidad de los procesos de medida de las curvas de envejecimiento en determinadas condiciones controladas, se usa a fin de asegurar la determinación de la fecha de la deposición de una tinta en papel. Los errores de medición por las variaciones de los instrumentos analíticos deben ser menores a las variaciones de los parámetros medidos en las tintas por el paso del tiempo. Por último, los puntos ciegos se utilizan para confirmar la fiabilidad del método.

c) Dataciones absolutas y relativas de las tintas

1.- Datación absoluta. Las metodologías basadas en la datación absoluta determinan la edad de la tinta en función del tiempo. Los procesos de envejecimiento se encuentran determinados por las condiciones de almacenamiento y la composición inicial de los ingredientes.

2.- *Datación relativa.* Los métodos usados en la datación relativa miden la antigüedad relativa de dos entradas de tinta, del mismo bolígrafo, almacenados en las mismas condiciones, determinando cuál de las entradas es más antigua.

c) Envejecimiento artificial de las tintas como técnica de datado

El método que se basa en el envejecimiento artificial se caracteriza porque estos exponen la tinta a condiciones controladas de luz, calor, agua, etc., para acelerar el proceso normal de envejecimiento. Se supone que estos procedimientos pueden dar lugar a la construcción de curvas de envejecimiento en las entradas reales de tinta depositadas en los papeles.

d) Extractabilidad de la tinta de bolígrafo, tras su deposición al papel (Antonio et al., 1995)

El aumento de las dificultades de extractabilidad de una tinta, en fase sólida sobre el papel, es causado por el endurecimiento de las resinas. Varios métodos de datación de las tintas se han basado en las medidas cuantitativas de las disoluciones secuenciales o de los índices de extracción de los colorantes y disolventes, concretamente empleando extractantes o disolventes de diferente naturaleza (polar y no polar).

1.- *Índice de extracción.* La normalización de las curvas de extracción se construye dividiendo cada valor de extracción por el último valor de extracción. Esta expresión matemática sencilla hace que las medidas sean invariables con respecto a la masa, esto es, que no varían dependiendo de la cantidad de tinta extraída en la muestra. Cada uno de los puntos usados para construir la curva de extracción normalizada se denomina "Ratio-R", el que expresa el coeficiente de dos valores. Los ratios-R y el tiempo transcurrido hasta extraer una cierta fracción de tinta reflejan el índice de extracción.

2.- *Disolventes débiles y disolventes fuertes.* Los disolventes débiles son de naturaleza apolar y permiten discernir diferencias en la edad. Los disolventes más débiles (n-hexano, tetracloruro de carbono, etc.) son capaces de discernir entre meses y años. Los disolventes fuertes de extracción absoluta, de naturaleza polar, no son capaces de discernir nada en absoluto, independientemente de la edad (cloroformo, metanol, diclorometano, etc.).

3.- *Alcance de extracción.* Las tintas de edades diferentes, a menudo difieren más en la cantidad extraída que, en su índice de extracción (los alcances de extracción varían más fácilmente con respecto a la edad que, los índices de extracción). Una de las posibles formas de determinar el alcance de extracción de una tinta consiste en tomar la muestra ya extraída en el disolvente débil, dejarla secar, y, volverla a extraer con un disolvente fuerte de extracción absoluta. La suma de las dos densidades ópticas sería, entonces, proporcional a la cantidad de tinta total extraída en la muestra de tinta en el documento. Esto representa el porcentaje de extracción. Una curva de porcentajes de extracción se obtiene a partir de una curva de extracción, dividiendo cada valor entre esta suma, y luego, multiplicándolo por 100.

4.- *Decoloración de los tintes.* Efecto que se produce en la fracción colorada de las tintas, a través de exposición a la luz, en determinadas ocasiones, visible a simple vista. Los métodos desarrollados pretenden medir la degradación de los tintes con el tiempo. Los colorantes que son inestables en presencia de la luz, no se degradan en la oscuridad, o si lo hacen, es muy lentamente.

5.- *Independencia de la masa* (Ezcurra Gondra, 2012). Los métodos actuales de datación de tintas (por ejemplo, la ratio de pérdida del disolvente fenoxietanol), requiere una comparación de fracciones separadas de la misma tinta, de igual tamaño, y se requiere que tengan la misma masa de disolvente. Si las muestras separadas contienen la misma masa de fenoxietanol (u otro disolvente), la técnica es correcta, caso contrario, la técnica corre el peligro de falsos positivos.

La tinta se deposita en el papel de una manera bastante heterogénea, siendo imposible recoger en cada muestra, de igual medida, la misma cantidad en masa de disolvente, es por eso que, se deben expresar los resultados de las mediciones empleando ecuaciones matemáticas que garanticen que los resultados obtenidos no dependan de la cantidad de tinta muestreada. La experiencia ha demostrado que idénticas longitudes de un trazo de tinta de bolígrafo, nunca van a contener la misma cantidad de tintes, y menos aún, de cada uno de los ingredientes (disolventes, resinas, lubricantes, etc.). Las metodologías actuales emplean ecuaciones de ratios o porcentajes relativos entre compuestos para que las mediciones sean independientes de la cantidad de tinta muestreada. Las ecuaciones de normalización de dos medidas que, no dependan de la cantidad de tinta extraída, es una posible solución al problema (V. Aginsky, 2002).

4.3.-**Los criterios de selección de la muestra.**

El estudio de los cambios observados en las muestras reales de las tintas empleadas en esta investigación, se han reducido a esquemas sencillos, ahondando únicamente en las cinéticas de las concentraciones de los disolventes y de los tintes. Se han valorado, a la luz de las teorías ya existentes, los ratios de pérdida de los disolventes, los cambios de solubilidad, de extractabilidad y de ratios de las tintas, acordes al paso de tiempo, comprobando mediante la evidencia empírica y la experimentación las franjas temporales de seguridad para la datación. Igualmente, se han establecido los ratios entre dos o más compuestos para comprobar las curvas de datación en el intervalo de los cuatro primeros años de vida de la tinta en el papel.

Es por ello que, se prescindía de aquellos otros factores asociados a las condiciones ambientales, la luz, el tipo de papel, y otros compuestos como son las resinas, lubricantes, biocidas, etc., los que indudablemente deben influir en la cinética de envejecimiento de las tintas. Inicialmente, estos factores no han sido considerados relevantes para la determinación de una metodología analítica integrada que nos permita monitorizar en el tiempo, un amplio conjunto de compuestos orgánicos, usando una sola alícuota y empleando un procedimiento sencillo de extracción, trabajando con la menor cantidad posible de muestra.

Las variables independientes (compuestos) y variable dependiente (tiempo) han sido analizadas de una forma empírica mediante un control consciente empleando una experimentación orientada desde las teorías ya existentes, estudiando la dinámica de los disolventes y de los colorantes mediante GC-MS y HPLC-DAD, respectivamente. Se han intentado establecer relaciones de dependencia cuantitativa entre las variables con el tiempo, por lo que una vez comprobadas las relaciones de dependencia entre las variables seleccionadas, se ha realizado una formulación matemática que pueda emplearse en una metodología analítica de datación de tintas en documentos. La investigación ha dado primacía a las relaciones cuantitativas entre variables.

El sistema seleccionado en el papel es la tinta en su fase sólida, obviando la particular influencia de las variables antedichas (condiciones de luz, temperatura, tipo de papel, etc.), ya que nunca podrán conocerse en los casos forenses. Es por ello que, hemos despreciado los factores de los alrededores. Ahora bien, las muestras reales de

las tintas se han conservado en las mejores condiciones para facilitar un lento envejecimiento, estando alejadas de las fuentes de luz, las exposiciones a las elevadas temperaturas, etc.

Cuando la tinta se deposita en el papel, está siempre interacciona con los alrededores intercambiando energía, la que, debida a su particular transformación en el estado de agregación de líquido a sólido, en forma de trabajo (desplazamiento y evaporación de los disolventes), provoca que las modificaciones más significativas se produzcan en los primeros minutos. Los componentes de las tintas que se mantienen estables con el paso del tiempo, y no se modifican aparentemente por los factores ambientales, se han integrado en el apartado de los perfiles estáticos, ya que son aquellos que sirven para los estudios de discriminación y poder realizar las pruebas a ciego. Los componentes que van cambiando por el paso del tiempo por la influencia de las condiciones ambientales, evaporación de los disolventes, degradación de los colorantes, polimerización de las resinas, se han integrado en el término llamado perfil dinámico, ya que son los únicos que sirven para establecer las curvas de antigüedad y poder validar la metodología propuesta.

Se seleccionaron tres marcas comerciales de tinta, en grupos de pares (colores azules y negros), concretamente las tintas de los bolígrafos de las marcas inoxcrom[®], sigma[®] y montblanc[®], haciendo un total de 6 muestras. Las muestras reales de tintas usadas en este estudio se corresponden con los siguientes utensilios:

Marca	Descripción	Fabricación
1	Mystery black	Fabricado en Alemania
	Ballpoint Refill Broad ISO 12757 2HB DOC Ident. NR 105148	
2	Pacific Blue	Fabricado en Alemania
	Ballpoint Refill Broad ISO 12757 2HB DOC Ident. NR 105149	
3	Fine Stylo Bille Nº I.R.I. 08-145.682	Fabricado en Barcelona
	SIERRA IBB Fine Azul Inoxcrom Spain E0-028	

4	INOXCROM®	Fine Stylo Bille Nº I.R.I. 08-145.682 SIERRA IBB Fine Azul Inoxcrom Spain E4-157	Fabricado en Barcelona
5	SIGMA®	Bolígrafo 1mm Azul PX-6MA	Fabricado en Madrid
6	SIGMA®	Bolígrafo 1mm Negro PX-6MR	Fabricado en Madrid

Las modificaciones químicas, en función del tiempo, de los ingredientes utilizados en las seis muestras de las tintas arriba indicadas, se han estudiado con muestras reales que abarcaban los periodos de 0 a los 2 años (Inoxcron® y Sigma®), y, los periodos de 0 a 4 años (Montblanc®).

Los pares de las tintas Inoxcrom® y Sigma® se componen de 24 muestras reales. Los pares de las tintas Montblanc se componen de cuarenta y cinco muestras reales. Cada una de las muestras reales de las tintas, se encuentran separadas en el intervalo de los 30 días. Las muestras se comenzaron a depositar, por el mismo investigador, sobre papeles independientes de la marca HP®, el día 04 de marzo de 2013.

Las muestras reales de las tintas se dejaron envejecer, de forma natural, guardadas en cajones de madera, aisladas de la luz y de extremas condiciones de temperatura o humedad. Se han utilizado aquellas condiciones naturales en las que el envejecimiento de las tintas sea lo más lento posible. Son estas muestras reales, de cada una de las tintas arriba indicadas, las que nos han permitido determinar los componentes estables y los componentes cambiantes en las mismas por el paso del tiempo.



5.- PROCEDIMIENTO PREVIO DEL ESTUDIO

Por razones de importancia para la elaboración de esta investigación, se describen las cuatro fases previas del estudio, cuyo presupuesto invertido ascendió a la cantidad de los doscientos mil euros financiados directamente por este investigador en el intervalo de los últimos cinco años:

- (1) Conocer el estado actual de los métodos de datación de tintas (en documentos) mediante el intercambio directo de informaciones con sus autores.
- (2) Recopilar las publicaciones de cuantas investigaciones científicas se hubieran realizado en este ámbito.
- (3) Obtener muestras reales de tintas en documentos, previa recopilación de las principales marcas comerciales de bolígrafos distribuidos en Canarias.
- (4) Equipar al laboratorio usado por este investigador de aquellas metodologías más idóneas para realizar este tipo de estudios.

5.1.-

VII Congreso Internacional de Peritos en Documentoscopia.

La Sociedad Internacional de Peritos en Documentoscopia SIPDO viene organizando desde el año 2000, y, con una periodicidad bienal, distintos eventos internacionales en el ámbito de grafística y documentoscopia. En el mes de octubre de 2012, se celebró en Canarias el VII Congreso Internacional de Peritos en Documentoscopia SIPDO, auspiciado por la Sociedad Atlántica de Criminalística y Ciencias Forenses.

Las instituciones que sirvieron de apoyo a la organización de este evento han sido: (1) Tribunal Superior de Justicia de Canarias; (2) Fiscalía del Tribunal Superior de Justicia de Canarias; (3) Comisaría General de Policía Científica; (4) Servicio Central de Criminalística de la Guardia Civil; (5) Dirección General de Relaciones con la Administración de Justicia, Consejería de Presidencia, Justicia e Igualdad, del Gobierno de Canarias; (6) Cabildo Insular de Gran Canaria; (7) Ayuntamiento de Las Palmas de Gran Canaria; (8) Ayuntamiento de Santa María de Guía; (9) Archivo Histórico Provincial de Las Palmas de Gran Canaria; (10) Universidad de Las Palmas de Gran Canaria; (11) Universidad Fernando Pessoa.

El debate principal de este evento giró en torno a la datación de documentos, las distintas técnicas aplicables y sus correspondientes criterios de validez. Este evento fue capaz de concentrar un importante elenco de investigadores que, desde distintos países, han conseguido desarrollar técnicas relacionadas con el análisis de las tintas para la datación de los documentos.

Autor	Ponencia	Organismo
Dr. Dieter Kirsch	Diferentes enfoques para la datación de tintas de bolígrafo	Oficina Federal de Investigación Criminal en el Bundeskriminalamt
Dr. Jürgen Bugler	Datación de tintas usando TD-GC/MS	Instituto de Ciencias Forenses de la Oficina de Investigación del Estado de Baviera
Dra. Celine Weyermann	Cinéticas de envejecimiento de tintas sobre papel usando GC-MS. Posibilidades y problemas para datar documentos	Instituto de Policía Científica de la Universidad de Lausanne
Dr. Valery Aginsky	Lo esencial de la técnica de extracción secuencial para la datación de tintas en documentos	Laboratorio Forense de Datación Documental Aginsky
Dr. Antonio Cantú	Estudios sobre la evaporación de los solventes en tintas y su implicación a la datación de tintas	División Forense del Servicio Secreto de los EE.UU.
Dra. Magdalena Ezcurra	Datación de tintas envejecidas bajo condiciones de degradación acelerada mediante modelización multivariante de medidas espectroscópicas (UV-vis-NIR) no invasivas	UPV/EHU Universidad del País Vasco

Tabla 24.- Ponencias de metodología de datación de tintas debatidas en el VII Congreso Internacional de Peritos en Documentoscopia SIPDO 2012

Este evento fue financiado por el investigador bajo la instrumentación de la Sociedad Atlántica de Criminalística y Ciencias Forenses. La cantidad inicial invertida fue de setenta y dos mil euros. Este desembolso económico se recuperó por el índice de asistencia de los congresistas. Llamó la atención la estrecha colaboración y participación de las distintas policías de este país (área de documentos), y, por otro lado, la elevada asistencia en calidad de oyentes de peritos del extranjero. La asistencia de los peritos calígrafos ejercientes de este país, fue prácticamente inexistente.

5.1.1. – Exposición de métodos de datación de tintas en documentos.

.- Método 1. Técnica de extracción secuencial SET (V. N. Aginsky, 2012). Por un lado, tenemos la Técnica de la Extracción Secuencial TES presentada Valery Aginsky. Con esta metodología se mide la solubilidad del disolvente fenoxietanol en función de la antigüedad de las tintas. Las dos variantes de este método se encuentran en las metodologías antecedentes basadas en la habilidad de extracción

de los colorantes (Cantú, A.; Prough, 1987) y en la habilidad de extracción de los disolventes (V. N. Aginsky, 1998). Este método se basa en el principio científico que podemos observar a diario, cuando la mayoría de las sustancias o materiales se van secando con el tiempo. Durante este proceso, estas sustancias se vuelven menos solubles, al ser más complicado extraer sus solventes.

La eficacia de la extracción de la tinta disminuye por el endurecimiento de la resina. La resina de la tinta de un bolígrafo es una “matriz” que gradualmente se endurece (se vuelve rígida), debido a procesos químicos y físicos que se producen durante cierto tiempo, después de que la tinta haya sido colocada sobre el papel. Los datos experimentales que se suponen por esta metodología es que, cuando las tintas tienen más de dos años, las resinas están endurecidas, y, cuando las tintas son frescas (<2 años), las resinas aún no están endurecidas. La metodología se basa en ocho etapas diseñadas para determinar un factor llamado %D que nos indicará la antigüedad de las tintas durante los dos primeros años de antigüedad.

1. Determinar si un contenido de fenoxietanol (PE) en la tinta es suficiente para aplicar la TES
2. Toma de muestras de tinta
3. Envejecimiento artificial de muestras de tinta
4. Elegir un disolvente “débil” apropiado
5. Extracción secuencial de ambas muestras de tintas (calentada y sin calentar), en disolventes débiles y fuertes.
6. Análisis GC-MS de los extractos obtenidos
7. Cálculo del %E, %E_t y D(%)
8. Comparación del D(%) con los valores de umbral predeterminados para evaluar la antigüedad de la tinta

Tabla 25.- Procedimiento analítico para determinar la solubilidad del fenoxietanol (V. N. Aginsky, 2012)

Con esta metodología los parámetros de envejecimiento son dependientes de la presión de la línea, de su ancho, y, de su grosor, por lo que es muy importante que los muestreos de la misma tinta, en las fracciones a comparar, tengan una calidad de línea similar (Cantu, 1996). Los parámetros son función, tanto de la antigüedad de la tinta, como de la superficie específica de la tinta (área de superficie por unidad de volumen). Se deben cumplir dos parámetros con esta metodología: por un lado, los procedimientos empleados en los envejecimientos artificiales de las muestras de tinta, deben imitar los envejecimientos naturales de las tintas, y, por otro lado, se debe seleccionar disolventes de diferente capacidad extractiva del compuesto fenoxietanol. En 1987, Cantú sostuvo que “(...) los disolventes de extracción muy débiles son los únicos que pueden diferenciar las distintas tintas escritas en días. Cuando el

disolvente extractor aumenta su concentración, las diferentes tintas escritas pueden diferenciarse en semanas, meses y años (Cantú, A.; Prough, 1987).

La parte más difícil de este método consiste en encontrar un disolvente adecuado (débil) que, extraiga solo parcialmente, la tinta fresca en el papel. La cantidad extraída debe encontrarse en un rango comprendido entre un 10% y un 70% del componente total de fenoxietanol de la tinta (Brunelle, R.; Breedlove C.; Midkiff, 1987). Con esta metodología se extrae directamente el fenoxietanol de las tintas (en papel) mediante disolventes orgánicos como el tetracloruro de carbono y el cloroformo, y, con patrón interno fenoxietanol deuterado. Los parámetros de las condiciones cromatográficas son una columna ultra-inerte DB-5ms UI, 30m x 0,25mm ID x 0,25µm. El revestimiento de entrada debe ser ultra-inerte, y, sin división en la descomposición de los gases, en el modo single-taper y con lana de vidrio desactivada. El gas carrier es helio, con un flujo de columna de 1ml/min.

El programa de horno es isotérmico durante 1,2 minutos, a una temperatura de 35°C, programado para subir 15°C/min hasta 270°C, manteniendo esa última temperatura durante un intervalo de 10min. Se realiza una inyección de 1µl del analito, sin división en la descomposición de los gases, a una temperatura de 260°C. La temperatura de la línea de transferencia debe ponerse a 280°C. Los iones moleculares cuantificados son el 138 para el fenoxietanol, y, el 140 para el fenoxietanol deuterado, ambos monitorizados en el modo SIM.

La tabla 26 revela los resultados de las pruebas a ciegas realizadas por este autor. Se han utilizado muestras reales de tintas (realizadas el 08 de abril de 2011). Se han observado intervalos temporales en los que pueden determinarse conclusiones respecto a la antigüedad de las tintas de bolígrafo.

Nº tinta	Parámetros de envejecimiento de las tintas, R% y D%				Antigüedad de la tinta	
	R%	%E	%Et	D(%)= %E-%Et	Pruebas a ciega	Fecha real
1	4	25,3	24,4	0,9	> 6 meses	14 meses
	2	30,6	28,6	2,0		
2	3	33,1	32,3	0,8	>6 meses	23 meses
	3	32,8	30,4	2,4		
3	5	32,9	29,7	3,2	>6 meses	38 meses
	4	29,3	26,8	2,5		
4	4	64,0	58,6	5,4	< 2 años	16 meses
	8	66,2	60,5	5,7		

5	7	39,8	25,0	14,8	< 8 meses	3,5 meses
	3	39,9	26,3	12,6		

Tabla 26.- Parámetros R% y D% de envejecimiento de las tintas

.- *Método 2. Separación HPLC fluorescente y detección visible* (Kirsch, D; Seiler, P; Anheier, B.; Köhler, 2012). En este método 2 se monitoriza, en función del tiempo, la ratio entre el disolvente fenoxietanol con el tinte de triarilmetano violeta de metilo 8. Se emplea la cromatografía líquida de alta resolución HPLC combinada con un detector diodo de array DAD y un detector de fluorescencia FL. La señal del fenoxietanol es detectada por fluorescencia al máximo de longitud de onda de 310nm, hallando que el tinte de triarilmetano se detecta por diodo de array al máximo de longitud de onda de 580nm.

La base teórica de este método es que, al menos dos procesos físicos forman la aparición de las curvas de envejecimiento en las tintas, por un lado, el desplazamiento y difusión de los disolventes en el papel, y, por otro lado, la evaporación de los disolventes.

Las fases del proceso analítico se describen en la tabla 27. La estimación de la antigüedad de la tinta se basa en la ratio del fenoxietanol con el tinte de triarilmetano. Los compuestos de las tintas se extraen sobre tres microperforaciones (1mm de diámetro) del papel con tinta. Se emplea una solución de etanol con un 0,5% de ácido fórmico. La metodología discrimina un intervalo de confianza para diferenciar las tintas frescas de las tintas antiguas, empleando el test de Neumann y los tiempos medios de vida de las tintas.

1.	Extracción del fenoxietanol y las tinturas de las muestras de tinta en el papel
2.	Separación de los compuestos de la tinta mediante HPLC
3.	Detección del fenoxietanol por fluorescencia
4.	Detección de las tinturas de triarilmetano por diodo de array
5.	Normalización de la ratio de las intensidades de señal del fenoxietanol y las tinturas de triarilmetano

Tabla 27.- Procedimiento analítico para determinar la ratio de pérdida entre el fenoxietanol y el cristal de violeta. (Kirsch, D; Seiler, P; Anheier, B.; Köhler, 2012)

Cuando se observan tendencias significativas es que las tintas son frescas. El principal problema de esta metodología se observa en las curvas de normalización, ya que las curvas de envejecimiento son débiles debido a que las ratios se nivelan a los 120 días. Los intervalos de confianza son acordes al 95%, con independencia de que se emplee el Test de Neumann o los cálculos de la vida media.

El Test de Tendencia de Neumann y los cálculos de los tiempos de vida media, respecto a las curvas de antigüedad de las tintas, permiten definir unos límites de confianza para discriminar entre las tintas frescas y las tintas antiguas. El intervalo de confianza es 4 meses. Se observaron algunas excepciones que informaban de escalas mayores de tiempo. El estudio de tendencia es una parte fundamental de este método ya que, la fiabilidad de los resultados depende de la cantidad de los puntos de datos disponibles, a mayor cantidad de puntos, las mediciones de tendencias son más seguras.

.- Método 3. Determinación de la ratio de los disolventes mediante extracciones a diferentes temperaturas (J. H. Bügler, 2012). La metodología debatida por este autor utiliza un dispositivo TD para extraer el disolvente fenoxietanol de las tintas en documentos. Se emplean diferentes temperaturas para luego ir monitorizando la masa extraída (a cada temperatura) del compuesto fenoxietanol mediante GC-MS. Esta metodología es la única que ha sido validada para la aplicabilidad de los casos forenses atendidos por el departamento de documentos de la Oficina Central de la Policía Criminal del Estado de Bavaria (Bayerisches Landeskriminalamt LKA). Los métodos de investigación usados por esta oficina para determinar la antigüedad de los documentos, es mucho más amplia al sólo uso de la metodología debatida por el autor. Los métodos de datación de tintas aplicados por esta oficina forense se complementan con otros muchos métodos convencionales de datación de documentos (identificación de la tecnología de las máquinas de escribir, marcas de agua, etc.). Los estudios químicos, por otra parte, se basan en otros muchos análisis para detectar la composición de las muestras dubitadas y su comparación con las recopilaciones de referencia (enfoque estático de datación).

Los análisis de los materiales de las tintas se identifican usando: la extracción líquida mediante GC-MS; TD-GCMS; y, extracción líquida usando HPLC. Los métodos de datado aplicados en los documentos forenses por esta oficina, no buscan datar, sino los que buscan son la presencia de anacronismos en el documento, los que en muchas ocasiones son suficientes para detectar fraudes.

Solicitud

- Las autoridades tributarias preguntaron si un documento fue escrito en 2004 o después.
- El documento se presentó cuando los oficiales estaban controlando la empresa en 2009.
- El documento establecía que las existencias de la empresa se redujeron en 2004. Por ello, no tuvieron que pagar ninguna tasa por estas existencias después de ello.

Documento examinado

- Texto escrito en papel con el logo de la empresa
- El papel ya estaba disponible en 2004.
- Ninguna máquina imprimió el texto, solamente hay escritura a mano.
- Texto y dos firmas. Se utilizó tinta negra de pluma esferográfica y tinta azul de bolígrafo Roller.

Análisis químico

- Las circunstancias son: ¿Se puede distinguir entre 2004 y 2009?
- No se espera ningún resultado para la tinta de la pluma esferográfica.
- Análisis químico (HPTLC) de la tinta del bolígrafo Roller.

Resultados del análisis de tinta:

- La tinta de bolígrafo Roller solamente contenía dos colorantes
- Roja: DR 254
- Azul: DB 281

Conclusión. Estos colorantes se utilizaron individualmente por 1 fabricante de Alemania. La tinta se introdujo en el mercado en **septiembre de 2005**.

Tabla 28.- Ejemplo de caso (J. H. Bügler, 2012)

La LKA recopiló, desde 1952 (en ferias de visitantes, fabricantes, tiendas y otros laboratorios), más de 6.000 muestras de tintas (bolígrafos, roller, plumas, marcadores, etc.), así como materias primas (colorantes, resinas, disolventes, etc.), y otros muchos materiales de máquinas de impresión. Las tintas se encuentran clasificadas por HPTLC (para la clasificación primaria de los colorantes), por microextracción en fase sólida por SPME-GC-MS (para la clasificación de los disolventes, las resinas, y algunos grupos de colorantes), y, por HPLC (para la clasificación cuantitativa de los colorantes y sus ratios). Los ingredientes iniciales de las tintas se identifican por Py (700°C), acoplada a GC-MS.

La metodología validada para la datación de las tintas en papel (mediante el análisis de los disolventes), se caracteriza porque utiliza un sistema TD para el análisis de las tintas, a bajas y medias temperaturas (90°C y 200°C). Se recopilan los compuestos orgánicos volátiles vaporizados por desorción termal mediante TD-GC-MS. La muestra de tinta de documento que es necesaria para aplicar esta metodología, se aconseja tenga alrededor de 1mm de ancho por 5-10mm de longitud (Bügler, J.H.; Buchner A.; Dallmayer, 2005). Las principales ventajas de este procedimiento analítico es que la metodología es independiente de la masa muestreada, la contaminación de la muestra es mínima, y, el tratamiento previo de la muestra es simple.

La metodología ha sido validada por un estudio previo en el que, se logró medir en 230 tintas, de diferentes bolígrafos, con una antigüedad comprendida entre 1 hora y

los 9 días, la pérdida en cantidad de 2-fenoxietanol, en función del incremento de la antigüedad.

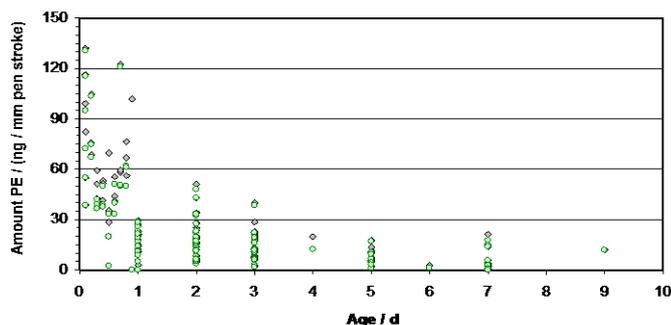


Imagen 19.- Cantidad de fenoxietanol perdida en el intervalo de los 9 días (J. H. Bügler, 2012)

Por otro lado, con este estudio se verificó cómo la cantidad de fenoxietanol, en una muestra de pluma esferográfica, depende de la presión ejercida en el papel. Los estudios de la cinética del fenoxietanol extraído a diferentes temperaturas, acreditó que la capacidad de extracción de este disolvente aumentaba con la temperatura, y, por otro lado, era inversamente proporcional a medida que aumenta la antigüedad de la tinta, es decir, era más difícil extraer.

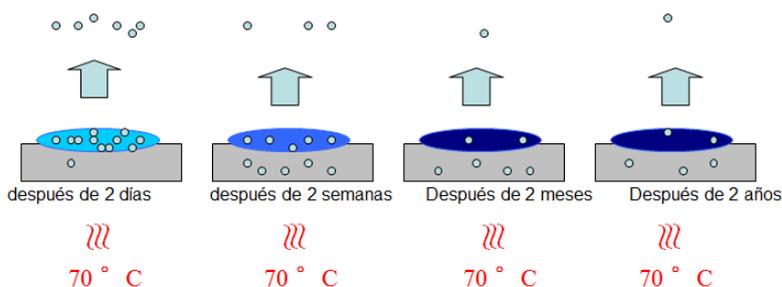


Imagen 20.- Cantidad evaporada de fenoxietanol a temperatura baja (J. H. Bügler, 2012)

El procedimiento analítico seguido por este método de datado de tintas se muestra en el siguiente esquema:

1. **Caliente** la muestra a baja temperatura T_1 (ej. 90 °C)
2. **Recopile** y analice los disolventes evaporados
3. **Caliente** la muestra a alta temperatura T_2 (ej. 200 °C)
4. **Recopile** y analice los disolventes evaporados
5. **Calcule el ratio (V)** de cantidad recuperada en T_1 vs. Cantidad total
6. **Ratio V ¿Sobre o bajo el umbral?**

Los resultados de esta metodología han demostrado un declive dentro de los cuatro primeros meses, si bien, esta ratio se encuentra influenciado por el tipo de

papel (de reciclaje, calandrado, revestido, no libre de ácido, de oficina, etc.), así como la temperatura utilizada.

La propuesta de este autor para discriminar entre las muestras de tintas antiguas y frescas, se plantea determinando la ratio entre el contenido del disolvente en la línea de tinta, respecto al total del contenido del disolvente extrayendo a diferentes temperaturas. Se indica que debe tenerse presente que, en las muestras frescas de tinta, el disolvente se presenta mayoritariamente en la misma línea de tinta, mientras que, en las muestras antiguas de tinta, este disolvente se evapora y se desplaza a otras zonas de la matriz del papel. Las curvas de envejecimiento de las tintas de pluma esferográfica envejecidas lentamente mostraron diferentes declives en los primeros meses. Los autores observaron que según el tipo de tinta, este declive se niveló después de diferentes períodos de tiempo. La conclusión es que los declives significantes, indican, sin lugar a dudas, que la tinta es fresca (<4 meses).

Este método ha sido acreditado desde marzo de 2009, según una norma ISO 17025 (J. Bügler, J. Buchner, A. Dallmayer; "*Determinación de la tinta de Ballpoint Pen por Desorción Térmica y Cromatografía de Gases – Espectrometría de Masas*", Journal of Forensic Sciences, julio 2008, Vol. 53, N° 4, páginas 982-988).

La novedad de este proceso analítico es que realiza estudios de tendencias para analizar la antigüedad de las tintas en el documento:

1. **Caliente** la muestra a baja temperatura T_1 (ej. 90 °C)
2. **Recopile** y analice los disolventes evaporados
3. **Caliente** la muestra a alta temperatura T_2 (ej. 200°C)
4. **Recopile** y analice los disolventes evaporados
5. **Calcule el ratio (V)** de la cantidad recuperada en T_1 vs. Cantidad total.
7. **Repita** la medida en intervalos de tiempo de 2 semanas (5 veces)
8. **Calcule** la disminución de DV
9. **La disminución de DV es significativa o no.= “La tinta es más fresca que 6 meses” o “El caso es inconcluso”**

El éxito de esta metodología depende de varios factores, por un lado, el enfoque estático usado para determinar el producto mediante el análisis químico de los materiales es aplicable sí, las diferencias de tiempo son amplias (varios años), por otro lado, el enfoque dinámico absoluto planteado por los investigadores es útil, siempre y cuando, la tinta tenga fenoxietanol, y, por último, cuando la tinta no tenga

más de unos meses. La oportunidad de éxito disminuye con el incremento de la antigüedad de la tinta.

5.1.2. – Exposición crítica de los métodos de datación de tintas en documentos.

a) *Crítica 1. Envejecimiento de la tinta en el papel usando GC-MS (Koenig, A; Weyermann, 2012).*

La investigadora plantea importantes interrogantes respecto a la fiabilidad de los métodos actuales por los que se intenta responder a la pregunta, ¿Cuándo se escribió con la tinta en el papel?

Las metodologías actuales se han volcado, de forma casi exclusiva, en la cinética de fenoxietanol de la tinta en el documento, fundamentalmente por los procesos naturales de evaporación y el desplazamiento de este compuesto, tras su deposición al sustrato de las fibras celulósicas. Los métodos actuales de datación de tintas, más profusamente empleados, se basan en el estudio de la cinética del fenoxietanol mediante el envejecimiento artificial y la extracción secuencial. En el ámbito del envejecimiento artificial destaca la técnica de la ratio de pérdida de disolvente (V. N. Aginsky, 1996b; Gaudreau, M.; Brazeau, 2002), y, en el ámbito de la extracción secuencial, destacan la determinación de la solubilidad de la tinta (V. N. Aginsky, 1996a), y, por último, la medición del índice de extractabilidad del disolvente de la tinta usando distintas temperaturas (J. H. Bügler et al., 2008).

Las curvas de envejecimiento de las tintas actuales de bolígrafos, mediante las metodologías de las ratios de pérdida del disolvente fenoxietanol, únicamente han permitido determinar su antigüedad en los primeros meses.

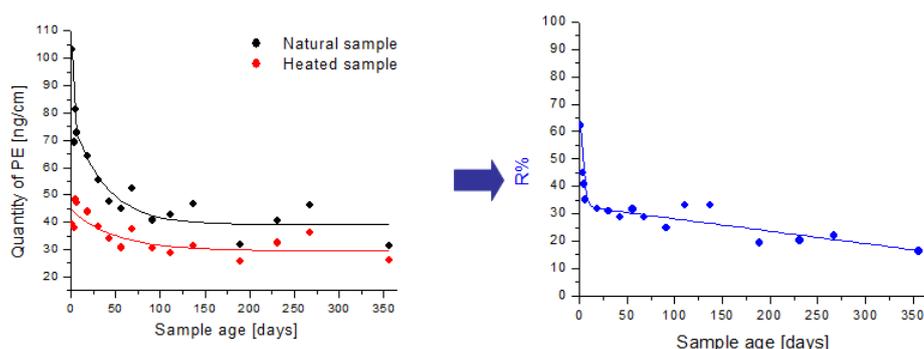


Figura 21.- Curva de envejecimiento en una tinta de bolígrafo construida a partir de la ratio de pérdida del disolvente fenoxietanol.

En este mismo sentido, ocurre igualmente con los métodos de extracción secuencial, ya que se ha documentado en las réplicas experimentales como las curvas de envejecimiento del fenoxietanol quedan en reposo en los primeros meses de antigüedad.

La actualidad jurídica de la técnica pericial, en distintos países, precisa de una metodología estandarizada para datar las tintas en los documentos, ya que los métodos actuales son muchos y, variados, y quedan reducidos a intervalos cortos de tiempo. Por un lado, cuando las metodologías son usadas en el ámbito forense, estas precisan de validación y de réplica, muy especialmente, en el ámbito de las publicaciones clasificadas. Por otro lado, los métodos se deben construir mediante experimentaciones que trabajen con muestras reales de tintas (Weyermann et al., 2011). Comenta la investigadora una serie de requisitos a tener en cuenta en las metodologías actuales de datación de tintas (análisis del fenoxietanol), y que, lamentablemente, no se están teniendo en cuenta en el ámbito de la aplicabilidad forense de estas metodologías.

Los principales criterios de validación de las metodologías de datación de tintas son la selectividad, los límites de aplicación, la reproducibilidad intra e inter-laboratorios, y, la definición de los valores atípicos y de tendencia. Un requisito importante es definir el límite de aplicación de las medidas del fenoxietanol, ya que las concentraciones de este compuesto en las tintas actuales de los bolígrafos, y transcurridos los primeros meses, es de nanogramos. La autora fija los límites de detección y límites de cuantificación de las metodologías actuales, mediante GC-MS, en 0,05ng/cm y 0,27ng/cm, respectivamente. El campo de trabajo lo define en el intervalo de 0,27-9000ng/cm.

La preparación de la muestra y el protocolo para recoger trazos de tintas con igual masa de fenoxietanol, son también aspectos importantes a tener en cuenta en estas metodologías. Los errores de medición aumentan a medida que se incrementa la antigüedad de la tinta, y, por otro lado, las diferencias en las masas de la misma tinta, recogida en dos puntos diferentes del documento, vicia los resultados de la comparación (metodología de ratio de pérdida de fenoxietanol). Por último, las formas empleadas para la preparación de la muestra, contribuyen enormemente a los errores de los resultados. Por ejemplo, el factor de la ratio de pérdida de disolvente se ha comprobado cómo aumenta con el incremento de la presión, o bien, el campo de

envejecimiento de una tinta se ve incrementado cuando se emplea una estufa de calefacción (Weyermann et al., 2011).

La autora defiende que la única manera de validar metodologías de datación de tintas es empleando muestras reales, y, por otro lado, que los resultados hayan sido superados por las pruebas a ciegas intra e inter-laboratorios. Que dice la autora: (...) *Los científicos forenses no deben tratar de ensayar los casos criminales o civiles reales hasta que estos hayan sido examinados (...)*”. Las metodologías de datación de tintas en documentos basadas en la ratio de pérdida %R del disolvente fenoxietanol, han considerado que, si $\%R > 50$ (la tinta tiene menos de 2 meses), si $\%R > 25$ (la tinta tiene menos de 6 meses). Los umbrales de las entradas de tinta en las estufas de calefacción o almacenadas en los laboratorios, han dado muchos falsos positivos, existiendo un importante campo de error. De ahí que, los estudios posteriores para determinar la antigüedad de la tinta usando la extracción de disolvente fenoxietanol, y empleando diferentes temperaturas, son metodologías que han sustituido el parámetro (%R) por uno de tendencia (test de Neumann), y que, únicamente trabaje comparando valores en la misma muestra de tinta. De esta forma se elimina la posibilidad de errores al comparar muestras diferentes de la misma tinta, y, por otro lado, se usa un parámetro independiente al muestreo de la masa de tinta (eliminando el problema de la presión, etc.). Las contribuciones de estas metodologías han indicado que, si se detecta tendencia, la tinta tiene menos de seis meses, y, por otro lado, si no se detecta tendencia, las opiniones relativas a la antigüedad de la tinta son inconclusas.

Las experiencias de investigación de esta última metodología se basan en el trabajo con muestras reales. Los resultados de la investigación detectaron tendencias significativas en los primeros 19 días, 48 días, pero nunca por encima de los 6 meses. Los futuros modelos de datación de tintas deben tener en cuenta los riesgos de error, por lo que se deben usar modelos probabilísticos. La investigadora propone una expresión matemática para decidir las probabilidades de los enunciados fácticos de las partes en un proceso judicial, muy concretamente cuando se pretende que se decida respecto a la antigüedad de la tinta en el documento. Esta expresión matemática es de aplicabilidad, con independencia de la metodología usada.

$$LR = \frac{f(R\% | \text{promedio } 2 \text{ meses}, de_{2\text{meses}})}{f(R\% | \text{promedio } 1 \text{ año}, de_{1\text{año}})}$$

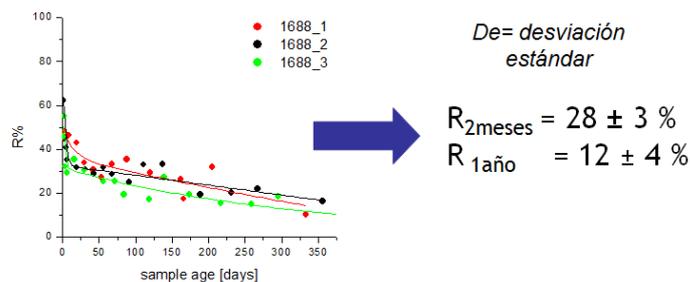


Imagen 22.- Enfoque de cálculo de probabilidad para comprobar las hipótesis de antigüedad de la tinta según los enunciados fácticos de las partes en el proceso judicial

Reconoce la autora que, la datación de tinta es esencial en el ámbito de las ciencias forenses, principalmente para servir como prueba en los juicios. Es esencial que los métodos analíticos se validen, en cuanto a la interpretación de sus resultados, por el mismo laboratorio y por otros laboratorios. El origen de estas metodologías debe basarse en investigaciones que usen muestras reales. Por último, el futuro debe apuntar a la aplicación de interpretaciones probabilísticas para la aplicabilidad de las metodologías de datado.

b) Crítica 2. Estudio sobre la evaporación de los disolventes en tintas y su implicación en la datación (Cantu, 2012).

Este investigador de la ATF planteó un modelo teórico, de carácter puramente intuitivo, para explicar la evaporación de los disolventes en las tintas, y, por otro lado, que se tuviera en cuenta respecto a las limitaciones actuales de las técnicas de datación de tintas basadas en la evaporación de los disolventes. La disolución de las tintas consiste en un soluto (no volátil) disuelto en un disolvente. El disolvente se caracteriza porque es volátil y no absorbe agua del medio ambiente. La disolución, a medida que pasa el tiempo, tendrá un mayor número de moléculas de disolvente en estado gaseoso, frente al número de moléculas en estado líquido.

Si suponemos que, la disolución está en un recipiente de lados verticales, manteniendo constante la misma área de superficie expuesta durante la evaporación, la tendencia que tendrían las moléculas del disolvente para escaparse de la superficie, se reduce al aumentar la cantidad del soluto. Dicha tendencia de las moléculas en el disolvente para escaparse de la superficie expuesta al aire, se puede medir por la

presión de vapor justamente encima de la disolución. La presión de vapor de la disolución, se puede reducir al aumentar la cantidad de soluto, y, por el paso del tiempo, ya que a medida que el disolvente se evapora, el soluto se concentraría más en la disolución.

Si el soluto no estuviera, y, sólo existiera la presencia del disolvente, la presión del vapor encima del disolvente únicamente puede achacarse a éste, por lo que la velocidad de evaporación tendría que ser constante. La presión de vapor depende de la temperatura. El investigador llega a una serie de suposiciones:

- La velocidad de evaporación (en un tiempo t), es proporcional a la presión de vapor de la disolución (en un tiempo t) y al área de la superficie expuesta.
- La presión de vapor de la disolución (en tiempo t) es proporcional a la presión de vapor del disolvente, donde el factor de proporción es la fracción molar del disolvente (en tiempo t), según la Ley de Raoult.
- Al terminar la evaporación, una cierta cantidad de disolvente puede quedar atrapado en el soluto de la disolución.

Las condiciones para que exista un punto de máxima aceleración en la evaporación del disolvente es que, los moles de soluto deben ser menos que el doble de los moles del disolvente inicial. *“(...) esta condición se cumple en la mayoría de los casos que involucran solutos como tintes o resinas disueltas/dispersadas en disolventes como 2-fenoxietanol (...)”*.

La derivación de la ecuación propuesta por el investigador para explicar la evaporación del disolvente fenoxietanol de las tintas, con los solutos (resinas, colorantes...), es muy compleja. La ecuación se basa en la *“teoría de la difusión del disolvente en matrices complejas como polímeros o barnices”* (Lociciro, S.; Dujourdy, L.; Mazzella, W.; Margot, P.; Lock, 2004).

Lociciro et. al, estudiaron experimentalmente la dinámica del envejecimiento por la pérdida del fenoxietanol en dos tintas azules (de las marcas Bic y Staedtler). El componente mayoritario de los disolventes comprobado por GC-MS, como era de esperar, fue el fenoxietanol. Como ambas tintas tenían un componente que era estable con la edad (el cristal de violeta), establecieron ratios entre estos dos compuestos aprovechando la volatilidad del fenoxietanol, y, la estabilidad del tinte, en función al tiempo. La velocidad de evaporación del fenoxietanol por cada unidad de área fue

determinada por Weyermann, en torno a los $4,08\mu\text{g}/\text{mm}^2/\text{día}$. Aunque los autores pudieron comprobar que la pérdida inicial del fenoxietanol (dos minutos) era del 89% para la tinta Bic, y, del 98% para la tinta Staedtler, tras su deposición al papel (utilizando un software de ajuste de la curva "KaleipaGraph"), Cantú discrepó con la cantidad de pérdida inicial de fenoxietanol, muy concretamente en la tinta Staedtler, la que consideró mucho menor, en torno al 50% (dos minutos).

Cuando Cantú aplicó la ecuación usada por los mismos autores (fenoxietanol + cristal de violeta), observó que las pérdidas de fenoxietanol en la Staedtler eran el 56,4% (2min), luego se pierde 96,5% (3 días), luego el 97,3% (6 días), luego el 97,5% (9 días), y, por último, se pierde el 97,7% (12 días). El cristal de violeta es un compuesto estable que, cómo soluto no volátil, suele encontrarse en torno al porcentaje relativo del 23% en las tintas de los bolígrafos actuales. El proceso de secado de una tinta en papel, siempre es mayor que el secado de una disolución de fenoxietanol (disolvente) y cristal de violeta (soluto), sobre una superficie no absorbente. La tinta sobre el papel, seca mucho más rápido que, si la deposición de la tinta se produce en un vidrio, ya que en este último no existe penetración.

Por último, en las cinéticas de los rápidos procesos de secado de las tintas en los papeles, no pueden obviar la influencia de los polímeros (teoría de las disoluciones de Flory-Huggins), ya que cuando en el disolvente existen este tipo de moléculas grandes, la Ley de Raoult se modifica, reemplazando la fracción de los moles del disolvente por la fracción del volumen del disolvente (entre otros). No obstante, la ecuación con la que puede expresarse la velocidad de la cinética de evaporación es semejante.

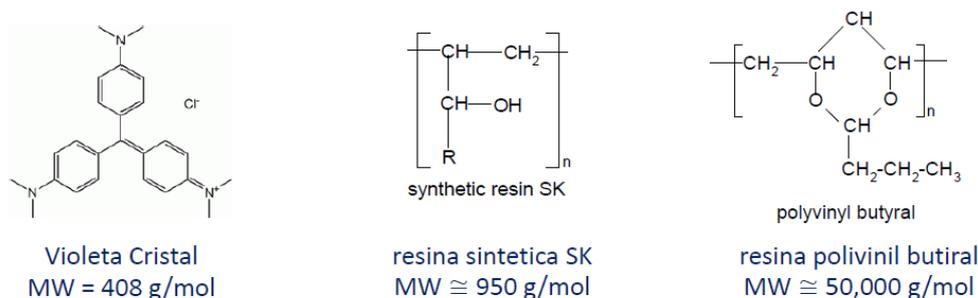


Imagen 23. Solutos habituales en las tintas de los bolígrafos actuales

Lo importante de estos solutos para las tintas es que, cuando las disoluciones mantienen la misma ratio de masa de soluto y masa de disolvente, o, el mismo

porcentaje de soluto, cuanto más grande sea la molécula (y más grande la masa molecular), más tardará en evaporarse el fenoxietanol. Este comportamiento producido por las resinas (solutos), más la formación de cristales en la superficie del disolvente (cristalización), ralentiza la evaporación de los disolventes (fenoxietanol).

5.2.-

Revisión bibliográfica de los estudios de datación de documentos.

La completa inexistencia de publicaciones, a nivel nacional, respecto a las metodologías de datado de documentos y de las tintas, traducido además por el profundo desconocimiento de los expertos forenses de cuáles son las técnicas de datación existentes, nos llevó a tomar la decisión de crear, a principios del año 2012, un grupo de trabajo destinado a localizar publicaciones clasificadas por la CIRC, en las que se hubieran tratado, investigado y debatido, las metodologías de datado de tintas, o bien, de documentos.

Este grupo quedó configurado en febrero del año 2012. Se constituyó por tres técnicos de la Sociedad Atlántica de Criminalística y Ciencias Forenses, S.L. coordinados por este investigador. A finales de julio, de ese mismo año, ya se habían localizado (en revistas clasificadas CIRC), más de doscientas investigaciones independientes que abordaban las distintas técnicas para el datado de las tintas y de los documentos. Las técnicas detectadas para realizar el análisis de tintas usadas en los utensilios de escritura (de documentos), curiosamente arrancaban desde el año 1920, hasta la actualidad.

La particularidad más llamativa, al menos en aquella época de búsqueda selectiva (2012), es que no existía nada publicado en el territorio español, salvo en el ámbito de la paleografía y diplomática, donde existían abundantes métodos y técnicas para abordar la datación de los documentos antiguos (anteriores al siglo XX). Las publicaciones de datación de tintas y de documentos en el territorio español, son muy recientes (no más de cuatro años), y, aún hoy día, sólo en el formato de tesis doctorales (Universidad del País Vasco UPV y Universidad Alcalá de Henares UAH), o bien, por la exposición de metodologías de datación de tintas en Congresos Internacionales (VII Congreso Internacional de Peritos en Documentoscopia SIPDO 2012), o nacionales (II Congreso Científico Behavior & Law 2015). Por último, algunas metodologías de datación de tintas han sido expuestas en seminarios monográficos de

peritación caligráfica y documentoscopia, por ejemplo, el organizado en el año 2014 por la Comisaría General de Policía Científica y la Universidad Alcalá de Henares.

Las investigaciones de tintas realizadas desde 1920, se caracterizaban porque cumplieran con los avances de los ciclos de la ciencia (es decir, teoría-empirismo-teoría). Las investigaciones se han centrado mayoritariamente en las tintas de las plumas estilográficas, los bolígrafos y las roller-ball. Otras pocas investigaciones abordaron las tintas gel, las tintas de rotulador, las tintas de los marcadores, y, las tintas de las máquinas de escribir.

Las revistas elegidas por los investigadores de tintas y de documentos para debatir los métodos y las técnicas de datado, con réplicas de los experimentos, avance de las técnicas, modificaciones en las interpretaciones de los resultados, etc., han sido preferentemente las siguientes:

- Analytica Chimica Acta (Copyright © 2017 Elsevier B.V.);
- Journal of Forensic Sciences (Copyright © 2014 American Academy of Forensic Sciences),
- International Journal of Forensic Document Examiners (Copyright © 1995 Shunderson Communications),
- Forensic Science International (Copyright © 2017 Elsevier Inc.),
- Analytical Chemistry (Copyright © 2017 American Chemical Society),
- Forensic Science Review (Copyright © 2006 Forensic Science Review),
- Revue Internationale Criminologie et de Police Technique (Copyright © 2017 by VNV, S.A.),
- Canadian Society of Forensic Science Journal (Copyright © 2017 Informa UK Limited),
- Journal of the Associations of Official Analytical Chemist (AOAC 2275 Research Blvd), European Journal of Criminology (Copyright © 2017 by European Society of Criminology, SAGE Publications),
- etc.

De las pocas bibliografías monográficas que existen sobre los métodos y las técnicas de datado de documentos, destacamos por su índice de impacto las que se encuentran publicadas por Richard Brunelle et. al. (1985, 2002, EE.UU) y Magdalena

Ezcurra (2010, España) (Brunelle, R. L.; Crawford, 2002; Ezcurra Gondra, 2010; Richard L. Brunelle, 1985).

Por último, y en cuanto a tesis doctorales monográficas de las técnicas de datado de documentos mediante el análisis de las tintas, destacan las elaboradas por Celine Weyermann (2005, Suiza), Natalie Seguro Furlan (2008, Portugal) y Magdalena Ezcurra (2012, España) (Céline Weyermann born, 2005; Ezcurra Gondra, 2012; Seguro Furlan, 2008).

Recabadas todas las publicaciones, bibliografías y tesis monográficas para el datado de las tintas en los documentos, y muy particularmente, por el exceso de las investigaciones, con carácter previo a la fase experimental de esta investigación accedimos a una segunda fase de volcado de datos. Por este motivo, contratamos dos licenciadas en traducción e interpretación (septiembre, 2012) para la traducción de todas las investigaciones recopiladas. Las traductoras e intérpretes asignadas para esta tarea, previamente seleccionadas y coordinadas por este investigador (según sus capacidades lingüísticas relacionadas con la química, la física y las ciencias forenses), se incluyeron en un programa de subvenciones para ejecutar contratos en prácticas de personas desempleadas, de la isla de Gran Canaria.

Este proyecto “de enseñanza y formación no reglada” de la Consejería de Gobierno de Empleo y Solidaridad Internacional del Cabildo de Gran Canaria se desarrolló en el 2013, con una subvención de catorce mil euros. Los contratos laborales se realizaron a jornada completa. Las dos licenciadas en Traducción e Interpretación se dedicaron exclusivamente a la traducción al castellano de todas las investigaciones, bibliografías y tesis doctorales acumuladas en la fase anterior.

Una vez completado el proceso de traducción, se constituyó otro grupo de trabajo, coordinado por este investigador, con el objetivo de sistematizar las metodologías y técnicas existentes para la datación de las tintas y de los documentos, valorar la fiabilidad de las mismas, examinar los experimentos de réplicas, los criterios de validación, la admisibilidad de las técnicas por los tribunales, y, por último, conocer cuáles eran los criterios universalmente aceptados por la opinión científica actual.

Por otro lado, se pretendía conocer cuáles eran las metodologías predominantemente empleadas para el análisis de las tintas en documentos, con fines de datación. La finalidad última era equipar al laboratorio de grafística y

documentoscopia, servicio de criminalística, Instituto Canario de Análisis Criminológico ICAC, de esas metodologías preferentemente usadas para la datación de tintas en documentos. Como pudo comprobarse en el objetivo general de esta investigación, se pretendía realizar directamente por este investigador las oportunas pruebas analíticas, ensayos de laboratorio y réplicas experimentales, de cada uno de los umbrales aceptados en las metodologías actuales para la datación de las tintas en los documentos.

Las metodologías analíticas más utilizadas en el análisis de las tintas, y con fines de datado, fueron la GC-MS para el estudio de los disolventes y de algunas resinas, la HPLC-DAD o HPLC-FL para el estudio de los tintes y algunos disolventes, la FRX para el estudio de los pigmentos, y, por último, la FTIR para realizar los estudios de polimerización.

5.3.- Recopilación de muestras reales de tintas de bolígrafo.

La recopilación de las tintas de bolígrafo usadas en esta investigación para crear las muestras reales de tinta en papel, comenzó a realizarse por este investigador en el año 2012. Con carácter previo, se hizo un estudio de mercado para conocer cuáles eran las principales marcas comerciales de bolígrafos que eran utilizadas por el público en general, en las Islas Canarias.

Los bolígrafos se adquirieron en diferentes establecimientos ubicados en las principales zonas comerciales de las Islas Canarias, entre los meses octubre y diciembre del año 2012. Se invirtió la suma de mil euros. Los bolígrafos se clasificaron por códigos y quedaron guardados en las dependencias del laboratorio ICAC.

1. Montblanc[®]

Código	Descripción	Fabricación
001.1.N	Ballpoint Refill Broad Mystery black ISO 12757 2HB DOC Ident. NR 105148	Fabricado en Alemania
001.2.A	Ballpoint Refill Broad Pacific Blue ISO 12757 2HB DOC Ident. NR 105149	

2. Inoxcrom[®]

Código	Descripción	Fabricación
002.1.N	SIERRA IBB Fine Fine Stylo Bille (Negra E4-157) Inoxcrom Spain Nº I.R.I. 08-145.682	Fabricado en Barcelona
002.2.A	SIERRA IBB Fine Fine Stylo Bille (Azul E0-028) Inoxcrom Spain Nº I.R.I. 08-145.682	
002.3.V	SIERRA IBB Fine Fine Stylo Bille (Verde E9-017) Inoxcrom Spain Nº I.R.I. 08-145.682	
002.4.R	SIERRA IBB Fine Fine Stylo Bille (Verde E8-057) Inoxcrom Spain Nº I.R.I. 08-145.682	
002.5.A	SIERRA Punta de latón niquelado y bola de acero. Inoxidable 1mm. Escritura media. Código 8 411956 501787 Roller recargable 3 refill Innoxcrom	
002.6.ABN	Spain Nº I.R.I. 08-145.682 33000461 Código 8 411956 501817	
002.7.R	Stainless Steel Point Fine	
002.8.A	Bolígrafo Modelo Aurora Disney. Código 8 411956 003208	

3. Sigma[®]

Código	Descripción	Fabricación
003.1.N	Bolígrafo 1mm Negro PX-6MR	Fabricado en Madrid
003.2.A	Bolígrafo 1mm Azul PX-6MA	
003.3.R	Bolígrafo 1mm Rojo PX-6MR	

4. Stabilo[®]

Código	Descripción	Fabricación
004.1.N	Rollerball fine 0,5mm Point Visco B36062 Negro 1099/46 -42156413	Fabricado en Alemania
004.2.A	Rollerball fine 0,5mm Point Visco B36062 Azul 1099/41 - 42156406	
004.3.R	Rollerball fine 0,5mm Point Visco B36062 Rojo 1099/40 42156420	
004.4.V	Rollerball fine 0,5mm Point Visco B36062 Verde 1099/36 – 42156437	
004.5.A	Rollerball fine 0,5mm Ergonomic 4 006381 468 435	

5. Waterman®

Código	Descripción	Fabricación
005.1.N	Bille-Ballpoint (Standar Max) Negro 005 Moyenne Medium	Fabricado en Alemania
005.2.A	Bille-Ballpoint Azul 206	Fabricado en Francia

6. Papermate®

Código	Descripción	Fabricación
006.1.N	300-gel 0.7 Negro 46/10	No se sabe
006.2.A	300-gel 0.7 Azul 43/10	No se sabe
006.3.A	Flexgrip Elite 501170880654	Fabricado en Polonia
006.4.N	Flexgrip Elite 501170880654	Fabricado en Polonia
006.5.R	Flexgrip Elite 501170880654	Fabricado en Polonia
006.6.N	Bolígrafo Replay Stylo Bille gommable 1.0 mm 3 501170 935583	Fabricado en México
006.7.R	Bolígrafo Replay Stylo Bille gommable 1.0 mm 3 501170 935583	Fabricado en México
006.7.A	Bolígrafo Replay Stylo Bille gommable 1.0 mm 3 501170 935583	Fabricado en México
006.7.V	Bolígrafo Replay Stylo Bille gommable 1.0 mm 3 501170 935583	Fabricado en México
006.8.A	Bolígrafo Replay Max Ball Pen S0190951 8 008285 297346	Fabricado en Polonia
006.9.A	Bolígrafo Star Gel Clic Retractable S0191930 8 008285 397343	Fabricado en Polonia
006.10.ARVN	Bolígrafo 4 Colours 1.0mm 1842250 3 501178422504	Fabricado en China
006.11.A	Paper Mate 300 Gel 0.7mm	No se sabe
006.12.R	Paper Mate 300 Gel 0.7mm	No se sabe
006.13.N	Paper Mate 300 Gel 0.7mm	No se sabe
006.14.V	Paper Mate 300 Gel 0.7mm	No se sabe
006.15.R	Replay Max ER BP RED 3501170 824160	No se sabe
006.16.B	Replay Max ER BP BLUE 3501170 824153	No se sabe
006.17.M	Inkjoy S0957191 3 501170 957196	Fabricado en India

006.18.N Eraser max Med No se sabe

7. Tratto[®]

Código	Descripción	Fabricación
007.1.N	Negro Mod.1	No se sabe
007.2.A	Azul Mod.1	
007.3.R	Rojo Mod. 1	
007.4.A	Matic	

8. Q-connect[®]

Código	Descripción	Fabricación
008.1.N	Negro	No se sabe
008.2.A	Azul	

9. Bic[®]

Código	Descripción	Fabricación
009.1.N	Ballpoint 0110 333333 0 3 X S Negro U-E-31	No se sabe
009.2.A	Ballpoint 05 09 333333 0 4 Y V Azul U-E-15	
009.3.M	Four colours ball pen retractable	Fabricado en Francia
009.4.N	Bolígrafo Cristal Punta 1.0mm médium 0 070330 100763	
009.5.R	Bolígrafo Cristal Punta 1.0mm médium 0 070330 100763	
009.6.A	Bolígrafo Cristal Punta 1.0mm médium 0 070330 100763	
009.7.V	Bolígrafo Cristal Punta 1.0mm médium 0 070330 100763	
009.8.A	Roller de tinta líquida con punta de aguja 0.5mm Modelo Z4 Needle point 0 07033031710 9 Código 0 070330 321885	Fabricado en China
009.9.N	Roller de tinta líquida con punta de aguja 0.5mm Modelo Z4 Needle point 0 07033031708 6 Código 0 070330 321885	
009.10.R	Roller de tinta líquida con punta de aguja 0.5mm Modelo Z4 Needle point 0 07033031709 3 Código 0 070330 321885	
009.11.V	Roller de tinta líquida con punta de aguja 0.5mm	

	Modelo Z4 Needle point 0 07033031707 9 Código 0 070330 321885	
009.12.A	Roller de tinta liquida con diseño moderno Punta media 0.7mm Recargable. Modelo 537R	
009.13.N	Roller de tinta liquida con diseño moderno Punta media 0.7mm Recargable. Modelo 537R	
009.14.R	Roller de tinta liquida con diseño moderno Punta media 0.7mm Recargable. Modelo 537R	
009.15.A	Roller de tinta Mod. Velocity Gel Punta retráctil 0.7mm Código 3 086126603698	
009.16.N	Roller de tinta Mod. Velocity Gel Punta retráctil 0.7mm Código 3 086126603698	Fabricado en Francia
009.17.R	Roller de tinta Mod. Velocity Gel Punta retráctil 0.7mm Código 3 086126603698	
009.18.A	Roller con cuerpo transparente. Modelo Cristal Clic Gel. Punta 0.7mm Código 3 086123 175549	
009.19.N	Roller con cuerpo transparente. Modelo Cristal Clic Gel. Punta 0.7mm Roller con cuerpo transparente. Código 3 086123 175549	Fabricado en Sudáfrica
009.20.R	Modelo Cristal Clic Gel. Punta 0.7mm Código 3 086123 175549	
009.21.A	Roller de tinta gel retráctil. Punta 0.7mm Modelo Reaction Gel. Cuerpo de caucho. Recargable. Código 3 086126 771620	
009.22.N	Roller de tinta gel retráctil. Punta 0.7mm Modelo Reaction Gel. Cuerpo de caucho. Recargable. Código 3 086126 771620	Fabricado en Japón
009.23.R	Roller de tinta gel retráctil. Punta 0.7mm Modelo Reaction Gel. Cuerpo de caucho. Recargable. Código 3 086126 771620	
009.24.A	Roller de tinta liquida con diseño moderno Punta media 0.5mm. Clip metálico. Recargable. Modelo 537R	Fabricado en China
009.25.N	Roller de tinta liquida con diseño moderno Punta media 0.5mm. Clip metálico. Recargable.	

009.26.R	Modelo 537R Roller de tinta liquida con diseño moderno Punta media 0.5mm. Clip metálico. Recargable.	
009.27.A	Modelo 537R Bolígrafo Modelo Cristal fine Código 3 086123 132948	No se sabe
009.28.R	Bolígrafo Modelo Cristal fine Código 3 086123 132979	
009.29.R	Bolígrafo Modelo Cristal 1.6mm Código 3 086123 270565	
009.30.A	Bolígrafo Modelo Cristal 1.6mm Código 3 086123 270589	
009.31.V	Bolígrafo Modelo Cristal 1.6mm Código 3 086123 270572	
009.32.A	Bolígrafo Ref: R-G-21	
009.33.A	Bolígrafo Ref: 1P 14	
009.34.N	Bolígrafo Cristal Stylus Código 3 086123 344341	

10. Sheaffer®

Código	Descripción	Fabricación
010.1.N	Ballpoint-refill medium Negro 74040 99335	Fabricado en China
010.2.A	Ballpoint-refill medium Azul 74040 99325	

11. Otho®

Código	Descripción	Fabricación
011.1.N	Roller Ball Refill Negro Mod. C-307 971516292004	Fabricado en Japón
011.2.A	Roller Ball Refill Azul Mod. C-305 971516201334	

12. Pilot®

Código	Descripción	Fabricación
012.1.N	Refill Ballpoint pen Mod. RFJS-GP-M Negro 902505157936	Fabricado en Japón
012.2.A	Negro Refill for G2 Mod. BLS-G2-7	

012.3.R	Azul 90250516330 Refill Ballpoint pen Mod. RFJS-GP-M	
012.4.A	Rojo 902505157943 Refill for G2 Mod. RFJS-GP-M	
012.5.A	Azul 902505157950 Bolígrafo Supergrip	Fabricado en Madrid
012.6.N	Azul Bolígrafo Supergrip	
013.7.R	Negro Bolígrafo Modelo B2P. Retráctil. Gel 07	Fabricado en Francia
013.8.A	4 902505 377457 Bolígrafo Modelo B2P. Retráctil. Gel 07	
013.9.A	4 902505 377464 Bolígrafo Pilot BL-G2-7 L	No se sabe
014.10.R	Azul 49 0205 163180 Bolígrafo Pilot BL-G2-7 R	
015.11.N	Rojo 49 0205 163173 Bolígrafo Pilot BL-G2-7 B	
015.12.A	Negro 49 0205 163166 Rotulador V5 Grip. 0.3mm 8 422911 005158	Fabricado en Madrid
015.13.A	Modelo V5 HI-TECPOINT 0.5 4902505085703	
015.14.R	Modelo V5 HI-TECPOINT 0.5 4902505085697	
015.15.N	Modelo V5 HI-TECPOINT 0.5 4902505085680	
015.16.V	Modelo V5 HI-TECPOINT 0.5 4902505085710	Fabricado en Japón
015.17.A	Modelo V Ball 0.5 4902505085420	
015.18.R	Modelo V Ball 0.5 4902505085413	
015.19.N	Modelo V Ball 0.5 4902505085406	
015.20.V	Modelo V Ball 0.5 4902505085439	
015.21.R	Bolígrafo Frixion Ball Rojo. Tinta base agua 0.4mm 490250322716	Fabricado en Japón
015.22.N	Bolígrafo BL-GC4-B D01. 0.4mm	

015.23.A	4 902505 139314 Bolígrafo BL-GC4-L E06. 0.4mm	
015.24.R	4 902505 139338 Bolígrafo BL-GC4-R E06. 0.4mm	
015.25.A	4 902505 139321 Bolígrafo Frixion Point Azul 05	
015.26.N	490250399237 Bolígrafo Modelo B2P. Retráctil. Gel 07	
015.27.A	4 902505 377457 Pilot BL G-1 5T L 0.5	Fabricado en Francia
015.28.R	4 902505 130212 Pilot BLGP-10R-M-R Super grip Z11	
015.29.N	49 02505 154898 Pilot BLGP-10R-M-B Super grip Z25	Fabricado en Japón
015.30.A	49 02505 154881 Pilot BLGP-10R-M-L Super grip Z10	
015.31.V	49 02505 154904 Rotulador V7 Grip. Hi-tecpoint 0.5mm	Fabricado en Madrid
015.32.A	422911 005721 Rotulador V7 Grip. Hi-tecpoint 0.5mm	
015.33.N	422911 005707 Bolígrafo borrable Frixion Ball Negro	
015.34.A	Tinta base agua 0.4mm 4902505322709 Bolígrafo borrable Frixion Ball Azul	
015.35.N	Tinta base agua 0.4mm 4902505322723 Rotulador VsignPen 0.6mm	
015.37R	490205134654 Rotulador VR-7 Hi- Tecpoint Fine.	Fabricado en Japón
015.38.N	Tinta Gel 0.5mm 8 42911 004359	
015.39.R	Rotulador V7 Grip Hi- Tecpoint 0.5 8 42911 005714	
015.40.A	Bolígrafo G-3 Gel 0.5mm. Tinta Gel 8 42911 003895	
015.41.R	Bolígrafo Pilot BL 5T L 0.5mm 4 902505 130212	Fabricado en Francia
015.42.N	Bolígrafo Pilot BL 5T R 0.5mm 4 902505 130229	
	Bolígrafo Pilot BL 5T B 0.5mm 4 902505 130205	

015.43.A	Bolígrafo V7 Hi-Tecpoint 0.7mm 49025085765
015.44.R	Bolígrafo V7 Hi-Tecpoint 0.7mm 49025085772
015.45.N	Bolígrafo V7 Hi-Tecpoint 0.7mm 49025085758
015.46.V	Bolígrafo V7 Hi-Tecpoint 0.7mm 49025085789
015.47.A	Bolígrafo BPS-GP M-L 490250142819
015.48.R	Bolígrafo BPS-GP M-R 490250142802
015.49.N	Bolígrafo BPS-GP M-B 490250142796
015.50.F	Bolígrafo Frixion Light
015.51.R	Rotulador V7 Grip Hi Tecpoint 0.5mm
015.52.A	Pilot Hi-tecpoint V5 Extra Fine 4 902505 085703
015.53.R	Pilot Hi-tecpoint V5 Extra Fine 4 902505 085697
015.54.N	Pilot Hi-tecpoint V5 Extra Fine 4 902505 085680
015.55.A	Pilot SW-PPF-L Fineliner 4 902505 085963
015.56.N	Pilot SW-PPF-B Fineliner
015.57.N	Pilot P-500 Extra fine 0.5mm 4902505182372
015.58.N	Pilot Permawash Fine 490250581828
015.59.A	Bolígrafo G-3. Tinta gel 0.3mm LGRF- 6EF/BLS- G1- 5 02 10 8 4229118003871
015.60.N	Bolígrafo G-3. Tinta gel 0.3mm LGRF- 6EF/BLS- G1- 5 08 08 8 4229118003871

Fabricado en
Japón

13. Pelikan®

Código	Descripción	Fabricación
013.1.N	Ballpoint punta media Negro Mod. 37 (009270987006)	Fabricado en Alemania
013.2.A	Ballpoint punta media Azul Mod. 337 (009270060860)	
013.3.R	Ballpoint punta media Rojo Mod. 337 (009270060846)	
013.4.N	Bolígrafo PX-6MK 4 012700 9624492	No se sabe
013.5.A	Super Pirat 4 012700 952301	Fabricado en Alemania

14. Dupont®

Código	Descripción	Fabricación
014.1.N	Ballpoint Refill Medium Negro	Fabricado en Francia
014.2.A	Ballpoint Refill Medium Azul	

15. Parker®

Código	Descripción	Fabricación
015.1.N	Ballpen Refill Negro Quinkflow ISO 12757-2	Fabricado en Francia
015.2.A	Ballpen Refill Azul Quinkflow ISO 12757-2	

16. Cross®

Código	Descripción	Fabricación
016.1.N	Ballpoint Pen Refill Negro 7322808511	Fabricado en China
017.2.A	Ballpoint Pen Refill Azul 7322808513	

17. Faber Castell®

Código	Descripción	Fabricación
016.1.N	Rollerball Refill Negro 14 87 12	Fabricado en Alemania
016.2.A	Rollerball Refill Azul 18 87 13	
016.3.A	Medium Azul Mod. 775411156112A	No se sabe
016.4.N	Medium Negro Mod. 7754111561136N	
016.5.R	Medium Negro Mod. 7754111561129R	
016.6.A	Bolígrafo Azul. Ref: B- CX7-12A.	Fabricado en

Super Smooth -Blue.
Punta roller bola. Trazo fino 0.7mm
246851 9556089001618

Malasia

18. Staedtler®

Código	Descripción	Fabricación
018.1.N	Stick 430M Negro 4007817410943	Fabricado en Alemania
018.2.A	Stick 430M Azul 4007817410882	
018.3.A	Cool Roller Azul 4007817411230	
018.4.N	Cool Roller Azul 4007817411247	
018.5.R	Cool Roller Azul 4007817411292	
018.6.R	Lumocolor permanente 1.mm Art. Nr 317-2 WP4 P EAN 40 07817 310564	
018.7.N	Lumocolor permanente 1.mm Art. Nr 317-9 WP4 P EAN 40 07817 310748	
018.8.A	Lumocolor permanente 1.mm Art. Nr 317-3 WP4 P EAN 40 07817 310595	
018.9.R	Stick 430M Negro 4007817410851	

19. Pentel®

Código	Descripción	Fabricación
019.1.A	Híbrido Gel Grip Azul Mod. BLK157 3474377922420	Fabricado en Japón

20. Liderpapel®

Código	Descripción	Fabricación
020.1.A	Azul Mod. 423473427822	No se sabe
020.2.N	Negro Mod. 423473427808	
020.3.R	Rojo Mod. 423473427815	
020.4.A	Esferográfica retráctil con clip Sujeción de caucho 8 423473 810785 Cod.: 81078 Ref.: NB-207A-5	Fabricado en Málaga

21. Manifol®

Código	Descripción	Fabricación
021.1.A	Sin señales de identidad	No se sabe
021.2.N	Sin señales de identidad	

22. Frost®

Código	Descripción	Fabricación
022.1.N	Esferográfica Ponta 1.0mm Forma triangular. Ref. 066.101.21581 2 066101 215819	Fabricado en China
022.2.A	Esferográfica Ponta 1.0mm Forma triangular. Ref. 066.101.21581 2 066101 215819	
022.3.V	Esferográfica Ponta 1.0mm Forma triangular. Ref. 066.101.21581 2 066101 215819	
022.4.R	Esferográfica Ponta 1.0mm Forma triangular. Ref. 066.101.21581 2 066101 215819	
0.22.5.A	Roller de tinta líquida Precisor punta fina 0.5mm 2 401458 526834	
0.22.6.R	Roller de tinta líquida Precisor punta fina 0.5mm 2 41458 526834	
022.7.N	Roller de tinta líquida Precisor punta fina 0.5mm 2 41458 526797	
022.8.N	Esferográfica de tinta gel 0.7mm 2 41458 525806	
022.9.A	Esferográfica de tinta gel 0.7mm 2 41458 525813	

23. Molin®

Código	Descripción	Fabricación
023.1.A	Esferográfica punta media Cuerpo triangular 8 436038 975522	Fabricado en Barcelona
023.2.A	Esferográfica punta media ASTM D4236 BS7272 8 436038 970404	
0.23.3.N	Esferográfica punta media ASTM D4236 BS7272 8 436038 970404	
0.23.4.R	Esferográfica punta media ASTM D4236 BS7272	

8 436038 970404
 Esferográfica tinta gel 0.7mm. Escritura extra fina.
 023.5.N Código 8 436038 973825

24. Pelikan®

Código	Descripción	Fabricación
024.1.N	Ballpoint punta media Negro Mod. 37 (009270987006)	Fabricado en Alemania
024.2. A	Ballpoint punta media Azul Mod. 337 (009270060860)	Fabricado en Alemania
024.3.N	Bolígrafo PX-6MK 4 012700 962492	No se sabe
024.4.A	Bolígrafo Super Pirat 4 012700 952301	Fabricado en Alemania

25. Mp®

Código	Descripción	Fabricación
025.1.N	Bolígrafo boli 4U Ref: PE 125 8 435250 930418	Importado por multi importación y exportación SL
025.2.A	Bolígrafo boli 4U Ref: PE 125 8 435250 930418	
025.3.R	Bolígrafo boli 4U Ref: PE 125 8 435250 930418	
025.4.N	Bolígrafo boli 4U Ref: PE 125 8 435250 930418	

26. Lamy®

Código	Descripción	Fabricación
026.1.N	Bolígrafo Recambio 16 DB 24928 204 M Black Código 4 014519 249283	Fabricado en Alemania
001.2.A	Bolígrafo Recambio 16 DB 24928 204 M gebliester Código 4 014519 249283	

27. FCB®

Código	Descripción	Fabricación
027.1.N	Bolígrafo nº 34501554 AA Código 0809188200	Fabricado en España
027.2.A	Bolígrafo nº 34501554 AA Código 0809188200	

28. Disney®

Código	Descripción	Fabricación
028.1.N	Bolígrafo Ref: 100083 Modelo Hanna Montana	Fabricado en Alemania

29. Pantone®

Código	Descripción	Fabricación
029.1.N	Ball point pen Duotone 0.7mm Ref:18-3949 (8 437008 626840)	No se sabe
001.2.A		

30. Shàng yuǎn®

Código	Descripción	Fabricación
030.1.N	Bolígrafo Tinta Gel 0.5mm 6 955549 490055	Fabricado en Alemania

31. Uni®

Código	Descripción	Fabricación
031.1.N	Rollerball Uni-ball 0.7mm Signo UMR-7 10-01-K105 UM1200000B 49 02778 781258	Fabricado en Japón
031.2.A	Rollerball Uni-ball Signo UMR-7 09-05-K103 UM1200000B 49 02778 781265	
031.3.R	Rollerball Uni-ball Signo UMR-7 06-06-K102 UM1200000B 49 02778 781272	
031.4.N	Bolígrafo Jetstream 101 SX-101-10 BLACK 1.0mm 49 02778 120972	
031.5.A	Bolígrafo Jetstream 101 SX-101-10 BLUE 1.0mm 49 02778 120989	
031.6.R	Bolígrafo Jetstream 101 SX-101-10 RED 1.0mm 49 02778 120996	
031.7.N	Roller pen Jetstream Sport SXN-150S 1.0mm ID EAA02501842684 (49 02778 805213)	

031.8.A	Roller pen Jetstream Sport SXN-150S 1.0mm ID EBA02373120612 (49 02778 805220)
031.9.R	Roller pen Jetstream Sport SXN-150S 1.0mm ID ECA01101900690 (49 02778 805237)
031.10.A	Ball-point pen CLIFTER SN-118 0.7mm REF. SN118180000B (49 02778 011102)
031.11.R	Ball-point pen CLIFTER SN-118 0.7mm REF. SN118180000B (49 02778 011096)
031.12.N	Bolígrafo Vision RT Uni-Ball 0.6mm UBN-176 ID: LAA00540847884 (49 0278 019856)

32. B&F®

Código	Descripción	Fabricación
032.1.N,A,R,V	Bolígrafo 4 colores KE 100000CT Multifuction pen 80297 8 435210 180297	Se ignora

33. Boli.®

Código	Descripción	Fabricación
033.1.N	Bolígrafo 5EN1 4 COL. E 1138 (8 435154 311382)	Fabricado en China

34. Milan®

Código	Descripción	Fabricación
001.1.A	Bolígrafo P1 touch 1mm Cod 176510804 (8 411574 048084)	Fabricado en España

35. Styb®

Código	Descripción	Fabricación
035.1.N	Mega Roller Compact 05 0.5mm 8 414550 108598	Fabricado en España
035.2.A	Mega Roller Compact 05 0.5mm 8 414550 108567	
035.3.N	Roller Precision 02 ISO 14145-1 8 414550 002001	
035.4.N	Mega Roller Styb 07 I ISO 11540 y EN 71-3 8 414550 777008	
035.5.A	Mega Roller Styb 07 I ISO 11540 y EN 71-3 8 414550 777008	
035.6.N	Bolígrafo Logos Pro Xtra smooth ISO 11540 y EN 71-3	
035.7.R	Bolígrafo Logos Pro Xtra smooth ISO 11540 y EN 71-3	

36. Royal Euma®

Código	Descripción	Fabricación
036.1.N	Bolígrafo Punta 1.0mm A011-5 8 963258 163151	Fabricado en España
036.2.A	Bolígrafo Punta 1.0mm A011-5 8 963258 163151	
036.3.R	Bolígrafo punta 1.0mm A012-4 8 963258 163151	
036.4.A	Bolígrafo punta 1.0mm A012-4 8 963258 163151	

37. Real Madrid®

Código	Descripción	Fabricación
037.1.R	CYP B80271802BF-04-RM 0.7mm 8 426842 098043	Se ignora
037.2.A	CYP B8027182BF-04-RM 0.7mm 8 426842 098043	
037.3.N	CYP B8027182BF-04-RM 0.7mm 8 426842 098043	
037.4.A	Bolígrafo 8 426842 000039	

La recopilación de bolígrafos comúnmente distribuidos en el sector de las islas Canarias, nos permitió crear una base de datos constituida por treinta y siete marcas comerciales, y, unos doscientos treinta y cuatro bolígrafos de escritura.

Algunas de las muestras reales de tintas usadas en este estudio, pertenecientes a los bolígrafos arriba indicados, comenzaron a crearse el día 04 de marzo de 2013. A partir de esa fecha, un investigador se responsabilizó de recoger todos los meses, hasta la actualidad, trazos escritos de cada uno de los bolígrafos en papeles independientes, pero de la misma marca comercial. Las muestras reales disponibles por este investigador, al momento de la elaboración de esta investigación, comprendían un periodo de cuatro años. No obstante, a medida que vaya transcurriendo el tiempo, las muestras reales irán aumentando en antigüedad y servirán de base para las futuras investigaciones que puedan plantearse, y en virtud de los resultados obtenidos por esta investigación.

5.4.-

Procedimientos previos de optimización de los métodos analíticos.

Con carácter previo a la celebración del VII Congreso Internacional de Peritos en Documentoscopia SIPDO (octubre, 2012) y a la ejecución del proyecto de traducción e interpretación del Cabildo de Gran Canaria (2013), se adquirió por este investigador un GC-MS Agilen Technologies (Palo alto, CA, USA). La razón por la que se decidió optar por la compra de este equipo, se debía a la elevada demanda de casos forenses en las islas Canarias, y, por otro lado, a las solicitudes crecientes de los Juzgados y Tribunales para asuntos de datado de tintas y documentos.

La compra del GC-MS fue la primera opción instrumental para el análisis de las tintas con fines de datado. En esta decisión también influyó la revisión preliminar bibliográfica realizada por este investigador (en la búsqueda de las principales instrumentaciones y compuestos monitorizados en las tintas para fines de datado). La amplia gran mayoría de las investigaciones debatían esta instrumentación como preferencia para la monitorización del fenoxietanol.

Es más, y con independencia de la creciente demanda judicial para el datado de documentos, los casos forenses no atendidos y lo indicado por las investigaciones en las revisiones bibliográficas preliminares, influyó también en la decisión de este investigador las consultas realizadas a varios laboratorios del extranjero (EE.UU. Rusia, Suiza, Alemania), así como las informaciones obtenidas por la Dra. Ezcurra UPV (Bilbao, España). Ambos indicaron que el compuesto principalmente usado para los estudios de datación de tintas de bolígrafo era el fenioxetanol mediante GC-MS.

La compraventa del GC-MS se realizó el día 18 de febrero de 2011 (invirtiendo la cantidad de cuarenta y cinco mil euros). En este precio se incluía la optimización de la metodología analítica para la monitorización del fenoxietanol en las tintas, y, los tutoriales específicos para la correcta utilización de la metodología.

Cromatógrafo de Gases Agilent Technologies modelo 6850N

Detector Selectivo de Masas Simple Cuadrupolo MS-5975

Columna Capilar VF-WAXms Agilent Technologies 30 metros longitud, 0,25mm de diámetro interno y 0,25µm de espesor fase estacionaria

Inyector automático Agilent Technologies modelo 7693A con jeringa 10ul

Sistema automático de inyección capilar en carruselx16 con jeringa 10µl

Sistema eliminación impurezas y manoreductor RBD-30 doble tapa
Bombona de Helio Bip con una pureza de 99,9997
NIST 2008 v.2.0. Mass Spectral Library-AMDIS Agilent Technologies (2010)
Software Agilent Technologies Deconvolutions Reporting (2013)
Agilent MSD ChemStation Software (2010) split/splitless

Tabla 29.- Especificaciones técnicas del GC-MS adquirido y montado en el Instituto Canario de Análisis Criminológico ICAC.

En Segundo lugar, y tras celebrarse el VII Congreso Internacional de Peritos en Documentoscopia, y, habiéndose ejecutado el Proyecto de Traducción e Interpretación del Cabildo de Gran Canaria, la metodología analítica continuó optimizándose.

El continuo estudio de investigaciones ha repercutido en la modificación de la metodología inicialmente optimizada para el GC-MS: se ha ampliado la metodología analítica para monitorizar y cuantificar otros muchos compuestos orgánicos volátiles; se han sustituido las columnas inicialmente usadas (DB-5ms, no polar) por otras columnas (VF-Wax, polar); y, por último, hemos mejorado los análisis cuantitativos para cada uno de los compuestos orgánicos volátiles monitorizados mediante la metodología del patrón interno, la cuantificación en el modo SIM, la compra de patrones Sigma-Aldrich® (St. Louis. MO, USA), y, por último, la actualización mediante un software específico deconvolutions espectral (Agilent Technologies, Palo alto, CA, USA).

Los procedimientos de extracción también se han ido modificando de forma importante con el tiempo (diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, n-hexano, metanol, etc.), los tiempos y las condiciones de extracción, los tiempos y las temperaturas para los envejecimientos artificiales, el tamaño de las muestras de tintas analizadas, el tamaño de las inyecciones en el autoinyector, las rampas de temperatura, los iones de cuantificación y de cualificación para los compuestos, los umbrales de identificación de los compuestos, los procedimientos para el cálculo de los límites de detección y de los límites de cuantificación, los niveles usados para las rectas de calibrado, etc.

La continua observancia de los datos experimentales desprendidos de las investigaciones recopiladas, así como la continua monitorización de los compuestos de las tintas, en los casos forenses y en las muestras reales, ha permitido que la metodología se haya ampliado de la monitorización única del fenoxietanol a otros 17

compuestos orgánicos volátiles (alcohol bencílico, fenol, benzaldehído, fenoxipropanol, butoxietanol, etc.). Por otro lado, y tras conocer más metodologías de datación de tintas en documentos, se optó por ampliar la metodología a la cuantificación de los tintes. Por esta razón, como segunda opción de compra, se decidió adquirir un HPLC-DAD.

La adquisición de este tipo de instrumentación nuevamente se realizó con la empresa Agilent Technologies (Palo alto, CA, USA). Tres fueron las razones: (1) una mayor robustez, economía y calidad de los instrumentos analíticos; (2) la calidad de los tutoriales, con la posibilidad de optimización de las metodologías, ofreciendo un servicio de mantenimiento de rápida respuesta en las Islas Canarias; (3) y, la pretensión última de este investigador de crear una metodología integral para cuantificar los disolventes y los tintes, operando con una única alícuota de muestra de tinta en papel. Es por lo que se consideró que operar con dos equipos, de la misma casa comercial, trabajando con el mismo operador, lo que era esencialmente importante para optimizar una metodología integral.

El día 15 de enero de 2013 se adquirió de la empresa Agilent Technologies, (Palo alto, CA, USA), un HPLC-DAD. El precio de la adquisición de este equipo fue de treinta mil euros. Esta metodología quedó optimizada en el laboratorio, en febrero del año 2013, concretamente para la cuantificación de 13 colorantes (tintes), entre los que se incluyen los grupos de tintes de las pararosanilinas (Lateef, 2010). Las únicas modificaciones de la metodología inicialmente optimizada fueron en: (1) sistema de filtrado usado para las fases móviles; (2) monitorización de otros tintes mediante patrones Sigma-Aldrich® (St. Louis. MO, USA); (3) ajustar los parámetros de la inyección de muestreo para obtener picos más reproducibles; (4) ajustar las longitudes de onda para la cuantificación de los compuestos; (5) y, por último, reducir el tiempo de análisis de los compuestos.

Cromatografía líquida de alta resolución HPLC

Bomba cuaternaria VL 1260 Infinity

Inyector automático estándar 1260 Infinity

Compartimiento de columnas termostatzado 1260 Infinity

Detector de Diodo de Array multi-longitud de onda Infinity 1260 DAD

Estación de trabajo OpenLab CDS ChemStation

Tabla 30.- Especificaciones técnicas del HPLC-DAD adquirido y montado en el Instituto Canario de Análisis Criminológico ICAC.

Por último, y tras el continuo acceso de informaciones relativas a las metodologías de datado de tintas en documentos, y más aún, por la satisfactoria experiencia en el uso de los dos instrumentos adquiridos para optimizar una metodología combinada e integrada, se decidió adquirir un FTIR-ATR para analizar cuantitativamente en las tintas los grupos funcionales de los alcoholes, los aldehídos y las cetonas.

El día 05 de junio de 2014, se adquirió un FTIR, con un módulo ATR, de la empresa Agilent Technologies, Palo alto, CA, USA). Posteriormente, el día 25 de enero de 2015 se compró el paquete de software “Know It All” para el análisis de grupos funcionales, análisis de mezclas y determinación de estructuras químicas. Esta metodología aún no ha sido optimizada para poder realizar las medidas cuantitativas relativas a las transformaciones de los grupos funcionales que se producen en las tintas por el paso del tiempo. No obstante, hasta el momento, esta metodología ha demostrado ser bastante efectiva como complemento de las técnicas usadas para la discriminación de las tintas.

Espectroscopia por Transformada Fourier FTIR-ATR ($400-4000\text{cm}^{-1}$), modelo Cary630-IR 1B Diamond, interferómetro Mickelson, ATR Module, Libraries Agilent Technologies – Software Bio Rad Know It All (grupos funcionales, mezclas y estructuras). Libraries Sadler y Polímeros

Tabla 31.- Especificaciones técnicas de la FTIR-ATR adquirido y montado en el Instituto Canario de Análisis Criminológico ICAC.



6.- METODOLOGÍA Y TÉCNICAS DE ESTUDIO

6.1.-

Desarrollo del proceso analítico.

Los disolventes usados en el estudio son metanol (HPLC gradient grade, 99,9%), n-hexano (gradient grade, 97%), acetonitrilo (HPLC gradient grade, 99,8%) y agua mili-Q (for HPLC). Los disolventes se han obtenido de Sigma-Aldrich® (St. Louis, MO, USA).

Para la determinación de los compuestos orgánicos usados en las formulaciones de las muestras reales de las tintas de este estudio, se ha preparado una solución extractante de metanol con un estándar interno de 3-methylphenol (99.9%, Supelco®). La concentración del estándar interno es $1000\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (Skoog, D. A.; James Holler, F.; Crouch, 2007). Los estándares analíticos usados para calibrar los compuestos utilizados en las fórmulas de las muestras reales de las tintas usadas en este estudio, se han obtenido de Sigma-Aldrich® y Laboratories Dr. Ehrenstorfer®.

Nº	Disolventes	Nº	Tintes
1	(EE) Ethanol, 2-Ethoxy Sigma-Aldrich CAS 110-80-5	19	(ER) Erioglaucine Sigma-Aldrich CAS 3844-45-9
2	(EB) Ethanol, 2-Butoxy Sigma-Aldrich CAS 100-76-2	20	(AB9) Acid Blue 9 Dr.Ehrenstorfer-GmbH-CAS-68921-42-6 80%
3	(EH) 2-Etil-1-Hexanol Sigma-Aldrich CAS 104-76-7	21	(PBVF) Patent Blue VF Dr.Ehrenstorfer-GmbH-CAS-129-17- 100%
4	(B) Benzaldehyde Sigma-Aldrich CAS 100-52-7	22	(PBV) Patent Blue V Sigma-Aldrich CAS 3536-49-0, >97% HPLC
5	(EEE) 2-(2-Ethoxyethoxy)Ethanol Dr. Ehrenstorfer CAS 111-90-0 GC 99%	23	(MY) Metanil Yellow Sigma-Aldrich CAS 587-98-4, >98% HPLC
6	(HG) Hexylene Glycol Sigma-Aldrich CAS 107-41-5, pur.>99% GC	24	(P) Pararosaniline Dr.Ehrenstorfer-GmbH-CAS-569-61-9, 94%
7	(A) Acetophenone Sigma-Aldrich, CAS 98-86-2, pur.>99,0%	25	(PT) Pararosaniline Sigma-Aldrich CAS 569-64-2
8	(MP) 1-Methyl, 2-Pirrolidinone Sigma-Aldrich CAS 872-50-4	26	(RHB) Rodhamine B Sigma-Aldrich CAS 81-88-9, pur. 97%
9	(BEE) Butoxy(Ethoxyethanol) Sigma-Aldrich CAS 112-34-5	27	(MVBB) Methyl Violet B Base Sigma-Aldrich CAS 52080-58-7, 85%
10	(EA2) 2-Ethylaniline Sigma-Aldrich CAS 578-54-1, pur. 98%	28	(RH6G) Rodhamine 6G Sigma-Aldrich CAS 989-38-8
11	(BZA) Benzyl alcohol Sigma-Aldrich CAS 100-51-6, 99,9%	29	(CV) Crystal Violet Sigma-Aldrich CAS 548-62-9, pur. >90%
12	(PHE) 2-Phenylethanol Sigma-Aldrich CAS 60-12-8), pur.>99,0% GC	30	(VBB) Victoria Blue B Dr.Ehrenstorfer-GmbH-CAS-2580-56-5, 73%

13	(EA4) 4-Ethylaniline Sigma-Aldrich CAS 589-16-2, pur. 98%	31	(VPBBO) Victoria Pure Blue BO Sigma-Aldrich CAS 2390-60-5, pur. 90%
14	(PH) Phenol Sigma-Aldrich CAS 108-95-2, GC 99,9%		
15	(PP) 1-Phenoxy, 2-Propanol Sigma-Aldrich CAS 770-35-4		
16	(IS) 3-Methylphenol Supelco CAS 108- 39-4 pur.99,9%		
17	(PE) fenoxietanol Sigma-Aldrich CAS 122-99-6		
18	(DH) Diphenilamine Sigma-Aldrich CAS 122-39-4, 99,9%		

**Compuestos orgánicos detectados en las tintas de bolígrafo en trabajos previos de este investigador

Tabla 32. Listado del estándar interno (IS) y los estándares analíticos de calibración

Las muestras reales de las tintas usadas en este estudio se corresponden con los bolígrafos de las marcas comerciales: (1) Incoxcrom[®] negra (Fine Stylo Bille N^o I.R.I. 08-145.682, Sierra IBB, Fine Negro, E4-157 Incoxcrom[®] Spain); (2) Incoxcrom[®] azul (Fine Stylo Bille N^o I.R.I. 08-145.682, Sierra IBB, Fine Azul, E0-028 Incoxcrom Spain[®]); (3) Sigma[®] azul (1mm, PX-6MA, Harry Española[®], S.A., Madrid); (4) Sigma[®] negro (1mm, YB2-07, Harry Española[®], S.A., Madrid); (5) Montblanc[®] azul (Pacific Blue, Refills B, ISO 12757 2HB DOC, Nr. 105149 Germany); (6) y Montblanc[®] negra (Mystery black, Refills B, ISO 12757 2HB DOC, Nr. 105148 Germany).

Las muestras de tinta de este estudio se comenzaron a preparar el día 04 de marzo de 2013 en las dependencias del laboratorio de grafística y documentoscopia del servicio de criminalística del Instituto Canario de Análisis Criminológico ICAC. Los bolígrafos se obtuvieron de varios comerciantes locales en las islas de Las Palmas de Gran Canaria y Santa Cruz de Tenerife.

Las tintas usadas en los seis bolígrafos se iban depositando todos los meses, a lo largo de estos últimos cuatro años y por el mismo investigador de laboratorio, en papeles comerciales individuales de la marca comercial Hewlett-Packard[®] (80 g m⁻², formato A4).

Las muestras reales de las tintas (sobre los papeles) usados en el estudio, y por cada uno de los bolígrafos, con sus correspondientes intervalos temporales, se clasificaron por edades y marcas comerciales, quedando separadas, cada una de las muestras, por otros papeles en blanco de la misma composición química, y a fin de evitar las contaminaciones cruzadas. Las muestras se han guardado en el interior de unos cajones oscuros, alejadas de las temperaturas extremas y de las exposiciones directas de la luz.

Un sacabocado específico de laboratorio (1,25M Harris micro-punch) y un soporte (Harris cutting) de Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA), han sido los utensilios usados para recoger las muestras reales de las tintas en los papeles.

Para la determinación de los compuestos orgánicos de cada una de las muestras de las seis tintas, en sus correspondientes intervalos temporales distribuidos todos los meses, a lo largo de los dos (Sigma[®], Innoxcrom[®]) y los cuatro años (Montblanc[®]), se obtuvieron ocho pequeños discos empleando un micro-punch. El micropunch permitió perforar los papeles con las muestras de las tintas.

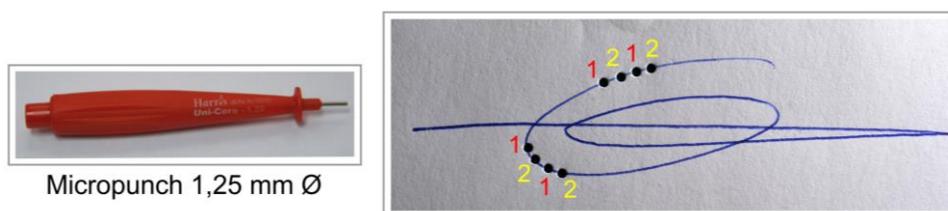


Imagen 24. Fotografías del micropunch usado en el estudio y las características de las microperforaciones realizadas en el papel para obtener las muestras de tinta.

Los discos de papel con las muestras de las tintas se han introducido en el interior de unos viales de vidrio con base cónica Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA), y tras el correspondiente procedimiento de extracción optimizado con una solución de metanol (IS), se han transferido para su análisis a los automuestreadores de un GC-MS y un HPLC-DAD.

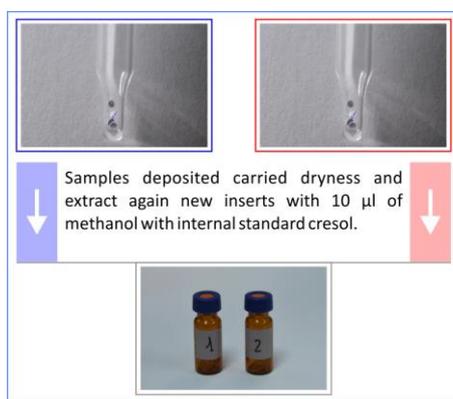


Imagen 25. Fotografías de los viales de vidrio con base cónica Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) en él se han depositado las microperforaciones de papel con tinta para su posterior análisis por GC-MS y HPLC-DAD.

<p>Cromatógrafo de Gases Agilent Technologies modelo 6850N Detector Selectivo de Masas Simple Cuadrupolo MS-5975 Columna Capilar VF-WAXms Agilent Technologies 30 metros longitud, 0,25mm de diámetro interno y 0,25µm de espesor fase estacionaria Inyector automático Agilent Technologies modelo 7693A con jeringa 10ul Sistema automático de inyección capilar en carruselx16 con jeringa 10µl Sistema eliminación impurezas y manoreductor RBD-30 doble tapa Bombona de Helio Bip con una pureza de 99,9997 NIST 2008 v.2.0. Mass Spectral Library-AMDIS Agilent Technologies (2010) Software Agilent Technologies Deconvolutions Reporting (2013) Agilent MSD ChemStation Software (2010) split/splitless</p>
<p>Cromatografía líquida de alta resolución HPLC Bomba cuaternaria VL 1260 Infinity Inyector automático estándar 1260 Infinity Compartimiento de columnas termostatzado 1260 Infinity Detector de Diodo de Array multi-longitud de onda Infinity 1260 DAD Estación de trabajo OpenLab CDS ChemStation</p>
<p>Sistema de filtración para la fase móvil HPLC Tanques de depuramiento y elusión de fases móviles HPTLC Cámara hermética SELECTA Estufa convección natural para desecación y esterilización Cabina de flujo laminar para filtración de gases 870FL Agitador orbital por ultrasonidos ondas sonoras alta frecuencia Bloque termostático metálico Kleinfeld MBT250-1 (24 compartimentos) Dri-block Grant (temperatura digital) Bloque termostático metálico KLEINFELD MBT 250-1 Balanza digital Fisherbrand PS-100 (rango máximo 100gr, d=0.1mg) Plato caliente Schott Ceram H132 Unidad polimerización UV Heraeus Technotray CU (400-500nm) Sistema automático agitación Fisons Whirlimixer Ultravioleta Crosslinker CL-1000 UVP Dispositivo UV Chromato-Vue 254-365nm</p>

Tabla 33.- Instrumentación disponible para el estudio de la determinación de los compuestos orgánicos de las tintas en papel

6.1.1. Cromatografía de gases espectrometría de masas.

La GC acoplada a la MS, es una técnica de separación habitualmente usada en el campo forense para la identificación de compuestos desconocidos, cuantificar los compuestos conocidos, así como aclarar la estructura y las propiedades químicas de las moléculas. La GC-MS es una instrumentación que ofrece resultados reproducibles y confiables para el estudio de los compuestos orgánicos volátiles de las tintas.

La fiabilidad de los datos relativos a la identificación y cuantificación de los compuestos orgánicos volátiles mediante GC-MS, se debe a que los patrones de fragmentación de las moléculas son únicos y reproducibles. La identificación es posible gracias a la búsqueda en una librería de referencia y a la comparación de las fragmentaciones de las moléculas con los espectros de patrones estándar.

La GC-MS se ha usado para comprobar cómo se produce el secado de los disolventes de las tintas, a lo largo del tiempo (2 y 4 años), concretamente en los dieciocho disolventes indicados en la tabla 32 (incluido estándar interno). La metodología nos ha permitido cuantificar los cambios de las mezclas volátiles de las tintas a lo largo del tiempo.

La identificación de los ingredientes en la composición de las mezclas de las tintas se logra por los diferentes tiempos de retención debido a la separación de los compuestos, a lo largo de una columna de gases, y, por otro lado, por el método de ionización de los compuestos debido al posterior impacto con una corriente de electrones.

Para la cuantificación de cada uno de los compuestos se han realizado curvas de calibración al objeto de calcular las diferentes cantidades de las especies químicas volátiles. Las concentraciones de los compuestos se calcularon por los valores de los picos relativos de las áreas (RPA) divididos por los valores de los picos relativos (RPA) del patrón interno (IS).

Los disolventes se analizaron usando un instrumento analítico GC-MS Agilent 6850N/5975C (Agilent Technologies, Palo alto, CA, USA), equipado con un automuestreador Agilent 7693Ar. Se ha usado una columna capilar VF-WAXms con una película de espesor 30m x 0.25mm i.d x 0.25 μ m (Agilent Technologies, Palo alto, CA, USA).

La MSD ChemStation software E.02.01 se ha usado para la adquisición de los datos. El software Agilent Technologies Deconvolutions Reporting A.0400 y la librería NIST 2008 v.2.0. Mass Spectral Library-AMDIS Agilent Technologies (2010), se usaron para el análisis cuantitativo de los datos.

El análisis por GC-MS se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones: volumen de inyección 1µL, inyección en el modo splitless a una temperatura de 230°C, comienzo de la temperatura de columna GC a 45°C, 1min isothermal, 8°C/min hasta 230°C, mantenido durante 5min. El gas portador ha sido helio Bip (99,999% pureza), con una ratio de flujo constante de 1mL/min. La temperatura de la línea de transferencia se ha mantenido a 230°C. La ionización de las moléculas separadas en la columna de gases se realizó mediante impacto de electrones con una energía cinética de 70eV. La temperatura de la fuente y del cuadrupolo fue a 230°C y 150°C, respectivamente.

El análisis MS se llevó a cabo en el modo SIM, seleccionando los iones característicos de los diecisiete compuestos orgánicos volátiles (la cuantificación de los iones se detalla a continuación). Con el objetivo de mejorar la sensibilidad, se formaron 13 grupos de iones con el fin de trabajar con el tiempo de permanencia más largo posible en la cuantificación de cada uno de los iones.

Cromatógrafo de gases	
Gas Portador:	Helio. Flujo constante: 1.0ml/min
Volumen de inyección:	1ul
Tipo de inyección:	Splitless
Temperatura del inyector:	230°
Programa de temperatura del horno:	1 min a 45°, se aumenta a 8°C/min hasta 230°C, se mantiene a esta temperatura durante 5min. Finalmente se aumenta a 10°C/min hasta 230°C y se mantiene a esta temperatura durante 4 min.
Espectrómetro de masas	
Fuente de iones:	Impacto electrónico (70eV)
Adquisición de datos:	Modo Scan/SIM simultáneo (rango de masas entre 50 – 280 uma)
Temperatura de la fuente:	230°C
Temperatura del cuadrupolo:	150°C
Temperatura de la línea de transferencia:	230°C

Tabla 34.- Condiciones cromatográficas para el análisis de los disolventes por GC-MS

La cuantificación de los disolventes mediante GC-MS se llevó a cabo por el método del patrón interno. El rango de concentración usado para las curvas de

calibración se realizó en diez niveles comprendidos entre 50 a 2250 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Los coeficientes de correlación para todos los compuestos estaban entre 0.9954 y 0.9996.

Groups	Compounds	R.T.	Quantitation Ion	Qualifier Ion	Dwell Time
1 (4.00-10.40min)	(EE)	7,01min	59	72, 60	80
	(EB)	9,75min	57	87, 75	
2 (10.40-11.40min)	(EH)	11,07min	57	70, 83	100
3 (11.40-12.50min)	(B)	11,73min	106	105, 77	100
4 (12.50-13.40min)	(EEE)	13,09min	59	72, 73	100
	(HG)	13,19min	59	85, 103	
5 (13.40-14.80)	(A)	13,61min	105	120, 77	70
	(MP)	14,00min	99	98, 71	
6 (14.80-16.10min)	(BEE)	15,54min	57	75, 87	100
7 (16.10-17.00min)	(EA2)	16,56min	106	121, 77	70
	(BZA)	16,70min	79	108, 107	
8 (17.00-17.80min)	(PHE)	17,16min	91	92, 122	70
	(EA4)	17,23min	106	121, 77	
9 (17.80-18.65min)	(PH)	18,48min	94	66, 65	100
10 (18.65-19.15min)	(PP)	18,80min	94	152, 77	100
11 (19.15-19.75min)	(IS)	19,45min	108	107, 79	100
12 (19.75-20.40min)	(PE)	20,01min	94	138, 77	100
13 (20.40-30.00min)	(DH)	25,08min	169	168, 167	100

Table 35. Condiciones cromatográficas en el modo SIM para el análisis por GC-MS

Los límites de detección para el método cromatográfico, calculado como tres veces la desviación estándar del blanco dividido por la pendiente (Miller, 2005), han sido medidos en el rango de 8.99 a 46.26 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Los límites de cuantificación han variado en el rango de 29.95 a 154.20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Compound	LOD ^a (mg·L ⁻¹)	LOQ ^a (mg·L ⁻¹)	RSD ^a (%)
Ethanol-2-Ethoxy	0.035	0.115	17.8
Ethanol-2-butoxy	0.012	0.039	6.94
2-Etil-1-hexanol	0.012	0.039	6.14
Benzaldehyde	0.046	0.154	15.8
Ethoxy-(EthoxyEthanol)	0.018	0.061	10.5
Hexylene Glycol	0.020	0.065	12.0
Acetophenone	0.009	0.029	4.59
1-Methyl-2-Pirrolidinone	0.023	0.076	9.67
Butoxy-(Ethoxyethanol)	0.017	0.056	11.2
2-Ethylaniline	0.010	0.033	6.18

Benzyl alcohol	0.012	0.040	6.74
2-Phenylethanol	0.016	0.053	7.87
4-Ethylaniline	0.013	0.043	6.13
Phenol	0.043	0.144	16.8
1-Phenoxy-2-propanol	0.012	0.040	7.24
Phenoxyethanol	0.017	0.056	16.69
Diphenylamine	0.013	0.045	7.00

^a Calculated at 0.05 mg·L⁻¹ (10 replicates)

Tabla 36. Reproducibilidad, límites de cuantificación y límites de detección de los 17 compuestos orgánicos medidos por GC-MS.

Las curvas que se corresponden con los EPR (área de los picos relativos) de los compuestos, pueden ser interpretadas ya que, con el paso del tiempo, los disolventes de las tintas se evaporan por los procesos combinados de evaporación y difusión en el papel. Por otro lado, los procesos de solubilidad se modifican y las resinas se polimerizan, lo que permite construir curvas de antigüedad y datar las tintas en determinados intervalos temporales.

Por otro lado, y aunque la gran mayoría de los estudios han conducido a recomendar para este tipo de análisis el uso de una columna no polar del tipo DB-5MS-UI (Jan Andrasko, 2006; Bügler, J.H.; Buchner A.; Dallmayer, 2005; Laporte, Gerald M.; M.S.F.S.; Wilson, Jeffrey D.; B.S.; Cantu, Antonio A.; Ph.D.; Mancke, S. Amanda; B.S.; Fortunato, 2004; San Román et al., 2015), y bajo la consideración de que los disolventes analizados en este trabajo son compuestos polares, se ha usado una columna polar de tipo VF-Wax.

En la figura 26 se muestran los cromatogramas para el análisis de los disolventes usando una columna cromatográfica VF-Wax y una columna cromatográfica DB-5, respectivamente. Se puede observar que las señales obtenidas para todos los compuestos analizados con la columna cromatográfica DB-5MS-UI muestran unos picos con más cola que los obtenidos con la columna cromatográfica VF-WAXms.

Por otro lado, el uso del metanol es un disolvente que causa una rápida degradación de la columna cromatográfica DB-5MS-UI, encontrando incrementos significativos en las colas de los picos con el uso continuado de la columna cromatográfica DB-5MS-UI.

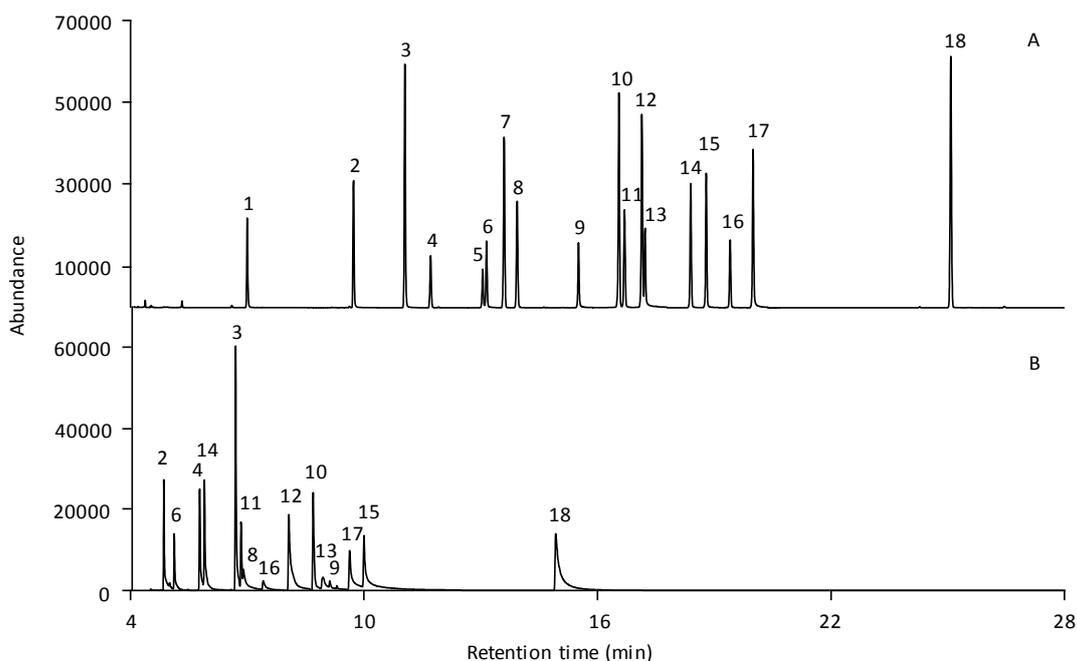


Figura 26.- Cromatogramas en el modo SIM de la monitorización de los patrones de los compuestos empleando una columna polar VF-WAFms (A) y DB-5MS UI. El eje de las [x] representa los tiempos relativos de retención (RT) de los solventes respecto a un patrón interno (IS), a una concentración de 0,1000 mg/ml. Las señales TIC de los iones seleccionados corresponden a los especificados en la Tabla 1 (16 - Cresol SI). Las señales TIC de los iones seleccionados corresponden al (1) [ethanol, 2-ethoxy], (2) [ethanol, 2-butoxy], (3) [2-etil-1-hexanol], (4) [benzaldehyde], (5) [ethoxyethoy(ethanol)], (6) [hexylene glicol], (7) [acetophenone], (8) [1-methyl, 2-pirrolidinone], (9) [butoxy(ethoxyaethanol)], (10) [2-ethylaniline], (11) [benzyl alcohol], (12) [2-phenylethanol], (13) [4-ethylaniline], (14) [fenol], (15) [1-phenoxy, 2-propanol], (16) [Cresol SI], (17) [fenoxietanol] y (18) [diphenylamine].

En general, y para la mayoría de los disolventes usados en el estudio, las concentraciones más bajas detectables cuando usamos una columna cromatográfica DB5-MS-UI estaban por encima de los $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, mientras que cuando usamos la columna cromatográfica Vf-Wax, las cantidades de las concentraciones detectables de los disolventes se encontraban por debajo de los $50 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

En base a estos resultados analíticos y experimentales, se ha seleccionado la columna cromatográfica Vf-Wax para analizar los disolventes de este estudio.

6.1.2. Cromatografía líquida con detector diodo de Array.

En la HPLC, la fase móvil es un líquido o una mezcla de líquidos que, es desplazada a través de una columna por un surtidor. En este estudio se ha usado una

elución de gradiente mediante agua Mili-Q y acetonitrilo grado HPLC Sigma-Aldrich® (Lateef, 2010).

La fase estacionaria se corresponde con una micro-partícula que envasa partículas de sílice porosas comúnmente uniformes, las que pueden tener formas irregulares o esféricas de varios picogramos de diámetro. Esta fase está envasada en un tubo de acero inoxidable o en una columna de cristal. Tras pasar el eluyente por la columna, en el que se controlan los tiempos de retención de los compuestos separados, este pasa a través de un sistema detector para monitorizar los componentes separados. La adhesión de los diferentes grupos químicos en la superficie de las partículas de sílice determina los diferentes mecanismos de separación.

En la HPLC la fase estacionaria es relativamente polar y la fase móvil es relativamente no-polar, mientras que, para la HPLC de fase reversa, la fase estacionaria es relativamente no-polar y la fase móvil es relativamente polar. La separación de los compuestos es debida a las diferencias en los coeficientes de partición de los solutos entre las fases móviles y las fases estacionarias.

La fase móvil puede ser un disolvente puro o una mezcla de disolventes, pero su polaridad debe ser visiblemente diferente del líquido estacionario al objeto de que sean inmiscibles. La elección de los líquidos utilizados para el transporte de los compuestos y su separación en las columnas es empírica.

Las separaciones en las que se emplea un sistema de disolvente único se denomina elución isocrática. Los rendimientos de las separaciones pueden ser mejorados debido a las eluciones de gradientes en el que, se empleen dos o más sistemas de disolvente que difieran significativamente en polaridad; es más, tras comenzar con la elución, la ratio de los disolventes puede cambiarse en función a programaciones comprobadas empíricamente, algunas veces de forma continua, mientras que otras veces puede realizarse en una serie de pasos.

Los detectores habitualmente utilizados para el empleo de la HPLC son el ultravioleta, la absorbancia, la refractometría, la fluorescencia, la electroquímica, la absorbancia infrarroja, así como la espectrometría de masas. El estudio de la fracción colora soluble de las tintas de bolígrafo se pueden detectar mediante absorbancia ultravioleta-visible, absorbancia infrarroja, fluorescencia y detectores espectrométricos

de masas (Drenth y Ghijsen, 1982; Lyter, 1983; Lancaster y Lawrence, 1982; White y Weals 1984).

Para el análisis cuantitativo de los tintes de las muestras de este estudio se ha usado un Sistema Agilent serie 1260 Infinity HPLC system (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA), comprendido por una bomba cuaternaria, un desgasificador online, un inyector automático, un compartimento de columna temporatizado y un detector DAD. La separación de los compuestos se realizó en una columna Agilent ZORBAX SB-Aq (100mm x 3.0 mm x, 3.5 μ m), a una temperatura de 25 °C.

La fase móvil consistió en una elución en gradiente con una solución de agua mili-Q (A), con un formato de amonio y tampón pH 4.0, (190 μ L de ácido fórmico y 0.64g de formato de amonio en 0.5L de agua) y acetonitrilo (B), usando un programa gradiente lineal de 20 a 100% de acetonitrilo durante 32 minutos, a una ratio de flujo de 0.8mL·min⁻¹. El volumen de inyección de la muestra fue 2 μ L y la longitud de onda de detección fue de 420nm para MY, 530nm para RH6G, 555nm para PH y RHB, 590nm para MVBB, CV y VPBBO, 630nm para ER, AB9, MG y VBB, así como 635nm para PBVF y PBV.

Los tintes han sido identificados con un Agilent 1200 DAD, empleando los tiempos de retención RT y la coincidencia espectral UV-Vis, con estándares externos Sigma Aldrich y Dr. Ehrenstorfer-GmbH. Los estándares han sido preparados en una solución 100% de metanol (grado HPLC). El procesamiento de los datos se realizó usando OpenLab CDS ChemStation WorkStation C.01.04. El dispositivo Agilent 1200 DAD operó en el rango de especificación situado entre 190-950nm, aumentando la capacidad de detección ya que muchas tintas tienen un espectro por encima de los 640nm.

La recuperación de las tinturas usadas como ingredientes en las muestras de este estudio, se llevó a cabo directamente mediante un método de extracción optimizado (Lateef, 2010). Se usó una solución extractante de metanol.

Parámetros experimentales	Detalles
Columna	Agilent ZORBAX SB-Aq 100mm x 3mm, 3.5 μ m, p/n 861954-314; opera a 25°C
Fase móvil	<u>Fase móvil A.</u> Agua Mili-Q (Formato de amonio y ácido fórmico) <u>Fase móvil B.</u> Acetonitrilo <u>Fase móvil C.</u> Metanol

Fase móvil D. Agua Mili-Q					
	Time [min]	A%	B%	C%	D%
	0.00	80.0	20.0	0.0	0.0
	0.05	68.0	32.0	0.0	0.0
	5.83	66.0	34.0	0.0	0.0
Recorrido del gradiente de paso	6.42	53.0	47.0	0.0	0.0
	14.58	50.0	50.0	0.0	0.0
	15.17	35.0	65.0	0.0	0.0
	20.42	25.0	75.0	0.0	0.0
	23.00	0.0	100.0	0.0	0.0
	26.00	0.0	100.0	0.0	0.0
	32.00	80.0	20.0	0.0	0.0
Flujo	0.8mL/min desde 0 hasta 24 min.				
Volumen de inyección	2µl				
Detector DAD (Detector de Red de Diodos)	Adquisición espectral en el paso de 2nm, desde 200 nm hasta 800nm,				

Tabla 37.- Parámetros cromatográficos para monitorizar los tintes mediante HPLC-DAD

Para la construcción de las rectas de calibrado se han preparado soluciones de linealidad en diez niveles para las concentraciones de 50-5000µg·L⁻¹. Las soluciones de linealidad se prepararon en las concentraciones de 100ppb, 200ppb, 500ppb, 800ppb, 1200ppb, 1500ppb, 2000ppb, 3000ppb, 4000ppb y 5000ppb, obteniendo los diferentes tiempos de retención y de reproducibilidad de cada uno de los compuestos.

Los coeficientes de correlación de los tintes se situaron en el intervalo de 0,9938 y 0,9998. Los límites de detección se situaron en el intervalo de 5,50 a 62,64µg·L⁻¹. Los límites de cuantificación se situaron en el intervalo de 18,33 a 208,79µg·L⁻¹. La ecuación para calcular los LOD y los LOQ, de cada uno de los 13 tintes especificados en la tabla 32, se indica a continuación:

$$\text{LOD} = \bar{X}_{\text{blanco}} + 3 \cdot \text{SD}_{\text{blanco}} ; \text{LOQ} = \bar{X}_{\text{blanco}} + 10 \cdot \text{SD}_{\text{blanco}}$$

Donde \bar{X}_{blanco} es el área media del pico de ruido de fondo en el tiempo de retención del compuesto, y SD es la desviación estándar calculada a partir de 10 análisis diferentes del blanco del compuesto de interés \bar{X}_{blanco} .

Component	R.T.	$\lambda_{(\text{nm})}$	LOD ^a (mg·L ⁻¹)	LOQ ^a (mg·L ⁻¹)	RSD ^a (%)
Erioglaucine (ER)	2.167	630	0.063	0.209	11.7
Acid Blue 9 (AB9)	2.500	630	0.033	0.109	25.3
Patent Blue VF (PBVF)	2.731	635	0.005	0.018	1,46
Patent Blue V (PBV)	3.321	635	0.007	0.023	2.25
Pararosaniline (P)	4.014	555	0.018	0.061	5.18

Metanil Yellow (MY)	4.247	420	0.021	0.070	12.25
Rhodamine B (RHB)	11.99	555	0.037	0.124	10.82
Tetramethyl pararosaniline (TP)	12.59	630	0.014	0.047	3,72
Methyl Violet B Base (MVBB)	13.00	590	0.059	0.295	26,06
Rhodamine 6G (RH6G)	14.36	530	0.036	0.121	10.36
Crystal Violet (CV)	15.79	590	0.016	0.052	4.63
Victoria Blue B (VBB)	18.54	630	0.029	0.096	27.70
Victoria Pure Blue BO (VPBBO)	20.93	590	0.047	0.156	12.17

^a Calculated at 0.05 mg·L⁻¹ (10 replicates)

Tabla 38. Reproducibilidad, límites de cuantificación y límites de detección de los tintes medidos con HPLC-DAD.

Los picos de los 13 compuestos arriba indicados fueron adecuadamente separados en la fase cromatográfica usando un gradiente de paso del 20% (B) hasta el 100% (A), con la columna Agilent ZORBAX SB-Aq (100mm x 3.0 mm x, 3.5 µm) usada en el estudio, y con una temperatura de 25 °C. La fase móvil del búfer A con un pH 4,0 resultó ser ideal para la separación de las 13 tinturas, hallando correctas resoluciones y buenos estados de los picos.

La figura 27 muestra como los cromatogramas obtenidos a partir del análisis de los tintes usando la columna Agilent ZORBAX SB-Aq (100mm x 3.0 mm x, 3.5 µm), a una temperatura de 25 °C, muestra para todos los compuestos analizados unas señales con correctos picos cromatográficos.

El método cromatográfico HPLC-DAD nos ha permitido observar que existe una mezcla de varios tipos de tinturas en las formulaciones de las tintas de bolígrafo, y a diferentes proporciones. Las concentraciones de los compuestos se corresponden con las áreas de los picos relativos EPR, y estos pueden ser interpretados ya que los colorantes se degradan por el paso del tiempo (Liu, Y.; Yu, M.; Xie, Y.; Chen, G.; Jiang, 2006).

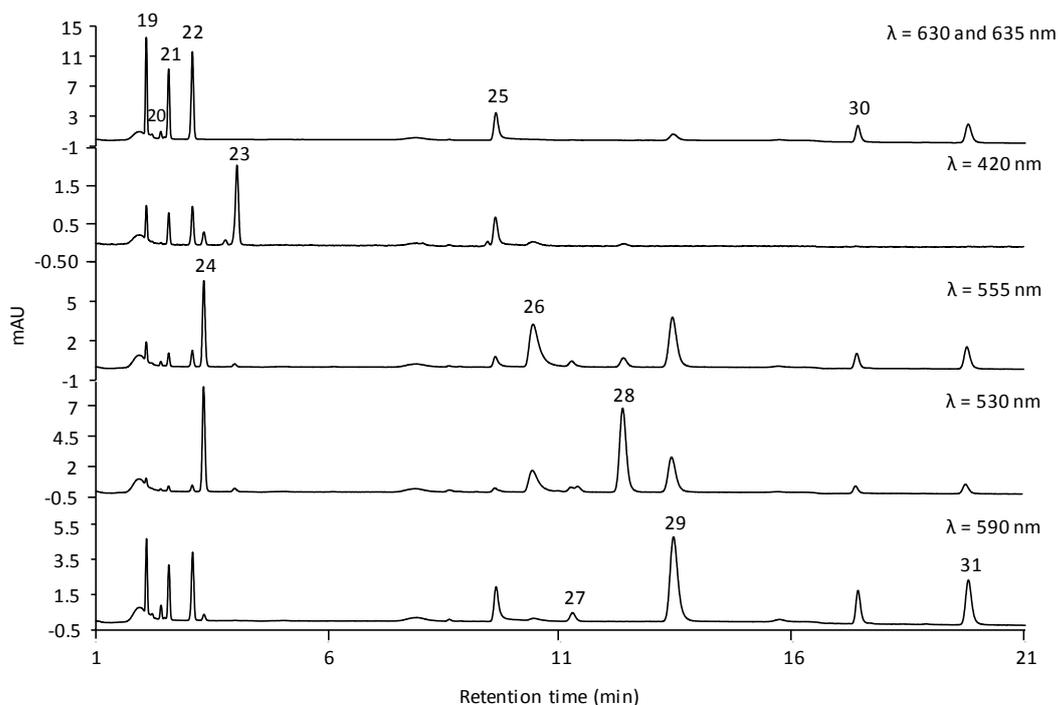
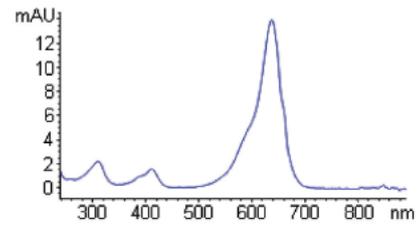
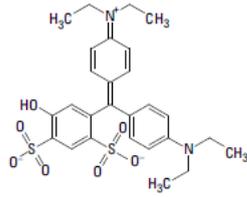


Figure 27.- Chromatogram from the analysis using a conventional Zorbax SB-Aq (100mm x 3.0 mm x, 3.5 μm) column. The [x] axis represents the relative retention times (RT) of the dyes solvents. The labelled TIC signals correspond to (1) [Erioglaucine], (2) [Acid Blue 9], (3) [Patent Blue VF], (4) [Patent Blue V], (5) [Pararosaniline Hydrochloride], (6) [Metanil Yellow], (7) [Malachite], (8) [Rodhamine B], (9) [Methyl Violet B Base], (10) [Rodhamine 6G], (11) [Crystal Violet], (12) [Victoria Pure Blue BO], and (13) [Victoria Blue B].

Por último, en la imagen 28 señalamos, a modo de información adicional, las estructuras moleculares de alguno de los tintes usados en esta investigación, su nombre comercial y su nombre abreviado, así como el espectro ultravioleta visible con el máximo de longitud de onda (Lateef, 2010).

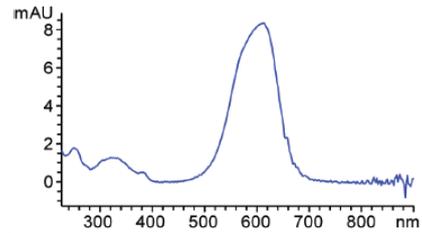
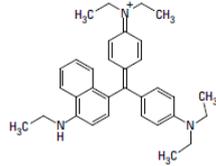
Ink Dye (abbreviation)	Structure	UV/Vis Spectra
Acid blue 9 (AB9)		
Patent Blue VF (PBVF)		

Patent Blue V (PBV)



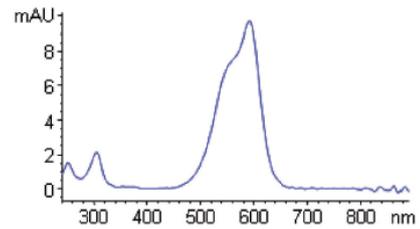
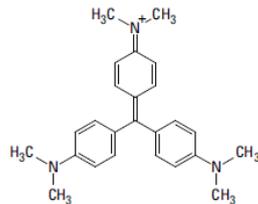
λ max: 636

Victoria pure blue BO (VPBBO)



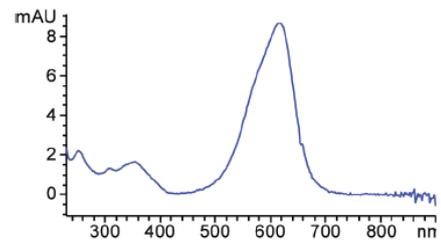
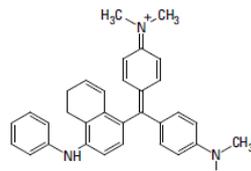
λ max: 612

Crystal Violet (CV)



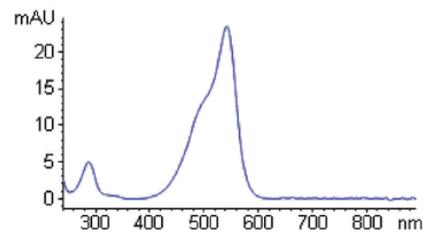
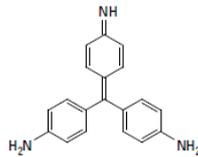
λ max: 592

Victoria blue b (VBB)



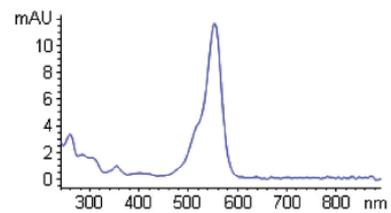
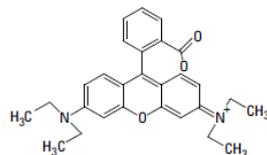
λ max: 616

Pararosaniline hydrochloride (PAH)



λ max: 542

Rhodamine B (RB)



λ max: 554

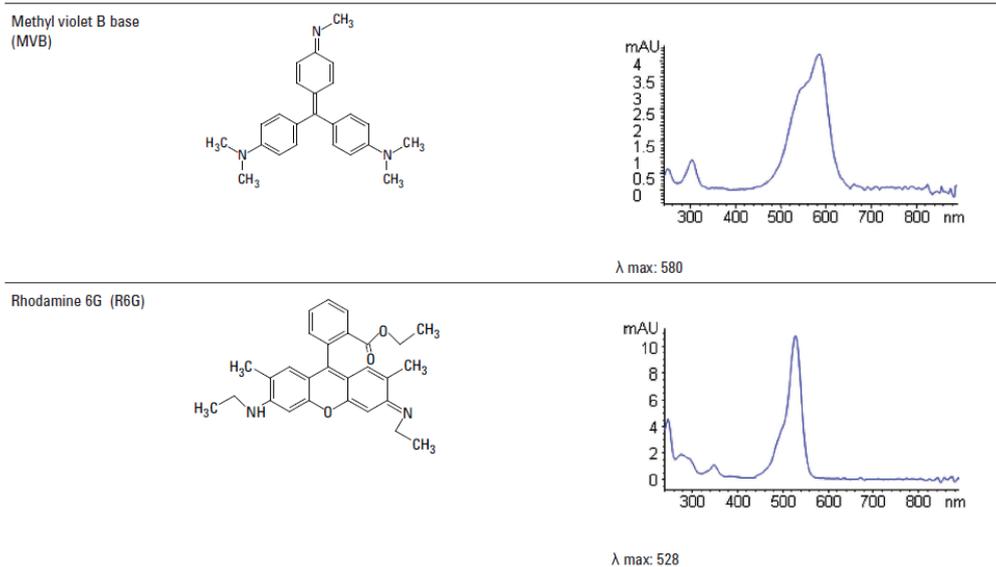


Imagen 28.- Estructuras moleculares de los tintes usados en las tintas de bolígrafo, indicando nombre comercial y abreviado, espectro ultravioleta-visible y máximo de longitud de onda (Lateef, 2010).

Si bien, y para superar la baja selectividad del detector DAD, los tintes han sido confirmados por espectrometría de alta resolución HRMS (Fisons Instrument UK), modelo VG AutoSpec, mediante tecnología EBE (triselector magnético). Las condiciones de análisis se realizaron mediante la introducción directa de las muestras en una sonda de sólidos, identificando los iones por la técnica del impacto por electrones acelerados (70eV), en modo positivo (IE+). (Zou, H; Wang, N.; Ye, R; Xu, R.; Zhu, B.; Wang, 2008).

En la figura 29 señalamos los iones de masas moleculares y tiempos de retención de algunos de los tintes monitorizados en la investigación por cromatografía líquida espectrometría de masas LC/MS (Lateef, 2010).

Abbreviated dye name	Molecular ion (M+H) ⁺	Fragmentor voltage (V)	Retention time (min)	SD of RT, n=6	RSD of Peak Area, n=6	Correlation Coefficient R ²	Average recovery % N=3
Time Segment: 0 – 1 min							
AB9	749.0	147	0.432	0.002	1.82	0.998	89
PBVF	545.0	123	0.552	0.002	1.63	0.991	106
PBV	561.0	96	0.660	0.002	1.24	0.992	110
PAH	288.1	120	0.762	0.002	2.08	0.998	106
Time Segment: 1 – 2.7 min							
RB	443.1	99	1.746	0.001	2.04	0.998	106
MVB	358.1	135	1.928	0.001	2.62	0.999	108
R6G	443.2	101	2.090	0.001	2.19	0.999	106
CV	372.2	156	2.284	0.001	1.78	0.998	104
Time segment: 2.7 – 5 min							
VBB	470.2	156	2.914	0.001	2.27	0.998	107
VPBBO	478.2	123	3.265	0.001	2.13	0.999	105

Figura 29.- Masas moleculares, tiempos de retención de iones identificativos de los tintes usados en las tintas bolígrafos para ser detectados por LC/MS (Lateef, 2010).

5.2.-**Validación del método analítico.**

La datación de una tinta en un documento podría ser calculada sí, fuese posible tener pistas de cómo uno o más componentes varían con el tiempo (San Román et al., 2015). Para la datación de las tintas en los documentos, y con el fin de cubrir el tiempo de éxito indicado por las metodologías actuales de datación, y, el mayor tiempo posible disponible en las muestras reales, se han realizado extracciones sucesivas (micro-discos) para los siguientes intervalos temporales:

1.- Para las tintas *Inoxcrom*[®] y *Sigma*[®], en los respectivos colores azules-negros, se han monitorizado los treinta compuestos orgánicos en 12 periodos (<1 día, 15 días, 1 mes, 2 meses, 3 meses, 4 meses, 5 meses, 6 meses, 9 meses, 1 año, 1 año y medio, y 2 años).

2.- Para las tintas *Montblanc*[®] azul y negra, se han monitorizado los treinta compuestos orgánicos en 45 periodos de tiempo (<1 hora, 1 mes, 2 meses, 3 meses, 4 meses, 5 meses, 6 meses, 7 meses, 8 meses, 9 meses, 10 meses, 11 meses, 12 meses, 13 meses, 14 meses, 15 meses, 16 meses, 17 meses, 18 meses, 19 meses, 20 meses, 21 meses, 22 meses, 23 meses, 24 meses, 25 meses, 26 meses, 27 meses, 28 meses, 29 meses, 30 meses, 31 meses, 32 meses, 33 meses, 34 meses, 35 meses, 36 meses, 37 meses, 38 meses, 39 meses, 40 meses, 41 meses, 42 meses, 43 meses, 44 meses y 45 meses).

El periodo de 4 años es el máximo tiempo de las muestras reales, ya que estas comenzaron a recogerse en marzo de 2013. Los intervalos se han utilizado para comprobar cómo cambian las propiedades de las tintas y las concentraciones de los compuestos a lo largo del tiempo.

Se analizaron blancos del papel por GC-MS y HPLC-DAD para determinar posibles contaminaciones que pudieran influir en los resultados de este estudio.

Las fibras papeleras del papel usado en la investigación han sido analizadas mediante microscopía óptica, determinando la composición química con el uso de la SEM-EDX, la DRX, la FTIR y la FLX.

El objetivo de este estudio es comprobar la aplicabilidad y los rangos temporales disponibles que ofrecen las metodologías actuales de datación de tintas basadas en: (1) la ratio de pérdida de los disolventes (factor R); (2) los cambios de solubilidad de las tintas (factor S); (3) la variabilidad de la capacidad de extracción de los disolventes (factor E), (4) la curva de antigüedad entre ratios de colorantes y disolventes (factor I); y, por último (5) la variabilidad de concentración de los ingredientes de las tintas (factor C).

En el caso de confirmar unos umbrales de tiempo temprano por el rápido reposo de los factores (R, S, E, I y C), se pretende buscar un tipo de metodología analítica, de carácter integrada y secuencial, que combinando los análisis por HPLC-DAD y GC-MS nos permita buscar una fórmula matemática que amplíe los cortos umbrales temporales en el reposo de las tintas.

5.2.1.- Ratio de decrecimiento de los compuestos volátiles de las tintas en papel (Factor R)

El Factor R se determina calculando el porcentaje cuantitativo de solventes perdidos en las tintas por someter la muestra a un envejecimiento artificial. Este procedimiento se ha determinado en cualesquiera de los 17 compuestos orgánicos volátiles existentes en los dos grupos de pares de las muestras reales de tinta de los bolígrafos Inoxcrom® y Sigma®. El periodo utilizado comprendió los dos primeros años, analizando doce períodos. La extracción sólida de los componentes volátiles de la tinta en papel se ha realizado según el procedimiento descrito por Aginsky (V. N. Aginsky, 1996a).

La única variante se ha realizado respecto al procedimiento de extracción sólida, ya que el acetonitrilo se ha sustituido por el metanol (Sterwart, 1985). El metanol es un disolvente de buena capacidad extractiva, más barato y menos tóxico que el acetonitrilo. Es más, la tendencia internacional actual es reducir y/o eliminar los disolventes fluorados.

El procedimiento de Aginsky implica separar dos partes iguales de ocho muestras (microdiscos) de la misma tinta. Los dos pares se introducen en viales independientes (4 microdiscos/vial). Las muestras del vial 1 (sample 1) son extraídas usando el procedimiento descrito en la tabla 11. Las muestras de vial 2 (sample 2) se

calientan moderadamente durante 1 hora, a una temperatura de 70 °C, luego son analizadas usando el mismo procedimiento descrito para el vial 1 (sample 1).

La ratio de decrecimiento de los disolventes de la tinta es calculada usando la ecuación (Eq. 1).

$$\text{Factor R} = [(C_{\text{Sample Set 1}} - C_{\text{Sample Set 2}}) / C_{\text{Sample Set 1}}] \times 100 \text{ (Eq. 1)}$$

Aginsky sostiene: "(...) Para determinar el Factor R, cada par de microdiscos de tinta sobre papel se separan en una Muestra "1" y en una Muestra "2", respectivamente. La muestra "1" permanece "tal cual" y la muestra "2" se somete a un envejecimiento artificial calentando a 70°C durante 1 hora. En una placa de Petri se colocan los microdiscos de tinta de la Muestra "2" de manera que el papel (no la tinta) de cada microdisco de tinta sobre papel este en contacto con la superficie de vidrio de la placa de Petri. Se caliente en un horno a 70°C durante 1 hora. Las muestras tanto calentadas como no calentadas a comparar (Muestra "1" y Muestra "2") deben equilibrarse durante la noche a temperatura ambiente y analizarse durante el día siguiente (Cantú, A.; Prough, 1987) (...)"

Method	Sample (normal)	Sample (artificial aged)
Sampling	8 microdiscs (1,25mm diameter) of the ink on paper)	
Treatment	No treatment	Moderate heating (70°C, 60min)
Strong extraction	15µL methanol ((IS, m-cresol 1000µg·mL ⁻¹)	
Analysis 2	Extract analysed by GC/MS	
Result 2	M _{strong} = mass of solvents	M _{strong} = mass of solvents
[Eq (1)]	Factor R = [(M _{sample} - M _{aged}) / M _{sample}] x 100	

Tabla 39. Procedimiento para determinar la ratio de decrecimiento de los componentes volátiles de las tintas de bolígrafo en documentos

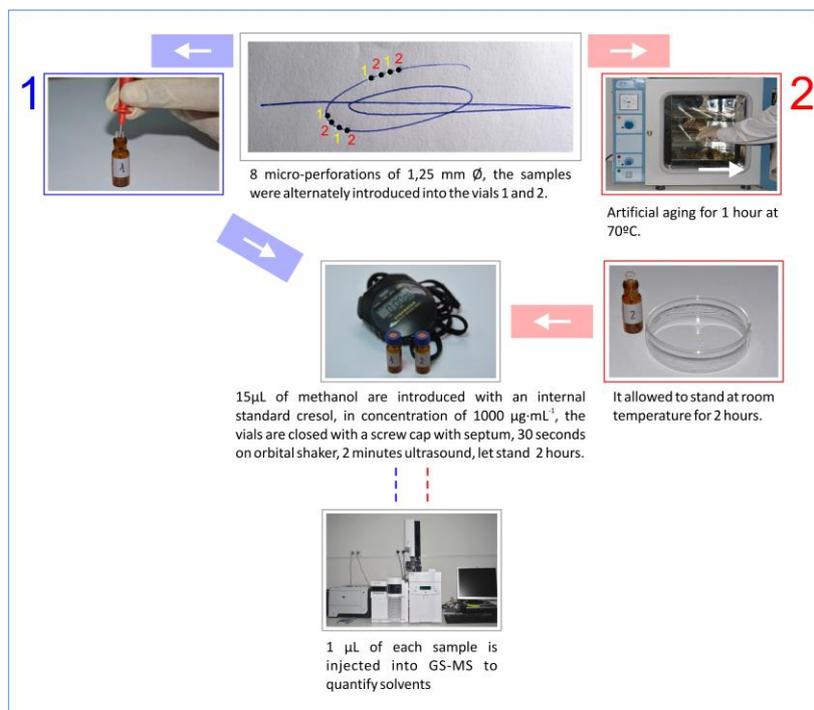


Imagen 30. Procedimiento analítico usado en la investigación para determinar la ratio de decrecimiento de los componentes volátiles de las tintas de bolígrafo.

Los umbrales señalados por las investigaciones nos indican que, la ratio de decrecimiento (por la pérdida de volatilidad del disolvente fenoxietanol), tras un envejecimiento artificial, únicamente es significativo en los primeros meses de antigüedad de la tinta en el papel.

5.2.2.- Extracción secuencial de los disolventes de las tintas de bolígrafo en papel (*Factores S, E*)

Este factor se determina mediante la relación entre las recuperaciones de n-hexano obtenidas en la muestra a analizar y la misma envejecida artificialmente. El envejecimiento artificial consiste en someter la muestra a una temperatura de 70°C durante una hora en un horno de calefacción.

$$\text{Factor S} = \left[\frac{H}{H+M} \right]_{\text{muestra}} \times 100 - \left[\frac{H}{H+M} \right]_{\text{envejecida}} \times 100 \quad (\text{Eq. 3}).$$

Este factor (S) permite determinar otro factor llamado (E) referido a la relación matemática existente entre la concentración de cada compuesto estudiado (17 compuestos orgánicos volátiles) extraídos con n-hexano (H) y la concentración de los mismos obtenidos en una segunda extracción absoluta con metanol (M).

$$\text{Factor E} = H \cdot M^{-1} \text{ (Eq. 2)}$$

Los factores S y E se han determinado monitorizando, en el modo SIM, mediante GC-MS los 17 compuestos orgánicos volátiles (tabla 38). Los estudios se han realizado en las muestras reales de tinta del bolígrafo Inoxcrom® de color negro y bolígrafo Sigma® de color azul. El periodo utilizado ha sido en los dos primeros años.

La extracción sólida de los componentes volátiles de las tintas se ha realizado mediante el uso de dos tipos de disolventes, con diferente fuerza extractiva y según el procedimiento descrito por Aginsky (V. N. Aginsky, 1996a). La variante se ha realizado respecto a los disolventes de extractabilidad, sustituyendo el tetracloruro de carbono y el cloroformo por el n-hexano y el metanol. Los datos experimentales nos han confirmado, y como era de esperar, que la facilidad de extracción de los compuestos orgánicos volátiles usados en las tintas, es mucho menor con el n-hexano frente al metanol. Este comportamiento es debido a la naturaleza no polar de n-hexano frente al carácter polar de los ingredientes de las tintas (alcoholes, glicoles, tintes de triarilmetano, etc.). Los ensayos analíticos nos han indicado una insignificante extracción de los colorantes y menor extracción de los disolventes del n-hexano frente al metanol.

Por el contrario, con el uso del metanol se lleva a cabo una completa y efectiva extracción de los disolventes y de los colorantes. La razón es por la naturaleza polar del metanol, una mayor afinidad y capacidad de extracción respecto a los componentes orgánicos de las tintas de los bolígrafos. El Factor S y E se estudió usando cuatro muestras de microdiscos que se extrajeron con 10 µL de una solución de n-hexano que contenía 0.1 mg·L⁻¹ del estándar interno usado en el estudio. Después de eliminar la solución de n-hexano, se lleva a cabo una segunda extracción con 15 µL de una solución de metanol, con el mismo estándar interno usado en la primera extracción. Los extractos de n-hexano y metanol han sido analizados por GC-MS para determinar la concentración de los disolventes.

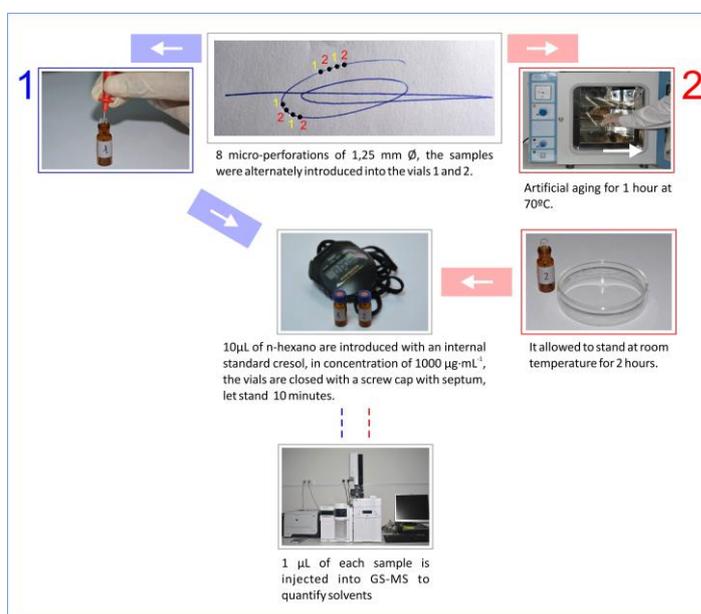
Method	Sample (normal)
Sampling	4 microdiscs (1,25mm diameter) of the ink on paper)
Treatment	No treatment
Weak extraction	10µl de n-hexane (IS, m-cresol 1000µg·mL ⁻¹)
Analysis 1	Extract analysed by GC/MS
Result 1	M _{Weak} = mass of solvent

Strong extraction	After drying, in 15µL methanol ((IS, m-cresol 1000µg·mL ⁻¹)
Analysis 2	Extract analysed by GC/MS
Result 2	M _{strong} = mass of solvent
[Eq (2)]	Factor E = M _{weak} × M _{strong} ⁻¹
[Eq (3)]	Factor S = [H/(H+M)] _{muestra} × 100 – [H/(H+M)] _{envejecida} × 100

Tabla 40. Procedimiento para determinar la ratio de decrecimiento de la extractabilidad de los compuestos volátiles de las tintas sobre documentos.

Aginsky dice respecto al procedimiento de la segunda extracción "(...) Todos los parámetros de los procesos de extracción deben ser los mismos para la Muestra "1" (microdiscos de tinta no calentados) y Muestra "2" (microdiscos de tinta calentadas). Las muestras "1" y "2" deben ser extraídas a la misma temperatura ambiente. Las muestras "1" (microdiscos de tintas no calentado) y "2" (microdiscos de tintas calentados) se colocan en viales de 0,2 ml con interior cónico; Tapón de rosca, marcados con "1" y "2", respectivamente. Para la extracción en un disolvente "fuerte", se añaden 15 µl de metanol tanto al vial "1S" como al vial "2S" y después se tapa cada vial. El procedimiento de extracción consiste en agitar la muestra con la solución de extracción durante 30s en un agitador orbital, colocarlo en un baño ultrasónico durante 2 minutos y dejarlo reposar durante 1 hora (...).

Las investigaciones vienen a indicar que la solubilidad de las tintas cambia en función del tiempo, llamando la atención la mayor facilidad de extracción usando disolventes de poca capacidad extractiva cuando las tintas son frescas. Es por ello que, se deba esperar que el n-hexano extraiga una parte importante de los disolventes de las tintas, cuando estas son frescas, esperando lo contrario cuando las tintas son más antiguas.



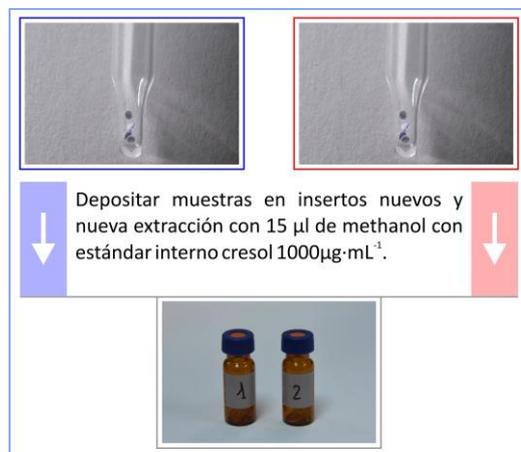


Imagen 31, 32, 33 y 34. Procedimiento analítico usado en la investigación para determinar el cambio de solubilidad y extractabilidad de los componentes volátiles de las tintas de bolígrafo sobre documentos.

5.2.3.- Concentración de los disolventes y los tintes en función del tiempo para las tintas de bolígrafo en papel.

El Factor C se ha determinado en los grupos de pares de las muestras reales de la tinta Montblanc®. El periodo utilizado ha sido el comprendido en los cuatro primeros años de antigüedad de la tinta (45 meses). El factor C se calcula mediante el porcentaje de concentración relativa (C_{relative}) de un compuesto respecto a la totalidad de las concentraciones de los treinta compuestos monitorizados (C_{total}) en este estudio. El factor C es calculado usando la ecuación (Eq. 5).

$$\text{Factor C} = [(C_{\text{relative}} - C_{\text{total}}) / C_{\text{relative}}] \times 100 \text{ (Eq. 5)}$$

Se trata de determinar la variación de la concentración relativa de los tintes y los disolventes en función del tiempo. Se toman 8 muestras de microdiscos para ser extraídas con una solución de 15 µL de metanol que contiene 0.1 mg·L⁻¹ de estándar interno. El procedimiento de extracción consiste en la agitación de las muestras por 30s en un agitador orbital y después durante 2min en un baño de ultrasonido. Las muestras se dejan reposar durante 1 hora a temperatura ambiente y en oscuridad. Los extractos son analizados por GC-MS y HPLC-DAD, para determinar la concentración relativa de los disolventes y los tintes respectivamente.

Method	Sample (normal)
Sampling	8 microdiscs (1,25mm diameter) of the ink on paper)
Treatment	No treatment
Strong extraction	15µL methanol ((IS, m-cresol 1000µg·mL ⁻¹)
Analysis 2	Extract analysed by HPLC/DAD and GC/MS
Result 2	M _{strong} = concentrations solvent and dyes
[Eq (5)]	Factor C = [(C _{relative} - C _{total})/ C _{relative}] x 100
[Eq (6)]	Factor I = factorC _{tintes} ·factorC ⁻¹ _{disolventes}

Tabla 41. Procedimiento para determinar la concentración relativa de los compuestos orgánicos (tintes y volátiles) de las tintas de bolígrafo sobre documentos

Este factor (C) permite determinar otro factor llamado en esta investigación (I), referido a la relación matemática entre la concentración de los tintes y la concentración de los disolventes. Las relaciones matemáticas se establecen buscando ratios significativas, entre los dos grupos de compuestos estudiados (17 compuestos orgánicos volátiles y 13 compuestos colores), extraídos con una sola extracción con metanol (M).

$$\text{Factor I} = \text{factorC}_{\text{tintes}} \cdot \text{factorC}_{\text{disolventes}}^{-1} \text{ (Eq. 6)}$$

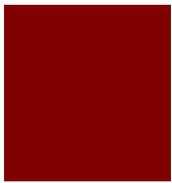
Considerando la volatilidad y estabilidad de los compuestos analizados y, teniendo en cuenta la duración del método cromatográfico (1920min para HPLC y 1536min para GC-MS), se ha podido comprobar empíricamente cómo la concentración de los disolventes y de los tintes no cambia significativamente durante la secuencia analítica.

5.2.4.- Recuperación absoluta del proceso de extracción con metanol (M).

En orden a evaluar la recuperación de los disolventes y de los tintes extraídos con metanol, dos consecutivas extracciones se han llevado a cabo con el mismo. Los resultados indicaron que las concentraciones de los compuestos orgánicos obtenidos en la segunda extracción con metanol, se encuentran por debajo de los LOD. Estos resultados coinciden con los obtenidos en otros estudios (Antonio et al., 1995; Ezcurra et al., 2010). Cuando observamos el porcentaje de recuperación del fenoxietanol empleando la extracción secuencial, siendo el disolvente 1 n-hexano y el disolvente 2 metanol, concretamente en la tinta negra de la marca inoxxrom, el porcentaje de recuperación expresado en µg/L refleja una recuperación en la segunda extracción por encima del 98,5%.

fenoxietanol	n-Hexano^(ext.1)	Metanol^(ext.2)	Metanol^(ext.3)	Recuperación
T=0	11.105,59	2734,49	206,78	98,5%
T=7	1.888,75	636.69	<LOD	99,9%
T=30	1.463,91	510.43	<LOD	99,9%
T=60	868,95	435.73	<LOD	99,9%
T=90	839,03	437,76	<LOD	99,9%
T=150	1.049,81	449,72	<LOD	99,9%
T=180	880,77	415,35	<LOD	99,9%
T=270	732,43	357,85	<LOD	99,9%
T=360	835,46	408,03	<LOD	99,9%
T=540	808,08	397,58	<LOD	99,9%
T=720	455,78	307,65	<LOD	99,9%

Tabla 42.- Porcentajes de recuperación del fenoxietanol, en función del tiempo, mediante la extracción secuencial n-hexano (1) y metanol (2) en la muestra de tinta inoxxrom negra usada en este estudio.



7.- RESULTADOS

7.1.**La composición del sustrato de papel utilizado en el estudio.**

Los papeles utilizados para las muestras reales de este estudio son de la marca HP, color blanco, formato A4 (en tamaño 210x297mm), y, con un peso de 80gm/m². Este papel ha sido registrado en el año 2011 por la compañía Hewlett-Packard® (Palo Alto, USA), y es distribuido en el territorio nacional por la “Compañía Internacional del Papel”. Es un producto de la ciudad de Luiz Antonio (Brasil, Internacional Paper Do Brasil Ltda. Rodovia SP255, Km 41.2. 14210-000). Los estudios de caracterización sobre estos papeles se han realizado con el único objetivo de conocer la posible existencia de compuestos similares a los monitorizados en la investigación.

Las metodologías moleculares y elementales empleadas para la caracterización de los papeles usados en este estudio, y en los casos forenses, se han realizado en los laboratorios de: (1) Arte-Lab (Madrid); (2) SEGAI (Universidad de La Laguna); (3) y, en el mismo laboratorio de este investigador (Servicio de Tecnología Molecular ICAC). Las metodologías usadas son:

1. Microscopía óptica con luz polarizada, incidente y transmitida. Luz halógena y ultravioleta.
2. Microscopio metalográfico Olympus BX41.
3. Tinciones de las fibras papeleras mediante los reactivos Herzberg, reactivo “C” de Graff y reactivo Loffton Merritt, ambos según aplicación de la norma UNE 57-021-92 (García Hortal, 2007).
4. FTIR y FTIR-ATR. Perkin Elmer Spectrum One (400 – 4000cm⁻¹).
5. Microscopía electrónica de barrido – microanálisis mediante espectrometría por dispersión de energías de rayos X (SEM–EDS). Hitachi S 3000 N – Oxford Instruments S. INCA.
6. FLX, de energía dispersiva Thermo Electron, modelo Niton XL3T TA, de la marca PANATEC.
7. Difractómetro PANalytical X’Pert Pro, con detector ultrarápido X’Celerator con radiación monocromática de cobre (longitud de onda: 1.5418 Å).
8. GC-MS Agilent 6850N/5975C (Agilent Technologies, Palo alto, CA, USA).
9. Agilent serie 1260 Infinity HPLC system, con un detector DAD (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA).

Los resultados analíticos de este tipo de papeles (muestra 1), y de otros pertenecientes en los casos forenses (muestras 2 a 6), no ha evidenciado la existencia de ingredientes que pudieran menoscabar los resultados cuantitativos con algunos de los treinta compuestos orgánicos monitorizados en las tintas.

7.1.1.- Determinación del recubrimiento de los papeles

Los estudios mediante FTIR llevados en las superficies de cuatro papeles (1 a 4), han revelado los espectros típicos de los materiales celulósicos con cargas añadidas.

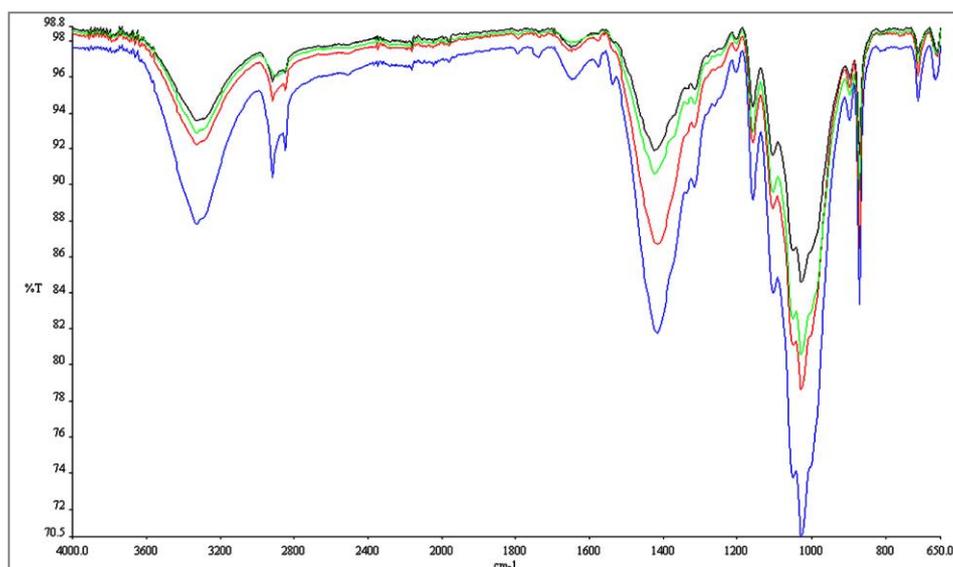


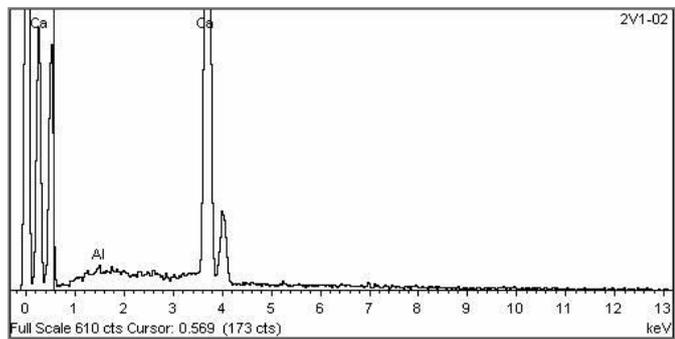
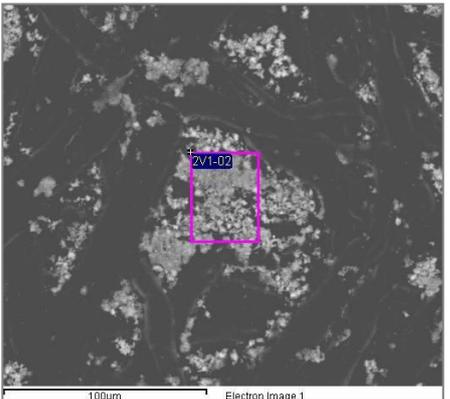
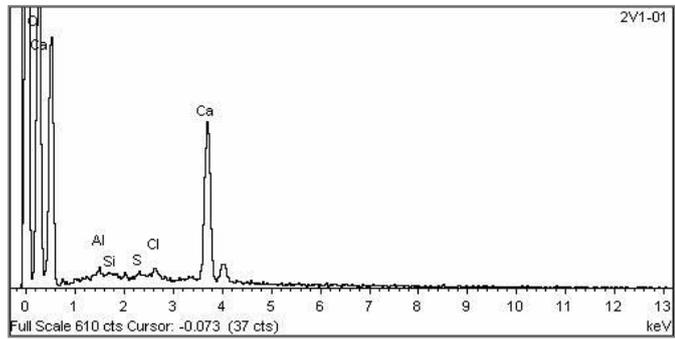
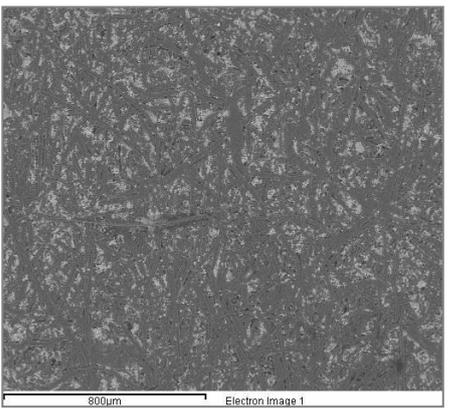
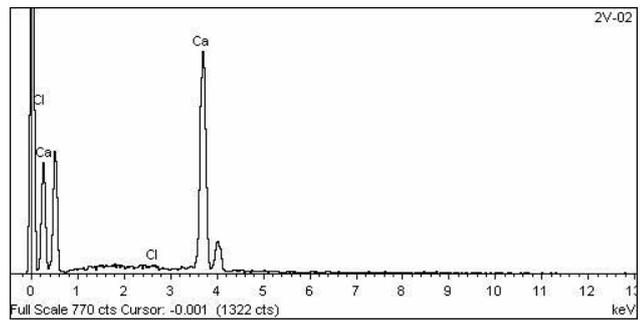
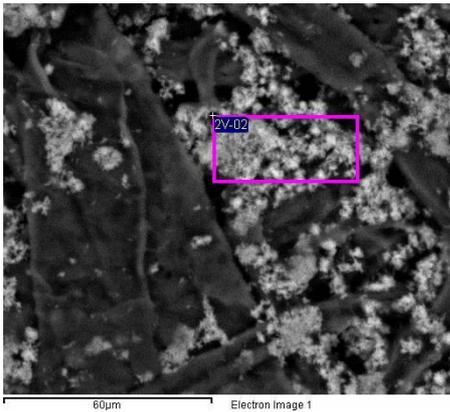
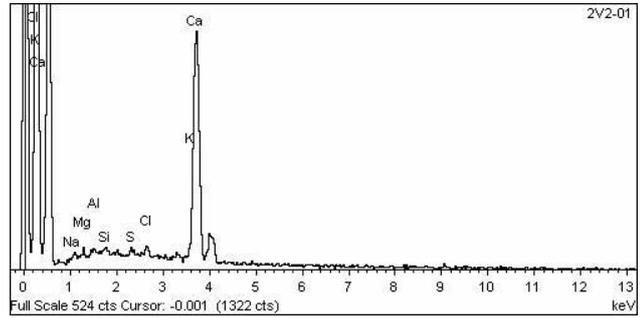
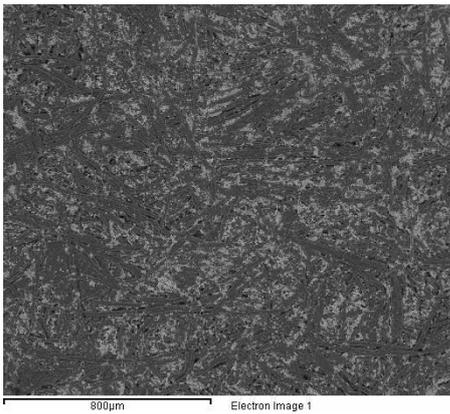
Imagen 35.- FTIR de las superficies de cuatro papeles usados para la deposición de las muestras reales de tintas y de casos forenses.

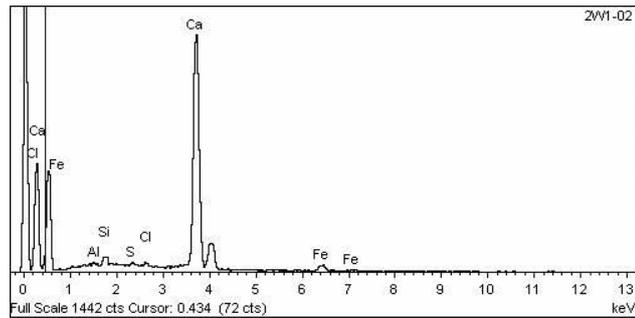
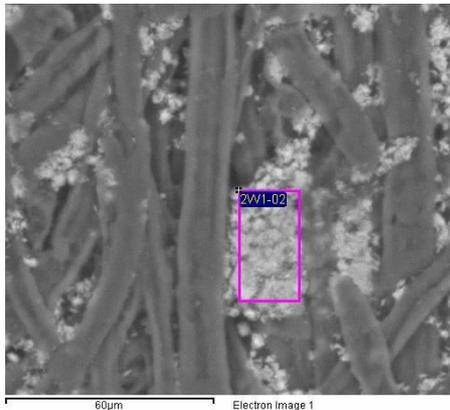
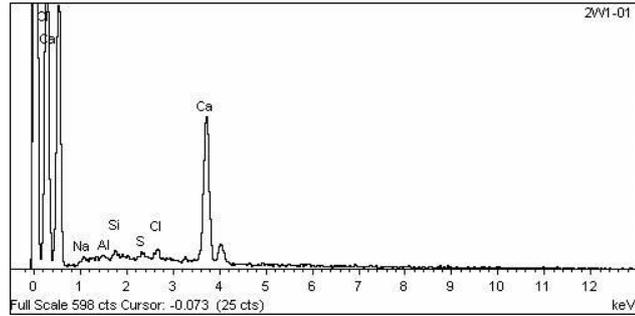
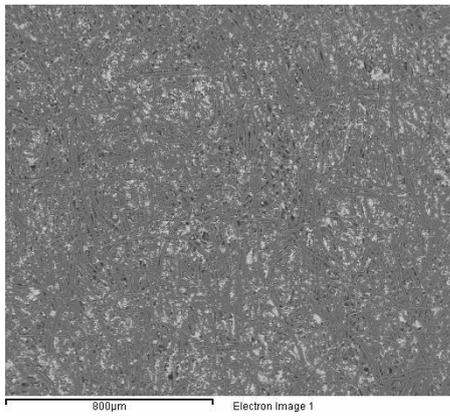
7.1.2.- Determinación de los materiales de carga de los papeles.

Los análisis realizados para caracterizar los principales elementos constituyentes de los papeles usados en el estudio, y, en los casos forenses, se han obtenido por las imágenes de SEM mediante la detección de electrones secundarios, los microanálisis elementales cualitativos y semicuantitativos (a partir de la energía dispersada por los rayos X, en las muestras), y, por la obtención de los elementos de las superficies analizadas por EDX.

Las imágenes 36 a 47 se corresponden con las fotografías y los espectros EDS tomadas mediante SEM sobre las superficies del papel usado en el estudio (muestra 1), y, por otro lado, dos papeles diferentes de casos forenses (muestras 2 a 3). Las

fotos de la izquierda se corresponden con el área analizada, de aproximadamente 1,7mm, a la derecha sus correspondientes espectros EDS.





Imágenes 36 a 47.- Microfotografías de las áreas y espectros EDS obtenidas con SEM en los papeles usados en el estudio y los casos forenses.

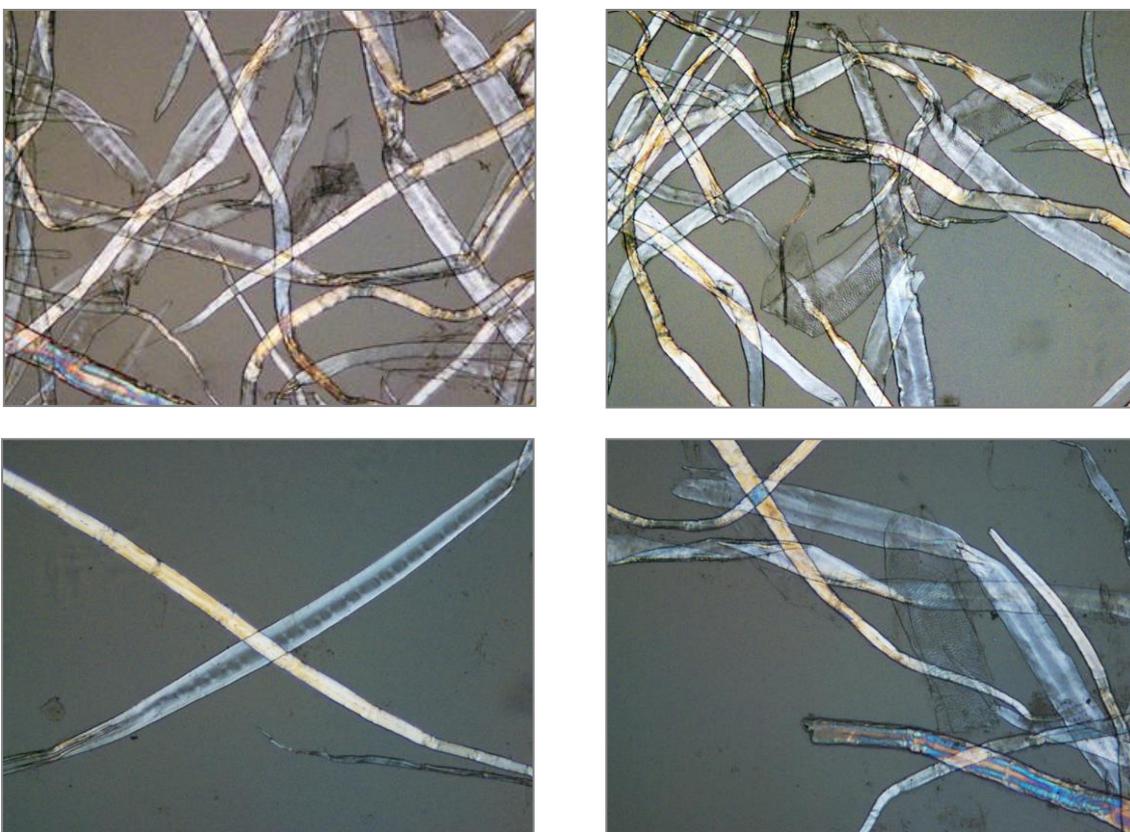
Los espectros indican que el material de carga predominante es el carbonato cálcico, con baja proporción de caolín. Cuando se analizan zonas de mayor tamaño, se detectan otros elementos que pueden relacionarse con contaminantes ambientales, y que, nada tienen que ver con los compuestos monitorizados en las tintas.

Elemento	Muestras de los papeles					
	1	2	3	4	5	6
O (% át)	92,76	92,85	91,31	89,19	87,81	87,95
Ca (% át)	6,62	6,53	7,59	10,03	10,40	10,48
Cl (% át)	0,29	0,26	0,29	0,51	0,53	0,55
Si (% át)	0,33	0,35	0,36	0,27	0,21	0,31
Mg (% át)	---	---	0,20	---	0,18	0,18
Na (% át)	---	---	0,27	---	0,57	0,52
S (% át)	---	---	---	---	0,17	---
Al (% át)	---	---	---	---	0,13	---
O/Ca	14,11	14,22	12,03	8,89	8,44	8,39

Tabla 43.- Composición elemental promedio de otra muestra de papel usada en el estudio (1), y, otras cinco muestras de papeles observados en los casos forenses.

7.1.3.- Determinación del tipo de pasta empleada en los papeles.

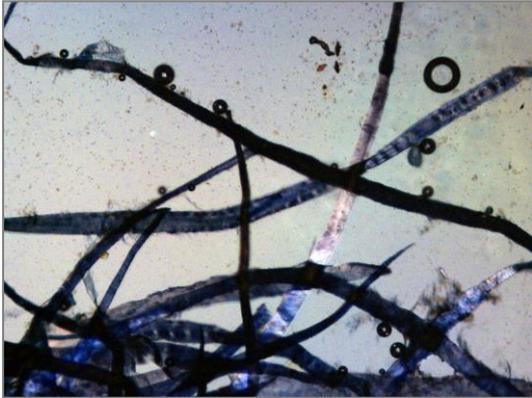
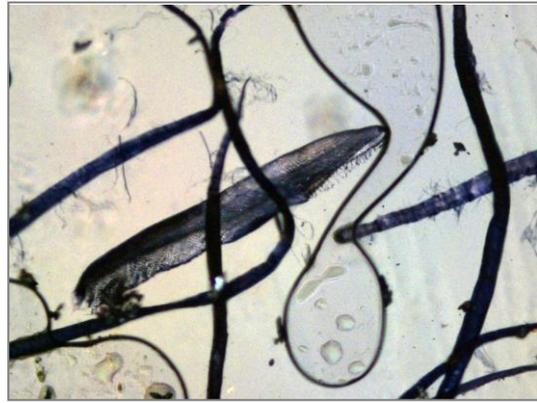
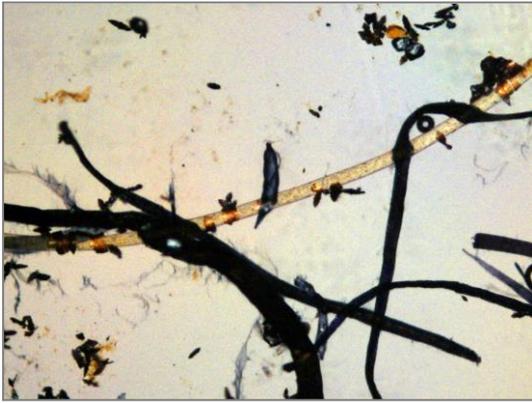
Los estudios realizados al microscopio de las fibras, sin teñir, correspondientes a las muestras de los papeles (muestras 1 y 2), revelan características típicas de una mezcla de coníferas (traqueidas) y de frondosas (en menor proporción de elementos de vasos).



Imágenes 48 a 51.- Detalle al microscopio de las fibras de papel (sin teñir) que han sido usados en el estudio y en los casos forenses.

Cuando las fibras se tiñen con el reactivo Herzberg (García Jiménez, Jesús.; Rodríguez Rodríguez, 2005), los estudios de las fibras al microscopio, revelan características típicas las pastas químicas, con mezcla de pocas fibras de pasta mecánica (estas últimas poco representativas).

Las características típicas de las fibras teñidas con el reactivo Herzberg se pueden observar en las imágenes 52 a 55.



Imágenes 52 a 55.- Detalle al microscopio de las fibras de papel usadas en el estudio y en los casos forenses (tinción del reactivo Herzberg).

Cuando las fibras se tiñen con el reactivo "C" de Graff (García Jiménez, Jesús.; Rodríguez Rodríguez, 2005), los estudios de las muestras de papel realizados al microscopio, revelan características típicas las pastas de coníferas blanqueadas al sulfato y al sulfito, mezcladas con pastas de frondosas blanqueadas al sulfato y al sulfito, estas últimas en baja proporción.

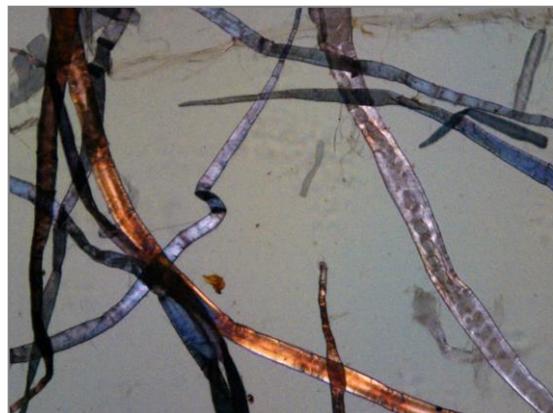
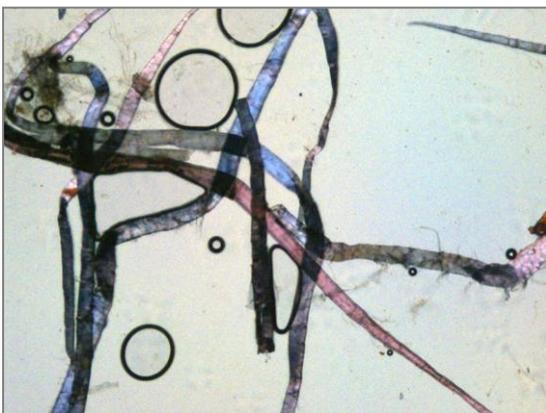


Imagen 56 a 57.- Detalle al microscopio de las fibras de papel usadas en el estudio y en los casos forenses (tinción del reactivo "C" de Graff).

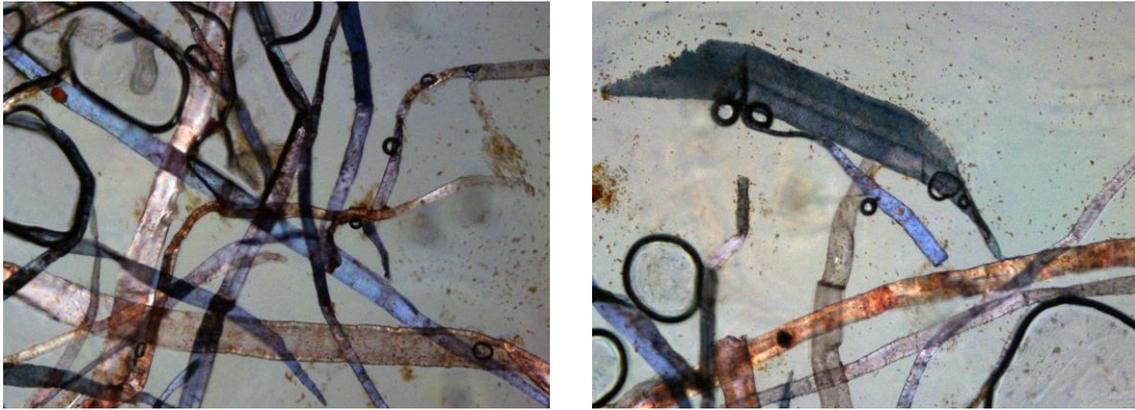
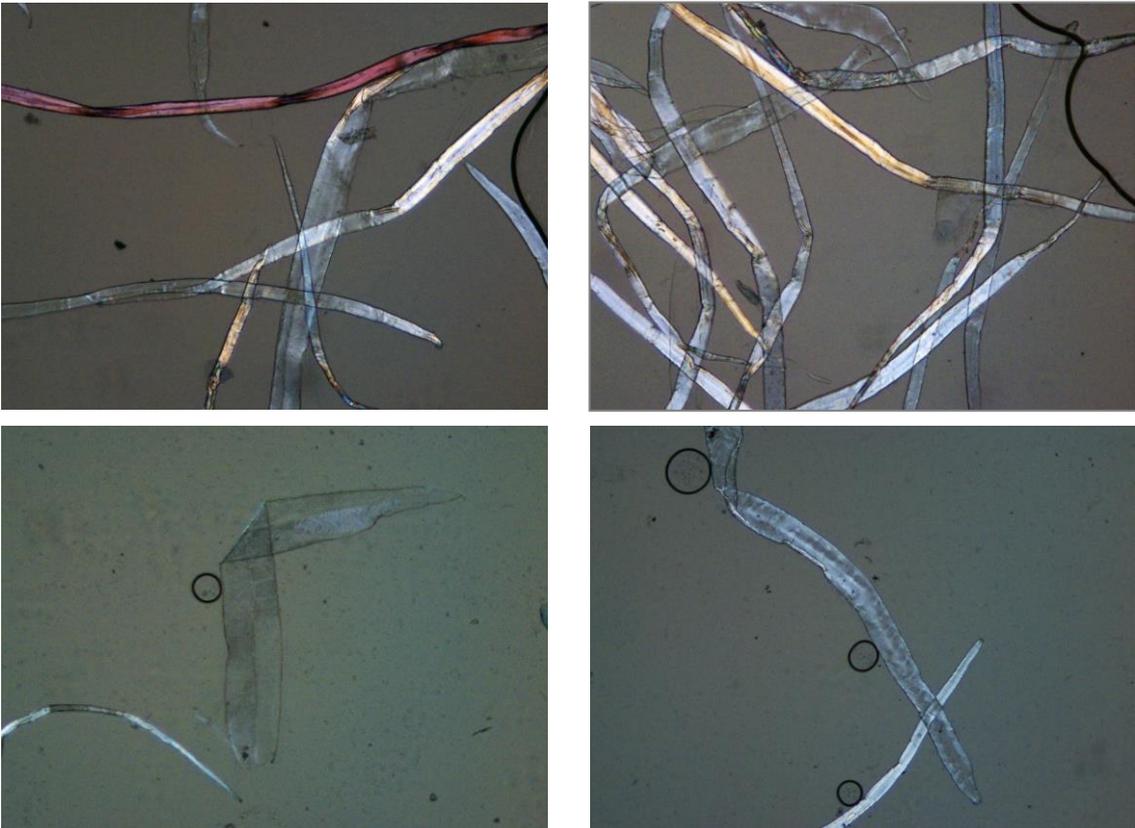


Imagen 58 a 59.- Detalle al microscopio de las fibras de papel usadas en el estudio y en los casos forenses (tinción del reactivo "C" de Graff).

Por último, cuando las fibras se tiñen con el reactivo Loffon Merrit (García Jiménez, Jesús.; Rodríguez Rodríguez, 2005), los estudios realizados al microscopio en las muestras de los papeles, revelan características típicas de las pastas químicas de coníferas y de frondosas (menor proporción), blanqueadas al sulfato y al sulfito.



Imágenes 60 a 63.- Detalles al microscopio de las fibras de los papeles usados en el estudio y en los casos forenses (con tinción del reactivo Loffon Merritt).

7.1.4.- Determinación de la estructura cristalina y amorfa de los papeles empleados en el estudio, y, en los casos forenses.

Los espectros de difracción de las muestras de los papeles identifican claramente la fase de la calcita (CaCO_3). En algunas ocasiones se observan picos a $28,7^\circ$ que, pueden corresponderse a alguna fase de dióxido de silicio (SiO_2)

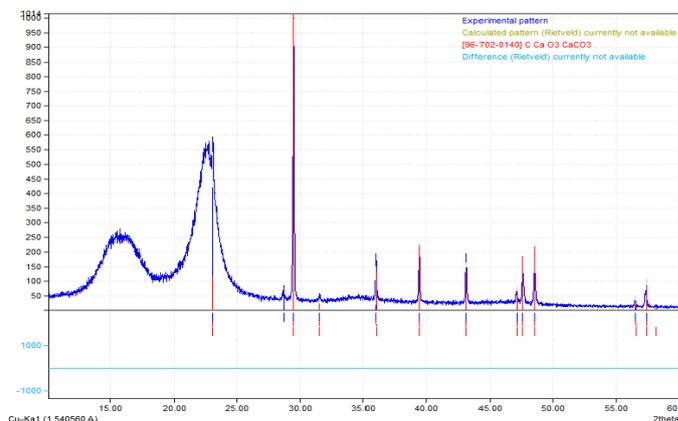


Imagen 64.- Identificación de la fase de la calcita y un pico de posible dióxido de silicio en la muestra de papel usada en este estudio.

Los papeles usados en el estudio, y, en los casos forenses, muestran unos índices de cristalinidad homogéneos. Las fases son mayoritariamente cristalinas, predominando la calcita. Se han observado picos débiles, alrededor de $28,6^\circ$, que, aunque no se han podido asignar a fases cristalinas determinadas, lo más probable es que procedan del compuesto dióxido de silicio.

Muestra	I_{200}	$I_{\text{non-cr}}$	Index CA (%)
1	551,83	106,50	80,7
2	558,81	123,49	77,9
3	555,61	112,57	79,0
4	314,78	62,02	80,3
5	270,92	54,86	79,7
6	263,77	50,39	80,9

Tabla 44 Porcentaje de fase cristalina de los papeles usados en el estudio y en los casos forenses

7.1.5.- Determinación de la posible existencia de disolventes en las composiciones de los papeles empleados en este estudio.

Los cromatogramas deconvolucionados, en el modo SIM, para detectar la existencia de los 17 compuestos monitorizados en el estudio, han arrojado resultados

negativos respecto a ingredientes similares a los monitorizados. No se observa la existencia de disolventes en los papeles de estudio que se encuentren en los ingredientes de las tintas de los bolígrafos actuales. Los dos picos mayoritarios se corresponden con los patrones internos utilizados en este tipo de extracción (m-cresol y fenoxietanol deuterado). Los picos minoritarios son trazas que, no se corresponden con ninguno de los disolventes monitorizados en el estudio, siquiera hallamos iones similares (salvo el 57).

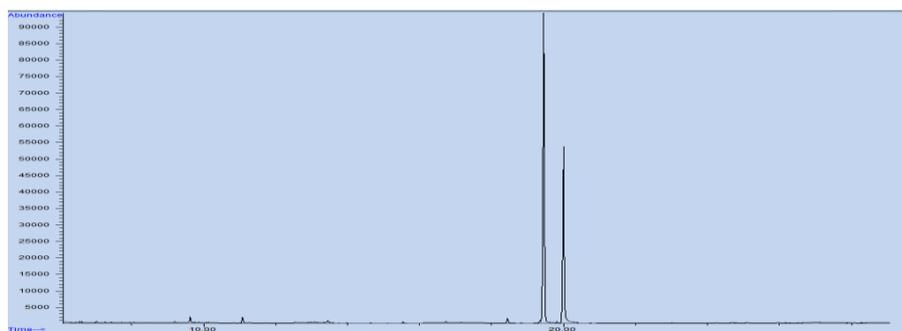
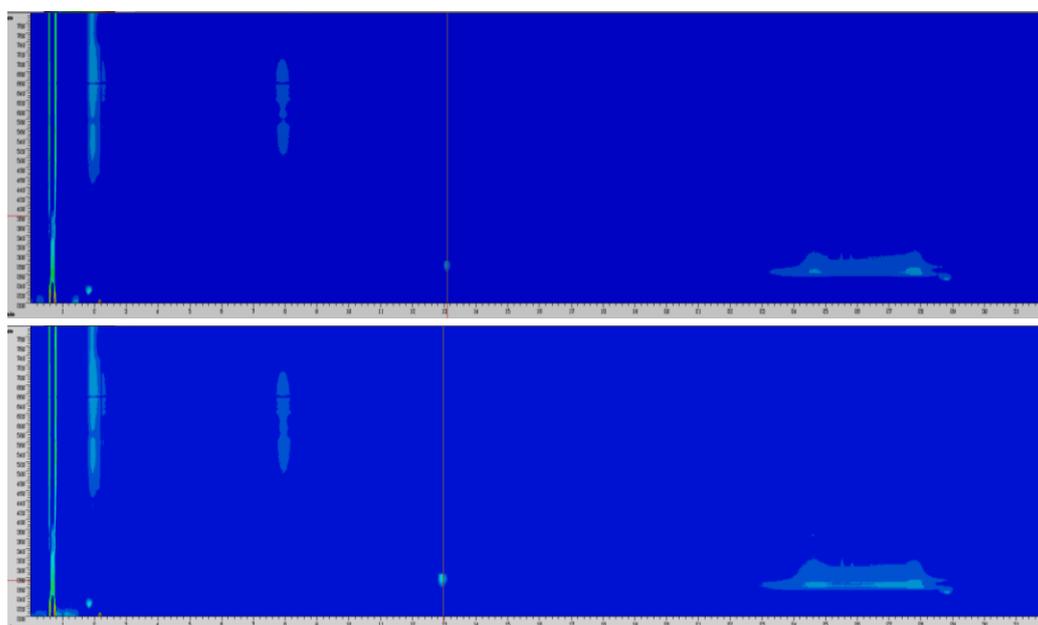


Imagen 65.- Cromatograma, en el modo SIM, del papel usado en el estudio sometido a un proceso de extracción con metanol y estándar interno $1000\mu\text{g/L}^{-1}$ (m-cresol y fenoxietanol deuterado).

7.1.6.- Determinación de la existencia de colorantes en la composición de los papeles empleados en este estudio.

En el análisis por HPLC-DAD, no hemos detectado en los papeles la existencia de tintes monitorizados en esta investigación.



Imágenes 66-67. Cromatogramas multilongitud de onda (3D Plot) en dos muestras de papel analizadas por HPLC-DAD.

7.1.7.- Consideraciones sobre la existencia de compuestos orgánicos de interferencia en los papeles usados en este estudio, y, en los papeles de los casos forenses.

Los estudios preliminares realizados empleando las anteriores tecnologías moleculares, elementales y microscópicas, indican que los sustratos de los papeles empleados se caracterizan por una mezcla mayoritaria de pasta química de coníferas y frondosa, esta última en menor proporción, estando blanqueadas al sulfato y al sulfito, con una carga importante de carbonato cálcico.

Por otro lado, no se han detectado capas de recubrimientos en los papeles, predominando la fase cristalina de la calcita, y, otra fase no determinada que puede ser dióxido de silicio. No hemos detectado colorantes (tintes) o disolventes (COVs) que pudieran interferir en los resultados de los perfiles analíticos de las seis muestras reales de tintas investigadas. Por último, los estudios realizados con los papeles, de algunos casos forenses seleccionados al azar, no difieren significativamente en la composición elemental con los papeles usados en el estudio, no hallando ingredientes que puedan menoscabar los resultados de esta investigación.

7.2.

El perfil estático de las tintas.

7.2.1. Los compuestos estables en función del tiempo.

En la tabla 45, se recogen las concentraciones iniciales de los disolventes y los tintes de las seis tintas estudiadas. Los análisis se han realizado según los procedimientos descritos en el capítulo 6. Los compuestos (disolventes y tintes) se han cuantificado empleando GC-MS y HPLC-DAD, respectivamente.

Las muestras reales, de cada uno de los grupos de pares (negras y azules), de las tintas de los bolígrafos (Inoxcrom®, Sigma® y Montblanc®) usadas en el estudio, se representan en la tabla 45 (antigüedad <15min.), tras su deposición al papel.

Pen	Solvents ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Dyes ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
blue Innoxchrom®	Hexylene Glycol (1.610) Benzyl alcohol (1.687) Phenol (<LOQ) fenoxietanol (26.321)	Acid Blue 9 (509) Erioglaucine (1.508) Pararosanilina Hidrocloride (320) Tetramethyl pararosanilina (796) Methyl Violet B Base (16.644) Crystal Violet (2.086)

Black Inoxcrom®	2-Etil-1-Hexanol (39) Hexylene Glycol (166) Benzyl alcohol (428) fenoxietanol (13.840)	Metanil Yellow (12.762) Tetramethyl pararosnilina (1.103) Methyl Violet B Base (28.549) Crystal Violet (8.342)
Blue Sigma®	Benzyl alcohol (900) fenoxietanol (6.345)	Victoria Pure Blue (9038) Metanil Yellow (294) Tetramethyl pararosnilina (4.213) Methyl Violet B Base (34.780) Crystal Violet (3.596)
Black Sigma®	Benzaldehyde (<LOQ) Benzyl alcohol (6.776) Phenol (<LOQ) fenoxietanol (16.997) Diphenylamine (424)	Metanil Yellow (90.791) Victoria Blue B (4.303) Tetramethyl Pararosnilina (5.039) Methyl Violet B Base (90.791) Crystal Violet CV (10.419)
Blue Montblanc®	Benzaldehyde (157) 2-ethylaniline (92) Benzyl alcohol (21.741) Phenol (<LOQ) fenoxietanol (49.125)	Victoria Pure Blue BO (33.731) Victoria Blue B (456) Tetramethyl pararosnilina (1.072) Methyl Violet B Base (33.462) Crystal Violet (3.332)
Black Montblanc®	2-Etyl-1-Hexanol (75) Benzaldehyde (246) Benzyl alcohol (22.226) fenoxietanol (81.734) Dyphenylamine (2.565)	Metanil Yellow (68.554) Tetramethyl pararosnilina (1.242) Methyl Violet B Base (121.293) Crystal Violet (37.983)

^aDyes were analyzed in a previous work by thin layer high pressure liquid chromatography (HPLC) with diode array detector (DAD), followed by the identification by high resolution mass spectrometry HRMS, modelo VG AutoSpec, (Fisons Instrument, UK)

^bSolvents were analyzed in a previous work by thin layer gas chromatography-mass spectrometry GC/MS

Table 45. - List the studied inks along with their chemical compositions

Con esta antigüedad (<15min), todas las tintas de este estudio pueden discriminarse con éxito. Los ingredientes combinados de los compuestos orgánicos (disolventes y tintes), permiten discriminar las tintas usando enfoques cuantitativos como cualitativos; si bien, en un posterior periodo de tiempo precoz, generalmente por encima de los 3 meses, muchos de los disolventes que permiten discriminar inicialmente las tintas se evaporan y quedan por debajo de los límites de detección LOD en el GC-MS. La razón es, la elevada y rápida volatilidad natural de algunos de los disolventes empleados en las formulaciones de las tintas, tras su deposición al papel.

Los ingredientes que, por su rápida volatilidad natural en el sustrato de papel, desaparecen en un corto intervalo de tiempo (>14 meses) de los perfiles de las tintas indicados en la tabla 45 son:

- (1) El hexileno glicol (HG) desaparece después de los siete días en la tinta negra Inoxcrom[®], y, después de los 30 días en la tinta azul Inoxcrom[®].
- (2) La diphenylamine (DH), en la tinta negra Montblanc[®], queda por debajo del LOQ en el GC-MS, a partir de los 30 días. En cambio, en la tinta negra Sigma[®], con independencia de la menor concentración inicial de este compuesto respecto a la anterior, el compuesto diphenylamine (DH) sigue detectándose en cantidades significativas durante los dos primeros años.
- (3) El benzaldehyde (B) en las tintas azul-negra Montblanc[®], y, en la tinta negra Sigma[®], queda en cantidades residuales (por debajo del límite de cuantificación del GC-MS), a partir de los 30 días.
- (4) El compuesto 2-ethylaniline (EA2), en la tinta Montblanc azul[®], no se vuelve a detectar a partir de los 16 meses.

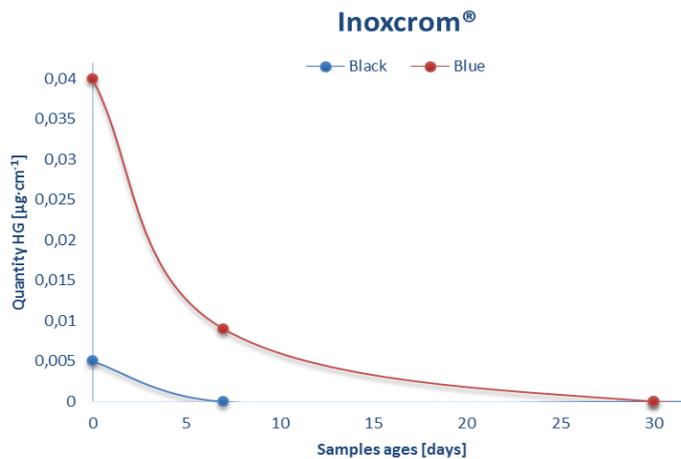
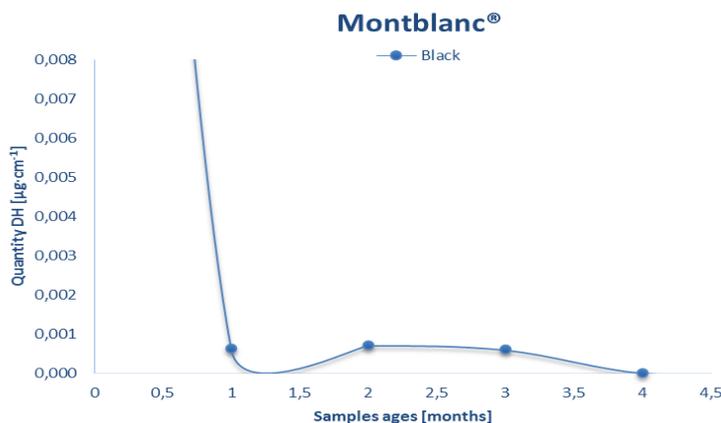


Imagen 68. Curva de envejecimiento del compuesto hexylene glicol (HG) en las tintas -azul y negra- de la marca Inoxcrom[®]. La concentración de este compuesto queda por debajo del límite de detección (LOD), a los 7 días en la tinta negra, y, a los 30 días en la tinta azul.



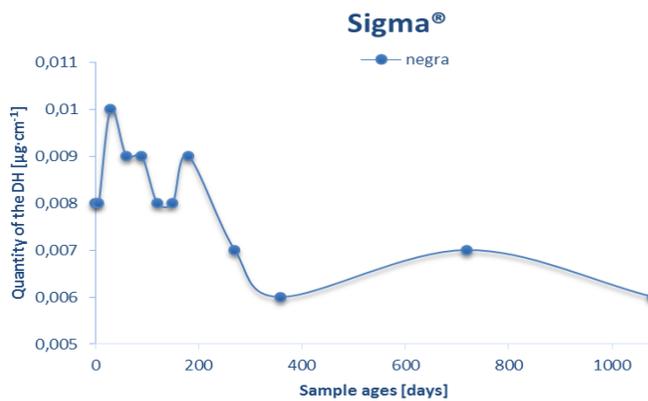


Imagen 69 y 70. Curva de envejecimiento de la diphenylamine (DH) en las tintas negras de las marcas Sigma® y Montblanc®. La concentración de este compuesto queda por debajo del límite de cuantificación (GC-MS), a los 30 días, en la tinta negra Montblanc®, y, por otro lado, se mantiene en concentraciones significativas durante el intervalo de los dos primeros años en la tinta negra Sigma®.

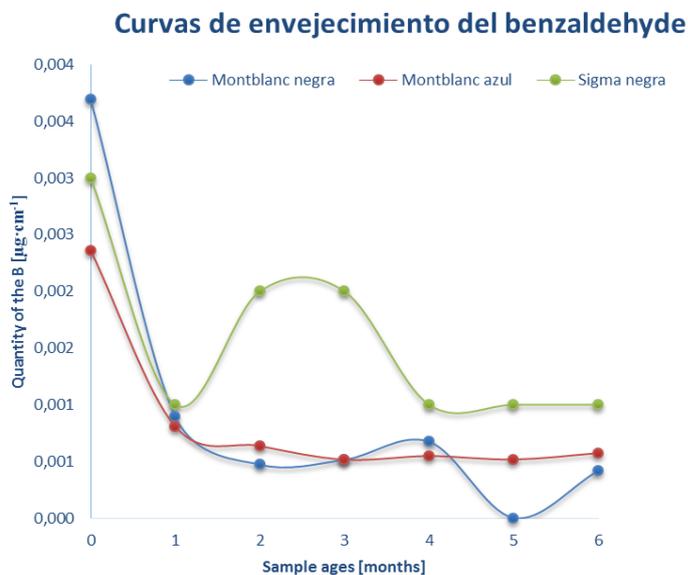


Imagen 71. Curva de envejecimiento del benzaldehyde (D) en los dos grupos de tinta Montblanc® y en la tinta negra de la marca Sigma®. A partir de los 30 días, la concentración de este compuesto queda cercano al límite de cuantificación en la tinta negra Sigma®, y, por debajo del límite de cuantificación en las tintas azul-negra Montblanc®.

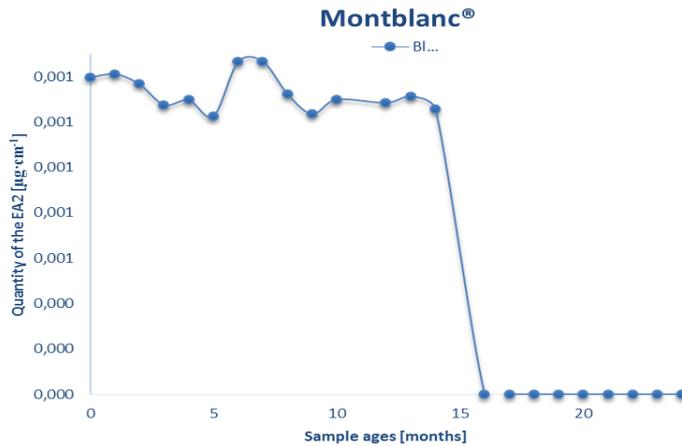
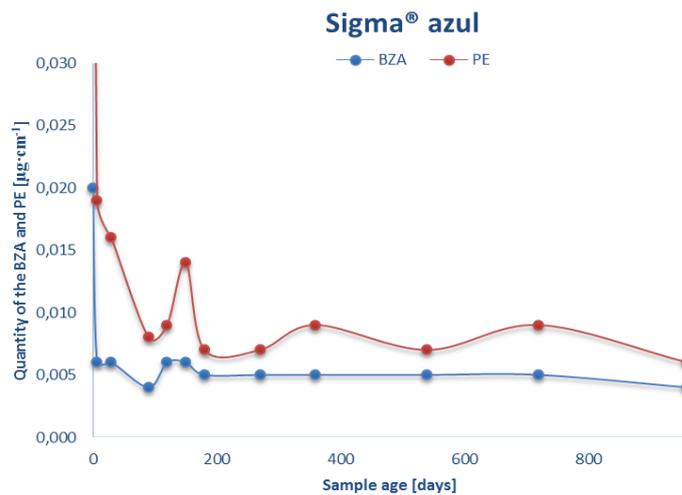
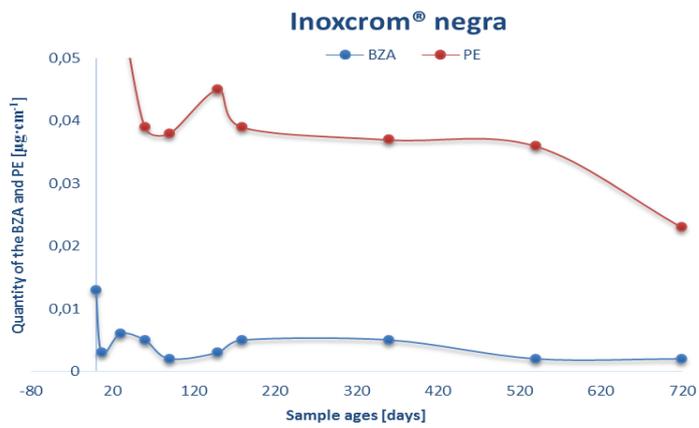
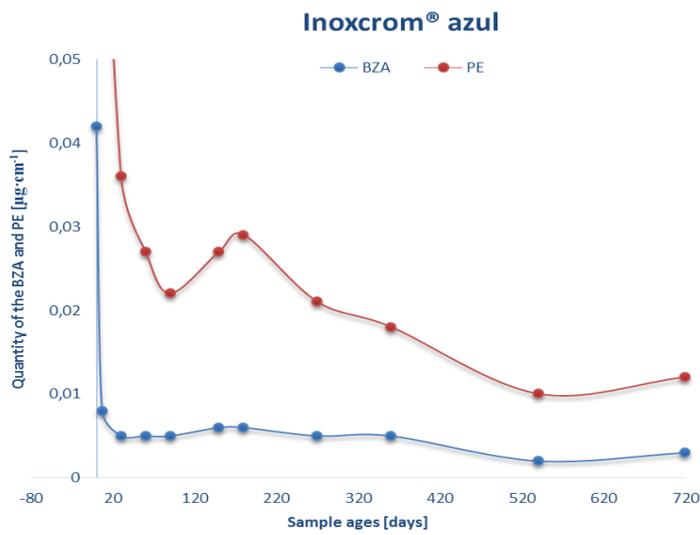
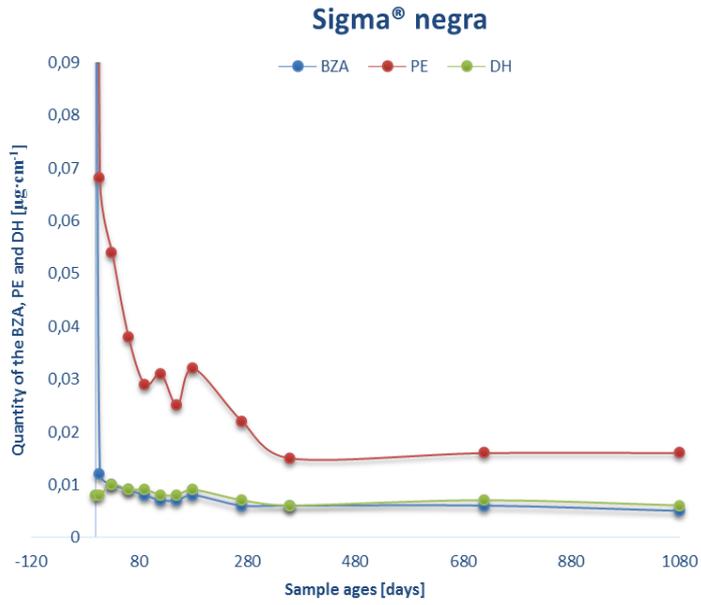
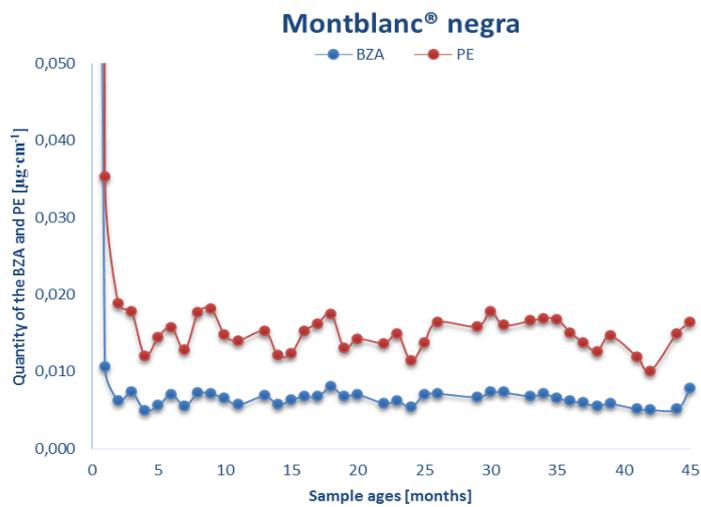
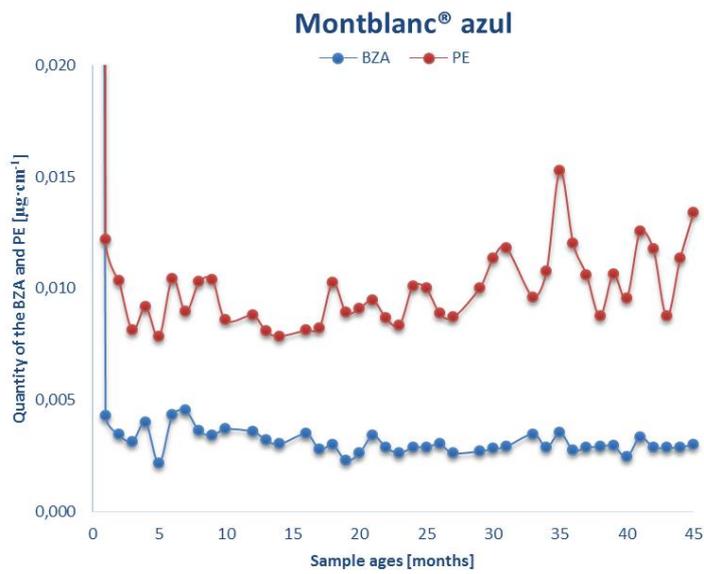


Imagen 72. Curva de envejecimiento del 2-Ethylanilina (EA) en la tinta azul Montblanc®, la que se caracteriza porque se queda por debajo del límite de detección, a partir de los 16 meses.

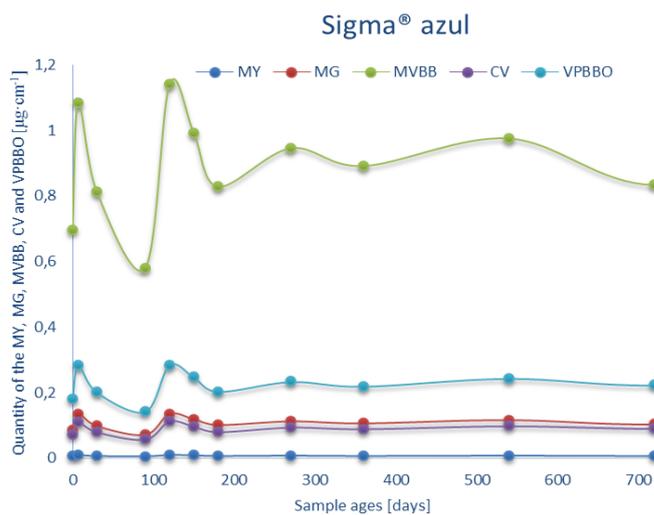
Los únicos disolventes que, en su totalidad, se mantienen tras la deposición de la tinta al papel, ocurre únicamente en la tinta azul Sigma®, ya que, inicialmente los únicos disolventes detectables han sido el PE y el BZA. Estos datos son acordes al resto de las tintas de este estudio, ya que los disolventes que siempre se mantienen en cantidades detectables, en todas las tintas, son el PE y el BZA, y, en ocasiones, la DH.

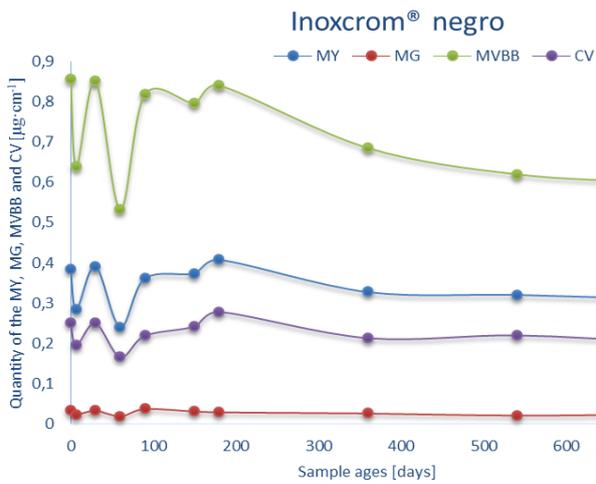
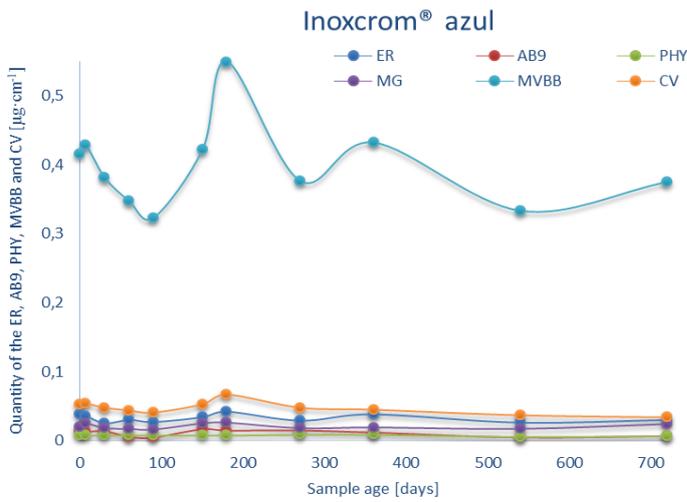
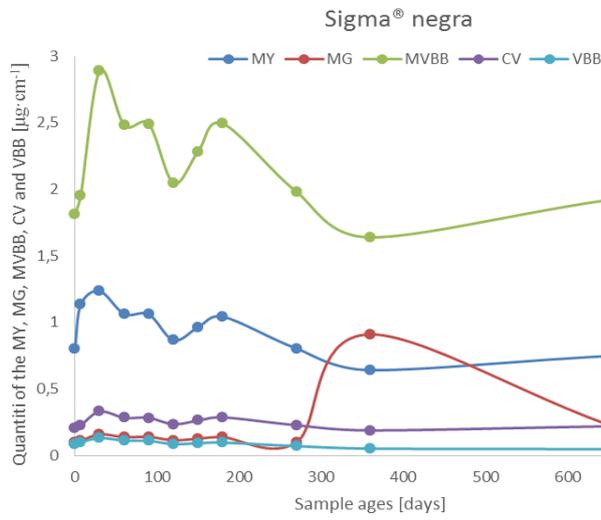


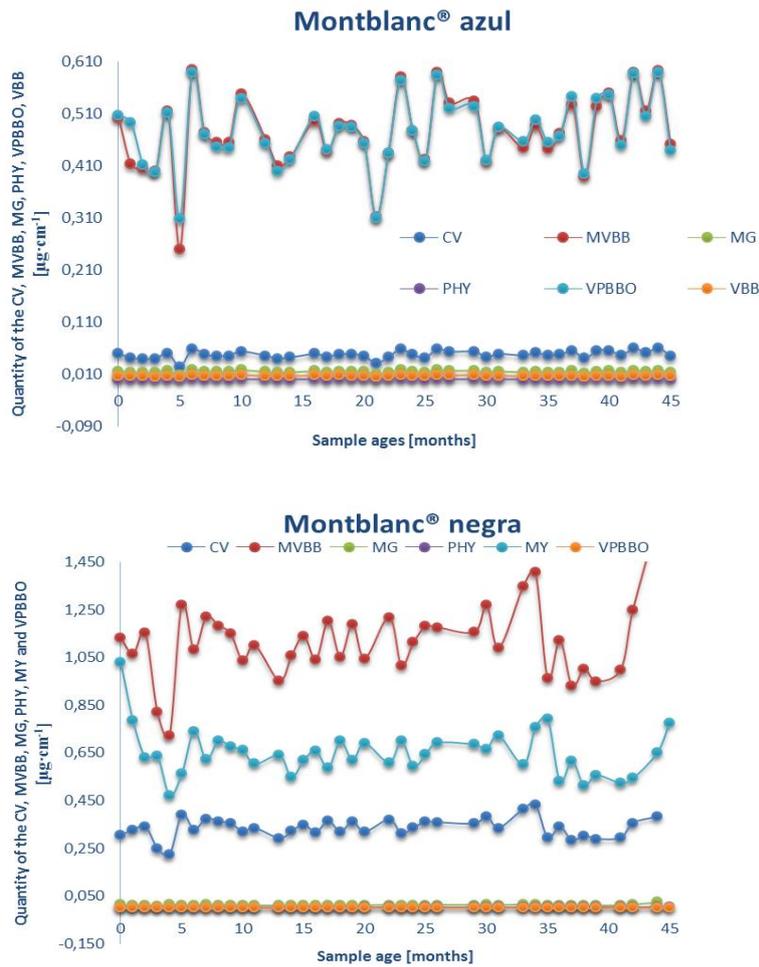




Imágenes 73 a 78. Curvas de envejecimiento representativa de los únicos disolventes que se mantienen en cantidades detectables y cuantificables en las tintas azules-negras Inoxcrom®, Sigma® y Montblanc® (salvo el PHE).

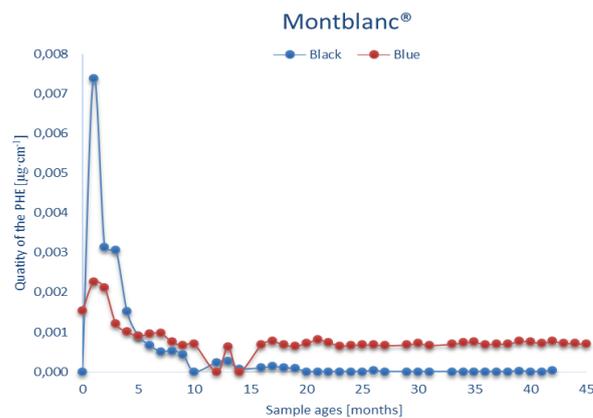
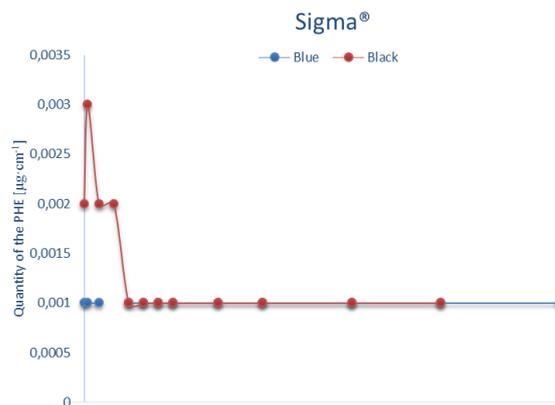
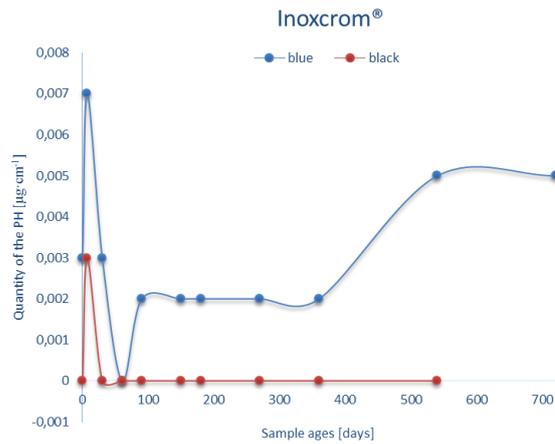






Imágenes 79 a 84. Curvas de envejecimiento de los tintes, todos en cantidades detectables y cuantificables, en las tintas azules-negras Innoxrom®, Sigma® y Montblanc®.

Por otro lado, la cantidad de PHE es invariable en el tiempo, posiblemente porque este compuesto orgánico, altamente volátil en el sustrato de papel, es un compuesto de degradación de los tintes de triarilmetano usados en todas las tintas de este estudio. La dinámica común, a casi todas las tintas (salvo las azules Sigma® y Montblanc®), es que, las concentraciones de PHE aumenten en cantidades significativas, a lo largo de los tres primeros meses. En otras ocasiones, y aunque el aumento de las cantidades de PHE es menos significativa, a veces estos aumentos se observan a finales de los intervalos de tiempo medidos en el estudio.



Imágenes 85 a 87. Curvas de envejecimiento del PHE (Inoxcrom[®], Sigma[®] y Montblanc[®]).

Los tintes son los únicos compuestos que se mantienen estables, en el tiempo analizado, para todas las tintas estudiadas, con poca variabilidad cuantitativa. Si cabe, a medida que avanza la antigüedad de las tintas aparecen en los cromatogramas otros picos (no principales) que, pueden asociarse a productos de degradación.

Por esta razón, a partir de tiempos >6 meses, por lo general, los disolventes dejan de ser compuestos significativos para discriminar las tintas. Son el PE y el BZA, y, en concentraciones mucho menores (a veces por debajo de los límites de

cuantificación), el PHE, el EH y B, los compuestos orgánicos volátiles más comúnmente encontrados en las muestras de tintas de este estudio. Por otro lado, y con independencia de la naturaleza fotolábil de los tintes, son estos compuestos coloros los que tienen un mayor poder de discriminación por la eventual estabilidad de las cantidades con el paso del tiempo. Los tintes permiten discriminar las tintas desde enfoques cualitativos y cuantitativos.

En las tablas 46 y 47 se muestran los perfiles analíticos de las tintas usadas en este estudio, concretamente en el intervalo de antigüedad de los seis meses. Las tablas informan sobre los datos de concentración y de los porcentajes de los pesos relativos entre todos los compuestos detectados (invariabilidad de la masa). La importancia de este intervalo es que, podemos observar como la gran mayoría de los disolventes han quedado en reposo, con poca variabilidad en la concentración, en función del tiempo. La razón de este reposo es posiblemente la polimerización de las resinas.

Compound	Inoxcrom blue ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Inoxcrom black ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Sigma Blue ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Sigma Black ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Montblanc Blue ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Montblanc Black ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
(EE) Ethanol, 2-Ethoxy	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
(EB) Ethanol, 2-Butoxy	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
(EH) 2-Ethyl-1-Hexanol	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	83 (0,10%)	59 (0,036)
(B) Benzaldehyde	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
(EEE) 2-(2-Ethoxyethoxy)Ethanol	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
(HG) Hexylene Glycol	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
(A)Acetophenone	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
(MP) 1-Methyl, 2-Pirrolidinone	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
(BEE) Butoxy(Ethoxyethanol)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
(EA2) 2-Ethylaniline	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	97 (0,11%)	<LOD
(BZA) Benzyl alcohol	240 (0,81%)	170 (0,32%)	226 (0,37%)	441 (0,21%)	287 (0,33%)	470 (0,28%)
(PHE) 2-Phenylethanol	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
(EA4) 4-Ethylaniline	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
(PH) Phenol	<LOQ	<LOD	LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
(PP) 1-Phenoxy, 2-Propanol	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
(PE) Ethanol, 2-Phenoxy	1.145 (3,86%)	1.296 (2,43%)	332 (0,54%)	1885 (0,91%)	696 (0,80%)	1.050 (0,64%)
(DH) Diphenilamine	<LOQ	<LOD	<LOD	428 (0,21%)	<LOD	<LOD

Table 46. Organic compounds volatile detected in the six ink samples (>6 months).

Compound	Inoxcrom blue (mg·L ⁻¹)	Inoxcrom black (mg·L ⁻¹)	Sigma Blue (mg·L ⁻¹)	Sigma Black (mg·L ⁻¹)	Montblanc Blue (mg·L ⁻¹)	Montblanc Black (mg·L ⁻¹)
(ER) Erioglaucine	1.669 (5,63%)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
(AB9) Acid Blue 9	603 (2,03%)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
(PBVF) Patent Blue VF	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
(PBV) Patent Blue V	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
(MY) Metanil Yellow	<LOD	13.564 (25,43%)	303 (0,49%)	53.168 (25,72%)	<LOD	49.393 (30,32%)
(PH) Pararosaniline Hydrochloride	181 (0,61%)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOQ
(MG) Malachite Green	1.032 (3,48%)	966 (1,81%)	5032 (8,18%)	6.850 (3,31%)	1,250 (1,43%)	897 (0,55%)
(RHB) Rodhamine B	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
(MVBB) Methyl Violet B Base	21.961 (74,03%)	27.981 (52%)	41.399 (67,27%)	124.050 (60%)	39.610 (45,31%)	84.685 (52%)
(RH6G) Rodhamine 6G	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
(CV) Crystal Violet	2.675 (9,02%)	9.271 (17,38%)	4.004 (6,51%)	14.165 (6,85%)	3.914 (4,48%)	25.935 (15,92%)
(VBB) Victoria Blue B	<LOD	<LOD	<LOD	5.589 (2,70%)	587 (0,67%)	<LOQ
(VPBBO) Victoria Pure Blue BO	<LOD	<LOD	10.171 (16,53%)	<LOD	39.231 (44,87%)	<LOD

Table 47. Organic compounds dyes detected in the six ink samples (>6 months).

7.2.2. Técnicas de discriminación. Clasificación.

Los resultados del capítulo anterior indican que, las técnicas de discriminación que deben usarse para clasificar las tintas y poder detectarlas en las pruebas a ciegas, deben basarse prioritariamente en los ingredientes de los tintes, ya que estos son semi-estables a lo largo del tiempo. Como puede comprobarse, las tintas de este estudio pueden clasificarse, con éxito, usando enfoques cualitativos y cuantitativos en la mezcla de los tintes, y ello, con independencia del tiempo transcurrido (tabla 47). Si bien, esas medidas deben realizarse mediante parámetros invariables a la masa de la tinta muestreada. Es por eso que, los métodos no destructivos usados en este estudio

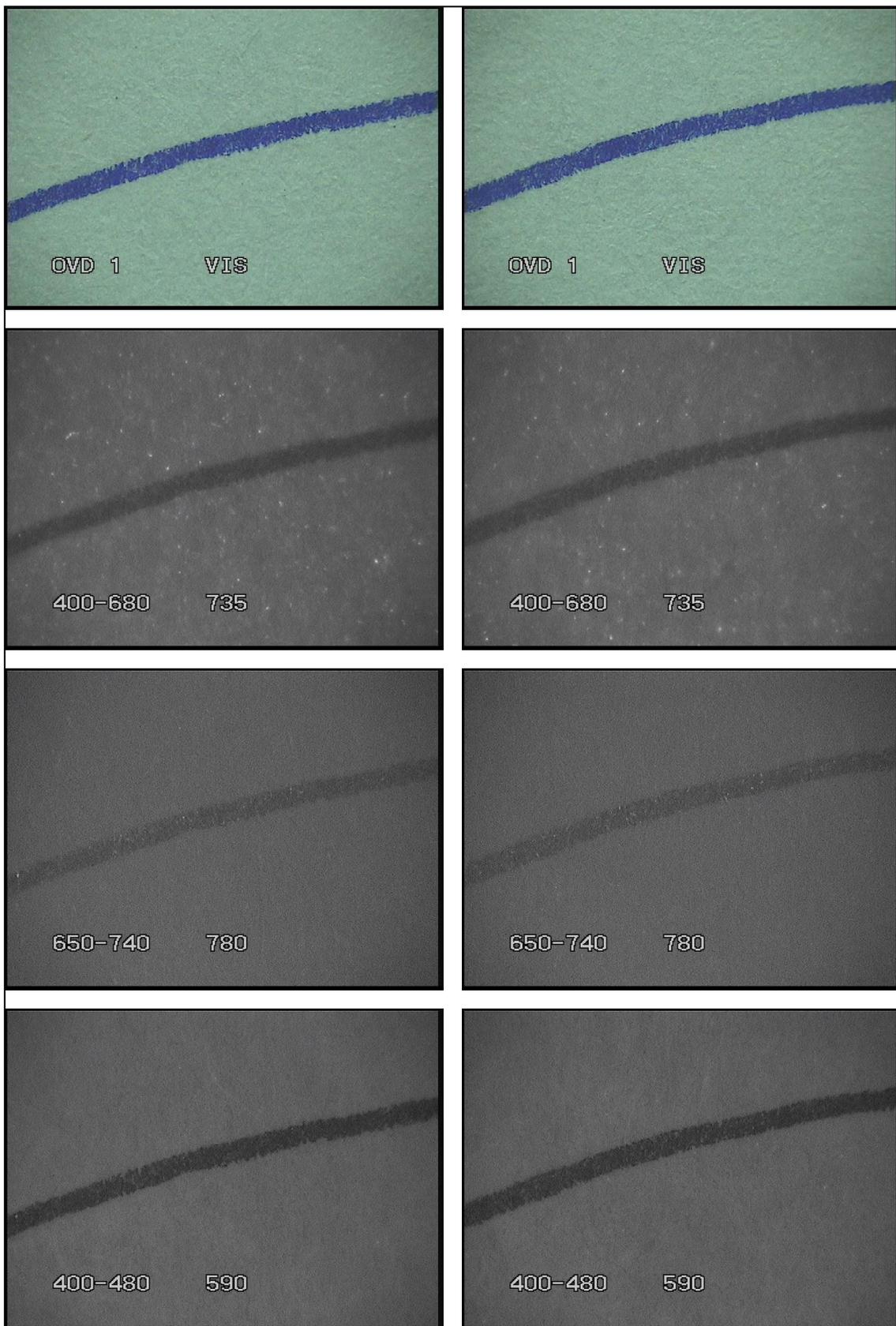
para poder clasificar las tintas, se han basado en las propiedades ópticas de los tintes. Los métodos empleados son: (1) la fotografía infrarroja por luminiscencia IRL en el video espectral comparador VSC-4Plus (Foster&Freeman); (2) los espectros de reflectancia (Ref), absorbancia (Abs), transmitancia (Tra) y de luminiscencia (Flu), en el video espectral comparador VSC-5000 (Foster&Freeman); (3) los parámetros colorimétricos según las normas internacionales CIE en el VSC-5000 (Foster&Freeman); (4) las huellas digitales (por debajo de los 1.600cm^{-1}) en FTIR-ATR (Agilent Technologies).

Las metodologías anteriores nos han permitido clasificar e identificar, cada una de las tintas usadas en el estudio durante las pruebas a ciegas. La importancia de estas metodologías radica en que, es posible realizar una identificación previa de las tintas sólidas en el papel, empleando procedimientos no destructivos. Obviamente, estos diagnósticos deben confirmarse posteriormente con los análisis químicos.

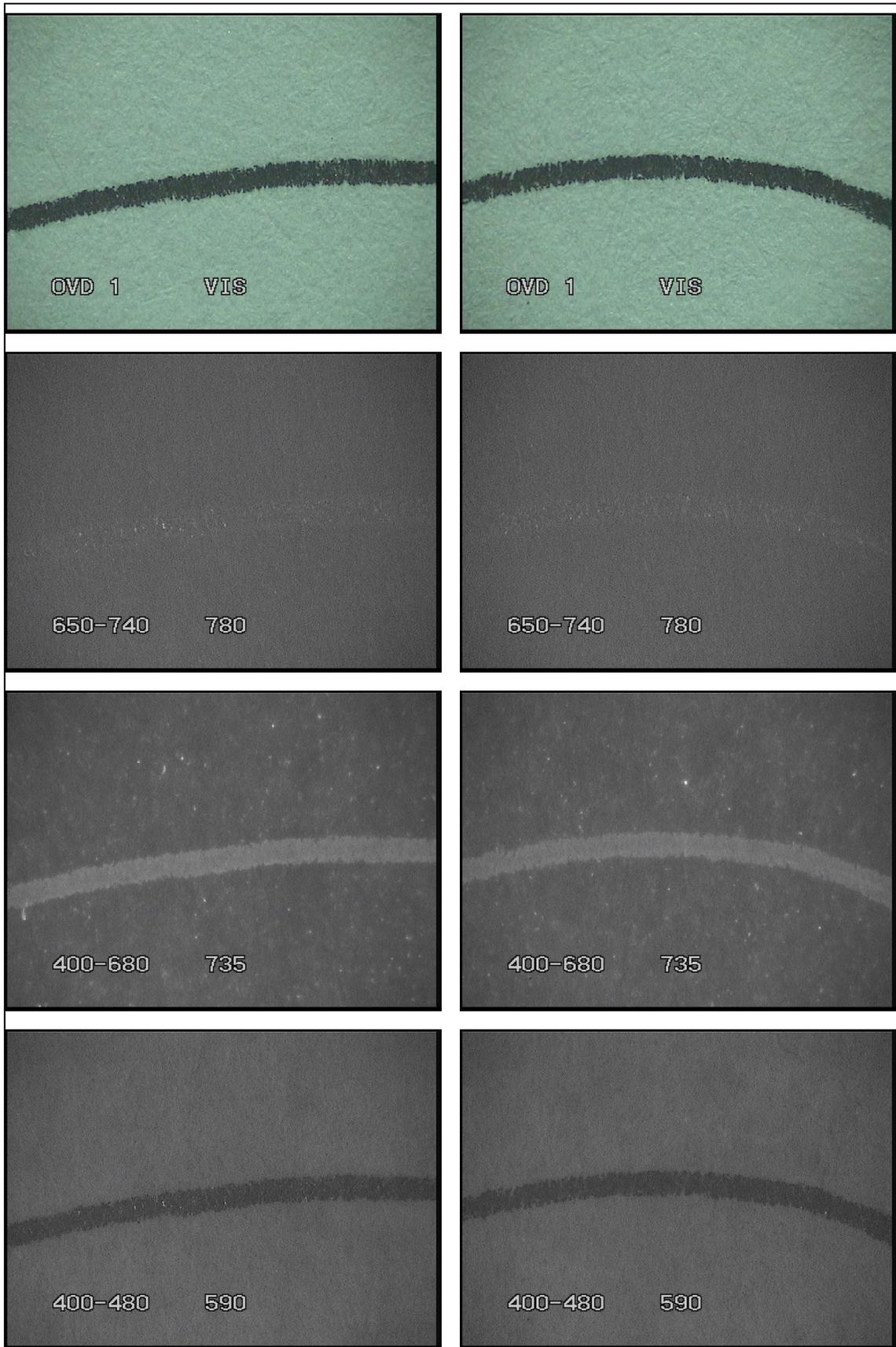
a) Clasificación de las tintas mediante IRL

Se han realizado fotografías de IRL en todas las tintas empleadas en el estudio. Las fotos se han realizado a varias longitudes de onda, con los correspondientes filtros de paso de banda para cada longitud. Dos muestras reales de cada tinta se han fotografiado en los intervalos temporales <1día y de 6 meses de antigüedad, al objeto de comprobar la existencia de variabilidades por el paso del tiempo. Los resultados de las imágenes indican que es posible discriminar todas las muestras de tinta de este estudio mediante este tipo de pruebas no destructivas. Por otro lado, no se observan cambios significativos en los espectros de la luz absorbida y reemitida de las tintas azules y negras Montblanc[®], Sigma[®] e Inoxcrom[®], en el intervalo de tiempo de los seis primeros meses.

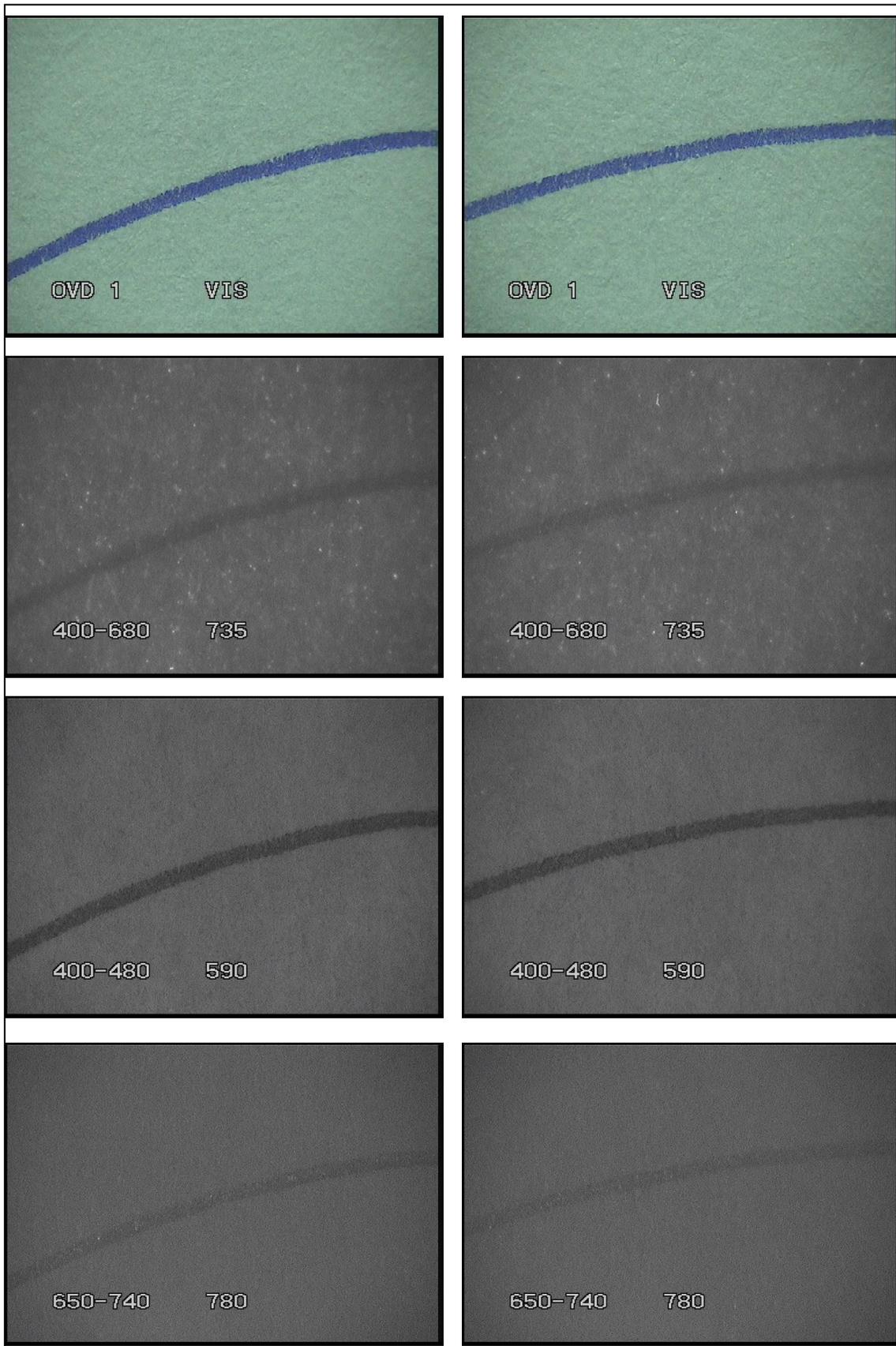
Las fotografías 88 a la 135 se corresponden con las fotografías IRL, de cada tinta individual. Las fotografías 136 a la 141 se corresponden con las comparaciones de las fotografías IRL entre cada una de las muestras de las tintas usadas en este estudio.



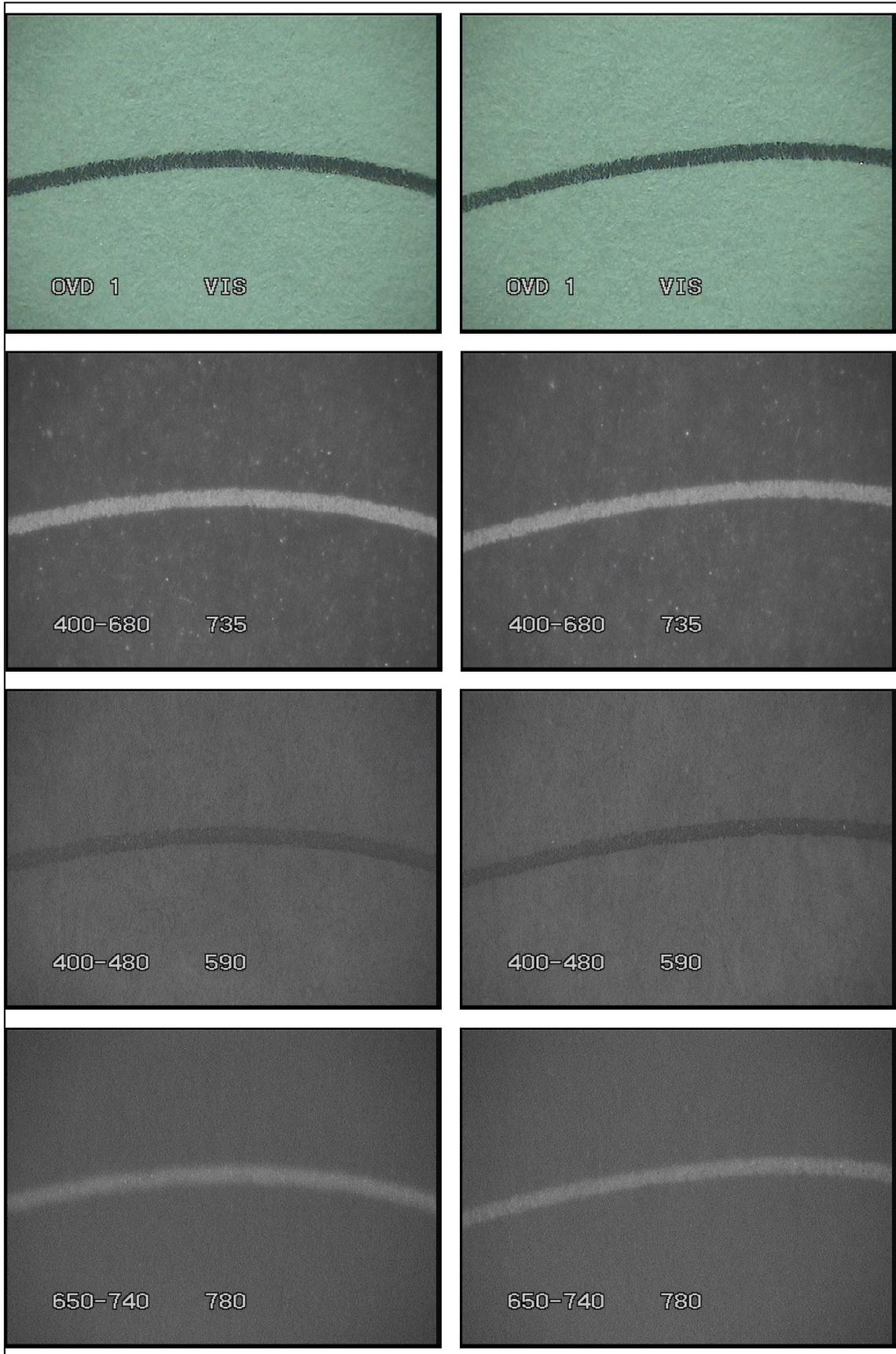
Imágenes 88 a 95.- Fotografías IRL de la tinta azul Montblanc[®], sin envejecer (a la izquierda) y envejecida (a la derecha), obtenidas mediante el video espectral comparador VSC4Plus Foster&Freeman.



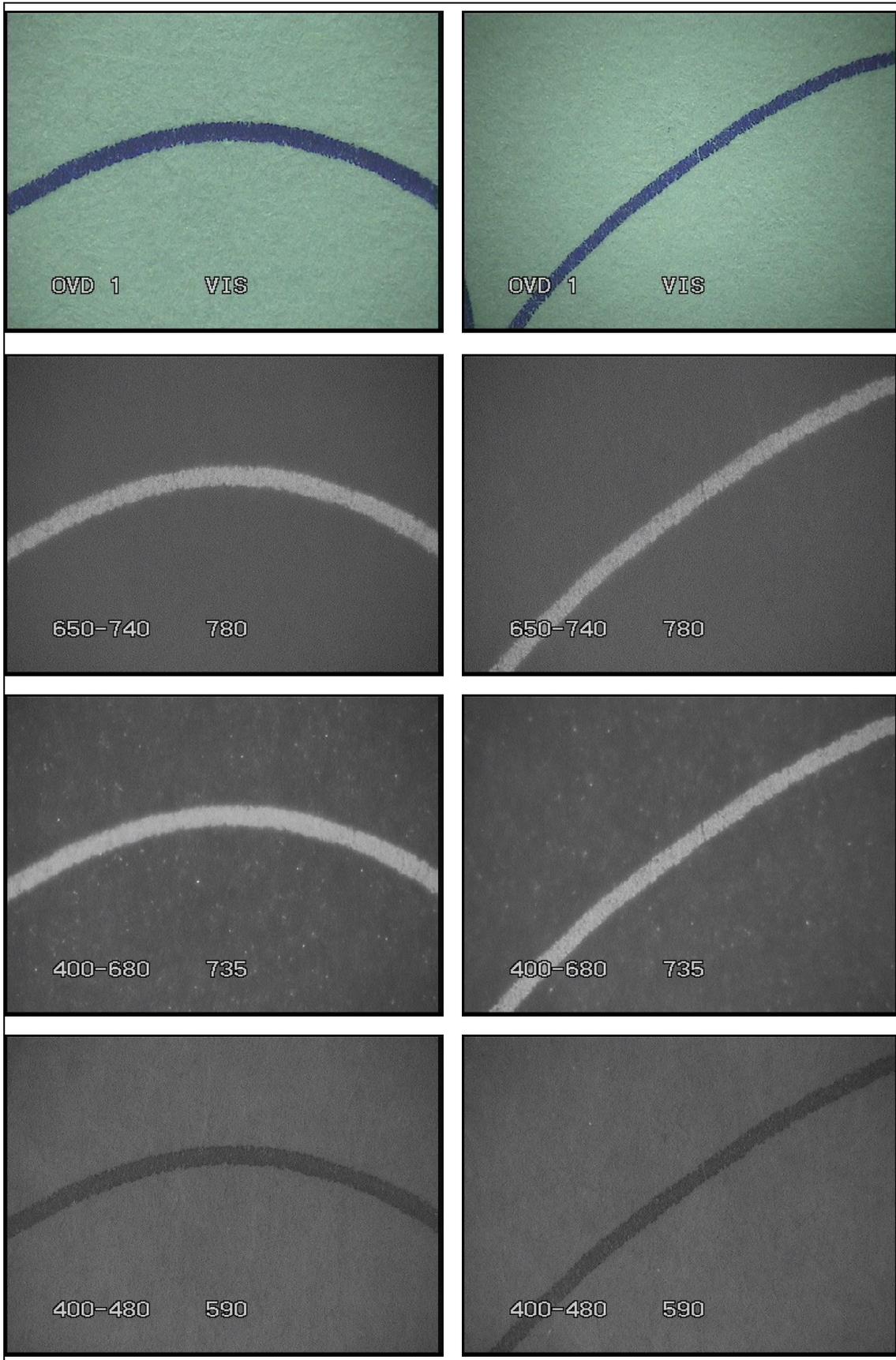
Imágenes 96 a 103.- Fotografías IRL de la tinta negra Montblanc®, sin envejecer (a la izquierda) y envejecida (a la derecha), obtenidas mediante el video espectral comparador VSC4Plus Foster&Freeman.



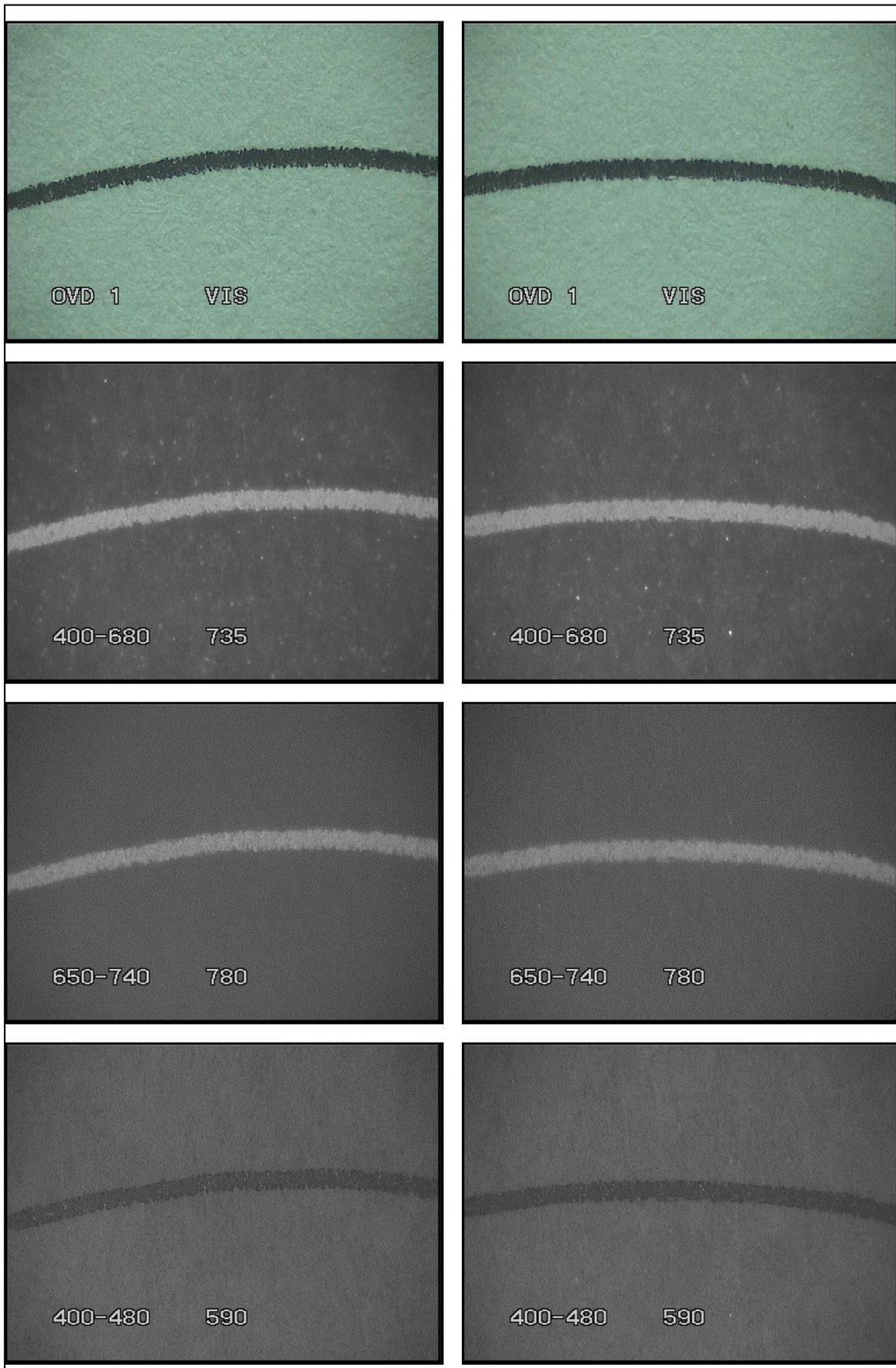
Imágenes 104 a 111.- Fotografías IRL de la tinta azul Innoxchrom[®], sin envejecer (a la izquierda) y envejecida (a la derecha), obtenidas mediante el video espectral comparador VSC4Plus Foster&Freeman.



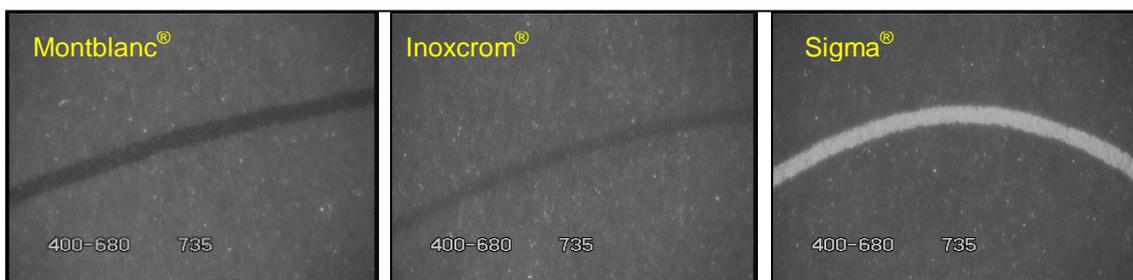
Imágenes 112 a 119.- Fotografías IRL de la tinta negra Innoxchrom[®], sin envejecer (a la izquierda) y envejecida (a la derecha), obtenidas mediante el video espectral comparador VSC4Plus Foster&Freeman.



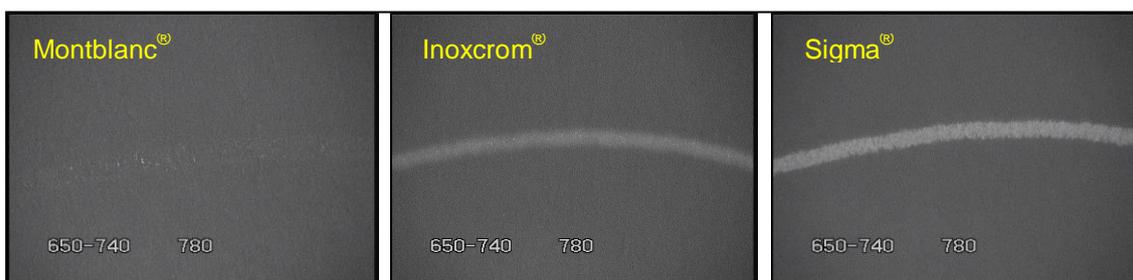
Imágenes 120 a 127.- Fotografías IRL de la tinta azul Sigma[®], sin envejecer (a la izquierda) y envejecida (a la derecha), obtenidas mediante el video espectral comparador VSC4Plus Foster&Freeman.



Imágenes 128 a 135.- Fotografías IRL de la tinta negra Sigma[®], sin envejecer (a la izquierda) y envejecida (a la derecha), obtenidas mediante el video espectral comparador VSC4Plus Foster&Freeman.



Imágenes 136 a 138.- Fotografías IRL comparando las tintas azules Inoxcrom[®], Sigma[®] y Montblanc[®], a una longitud de onda de 400-680nm con un filtro de paso de banda de 735nm, obtenidas mediante el video espectral comparador VSC4Plus Foster&Freeman.



Imágenes 139 a 141.- Fotografías IRL comparando las tintas negras Inoxcrom[®], Sigma[®] y Montblanc[®], a una longitud de onda de 650-740nm con un filtro de paso de banda de 780nm, obtenidas mediante el video espectral comparador VSC4Plus Foster&Freeman.

b) Clasificación de las tintas del estudio mediante las propiedades ópticas de (Ref, Abs, Tra y Flu)

Se han realizado medidas de reflectancia, absorbancia, transmitancia y luminiscencia, en todas las tintas empleadas en el estudio. Dos muestras reales de cada tinta se han medido en los intervalos temporales [<1 día y 6 meses]. Los resultados de las imágenes indican que es posible discriminar por esta metodología todas las muestras de tinta de este estudio. Por otro lado, no se observan cambios significativos en los espectros de la luz absorbida y reemitida de las tintas azules y negras de las marcas Montblanc[®], Sigma[®] e Inoxcrom[®], en los intervalos de tiempo comprendidos.

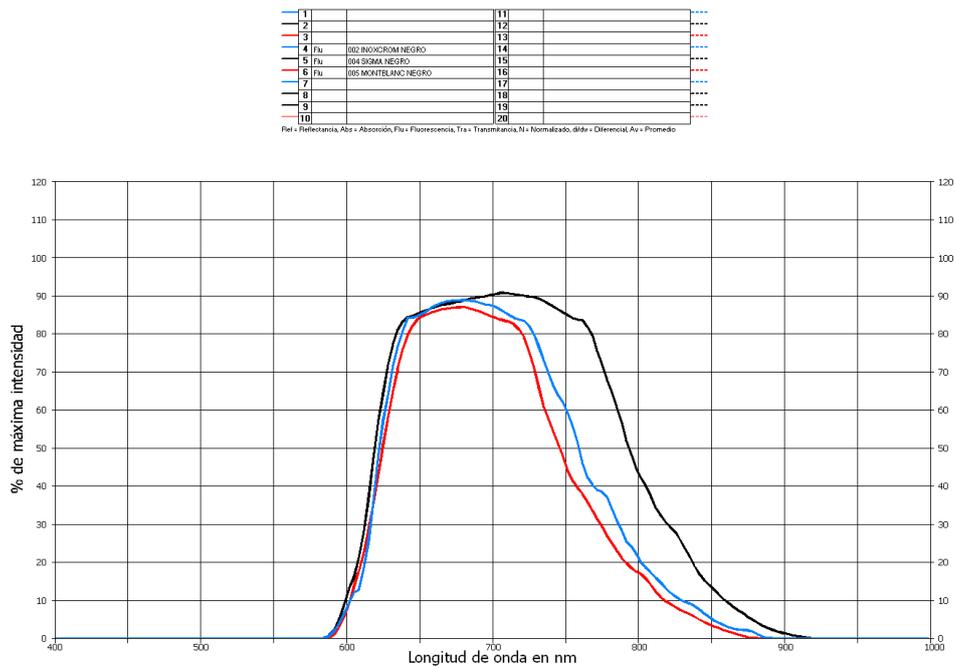


Imagen 142.- Espectros comparativos Flu de las tintas negras Innoxrom[®], Sigma[®] y Montblanc[®], mediante el video espectral comparador VSC5000 Foster&Freeman.

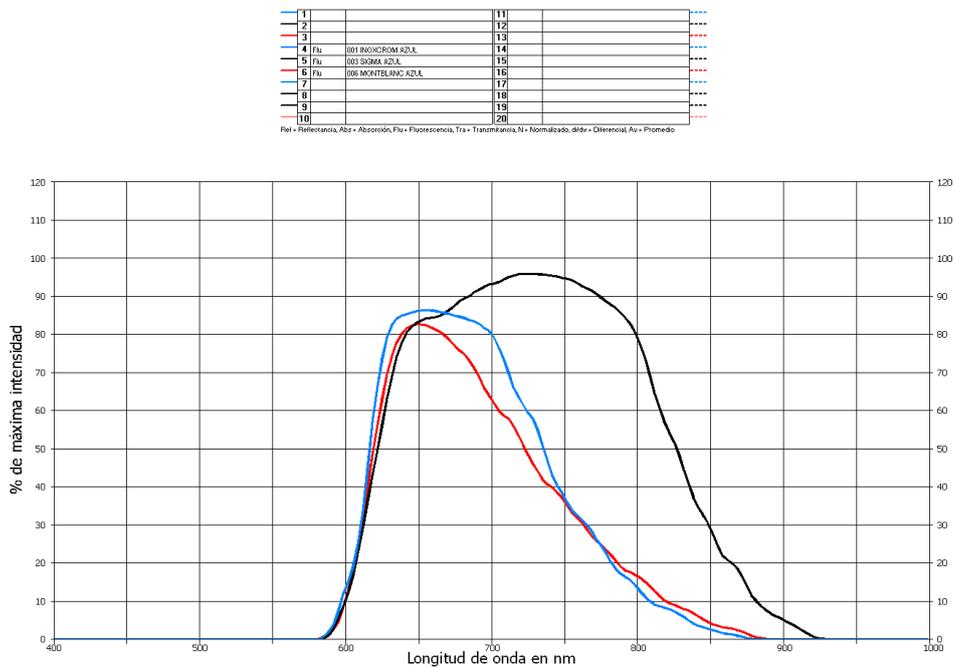


Imagen 143.- Espectros comparativos Flu de las tintas azules Innoxrom[®], Sigma[®] y Montblanc[®], mediante el video espectral comparador VSC5000 Foster&Freeman.

c) Clasificación de las tintas del estudio mediante FTIR-ATR

Las tintas de este estudio se han medido mediante FTIR-ATR, en el modo absorbancia, en el intervalo relativo al número de ondas comprendido entre los 600-4000 cm^{-1} . Los resultados de los espectros infrarrojos, muy concretamente en el intervalo de la huella digital (<1600 cm^{-1}), indican que es posible discriminar por esta metodología todas las muestras de tinta de este estudio.

No se han observado modificaciones cualitativas en los espectros infrarrojos de las tintas azules y negras de las marcas Montblanc[®], Sigma[®] e Innoxrom[®], en los distintos intervalos de tiempo.

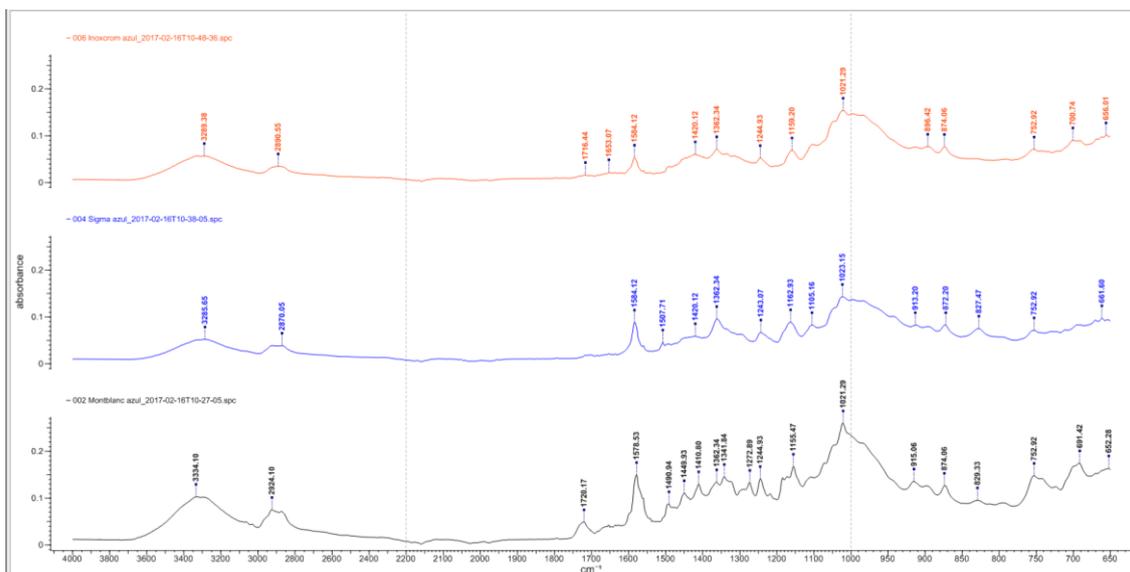


Imagen 144.- Espectro infrarrojo de absorbancia en el intervalo de 600-4000 cm^{-1} de las tintas azules Innoxrom[®], Sigma[®] y Montblanc[®], mediante el FTIR-ATR (Agilent Technologies).

Las diferencias más significativas se observan por debajo de los 1600 cm^{-1} en el espectro infrarrojo de la tinta azul Montblanc[®], en comparación con las tintas azules Innoxrom[®] y Sigma[®]. Las diferencias de los espectros infrarrojos de estas dos últimas tintas son poco significativas.

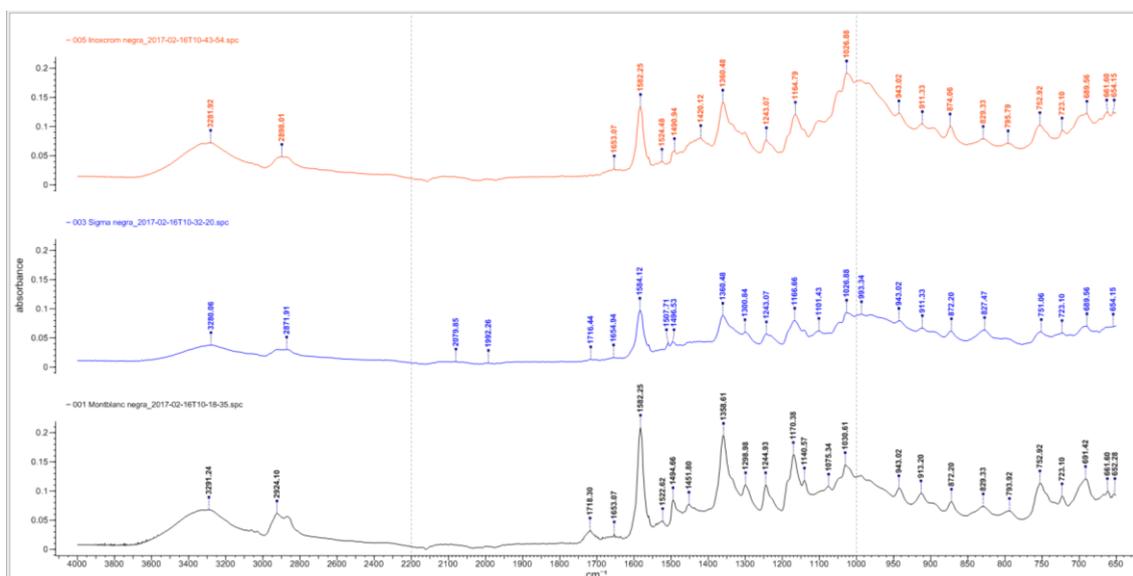


Imagen 145.- Espectro infrarrojo de absorbancia en el intervalo de 600-4000cm⁻¹ de las tintas negras Inoxcrom[®], Sigma[®] y Montblanc[®], mediante el FTIR-ATR (Agilent Technologies).

Las mayores diferencias se observan nuevamente en el espectro infrarrojo de la tinta azul Montblanc[®], respecto a las tintas azules Inoxcrom[®] y Sigma[®]. Las diferencias entre los espectros infrarrojos de las dos últimas tintas son poco significativas (salvo algunos escasos picos adicionales).

7.3.-

Los perfiles dinámicos de las tintas.

En este trabajo de investigación, a raíz de las teorías y de las metodologías actuales existentes, se han evaluado distintos parámetros para la datación de las tintas. Se han replicado experimentalmente todos los parámetros usados en los métodos actuales de datación de tintas en documentos, en virtud de la disponibilidad de los intervalos temporales abarcados por las muestras reales de tintas coleccionadas por este investigador, y, por otro lado, la metodología disponible.

Los parámetros estudiados, en función del tiempo, y que se encuentran integrados en las metodologías actuales para la datación de las tintas en los documentos son: (1) la ratio de pérdida de los disolventes (factor R); (2) la variabilidad de la solubilidad de los disolventes (factor D); (3) la capacidad de extracción de los disolventes de las tintas (factor E); (4) y, la determinación de la ratio entre disolventes y tintas (factor I).

La metodología actualmente empleada para la extracción de los disolventes en las tintas, con diferentes temperaturas, no ha sido aplicada por este investigador, por tres razones principales: (1) no disponer de un sistema TD acoplado al GC-MS; (2) tratarse de una metodología validada por una norma internacional ISO; (3) y, no debatirse umbrales temporales muy diferentes para la datación de las tintas de los utilizados en las metodologías anteriores.

Por último, y en función de limitado intervalo temporal de las anteriores metodologías para la datación de las tintas en los documentos, se han monitorizado en el tiempo las concentraciones (factor C) de 30 compuestos (tabla 32), mediante una técnica sencilla de extracción absoluta. Se ha usado una sola alícuota de tinta extraída para su análisis por HPLC-DAD (tintes) y GC-MS (disolventes).

El objetivo último de este factor C, es conocer los rangos temporales de reposo en las concentraciones multivariantes usando parámetros de invariabilidad de la masa. La hipótesis debatida en el capítulo correspondiente es que, este tipo de resultados combinados pueden ser más fiables para la datación de las tintas, aumentando los umbrales de tiempo para datar.

Los cinco factores arriba expuestos (R, E, D, I y C), han sido estudiados mediante los procedimientos descritos en el capítulo llamado "Validación del método analítico".

7.3.1.- La cinética de la ratio de pérdida de los disolventes (factor R).

El factor R de ratio de pérdida de disolvente en las tintas, en el intervalo de los dos primeros años, se ha medido usando parámetros normalizados (invariabilidad de la masa) y sin normalizar. Esto se ha realizado con las muestras reales de tintas azules y negras de los bolígrafos Innoxchrom[®] y Sigma[®].

Los disolventes usados para medir ratio de pérdida de los disolventes con el envejecimiento artificial moderado han sido con el fenoxietanol (PE), alcohol bencílico (BZA) y hexileno glicol (HG). La razón es que son los disolventes principales usados en los ingredientes de las tintas de este estudio.

- (1) Las ratios de pérdida en la tinta innoxchrom[®] azul en los disolventes hexylene glicol, alcohol bencílico y fenoxietanol, se caracterizan porque quedan en

reposo en los intervalos temporales correspondientes a los 7 días (HG, BZA), y, a los 60 días (PE). Los resultados de las curvas de antigüedad de la ratio de pérdida de los disolventes revelan un falso positivo para el PE, a los 180 y a los 720 días, y, por otro lado, a los 720 días para el BZA.

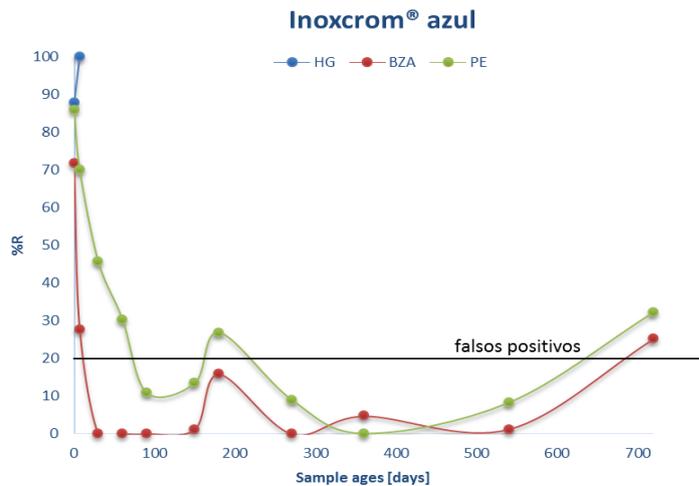


Imagen 146. Curvas de envejecimiento de la ratio de pérdida de los disolventes HG, BZA y PE (Inoxcrom®, azul).

(2) Las ratios de pérdida en la tinta inoxcrom® negra en los disolventes hexylene glicol, alcohol bencílico y fenoxietanol, se caracterizan porque quedan en reposo tras la inmediata deposición de la tinta a papel. Por otro lado, se observan abundantes falsos positivos y/o negativos para el compuesto BZA (30, 180, 360 y 720 días), y, un falso positivo para el PE, en el intervalo de los 540 días.

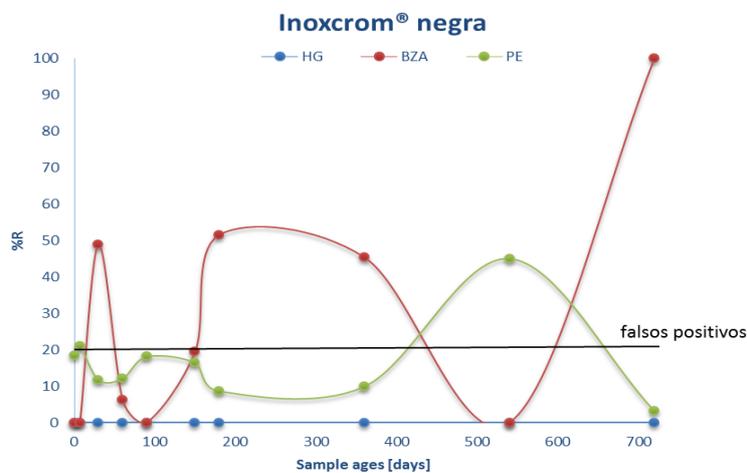


Imagen 147. Curvas de envejecimiento de la ratio de pérdida de los disolventes HG, BZA y PE (Inoxcrom®, negra).

(3) Las ratios de pérdida en la tinta Sigma[®] azul para los disolventes alcohol bencílico y fenoxietanol, se caracterizan porque quedan en reposo para los intervalos temporales de 30 días, en ambos. Por otro lado, se observa un falso negativo (7 días) y un falso positivo (180 días) para el PE. Si, por el contrario, los puntos 90 y 120 días en el PE se clasificaran como falsos negativos, el tiempo de reposo de la ratio de pérdida de PE sería 150 días.

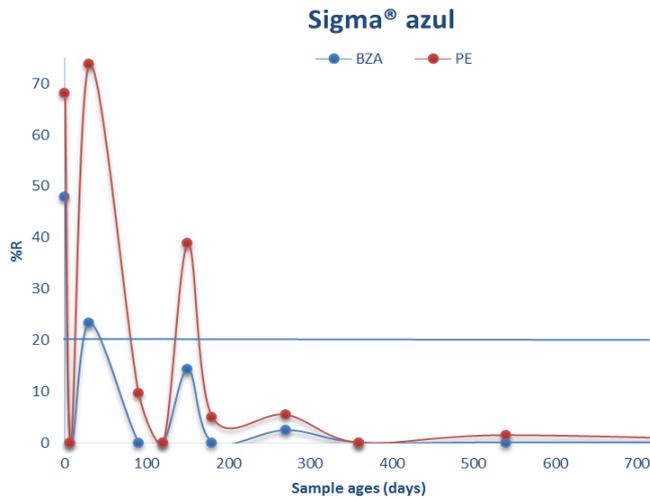


Imagen 148. Curvas de envejecimiento de la ratio de pérdida de los disolventes BZA y PE (Sigma[®], azul).

(4) Por último, las ratios de pérdida en la tinta Sigma[®] negra para los disolventes benzaldehído, alcohol bencílico, fenoxietanol y diphenylamine, se caracterizan porque quedan en un reposo inmediato tras la deposición de la tinta al papel. No se observan falsos positivos y negativos.

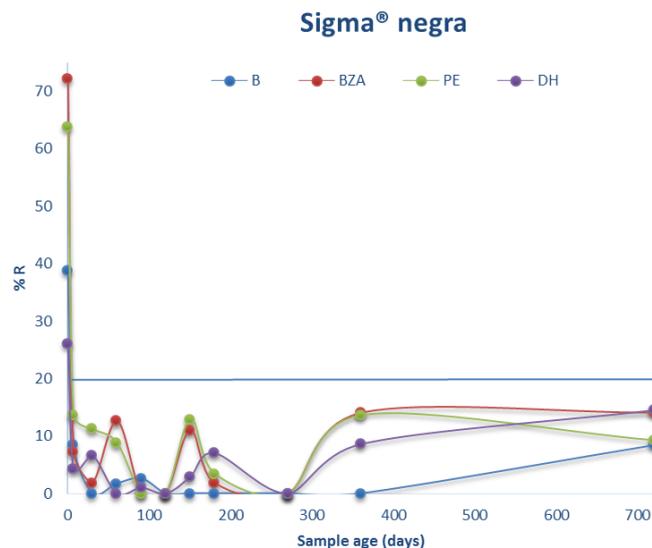


Imagen 149. Curvas de envejecimiento de la ratio de pérdida de los disolventes B, BZA, PE y DH (Sigma[®], negra).

(5) Con el objetivo de que, las ratios calculadas para las pérdidas de los anteriores disolventes no se encuentren influenciados por el muestreo de las masas de tintas, los valores de concentración de los disolventes se han sustituido por los valores de los porcentajes relativos de las concentraciones de los disolventes. Los valores de normalización se han calculado, tomando el total de las concentraciones de los 30 compuestos monitorizados en el estudio. Las ratios de pérdida normalizadas de los disolventes alcohol bencílico y fenoxietanol, en la tinta inoxcrom[®] azul, quedan en reposo en los mismos intervalos temporales anteriormente comentados (a los 7 días para BZA, y, a los 60 días para PE). No obstante, los falsos positivos se minimizan.

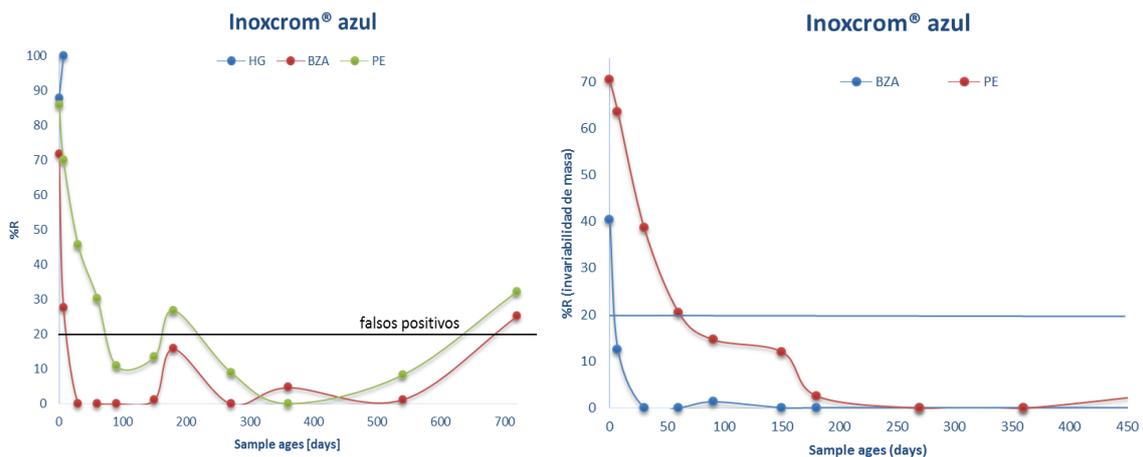


Imagen 150 y 151. Curvas de envejecimiento comparadas, sin normalizar (a la izquierda) y normalizada (a la derecha) de la ratio de pérdida de los disolventes HG, BZA y PE (Inoxcrom[®], azul).

Por último, la normalización de las ratios de pérdida de disolvente en las tintas inoxcrom[®] (negro), y, sigma[®] (azul-negro), no cambian significativamente respecto a las ratios de pérdida de disolvente sin normalizar.

La metodología de la ratio de pérdida de los disolventes (factor R), revela unos umbrales temporales cortos para la datación de las tintas de este estudio (<150 días). Estos umbrales temporales coinciden con los resultados de las investigaciones realizadas. Por otro lado, la metodología es frágil porque, es difícilmente reproducible y existen abundantes datos erróneos por los falsos positivos y los falsos negativos. La razón puede ser que es una técnica que depende de la masa de muestreo de la tinta en papel. Incluso, cuando se normalizan los resultados, no hallamos importantes mejorías en la reproducibilidad de los resultados.

7.3.2.- La cinética de las propiedades de solubilidad de las tintas.

Los cambios de solubilidad de las tintas a las extracciones secuenciales, en función del tiempo, y combinando disolventes apolares (n-hexano) y polares (metanol), ha sido medido en el intervalo de los dos años para las muestras reales de las tintas de los bolígrafos negro Innoxchrom® y azul-Sigma®. La solubilidad únicamente se ha medido para el disolvente fenoxietanol. La solubilidad en el resto de los disolventes monitorizados en las tintas estudiadas no ofrecía resultados coherentes.

- (1) El reposo para el cambio de solubilidad del disolvente fenoxietanol en la tinta Innoxchrom® negra, se observó en el intervalo de los 180 días y los 360 días, tras la deposición de la tinta al papel. Por otro lado, se observaron dos falsos negativos en el intervalo de los 7 y los 60 días.

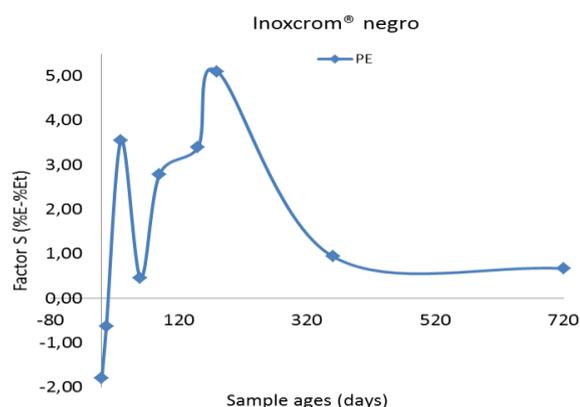


Imagen 152. Curva de envejecimiento de la solubilidad en el disolvente PE (Innoxchrom®, negra).

- (2) El reposo en el cambio de solubilidad la tinta Sigma® azul para el disolvente fenoxietanol, se observó en el intervalo de 360 días y los 540 días, tras la deposición de la tinta al papel. Por otro lado, se observan tres falsos negativos en el intervalo de los 90, 150 y 180 días.

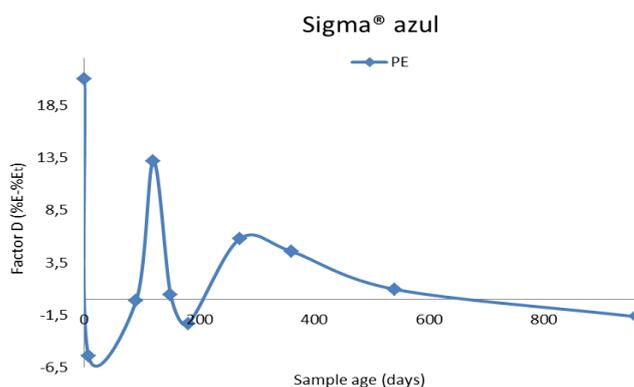


Imagen 153. Curva de envejecimiento de la solubilidad en el disolvente PE (Sigma®, azul).

El tiempo de reposo para los cambios de solubilidad de las tintas de bolígrafo negra Innoxrom® y azul Sigma®, ofrece tiempos de reposo que son medidos a partir de los 180 días y por debajo de los 540 días.

La metodología para determinar la solubilidad de la tinta mediante la extracción secuencial, con diferentes disolventes y combinada con la técnica del envejecimiento artificial, a pesar de los umbrales mayores de tiempo, es poco reproducible por la abundancia de los falsos negativos y de los falsos positivos. La razón es la dificultad de la técnica de extracción secuencial y tratarse de un parámetro que es dependiente de la masa de tinta muestreada.

7.3.3.- La cinética de las propiedades de extractabilidad de las tintas.

Los cambios de extractabilidad de las tintas en los disolventes apolares (n-hexano), ha sido medido en el intervalo de los dos años para las muestras reales de las tintas de los bolígrafos negro Innoxrom® y azul Sigma®. La extractabilidad únicamente se ha medido para el disolvente fenoxietanol, y también el alcohol bencílico para azul Sigma®. La extractabilidad para el resto de los disolventes monitorizados en las tintas estudiadas no ofrecía resultados coherentes.

- (1) El reposo en el cambio de extractabilidad para el fenoxietanol en la tinta negra Innoxrom®, nunca se observó para el intervalo de los 720 días tras la deposición de la misma al papel.

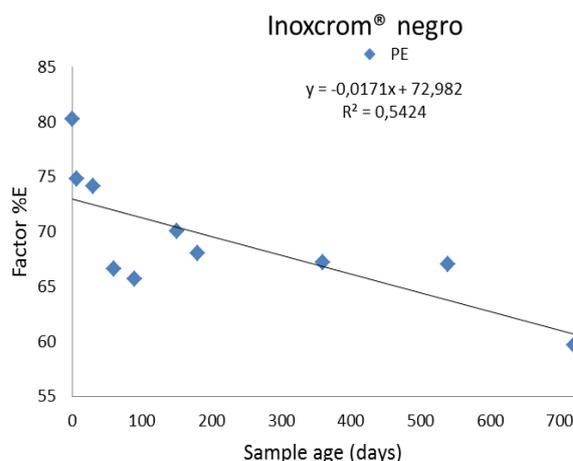


Imagen 154. Curva de envejecimiento de la extractabilidad del disolvente PE (Innoxrom®, negra).

- (2) El reposo en el cambio de extractabilidad en la tinta azul Sigma[®] para el fenoxietanol y el alcohol bencílico, se observó de forma inmediata tras la deposición de la tinta al papel.

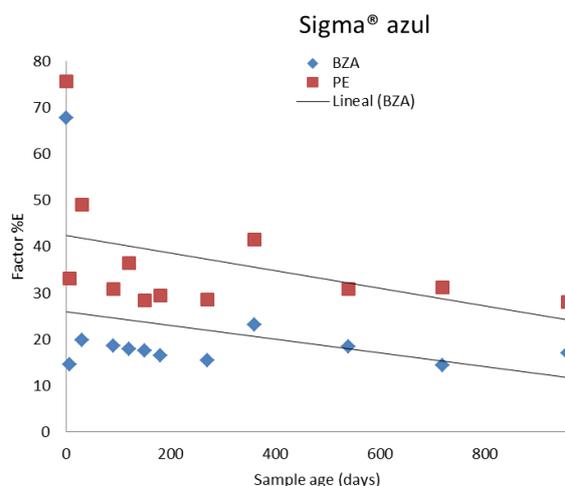


Imagen 155. Curva de envejecimiento de la extractabilidad para los disolventes BZA y PE (Sigma[®], azul).

El tiempo de reposo para los cambios de extractabilidad en las tintas de los bolígrafos negra Innoxrom[®] y azul Sigma[®], ofrece tiempos de reposo dispares. Para la tinta azul Sigma[®] el reposo ocurre de forma inmediata tras la deposición de la tinta al papel. Mientras que para la tinta negra Innoxrom[®], no se observa reposo de la extractabilidad en el intervalo de los dos primeros años de deposición de la tinta medidos en el estudio.

La metodología para determinar la extractabilidad de la tinta mediante la extracción secuencial, con diferentes disolventes y combinada con la técnica del envejecimiento artificial, puede ser combinada con la metodología para determinar la solubilidad (factor S). Este parámetro ofrece umbrales mayores de tiempo para el reposo de las tintas (factor E).

No obstante, se trata de una metodología poco reproducible por la dificultad que entraña la técnica de la extracción secuencial, con diferentes disolventes y combinada con el envejecimiento artificial, y, por otro lado, tratarse de un parámetro que es dependiente de la masa de tinta muestreada.

7.3.4. La cinética de las ratios entre los tintes y los disolventes.

El factor [I] de ratio entre disolvente y tinte ha sido medido en el intervalo de los dos primeros años en las tintas de los bolígrafos Inoxcrom[®] y Sigma[®], y, en el intervalo de los cuatro primeros años en la tinta del bolígrafo Montblanc[®]. Este factor se ha medido usando parámetros normalizados (invariabilidad de la masa).

La invariabilidad de la masa ha sido calculada obteniendo los porcentajes relativos de las concentraciones, según el total de los compuestos monitorizados para cada una de las muestras de tinta, en función del tiempo.

Las ratios usadas han sido fenoxietanol (PE) / violeta de cristal (CV) y fenoxietanol (PE) / violeta de metilo (MVBB). La razón es que estos tres compuestos son los comúnmente usados para determinar las ratios en las metodologías aplicadas a los casos forenses.

- (1) Las ratios en la tinta azul inoxcrom[®] se caracterizan porque quedan en reposo en los intervalos temporales correspondientes a los 180 días para PE/CV y PE/MVBB. Las tendencias son fuertemente significativas en los primeros 7 días.

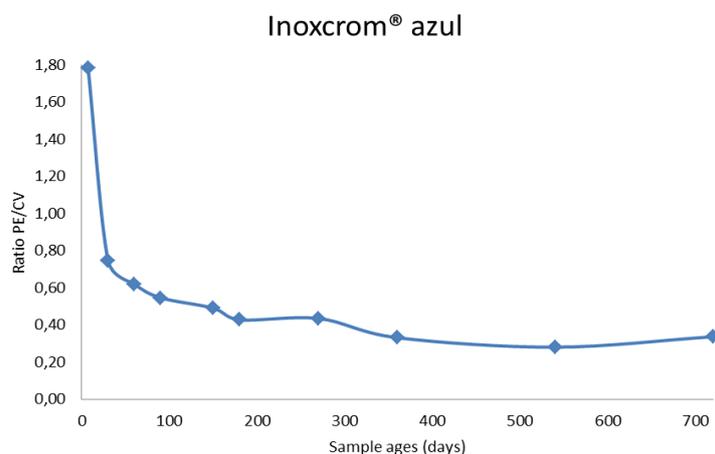


Imagen 156. Curvas de envejecimiento de la ratio PE/CV en la tinta azul Inoxcrom[®]

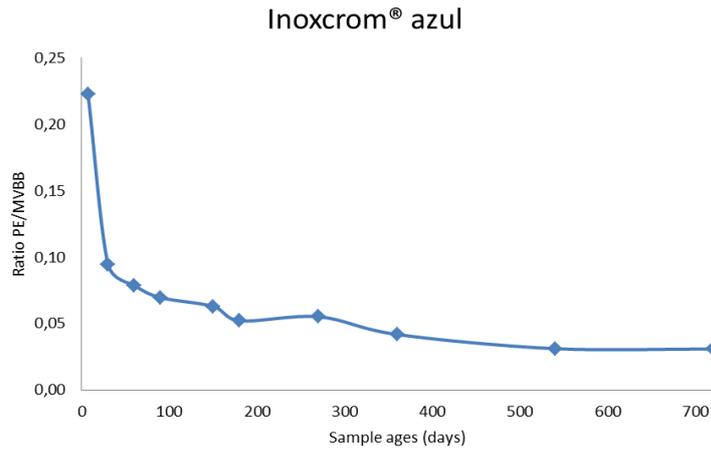


Imagen 157. Curvas de envejecimiento de la ratio PE/MVBB en la tinta azul Inoxcrom®

- (2) Las ratios en la tinta negra inoxcrom® se caracterizan porque quedan en reposo en los intervalos temporales correspondientes a los 90 días para PE/CV y PE/MVBB. Las tendencias fuertemente significativas se corresponden con los primeros dos intervalos temporales (<7 días).

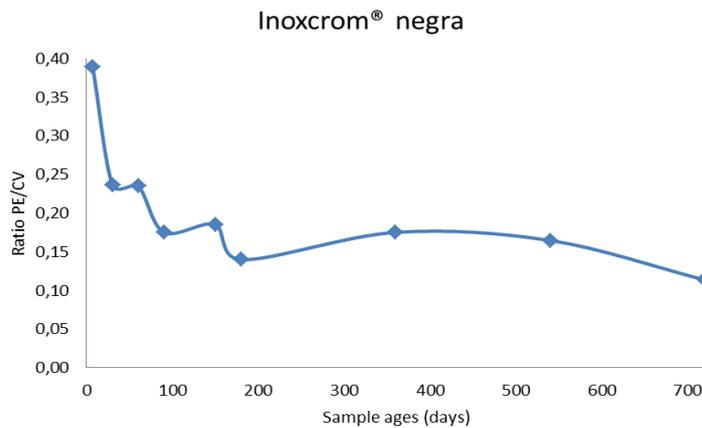


Imagen 158. Curvas de envejecimiento de la ratio PE/CV en la tinta negra Inoxcrom®

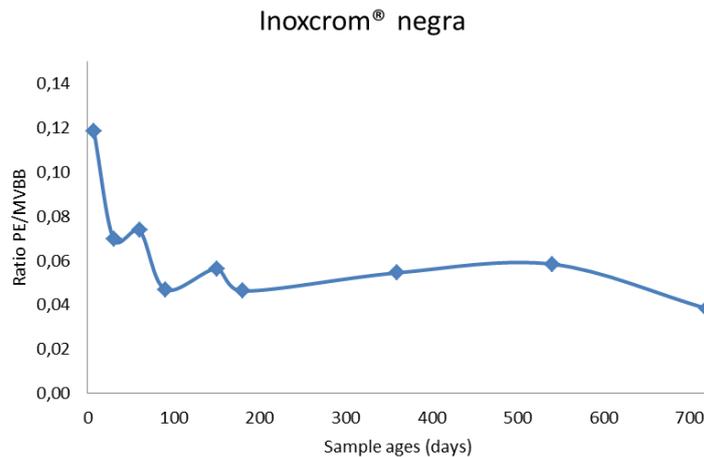


Imagen 159. Curvas de envejecimiento de la ratio PE/MVBB en la tinta negra Inoxcrom®

- (3) Las ratios en la tinta azul Sigma® se caracterizan porque quedan en reposo en los intervalos temporales correspondientes a los 90 días para PE/CV y PE/MVBB. Las tendencias fuertemente significativas se corresponden con los primeros dos intervalos temporales (<30 días).

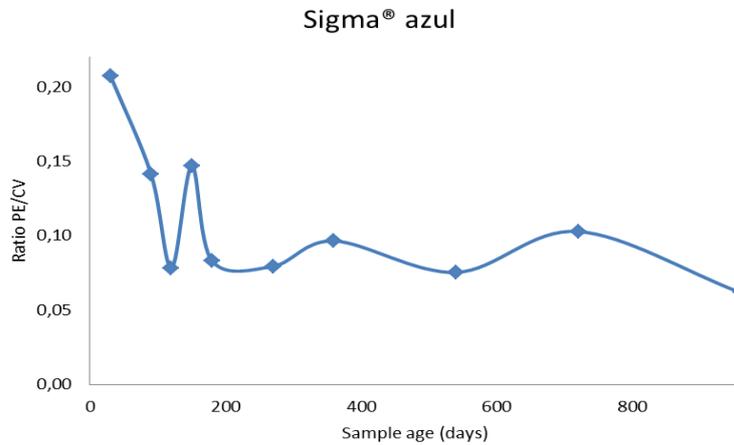


Imagen 160. Curvas de envejecimiento de la ratio PE/CV en la tinta azul Sigma®

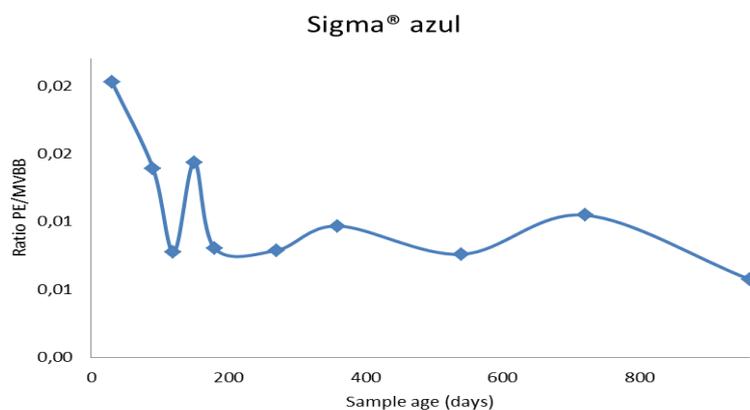


Imagen 161. Curvas de envejecimiento de la ratio PE/MVBB en la tinta azul Sigma®

- (4) Las ratios en la tinta negra Sigma® se caracterizan porque quedan en reposo en los intervalos temporales correspondientes a los 90 días para PE/CV y PE/MVBB. Las tendencias fuertemente significativas se corresponden con los primeros dos intervalos temporales (<60 días).

Se observa que el punto correspondiente los 120 días puede tratarse de un falso positivo.

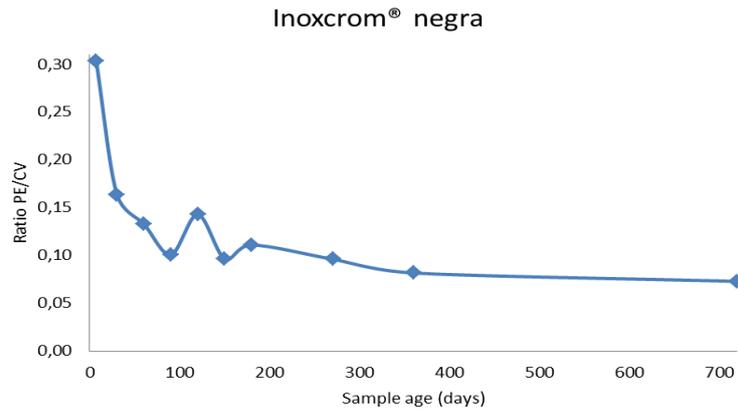


Imagen 162. Curvas de envejecimiento de la ratio PE/CV en la tinta negra Sigma®

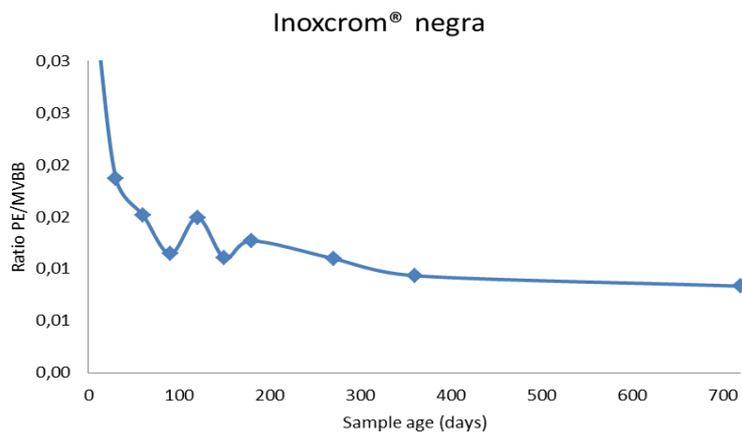


Imagen 163. Curvas de envejecimiento de la ratio PE/MVBB en la tinta Sigma®, negra.

(5) Las ratios en la tinta negra Montblanc® se caracterizan porque quedan en reposo en el intervalo temporal correspondiente a los 60 días para PE/CV y para PE/MVBB. Las tendencias fuertemente significativas se corresponden con los primeros dos intervalos temporales (<60 días).

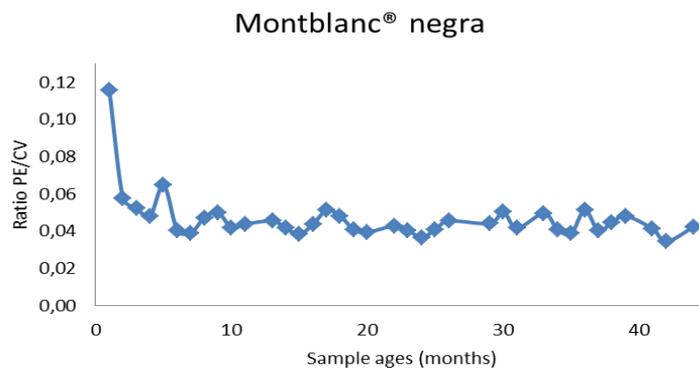


Imagen 164. Curvas de envejecimiento de la ratio PE/CV en la tinta negra Montblanc®

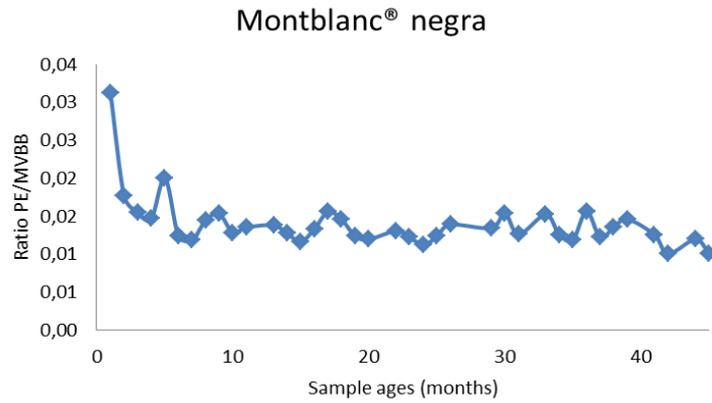


Imagen 165. Curvas de envejecimiento de la ratio PE/MVBB en la tinta negra Montblanc®

- (6) Las ratios en la tinta azul Montblanc® se caracterizan porque quedan en reposo en el intervalo temporal correspondiente a los 60 días para PE/CV y para PE/MVBB. Las tendencias fuertemente significativas se corresponden con los primeros dos intervalos temporales (<30 días).

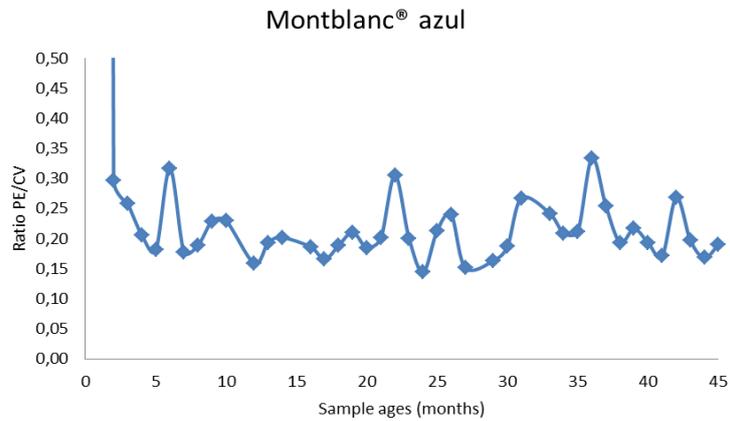


Imagen 166. Curvas de envejecimiento de la ratio PE/CV en la tinta azul Montblanc®

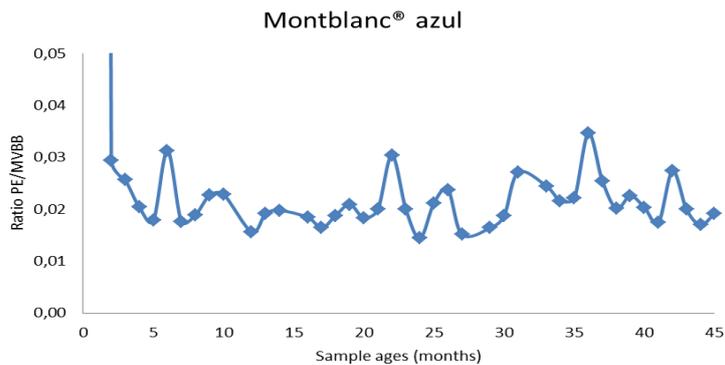


Figura 167. Curvas de envejecimiento de la ratio PE/MVBB en la tinta negra Montblanc®

7.3.5.- La cinética en la concentración de los compuestos.

Las curvas de antigüedad basadas en la variable independiente concentración, en los 30 compuestos monitorizados (disolventes y tintes) en este estudio, se han aplicado únicamente a las seis tintas (azul y negra) Montblanc[®], Innoxrom[®] y Sigma[®], en los respectivos intervalos de tiempo indicados en el estudio. Por esta razón, se han estudiado los rangos más probables de concentración de los disolventes y se han establecido ratios entre compuestos significativos. La determinación de los estados de reposo de las tintas se ha establecido mediante modelos matemáticos. Esto nos permite datar ambas muestras de tintas, o bien, conocer si existe un estado de reposo absoluto.

a) Determinación de los rangos más probables de las concentraciones de los disolventes en función de la variable dependiente tiempo.

Las concentraciones de los compuestos orgánicos volátiles monitorizados en este estudio, se han dividido en cuatro rangos de concentración: [01 a 1 $\mu\text{g}\times\text{cm}^{-1}$]; [0,01 a 0,09 $\mu\text{g}\times\text{cm}^{-1}$]; [0,001 a 0,009 $\mu\text{g}\times\text{cm}^{-1}$]; y [0,00 $\mu\text{g}\times\text{cm}^{-1}$].

Los análisis han revelado que, cuanto menor es la antigüedad de la tinta, más probabilidad de que los rangos de las concentraciones de los disolventes sean más altas, y, cuanto menor es la antigüedad de la tinta, menor es la cantidad de disolventes. Los disolventes se evaporan a medida que transcurre el tiempo, manteniéndose atrapada una pequeña cantidad de los mismos en la matriz de la tinta cuando endurecen.

El estudio de los rangos de las concentraciones de los disolventes, respecto a la antigüedad de las tintas usadas en este estudio, nos han puesto en evidencia ciertos patrones.

Por ejemplo, tal como indicamos en las siguientes tablas relativas a las probabilidades subjetivas de las concentraciones en las tintas, a medida que pasa el tiempo, se ha observado cómo alguno de estos rangos de concentración es imposible puedan darse en determinados intervalos temporales:

- A partir de los 30 días de antigüedad de la tinta, no se han detectado rangos de concentración para el HG.

- A partir de los 30 días, los rangos de concentración [0,1 a 1µg/cm] nunca se detectaron en el BZA.
- Las concentraciones de PE, en el rango de [1,00 a 5µg/cm], únicamente se detectaron en las primeras horas de antigüedad, o bien, las concentraciones de este compuesto en el rango de [0,1 a 1µg/cm], nunca se detectaron después de los 30 días.
- Las concentraciones en el rango de [0,01 a 0,09µg/cm], nunca se detectaron para la DH después de los 30 días.
- Las concentraciones en el rango de [0,001 a 0,009µg/cm], nunca se detectaron para la EA2 después de los 360 días

1.- Estimaciones subjetivas de la concentración del disolvente (HG).

Antigüedad tinta	1,00 a 5µg/cm	0,1 a 1µg/cm	0,01 a 0,09µg/cm	0,001 a 0,009µg/cm	0µg/cm	S
t=0	<LOD	<LOD	0,5	0,5	<LOD	1
1 mes	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1	1
2 meses	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1	1
4 meses	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1	1
6 meses	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1	1
1 año	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1	1
2 años	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1	1

Tabla 48.- Probabilidades subjetivas propuestas para la concentración de (HG) en las distintas entradas de las tintas de bolígrafo usadas en el estudio.

2.- Estimaciones subjetivas de la concentración del disolvente (BZA)

Antigüedad tinta	1,00 a 5µg/cm	0,1 a 1µg/cm	0,01 a 0,09µg/cm	0,001 a 0,009µg/cm	0µg/cm	S
t=0	<LOD	0,5	0,5	<LOD	<LOD	1
1 mes	<LOD	<LOD	0,3	0,7	<LOD	1
2 meses	<LOD	<LOD	<LOD	1	<LOD	1
4 meses	<LOD	<LOD	<LOD	1	<LOD	1
6 meses	<LOD	<LOD	<LOD	1	<LOD	1
1 año	<LOD	<LOD	<LOD	1	<LOD	1
2 años	<LOD	<LOD	<LOD	1	<LOD	1
3 años	<LOD	<LOD	<LOD	1	<LOD	1
4 años	<LOD	<LOD	<LOD	1	<LOD	1

Tabla 49.- Probabilidades subjetivas propuestas para la concentración de (BZA) en las distintas entradas de las tintas de bolígrafo usadas en el estudio.

3.- Estimaciones subjetivas de la concentración del disolvente (PE)

Antigüedad tinta	1,00 a 5µg/cm	0,1 a 1µg/cm	0,01 a 0,09µg/cm	0,001 a 0,009µg/cm	0µg/cm	S
t=0	0,3	0,7	<LOD	<LOD	<LOD	1
1 mes	<LOD	0,2	0,8	<LOD	<LOD	1
2 meses	<LOD	<LOD	0,8	0,2	<LOD	1
4 meses	<LOD	<LOD	0,6	0,4	<LOD	1
6 meses	<LOD	<LOD	0,6	0,4	<LOD	1
1 año	<LOD	<LOD	0,6	0,4	<LOD	1
2 años	<LOD	<LOD	0,6	0,4	<LOD	1
3 años	<LOD	<LOD	0,6	0,4	<LOD	1
4 años	<LOD	<LOD	0,6	0,4	<LOD	1

Tabla 50.- Probabilidades subjetivas propuestas para la concentración de (PE) en las distintas entradas de las tintas de bolígrafo usadas en el estudio.

4.- Estimaciones subjetivas de la concentración del disolvente (B)

Antigüedad tinta	1,00 a 5µg/cm	0,1 a 1µg/cm	0,01 a 0,09µg/cm	0,001 a 0,009µg/cm	0µg/cm	S
t=0	<LOD	<LOD	<LOD	1	<LOD	1
1 mes	<LOD	<LOD	<LOD	0,5	0,5	1
2 meses	<LOD	<LOD	<LOD	0,5	0,5	1
4 meses	<LOD	<LOD	<LOD	0,5	0,5	1
6 meses	<LOD	<LOD	<LOD	0,5	0,5	1
1 año	<LOD	<LOD	<LOD	0,5	0,5	1
2 años	<LOD	<LOD	<LOD	0,5	0,5	1
3 años	<LOD	<LOD	<LOD	0,5	0,5	1
4 años	<LOD	<LOD	<LOD	0,5	0,5	1

Tabla 51.- Probabilidades subjetivas propuestas para la concentración de (B) en las distintas entradas de las tintas de bolígrafo usadas en el estudio.

5.- Estimaciones subjetivas de la concentración del disolvente (DH)

Antigüedad tinta	1,00 a 5µg/cm	0,1 a 1µg/cm	0,01 a 0,09µg/cm	0,001 a 0,009µg/cm	0µg/cm	S
t=0	<LOD	<LOD	1	<LOD	<LOD	1
1 mes	<LOD	<LOD	<LOD	1	<LOD	1
2 meses	<LOD	<LOD	<LOD	1	<LOD	1
4 meses	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1	1
6 meses	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1	1
1 año	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1	1
2 años	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1	1
3 años	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1	1
4 años	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1	1

Tabla 52.- Probabilidades subjetivas propuestas para la concentración de (DH) en las distintas entradas de las tintas de bolígrafo usadas en el estudio.

6.- Estimaciones subjetivas de la concentración del disolvente (EA2)

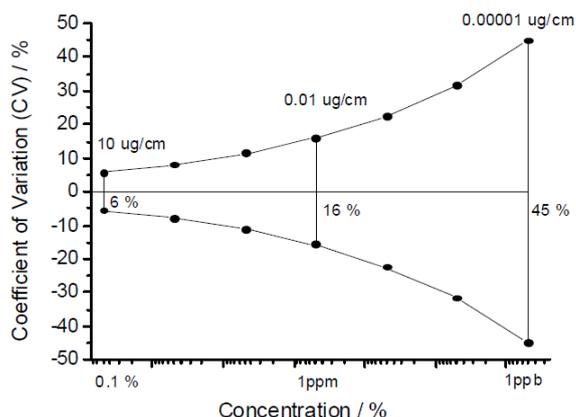
Antigüedad tinta	1,00 a 5µg/cm	0,1 a 1µg/cm	0,01 a 0,09µg/cm	0,001 a 0,009µg/cm	0µg/cm	S
t=0	<LOD	<LOD	<LOD	1	<LOD	1
1 mes	<LOD	<LOD	<LOD	1	<LOD	1
2 meses	<LOD	<LOD	<LOD	1	<LOD	1
4 meses	<LOD	<LOD	<LOD	1	<LOD	1
6 meses	<LOD	<LOD	<LOD	1	<LOD	1
1 año	<LOD	<LOD	<LOD	1	<LOD	1
2 años	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1	1
3 años	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1	1
4 años	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1	1

Tabla 53.- Probabilidades subjetivas propuestas para la concentración de (EA2) en las distintas entradas de las tintas de bolígrafo usadas en el estudio.

Las concentraciones más altas de los disolventes son más probables en las tintas de menor edad. Como puede comprobarse, existen ciertos rangos de concentración de los disolventes que nunca se detectaron en ciertos intervalos temporales.

La concentración de las tintas en los documentos, se ha calculado según el procedimiento descrito por Celine Weyermann (Céline Weyermann born, 2005). La concentración de un compuesto, medido a un 1ppm, correspondiente a 1cm de largo de tinta, disuelta en 10µL de disolvente, se correspondería a una concentración de 0,01µg/cm en el papel.

El teorema de “Horwitz-Trumpet” para el análisis cuantitativo de los disolventes de las tintas por GC-MS, se calcula a partir de la ecuación de Hall y Selinger (1989). La concentración de 1ppm (correspondiente a 0,01µg de disolvente, en la entrada de un centímetro de tinta), tendría un coeficiente de variación del 16%.



Esta ecuación es la que pone en evidencia las limitaciones de los métodos de datación de tintas basados en las concentraciones de los compuestos volátiles a lo largo del tiempo, principalmente por el coeficiente de variación arriba indicado.

La cuantificación de los disolventes de las tintas de los bolígrafos sería fiable únicamente cuando, las tintas tienen unos pocos años de antigüedad. Cuando las cuantificaciones de las concentraciones de los disolventes son para periodos largos de tiempo, estas se caracterizan porque las pequeñas disminuciones en las concentraciones de los compuestos son menores a los mismos errores de medición de los instrumentos.

Ahora bien, estos resultados en los primeros años de antigüedad de las tintas permiten estimar probabilidades por las concentraciones de los disolventes, y según intervalos temporales, estableciendo razones de verosimilitud para los casos forenses. Para determinar las razones de verosimilitud, se pueden calcular las estimaciones subjetivas mediante ecuaciones sobre la fuerza de una evidencia, indagando sobre las hipótesis planteadas por las partes en un proceso judicial (Céline Weyermann born, 2005).

b) Determinación de ratios significantes entre compuestos en función de la variable dependiente tiempo.

Una ratio de interés puede ser establecido mediante la concentración normalizada del compuesto fenol frente al tiempo. Los resultados obtenidos indican un interesante comportamiento de este volátil en los primeros meses de antigüedad de las tintas (Figure 168). En las muestras estudiadas (salvo, la azul Sigma[®]), se puede observar un incremento significativo de la concentración de este compuesto, en los dos primeros meses. De 2 a 8 meses la concentración de fenol decrece. Después de este periodo, la concentración de fenol se mantiene estable. No obstante, se ha observado como en algunas de las muestras de tintas la concentración de fenol aumenta gradualmente en periodos largos de tiempo.

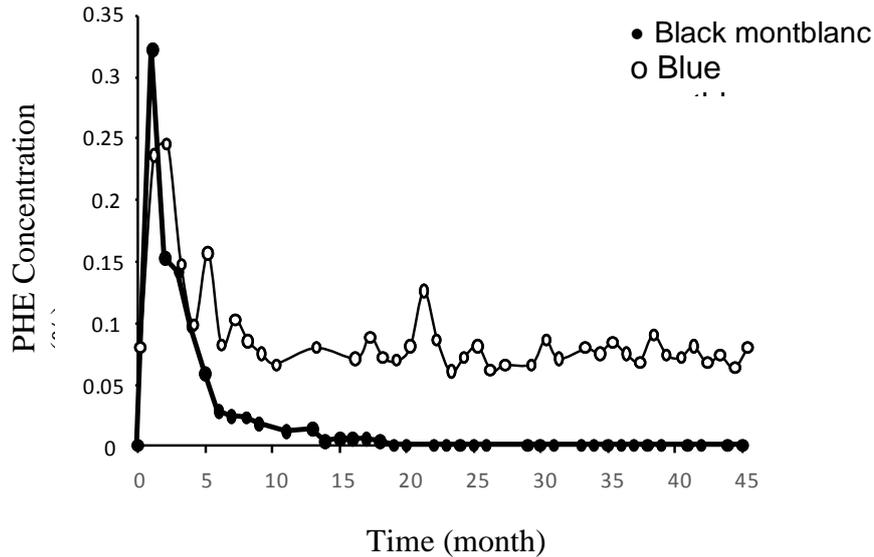


Figure 168. Concentration variation of phenol, normalized to total concentration of dyes and solvents, between 0 and 4 years for black and blue montblanc samples.

Los procesos fotoquímicos de degradación de los colorantes pueden seguir caminos diferentes, y de estos, pueden resultar una amplia gama de compuestos distintos. En este sentido, la n-desmetilación de cristal violeta ha sido estudiada por muchos autores (Caine, M. A.; Mc Cabe, R. W.; Brown, R. G.; Hepworth, 2002; Ng, L.; Lafontaine, P., Brazeau, 2002). Los grupos metilo del colorante pararosanilina se reemplazan secuencialmente por hidrógenos después de la exposición a la luz (Figure 169). Resultados similares han sido obtenidos por Andrasko cuando las tintas se mantienen en la oscuridad, pero la degradación es mucho más lenta (J. Andrasko, 2002a).

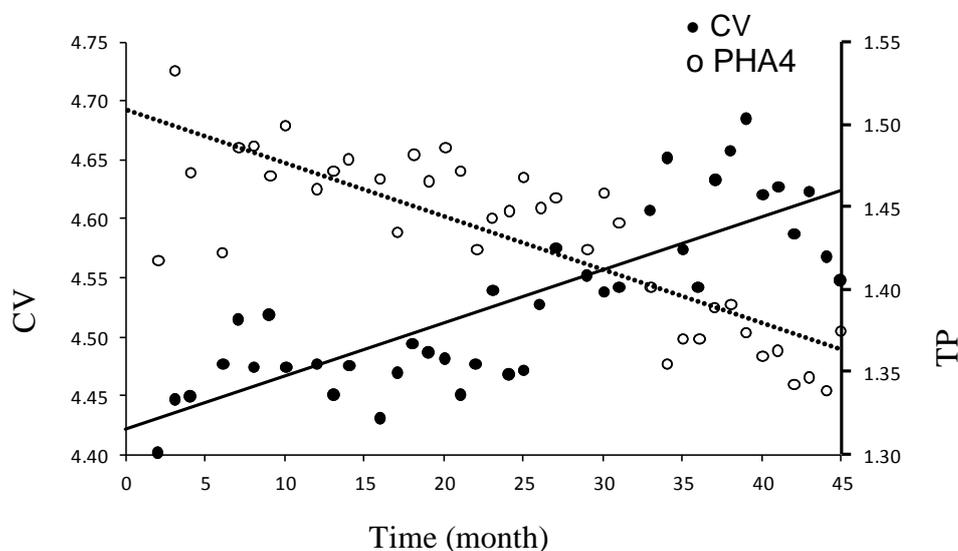


Figure 169. Concentration variation of crystal violet and tetramethylpararosaniline, normalized to total concentration of dyes and solvents, between 0 and 4 years for blue montblanc samples.

Esta conclusión es corroborada por la correlación que existe entre la concentración del violeta de cristal ($r = 0.81$), el tetramethylpararosaniline ($r = -0.82$) y el tiempo respectivamente (Figure 169). Estos datos empíricos de los procesos de degradación de los colorantes, en el intervalo de los cuatro años de este estudio, son indicativos de que las tintas aún no se encuentran en reposo.



8.- CONCLUSIONES FINALES. PROPUESTAS

8.1.-

Consideraciones jurídicas de las técnicas de datación de tintas en documentos.

Las técnicas de datación de tintas en documentos han sido admitidas como pruebas periciales fiables y reproducibles por los tribunales de países como EE.UU. y Alemania, aproximadamente desde 1970. En EE.UU, la admisibilidad de estas técnicas de datado documental, han sido confirmadas por los tribunales de diferentes jurisdicciones, por los jueces de los Tribunales de Apelación, y, por la misma doctrina del Tribunal Supremo.

En España, en el ámbito de la pericia oficial, las técnicas de datación de tintas en documentos son inexistentes. Las únicas experiencias recientes de aplicabilidad se integran en la peritación privada. En este último contexto, las técnicas de datación de tintas en documentos han sido admitidas y valoradas, como medios de prueba, por diferentes jurisdicciones.

La admisibilidad de las técnicas de datación de tintas, cómo medio de prueba en los procesos jurídicos españoles, se debe a que la doctrina considera que la declaración de un perito, ante un tribunal, no supone certeza absoluta o un grado de perfección insuperable de sus afirmaciones. Está universalmente aceptado que las declaraciones de un experto pueden estar basadas en una opinión sobre algo que podría acontecer. La capacidad de un experto para ofrecer testimonio ante un tribunal, acerca de un asunto técnico como es, la determinación de la antigüedad de la tinta en un documento, siempre se encuentra bajo discreción de los propios tribunales. Las razones de inaplicabilidad de las técnicas de datación de tintas por el amplio colectivo de expertos forenses de documentos (España), muy concretamente por las policías, es que, para estos, estas carecen del obligado grado de confianza científica y terminan destruyendo el documento.

Por otro lado, las técnicas de datación de documentos y de tintas, son metodologías tradicionalmente integradas en laboratorios policiales de países como EE.UU. y Alemania, siendo absolutamente inexistentes en las policías españolas. Las principales metodologías aplicadas por las policías extranjeras para datar los documentos mediante el análisis de las tintas, se han basado principalmente en los enfoques estáticos y en los enfoques dinámicos relativos. De forma secundaria, se han usado los enfoques dinámicos absolutos basados en la pérdida de disolvente, o bien, en la capacidad de extracción de los tintes y de los disolventes, en función del tiempo.

Las pocas metodologías de datación de tintas en documentos aplicadas para los casos forenses (en España), en el ámbito de la peritación privada, se han basado fundamentalmente en las ratios de pérdida del disolvente fenoxietanol. Las aplicabilidades de estas metodologías en España han ignorado los umbrales de temporalidad comúnmente admitidos por las investigaciones científicas internacionales, o bien, por las metodologías validadas. Dichas metodologías se han basado en la estimación subjetiva de que el reposo del disolvente fenoxietanol usado en las tintas ocurre dentro de los dos primeros años de antigüedad, en contraposición al reducido umbral temporal indicado por los estudios más recientes, que dicen no puede ser superior a los seis primeros meses de antigüedad de la tinta tras su deposición al papel.

Las investigaciones para el datado de las tintas en los documentos se remontan a 1920, cumpliéndose los normales ciclos del avance científico en el desarrollo de las metodologías, en los instrumentos de análisis, en el tratamiento de las muestras, y, en el avance de la tecnología molecular. Los avances se han plasmado en varias publicaciones clasificadas de alto impacto.

El reducido margen temporal para la datación de las tintas en los documentos usando los enfoques dinámicos absolutos, hace que este tipo de técnicas se consideren frágiles para responder estadísticamente a los múltiples problemas originados en los casos forenses, por lo que, estas técnicas deben integrarse con otras metodologías convencionales para la datación del documento.

Las técnicas de datación de tintas se encuentran plenamente integradas, con otras metodologías convencionales para la datación del documento, por los laboratorios de documentos de las policías de EE.UU. y de Alemania. Con estos protocolos los laboratorios no persiguen datar los documentos sino buscar anacronismos, respecto a la fecha consignada en el mismo.

Las diez hipótesis formuladas en los grupos I y VII de este estudio, han sido validadas para esta investigación.

8.2.-**La fiabilidad de las técnicas de datación de tintas en documentos.**

Los intervalos temporales de confianza usados por las metodologías actuales de datación de tintas en los documentos, se circunscriben a los primeros meses de antigüedad de la tinta tras su deposición al papel. Por esta razón dichas metodologías tienen un uso muy limitado para los casos forenses.

Las metodologías actuales basadas en la ratio de pérdida de disolvente, la solubilidad de las tintas a las extracciones secuenciales y el alcance de la extracción secuencial de los ingredientes de las tintas, con o sin el uso de la técnica del envejecimiento artificial, son frágiles para los casos forenses. Las razones son debidas principalmente a los cortos umbrales de tiempo de ambas metodologías para datar las tintas en los documentos (<6 meses). Por otro lado, estas metodologías se caracterizan porque son poco confiables y reproducibles. Los factores que menoscaban la reproducibilidad de los resultados son: (1) los procedimientos previos para el tratamiento de la muestra; (2) la fuerte dependencia de los parámetros a la masa de la tinta muestreada; (3) la falta de correlación del envejecimiento artificial con el envejecimiento natural; (4) y, por último, la heterogeneidad de los procesos físico químicos en el envejecimiento natural de las tintas en los diferentes puntos del mismo trazado. Estas metodologías no son ajenas a los importantes falsos positivos y los falsos negativos.

La mayor confiabilidad y la reproducibilidad de los datos obtenidos por el uso de las anteriores técnicas de datación de tintas, se circunscribe a los primeros 30 días de antigüedad, disminuyendo los errores cuando nos aproximamos al momento inicial de deposición de la tinta al papel, y, por otro lado, aumentando cuando nos aproximamos al intervalo de reposo de los seis meses.

Las metodologías basadas en las ratios entre compuestos, no aumentan significativamente los umbrales temporales para la datación de las tintas en los documentos. Los umbrales temporales dependen de las ratios entre los compuestos seleccionados, las cantidades iniciales de las concentraciones y naturaleza química de los mismos.

Las metodologías basadas en las ratios entre compuestos son mucho más reproducibles y confiables, más aún, cuando usan procedimientos sencillos para la

extracción de los ingredientes de las tintas y formulaciones matemáticas que minimicen la dependencia de la masa de la tinta muestreada. Estas metodologías minimizan la existencia de los falsos positivos y los falsos negativos. Los umbrales de las ratios entre dos compuestos no son superiores a los 180 días.

Por último, las metodologías de datación de tintas basadas en la determinación de las concentraciones de los compuestos orgánicos volátiles, permiten realizar estimaciones subjetivas de la antigüedad de las mismas en los primeros años tras su deposición al papel. Estas metodologías son confiables y reproducibles cuando utilizan procedimientos analíticos sencillos para la extracción de los ingredientes de las tintas, y, por otro lado, formulaciones matemáticas que minimicen los errores producidos por la dependencia de la masa de la tinta muestreada.

Por esta razón, y debido a que las técnicas actuales para la datación de tintas en documentos son frágiles y limitadas a cortos espacios de tiempo, por el momento, estas deben integrarse con otras metodologías convencionales para la datación del documento.

Los errores elevados para las metodologías actuales de datación de tintas en los documentos no son admisibles en la fase de prueba de un proceso judicial.

Las hipótesis formuladas en los grupos II al V de este estudio, han sido validadas para esta investigación.

8.3.-

Propuesta de un método analítico para el datado de las tintas.

Salvo en las muestras de laboratorio, en el momento de la técnica actual, los métodos de datación de tintas en documentos son difícil puedan aspirar a realizar dataciones absolutas. Por esta razón, estos deben limitarse a la búsqueda de anacronismos combinando la aplicación de los enfoques estáticos y dinámicos (absolutos y relativos) para el estudio de las tintas.

La evidencia empírica nos confirma que las técnicas de datación de tintas más robustas son las basadas en el estudio de las concentraciones y en el establecimiento de ratios entre varios compuestos, siempre que usen operaciones matemáticas que minimicen los errores de medida por la fuerte dependencia de la masa en la tinta

muestreada; es por eso que, el método propuesto para la datación de las tintas en los documentos se base en los ratios normalizados de varios compuestos, de naturaleza química distinta, susceptible al empleo de formulaciones matemáticas quimiométricas.

Las técnicas de datación de tintas basadas en el envejecimiento natural deben sustituir a las metodologías de los envejecimientos artificiales. La razón es que existe una controversia respecto a la analogía de esta metodología respecto a su correspondencia con el envejecimiento natural. Por otro lado, hemos observado importantes errores de medida cuando aplicamos la técnica del envejecimiento inducido, lo que es acorde a las últimas investigaciones.

La reproducibilidad y confiabilidad de los datos analíticos está estrechamente relacionado al tratamiento previo de las muestras que van a analizarse. Por ello, la metodología propuesta para la de datación de tintas en los documentos ha empleado un procedimiento sencillo de extracción, al objeto de minimizar los errores de medida producidos por los falsos positivos y los falsos negativos del tratamiento de la muestra.

Con la metodología propuesta en este estudio, se han obtenido resultados prometedores para la datación de las tintas en los documentos, muy concretamente en los primeros cuatro años tras la deposición de las mismas al papel. La razón es que los ingredientes de las tintas aún no se encontraban en un proceso estacionario de reposo. Por un lado, se ha corroborado en el intervalo de tiempo comprendido por este estudio, los mecanismos de correlación propuestos por muchos autores para explicar las pérdidas de los grupos metilo en la degradación de las pararosanilinas. Por otro lado, se han observado cambios significativos de las muestras reales de tinta a lo largo del periodo de los cuatro años. Los tintes se resisten más que los disolventes al reposo absoluto en el tiempo.

Cuando establecemos ratios y aplicamos las técnicas quimiométricas para medir las concentraciones normalizadas de los compuestos monitorizados en este estudio, observamos cómo las tintas aún no se encontraban en fase estacionaria de reposo. Esto estaba acorde con los datos empíricos observados en los casos forenses, ya que las estimaciones subjetivas de concentración de los disolventes y colorantes en estas muestras se encontraban en fase de reposo y el violeta de cristal estaba en bajas concentraciones. Las concentraciones normalizadas de los ingredientes en las tintas de los casos forenses, en nada tienen que ver con las concentraciones obtenidas en el intervalo de los cuatro años para las muestras reales

de tinta de este estudio. Lo que era acorde con otros estudios previos realizados por este mismo investigador. Además, con la metodología propuesta, se pueden detectar tintas de pocos meses de antigüedad cuando observamos concentraciones significativas de disolventes como fenoxietanol, alcohol bencílico, diphenylamine, 2-ethylaniline, hexileno glicol, etc. El importante aumento de concentración del fenol también es indicativo de tintas con unos pocos meses de antigüedad. Incluso, las estimaciones subjetivas de las concentraciones normalizadas de los disolventes y de los colorantes también pueden ayudar a confirmar los resultados, ya que estas pueden indicar probabilidades de ciertos rangos temporales.

Estos datos pueden ser obtenidos con la metodología propuesta, sin necesidad de: (1) acudir a complicadas extracciones secuenciales empleando distintos disolventes; (2) emplear el envejecimiento artificial en dos muestras de la misma tinta para medir la ratio de pérdida de los disolventes; (3) medir el grado de extensión o alcance de extracción de los colorantes y de los disolventes.

El método propuesto se ha validado con muestras reales de tinta en papel de cuatro años de antigüedad. Las pruebas a ciegas nos han permitido datar las tintas con un margen de error situado entre los 3 y 4 meses, según las formulaciones de tinta. Las pruebas a ciegas también se han confirmado para los primeros meses por las tendencias fuertemente significativas.

Respecto a la metodología propuesta, la columna VF-Wax para el análisis por GC-MS ha demostrado ser más efectiva para la separación de los disolventes en las tintas, dando una mejor reproducibilidad de los picos que la columna DB-5ms. La monitorización de varios compuestos orgánicos (disolventes y tintes), el uso de una metodología combinada GC-MS y HPLC-DAD, y, operar con la misma alícuota de tinta mediante un procedimiento sencillo de extracción (metanol con estándar interno cresol), operando con datos analíticos de tendencia, es una metodología que ofrece resultados confiables, reproducibles y prometedores para la datación de las tintas en el documento.

La posibilidad de combinar los disolventes y los colorantes, con una metodología combinada GC-MS y HPLC-DAD, operando con la misma alícuota de la tinta en el papel, permite normalizar los resultados de las concentraciones a lo largo del tiempo. De esta forma se puede minimizar los efectos producidos por la

dependencia de la masa debido a la heterogeneidad de la tinta muestreada en el papel.

Las dos hipótesis formuladas en el grupo VI de este estudio, han sido validadas para esta investigación.

8.4.-

Propuestas y futuras líneas de investigación.

La metodología propuesta GC-MS y HPLC-DAD, operando con una sola alícuota de tinta (<0,5cm de largo), permite cuantificar una cantidad de 17 disolventes y 13 colorantes, estadísticamente significativos en las tintas de los bolígrafos actuales.

La metodología propuesta permite normalizar las concentraciones de los colorantes y de los disolventes, al objeto de minimizar los errores de medida por la fuerte dependencia de la masa de tinta muestreada en papel.

Los datos obtenidos indican que cuando se realizan estudios quimiométricos para las concentraciones normalizadas de los tintes y de los disolventes para las tintas empleadas en este estudio, estos no se encuentran en fase estacionaria de reposo. Cuando observamos las concentraciones de estos compuestos en las muestras forenses supuestamente mayores a los 10 años de antigüedad, estos se encuentran en fase estacionaria de reposo.

Por último, se han observado para diferentes formulaciones de tintas, y en determinados rangos temporales, pautas de comportamiento similares para determinados compuestos como son hexileno glicol, fenoxietanol, alcohol bencílico, fenol, etc. También se han observado estimaciones subjetivas de carácter probabilístico para las concentraciones de los disolventes en determinados rangos temporales.

El éxito de los resultados preliminares de este estudio, la alta demanda de casos forenses, la admisibilidad de las técnicas de datación de tintas y de documentos por los Tribunales, y, la disponibilidad de una amplia colección de muestras reales de tintas, por ahora, en el intervalo de los cuatro años de antigüedad, tienen la suficiente fortaleza interna como para forzar a continuar aplicando este tipo de metodología. Esta metodología se aplicará de forma longitudinal en el tiempo, a la totalidad de las

muestras reales de tintas disponibles, incluso, aprovechando su eventual aumento de antigüedad con el paso del tiempo.

La disponibilidad de muestras reales de tinta en el papel, para un periodo de cuatro años, es importante acorde a las recomendaciones internacionales, ya que estas, por sí mismas, permiten validar de futuro el método propuesto combinando GC-MS y HPLC-DAD. Las muestras reales permiten también comprobar la variabilidad de las concentraciones de compuestos orgánicos volátiles y colorantes mediante estudios estadísticos multivariantes usando técnicas quimiométricas.

Los tratamientos quimiométricos y las pruebas a ciegas intra e inter laboratorios deben definirse en la continuidad de futuro para esta investigación.

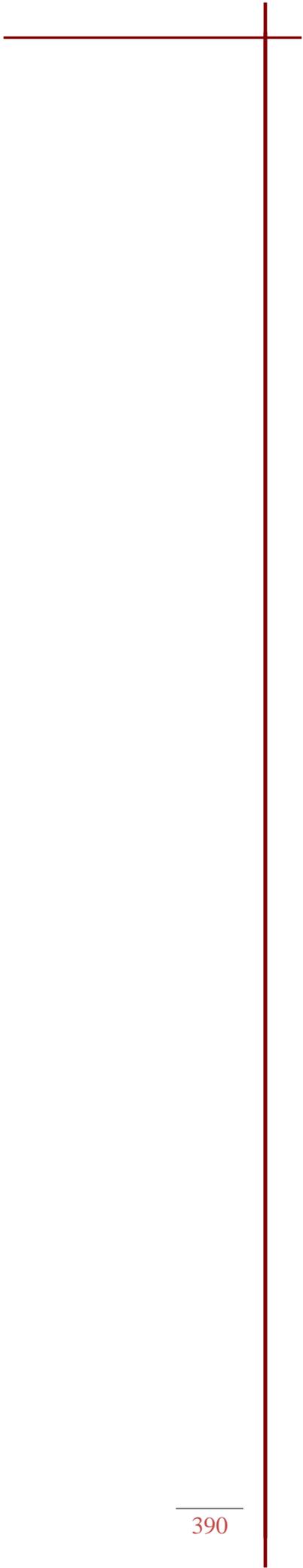
Es por lo que, un método estadístico de correlación multivariante para todos los compuestos monitorizados en las tintas de este estudio, debe usarse como tratamiento de futuro para obtener operaciones matemáticas lineales que permiten datar las tintas, y, por otro lado, conocer los momentos de reposo absolutos tras la deposición de estas al papel.

Las técnicas quimiométricas serán utilizadas para crear colecciones de referencia y medir los cambios cuantitativos en los ingredientes de las muestras reales de las tintas disponibles. También se establecerán fórmulas matemáticas de carácter empírico para datar las muestras de las colecciones de referencia.

Las investigaciones futuras para la datación de tintas en documentos deben basarse en la búsqueda de tendencias estadísticamente significativas durante la monitorización de varios compuestos orgánicos, de naturaleza química diferente, también, buscar la existencia de comportamientos similares de compuestos que existen en formulaciones químicas de tintas diferentes.



BIBLIOGRAFÍA DEL ESTUDIO



Indicaciones bibliográficas

- Aginsky, V. (1993). Advances in forensic science. In *13th Meeting of the international Association of forensic sciences*. Dusseldorf.
- Aginsky, V. (2002). Current methods for dating ink on documents. In *60th Annual Conference of the American Society of Questioned Document Examiners*. San Diego (California). Retrieved from www.rileywelch.com/ink.html
- Aginsky, V. N. (1993). Some new ideas for dating ball point ink - feasibility study. *Journal of Forensic Sciences*, 38(5), 1134–1150.
- Aginsky, V. N. (1994). Determination of the age of ballpoint pen ink by gas and densitometric thin-layer chromatography. *Forensic Science International*, A(678), 119–125.
- Aginsky, V. N. (1995). A microspectrophotometric method for dating ball point ink - A feasibility study. *Forensic Science International*, 40(3), 475–478.
- Aginsky, V. N. (1996a). Accelerated aging-its use in methods for dating ink. *International of Forensic Document Examiners*, 2(3), 179–181.
- Aginsky, V. N. (1996b). Dating and characterizing writing, stamp pad and jet printer ink by gas chromatography mass spectrometry. *International Journal of Forensic Document Examiners*, 2(2).
- Aginsky, V. N. (1996c). Dating and characterizing writing, stamp pad and jet printer inks by gas chromatography/mass spectrometry. *International Journal of Forensic Document Examiners*, 2, 103–15.
- Aginsky, V. N. (1998). 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*, 4(3), 214–230.
- Aginsky, V. N. (2000). Analytical Methods. In *Document Analysis* (p. 566). USA: Academic Press.
- Aginsky, V. N. (2012). Ink Dating - The Essentials of the sequential Extraction Technique. In *VII Congreso Internacional de Peritos en Documentoscopia SIPDO*. España.
- Alamilla, F., Calcerrada, M., García-Ruiz, C., & Torre, M. (2013). Forensic discrimination of blue ballpoint pens on documents by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry and multivariate analysis. *Forensic Science International*, 228(1–3), 1–7. <http://doi.org/10.1016/j.forsciint.2013.01.034>
- Allen, N. S.; Mc Kellar, J. F.; Mohajerany, B. (1980). Lightfastness and spectroscopic properties of basic triphenylmethane dyes: effect of the substrate, dyes and

- pigments. *Dyes and Pigments*, (1), 49–57.
- Amog, J. (1991). Unsolved problems in forensic science. *Israeli Journal of Criminal Justice II*, 67–87.
- Andermann, T.; Neri, R. (1998). Solvent extraction techniques - possibilities for dating ball point pen ink. *International Journal of Forensic Document Examiners*, (4), 231–239.
- Andrasko, J.; Kunicki, M. (2005). Inhomogeneity and aging of ballpoint pen inside pen cartridges. *Journal of Forensic Sciences*, (50), 542–547.
- Andrasko, J. (2001). HPLC analysis of ballpoint pen ink stored at different light conditions. *Journal of Forensic Sciences*, 46(1), 21–30. Retrieved from <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11210920>
- Andrasko, J. (2002a). Changes in composition of ballpoint pen inks of aging in darkness. *Forensic Science International*, 47(2), 324–327.
- Andrasko, J. (2002b). Changes in composition of ballpoint pen inks on aging in darkness. *Journal of Forensic Sciences*, 47(2), 324–327.
- Andrasko, J. (2003). A simple method for distinguishing between fresh and old ballpoint pen ink entries. *Forensic Science International*, (136), 80–81.
- Andrasko, J. (2006). A simple microthermal desorption device. *Journal of Forensic Sciences*, 51(4), 925–928. <http://doi.org/10.1111/j.1556-4029.2006.00179.x>
- Andrasko, J. (2009). Some examples of applications of a microthermal desorption device in the forensic laboratory. *Journal of Forensic Sciences*, 54(5), 1055–1058. <http://doi.org/10.1111/j.1556-4029.2009.01104.x>
- Antonio, A., Independent, A., Profiles, A., & Cantu, A. a. (1995). A Sketch Of Analytical Methods For Document Dating Part 1. The Static Approach: Determining Age Independent Analytical Profiles. *International Journal of Forensic Document Examiners*, 960701(1), 40–50. Retrieved from <https://www.ncjrs.gov/App/Publications/abstract.aspx?ID=159687>
- Arroyo Waldhaus, A. (2016). Exposición teórico-práctica “Cromatografía de capa fina”. Resultados en el proceso. In *Taller teórico-práctico de análisis documental y grafístico*. España: Asociación Europea de Expertos en Documentoscopia y Estudios Grafísticos. Retrieved from <http://www.aedeg.es/joomla/images/pdf/taller.pdf>
- Berger-Karin, C.; Hendriks, T.; Geyer-J, L. (2008). Comparison of natural and artificial aging of ballpoint ink. *Forensic Science International*, (53), 989–992.
- Blackledge, R.D.; Gernandt, M. N. (1993). The pH pen a means of comparing paper products. *Journal of Forensic Sciences*, (38), 134–142.
- Bouzat, A.; Cantaro, A. (2003). Verdad y prueba en el proceso acusatorio. *Biblioteca*

Digital Central de La Universidad Nacional Del Sur.

- Brackett, J. W. ; Bradford, L. W. (1952). Comparison of ink writing on documents by means of paper chromatography. *Journal of Criminal Law, Criminology and Police Science*, 43(4), 530–539.
- Brazeau, L.; Gaudreau, M. (2007). Ballpoint pen inks: the quantitative analysis of ink solvents on paper by solid-phase microextraction. *Journal of Forensic Sciences*, 52(1), 209–215.
- Brown, C.; Kirk, P. L. (1954a). Comparison of writing ink using electrophoresis. *Journal Crim Law*, (45), 334.
- Brown, C.; Kirk, P. L. (1954b). Horizontal paper chromatography in the identification of ballpoint inks. *Journal of Criminal Law, Criminology and Police Science*, 54(3), 334–339.
- Browning, B. L. (1969). *Analisis of paper*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Brunelle, R.; Breedlove C.; Midkiff, C. (1987). Determining the relative age of ballpoints inks using a single-solvent extraction technique. *Journal of Forensic Sciences*, 32(6), 1511–1521.
- Brunelle, R.; Speckim, E. (1998). Technical report with case studies on the accelerated aging of ballpoint inks. *Interntional Journal Forensic*, 4(3), 240–254.
- Brunelle, R. L.; Crawford, K. R. (2002). *Advances in the forensic analysis and dating of writing ink*. EE.UU.: Charles C Thomas.
- Brunelle, R.L.; Cantú, A. . (1975). New developments in the dating of inks. In *Interpol Meeting 4th International Forensic Science Symposium*. Saint Cloud France.
- Brunelle, R.L.; Lee, H. (1989). Determining the relative age of ballpoint ink a single-solvent extraction, mass independent approach. *Journal of Forensic Sciences*, 34(5), 1166–1182.
- Brunelle, R. (1995a). A sequential multiple approach to determining the relative age of writing inks. *Interntional Journal Forensic*, 1(2), 94–98.
- Brunelle, R. (1995b). Two multiple sequential approach to determining the relative age of writing ink. *International of Forensic Document Examiners*, 1(April-June (2)), 94–98.
- Brunelle, R. L. (1992). Ink dating - The state of the art. *Journal of Forensic Sciences*, 37(1), 113–124.
- Brunelle, R. L. (1995). Sequential multiple approach to determining the relative age o writing age. *Forensic Science International*, 1(2), 94–98.
- Bueno Ochoa, L. (2011). Proceso a la prueba y la verdad. In *La prueba judicial. Desafíos en las jurisdicciones civil, penal, laboral y contencioso-administrativa* (pp. 103–122). Madrid: La Ley. <http://doi.org/M-10995-2011>

- Bügler, J.H.; Buchner, H.; Dallmayer, A. (2008). Age Determination of Ballpoint Pen Ink by Thermal Desorption and Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *Journal of Forensic Sciences*, 53(3), 982–988. <http://doi.org/10.1111/j.1556-4029.2008.00745.x>
- Bügler, J.H.; Buchner, H.; Dalmayer, A. (2006). Age determination of ballpoint pen inks. In ENFSI (Ed.), *4th Conference of the European Document Examiners Working Group (EDEWG)*. The Hague (Netherlands).
- Bügler, J.H.; Buchner A.; Dallmayer, A. (2005). Characterization of ballpoint pen inks by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Forensic Sciences*, 50(5), 1209–1214.
- Bügler, J.H.; Graydon, M.; Ostrum, B. (2010). The practical use of the Munich ink reference collection in daily casework. In *6th European Document Examiners Working Group (EDEWG)*. Croatia.
- Bugler, J. (2012). Datación de tintas utilizando TD-GC/MS. In VII Congreso Internacional de Peritos en Documentoscopia (Ed.), . España: Sociedad Atlántica de Criminalística y Ciencias Forenses. <http://doi.org/10.1007/s13398-014-0173-7.2>
- Bügler, J. H. (2012). Datación de tintas usando TD-GC-MS. In *VII Congreso Internacional de Peritos en Documentoscopia SIPDO*. Las Palmas de Gran Canaria (España): Sociedad Atlántica de Criminalística y Ciencias Forenses.
- Bügler, J. H. . (2004). Analytische Untersuchung von lösungs und Bindemitteln in Schreibmitteln. In B. Landeskriminalämte (Ed.), *Urkunden Konferenz*. Berlin (Germany).
- Bügler, J. H., Buchner, H., & Dallmayer, A. (2008). Age Determination of Ballpoint Pen Ink by Thermal Desorption and Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *Journal of Forensic Sciences*, 53(3), 982–988. <http://doi.org/10.1111/j.1556-4029.2008.00745.x>
- Caine, M. A.; Mc Cabe, R. W.; Brown, R. G.; Hepworth, J. D. (2002). The inhibition the triphenylmethane primary dye fading in carbonless copying paper systems by singlet oxygen quenching bis-(dithiocarbamate)-nickel(II) complexes. *Dyes and Pigments*, (52), 55–65.
- Cantu, A.; Brunelle, R. (1980). The relative aging of ink. In *Annual Meeting of the American Society of Questioned Document Examiners*.
- Cantú, A.; Prough, R. S. (1987). On the relative aging of ink - The solvent extraction technique. *Journal of Forensic Sciences*, 32(5), 1151–1174.
- Cantu, A.A.; Brunele, R. L. (1987). Training requeriments and ethical responsabilites of forensic scientist performing ink dating examinations. *Journal of Forensic*

- Sciences*, 32(6), 1502–1508.
- Cantu, A. (2012). Estudios sobre la evaporación de disolventes en tintas y su implicación a la datación de tintas. In V. C. I. de P. en Documentoscopia (Ed.), *VII Congreso Internacional de Peritos en Documentoscopia SIPDO*. Gran Canaria: Sociedad Atlántica de Criminalística y Ciencias Forenses.
- Cantú, A. (1998). Comments on the accelerated aging of ink. *Forensic Science International*, 33(3), 744–750.
- Cantu, A. a. (1996). A Sketch of Analytical Method for Document Dating Part II. The Dynamic Approach Determining Age Dependent Analytical Profiles. Further studies on the dating of documents and handwritten entries prepared in ink. *International Journal of Forensic Document Examiners*, 2(3), 192–208. Retrieved from http://www.researchgate.net/publication/265031776_A_sketch_of_analytical_methods_for_document_dating._Part_II._The_dynamic_approach_determining_age_dependent_analytical_profiles
- Caponi, A. I. (1983). A bonus in using the kromekote paper technique. Nevada: 41st Annual Conference of the American Society of Questioned Documents Examiners in Crystal Bay.
- Céline Weyermann born. (2005). *Mass Spectrometric Investigation of the aging processes of ballpoint ink for the examination of questioned documents*. Giessen. Retrieved from <http://geb.uni-giessen.de/geb/volltexte/2006/3044/pdf/WeyermannCeline-2005-09-23.pdf>
- Chen, H., Ph, D., Meng, H., Ph, D., Cheng, K., & Sc, M. (2002). A survey of methods used for the identification and characterization of inks, 1–14.
- Confortin, D., Neevel, H., Brustolon, M., Franco, L., Kettelarij, A. J., Williams, R. M., & Bommel, M. R. Van. (2010). Crystal violet: Study of the photo-fading of an early synthetic dye in aqueous solution and on paper with HPLC-PDA, LC-MS and FORS. *Journal of Physics: Conference Series*, 231(Cv), 12011. <http://doi.org/10.1088/1742-6596/231/1/012011>
- Confortin, D., Neevel, H., Van Bommel, M. R., & Reissland, B. (n.d.). Study of the degradation of an early synthetic dye, Crystal Violet The Netherlands Institute for Cultural Heritage (ICN), Amsterdam Study of the degradation of an early synthetic dye, Crystal Violet. Retrieved from http://www.create.uwe.ac.uk/norway_paperlist/confortin.pdf
- Cornago Ramírez, María del Pilar; Estéban Santos, S. (2016). *Química forense*. (Universidad Nacional de Educación a Distancia, Ed.) (1ª). Madrid. <http://doi.org/M-39559-2015>

- Corporation, L., & Joseph, S. (2008). Characterization of Ballpoint Pen Inks by Solid-Phase Microextraction Gas Chromatography — Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Leco Corporation*. Retrieved from <http://www.leco.com/component/edocman/?task=document.viewdoc&id=421>
- Crown, D. A.; Conway, J. V.; Kirk, P. L. (1961). Differentiation of blue ballpoint pen inks. *Journal of Criminal Law, Criminology and Police Science*, 52(3), 338–343.
- Del Picchia, C. M. (2012). Montajes. In S. L. Sociedad Atlántica de Criminalística y Ciencias Forenses (Ed.), . Gran Canaria. Retrieved from <http://congresodocumentoscopia2012.com/programa/programa-cientifico.html>
- Díaz Santana, O. F. (2015). Nuevas tendencias y perpectivas de futuro en la datación de documentos. El antedatado y sus criterios diagnósticos diferenciales. In // *Congreso Científico Behavior & Law. Monográfico en Pericia Caligráfica y Documentoscopia*. Madrid: Behavior and Law. Retrieved from <http://behaviorandlaw.com/congreso/>
- Ezcurra, M., Góngora, J. M. G., Maguregui, I., & Alonso, R. (2010). Analytical methods for dating modern writing instrument inks on paper. *Forensic Science International*, 197(1–3), 1–20. <http://doi.org/10.1016/j.forsciint.2009.11.013>
- Ezcurra Gondra, M. (2010). *Análisis forense de documentos. Instrumentos de escritura manual y sus tintas* (1ª). Buenos Aires: La Rocca.
- Ezcurra Gondra, M. (2012). *Avances analíticos en la datación forense de tintas y documentos*. Euskal Herriko Unibertsitatea. Retrieved from <http://www.tdx.cat/handle/10803/131003>
- Ezzat A., F. (1991). *Understanding Criminal Victimization. An Introduction to theoretical Victimology* (Simon Fras). Ontario. Canada.
- F.Kirsch, D.; Guillou, V.; Anheier, P. . K. (2010). Different analytical methods of dating ball point ink entries. In *6th European Document Examiners Working Group (EDEWG)*. Croatia: ENFSI.
- Ferrer Beltrán, J. (2002). *Prueba y verdad en el derecho* (2ª). Madrid: Marcial Pons.
- Ferrer Beltrán, J. (2007). *La valoración racional de la prueba*. Madrid: Marcial Pons.
- Finn, J.; Cornish, R. E. (1940). *Differentiation of inks and their chloride and sulfate migrations* (18th ed.). Ind. Eng. Chem.
- Formaggio, L.; Paulson, S. (1995). *Cognition and interpretation of law*. Giappichelli: Torino.
- García Hortal, J. A. (2007). *Fibras papeleras*. Barcelona: Ediciones UPC. <http://doi.org/B-31939-2007>
- García Jiménez, Jesús.; Rodríguez Rodríguez, J. J. (2005). *Materiales de producción en artes gráficas*. España: Aral. <http://doi.org/M-28153-2005>

- Gaudreau, M.; Aginsky, V. (2010). Essentials of the solvent loss ratio method proceedings. In *68th Annual Conference of the American Society Questioned Document Examiners ASQDE*. Victoria, Canadá.
- Gaudreau, M.; Brazeau, L. (2000). The use of solid phase micro-extraction SPME in the development of a method to determine the ageing characteristics of ink. In *58th Meeting of the ASQDE*. Ottawa.
- Gaudreau, M.; Brazeau, L. (2002). Ink dating using a solvent loss ratio method. In *60th Annual Conference of the American Society of Questioned Document Examiners*. San Diego.
- Gerhart, J. (1992). Identification of photocopiers from fusing roller defects. *Journal of Forensic Sciences*, (37), 130–139.
- Gisbert Pomata, M. (2011). Requisitos que deben darse para la admisión en la segunda instancia del proceso civil: análisis jurisprudencial. In *La prueba judicial. Desafíos en las jurisdicciones civil, penal, laboral y contencioso-administrativa* (1^a, pp. 757–780). Madrid: La Ley.
- Godown. (1951). Differentiation and identification of writing inks by chromatographic analysis. In *Annual Meeting of the American Society of Questioned Document Examiners*. Rochester (New York).
- Godown, L. (1964). New nondestructive document testing methods. *Journal of Criminal Law, Criminology and Police Science*, 55(2), 284–285.
- Grim, D.; Siegel, J.; Allison, J. (2001). Evaluation of desorption/ionization mass spectro-metric methods in the forensic applications of the analysis of inks on paper. *Journal of Forensic Sciences*, 46(6), 1265–1273.
- Grim, D.M.; Siegel, J.; Allison, J. (2002). Evaluation of laser desorption mass spectrometry and UV accelerated aging of dyes on paper as tools for the evaluation of a questioned document. *Journal of Forensic Sciences*, 47(6), 1265–1273.
- Grim, D.M.; Siegel, J.A.; Allison, J. (2002). Does ink age inside of a pen cartridge. *Journal of Forensic Sciences*, 47(6), 1294–1297.
- Harrison, W. R. (1966). *Suspect documents - Their scientific examination* (2^a). London: Sweet & Maxwell, Ltd.
- Heess, W. (1935). Sulphate pictures as a means of identifying ink and estimating the relative age of writing. *Arch. F. Kriminol*, 96, 13–17.
- Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. (1991). *Spektroskopische methoden in der organische chemie* (4^a). Stuttgart: Georg Thieme Verlag.
- Hofer, R. (2004). Dating of ballpoint pen ink. *J Forensic Sci*, 49(6), 1353–1357.
<http://doi.org/10.1520/JFS2004056>

- Horta Zubiaga, A.; Sánchez Renamayor, C.; Pérez Dorado, A.; Fernández de Piérola, I. (2001). *Los plásticos más usados*. (Uned, Ed.). Madrid. <http://doi.org/m.14.427-2001>
- Horwitz, W. (1982). Evaluation of analytical methods for regulation of foods and drugs. *Annal Chem*, (52), 67–76.
- Humecki, H. J. (1985). Experiments in ball point ink aging using infrared spectroscopy. In *Technique Communication in the International Symposium on Questioned Documents* (p. DC 24402 131-135). Washinton (USA): FBI Academy Quantico, VA, Government Printing Office.
- Hunger, K. (2003). *Industrial dyes: Chemistry, properties, applications - important chemical chromophores of dyes classes*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Isaacs, M.D.J.; Clayton, N. J. (1990). The examination of aged ball point ink writing by solvent extraction/ Spectrophotometry. *Home Office Forensic Science Service, Technical*.
- Jackson, J. D. (2004). Managing Uncertainty and finality: The function of the criminal trial in legal inquiry. In *The trial on trial: Truth and due process* (V). Oxford-Portland: Hart Publishing.
- Kikuchi, Y. (1959). Estimation of the age of the writing in blue black ink. *Japanese Police Science Laboratory Report*, 12(3), 379–386.
- Kikuchi, Y. (1960). Studies of the age of iron gallotannate ink writing (II) the chromatic study of ink stain. *Journal of Criminology*, 26(2), 39–53.
- Kikuchi, Y. (1963). Estimation of age of blue black ink writing. *Japanese Police Science Laboratory Report*, 16(1), 83–86.
- Kirsch, D; Seiler, P; Anheier, B.; Köhler, F. (2012). Approaches for dating of ballpoint ink entries. In *VII Congreso Internacional de Peritos en Documentoscopia SIPDO*. Las Palmas de Gran Canaria (España): Sociedad Atlántica de Criminalística y Ciencias Forenses. Retrieved from <http://congresodocumentoscopia2012.com/>
- Kirsch, D.; Weyermann, C.; Koehler, F.; Spengler, F. (2005). Mass spectrometric investigation of the aging of ballpoint ink. In *53th ASMS Conference*. San Antonio TX USA.
- Kirsch, D. (2006). Explorative project to determine resins and their aging products in ball point inks by mass spectrometry. In *4Th Conference of the European Document Expert Working Group* (pp. 405–411). Netherlands.
- Koenig, A; Weyermann, C. (2012). Ink aging on papel using GC/MS. Perspectives for document dating. In *VII Congreso Internacional de Peritos en Documentoscopia SIPDO*. Gran Canaria: Sociedad Atlántica de Criminalística y Ciencias Forenses.
- Koenig, Agnès; Magnolon, Sophie; Weyermann, C. (2015). A comparative study of

- ballpoint ink ageing parameters using GC/MS. *Forensic Science International*, 252, 93–106.
- Koenig, A., Bügler, J., Kirsch, D., Köhler, F., & Weyermann, C. (2015). Ink Dating Using Thermal Desorption and Gas Chromatography/Mass Spectrometry: Comparison of Results Obtained in Two Laboratories. *Journal of Forensic Sciences*, 60(January), S152–S161. <http://doi.org/10.1111/1556-4029.12603>
- Kolb, B.; Ettre, L. S. (2006). *Static Headspace-Gas Chromatography: Theory and practice*. New York: Wiley-VCH.
- Kromidas, S. (2000). *Handbuch validierung in der analytik*. (Wiley-VCH, Ed.). Weinheim.
- Laporte, Gerald M.; M.S.F.S.; Wilson, Jeffrey D.; B.S.; Cantu, Antonio A.; Ph.D.; Mancke, S. Amanda; B.S.; Fortunato, S. L. . B. A. (2004). The identification of 2-phenoxyethanol in ballpoint inks using gas chromatography/mass spectrometry-relevance to ink dating. *Forensic Science International*, 49(1).
- Lateef, S. (2010). Fast analysis of ink dyes using the Agilent 1290 Infinity LC System coupled to Agilent 6140 single quadrupole LC/MS System for forensic analysis of ink pens. *Chem.Agilent.Com*. Retrieved from <https://www.chem.agilent.com/Library/applications/5990-6205EN.pdf>
- Levinson, J. (2001). *Questioned documents - A lawyer's handbook*. London: Academic Press.
- Li, B. (2013). Dating of black gel pen ink using the dissolution-diffusion method. *Journal of Forensic Sciences*, (234), 126–131.
- Liu, Y.; Yu, M.; Xie, Y.; Chen, G.; Jiang, Y. G. (2006). Studies of the degradation of blue gel pen dyes by ion-pairing high performance liquid chromatography and electrospray tandem mass spectrometry. *Journal Chromatography*, (1125), 95–103.
- Locicero, S.; Dujourdy, L.; Mazzella, W.; Margot, P.; Lock, E. (2004). Dynamic of the ageing of ballpoint pen inks: quantification of phenoxyethanol by CG-MS. *Sci Justice*, 44(3), 165–171.
- Lyter, A.; McKeown, P. (2001). A study of time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) as a tool for the dating of writing ink. In *Annual Meeting of the American Academy of Forensic Sciences* (p. 297). Seattle WA.
- Lyter, A. (1982). Examination of ballpoint pen ink by high pressure liquid chromatography. *Journal of Forensic Sciences*, 27, 154–160.
- Lyter, A. H. (1983). *Analysis of writing inks by high performance liquid chromatography*. (M. Dekker, Ed.) (Marcel Dek). New York.
- Lyter, A. H. (1994). *Relative aging of ball pen ink: natural aging vs artificial aging in*.

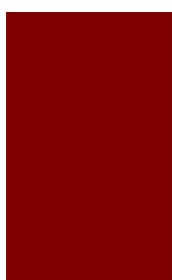
- San Antonio: American Academy of forensic sciences meeting.
- Margot, P.; Hicks Champod, T.; Khanmy, A. (1995). Ink dating up-dated and up-ended-correspondence of prof. Starrs. *International Journal Forensic Document Examiners*, 1(1), 3–5.
- Martín Ramos, R. (2010). *Documentoscopia. Método para el peritaje científico de documentos* (1º Edición). Madrid: Claves La Ley. <http://doi.org/M-38445-2010>
- Matías, C. C., & García-Ruiz. (2015). Analysis of questioned documents: A review. *Analytica Chimica Acta*, 853(1), 143–166. <http://doi.org/10.1016/j.aca.2014.10.057>
- McNeil, R. J. (1984). Scanning auger microscopy for dating of manuscript ink. *Archaeological Chemistry - III Lambert, Advances i(205)*, 255–269.
- McNeil, R. J. (1988). Scanning auger microscopy for manuscript dating. *Literary Research*, 13(2&3), 137–148.
- Midkiff, C.R.; Starrs, J. E. (1994). Ink dating - in footsteps of cold fusion. *Scientific Sleuth Rev*, 18(1), 1–6.
- Miller, J. N. (2005). *Statistics and chemometrics for analytical chemistry* (5ª). Harlow, U.K.: Pearson Education Limited.
- Mitchell, C. (1920). Examination of the age of ink in writing. *The Analyst*, XLV(532), 247–258.
- Mitchell, C. A. (1920). Estimation of the age of ink in writing. *The Analyst*, XLV(435), 246–258.
- Mitchell, C. A. (1924). *Inks: Their composition and manufacture* (3ª). London: Charles Griffin and Company, Ltd.
- Montero Aroca, J. (2012). *La prueba en el proceso civil* (7ª). Madrid: Civitas.
- Muñoz Sabate, L. (2001). *Fundamentos de la prueba pericial civil LEC 1/2000*. Barcelona (España): Bosch.
- Muñoz Sabate, L. (2014). *Diccionario enciclopédico de probática y derecho probatorio*. Madrid: La Ley.
- Nakamura, G. R.; Shimoda, S. C. . (1965). Examination of micro-quantity of ballpoint inks from documents by thin layer chromatography. *Journal of Criminal Law, Criminology and Police Science*, 56(1), 113–118.
- Navarro Delgado, Raquel; Esteban Santos, S. (2012). *Química general. Volúmen I* (5ª). Madrid: UNED. <http://doi.org/M-49273-2010>
- Neumann, J.; Kent, R.; Bellison, B. . H. (1941). The mean square successive difference. *Annals of Mathematical Statistics*, 12(2), 153–162.
- Ng, L.; Lafontaine, P., Brazeau, L. (2002). Ballpoint pen inks: Characterization by positives and negatives ion-electrospray ionization mass spectrometry for the forensic examination of writing inks. *Journal of Forensic Sciences*, 47(6), 1238–

- 1247.
- Peters, A.T.; Freeman, H. S. (1996). *Physico-chemical principles of color chemistry*. EE.UU.
- Petruci, R.H.; Herring, F.G.; Madura, J.D.; Bissonnette, C. (2013). *Química general*. Madrid: Pearson. <http://doi.org/M-19.634-2013>
- Popper, K. R. (1935). *The logic of scientific discovery*. London: Hutchim-son& Co. Ltd.
- Priest, D. J. (1994). Artificial aging of paper. Correlation with natural aging. *Institute for Standards Research*. Philadelphia.
- Purdy, D. C. (2010). *Document Analysis/ Document Dating*. (A. Press., Ed.) (1^a). Canadá.
- Rhodes, H. T. F. (1940). *Forensic Chemistry*. London: Chapman & Hall.
- Richard L. Brunelle, M. S. (1985). *Forensic examination of ink and paper* (1^o). USA: Charles C Thomas.
- Risinger, D. M.; Saks, M. J. (2002). The daubert/kumho implications of observer effects in forensic science: hidden problems of expectation and suggestion. *California Law Review*, 90(1), 1–56.
- Rivera Morales, R. (2011). *La prueba: Un análisis racional y práctico* (1^a). Madrid: Marcial Pons. <http://doi.org/M-30576-2011>
- San Roman, I; Alonso, M.L.; Bartolomé, R.M.; Alonso, R. . F. (2014). Analytical strategies based on multiple headspace extraction for the quantitative analysis of aromas components in mushrooms. *Talanta*, (123), 207–217.
- San Román, I., Bartolomé, L., Alonso, M. L., Alonso, R. M., & Ezcurra, M. (2015). DATINK pilot study: An effective methodology for ballpoint pen ink dating in questioned documents. *Analytica Chimica Acta*, 892, 105–114. <http://doi.org/10.1016/j.aca.2015.08.038>
- Seguro Furlan, N. (2008). *Estudos sobre a recentidade de documentos utilizando-se a técnica de cromatografía de gás acoplada à espectrometria*. Universidade de Sao Paulo.
- Sen, N. K.; Ghosh, P. C. (1971). Dating iron-base ink writings on documents. *Journal of Forensic Sciences*, 16(4), 511–520.
- Sentis Melendo, S. (1947). *La prueba*. Buenos Aires: Ejea.
- Sentis Melendo, S. (1979). *La prueba*. Buenos Aires: Ejea.
- Serra Domínguez, M. (1969). *Contribución al estudio de la prueba*. Barcelona (España): Ariel.
- Serrano, E.; Beltran, J.; Hernández, F. (2009). Application of multiple headspace-solid-phase microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry to quantitative analysis of tomato aroma components. *Journal Chromatography*,

- A(1216), 127–133.
- Siegel, J.; Allison, J.; Mohr, D.; Dunn, J. (2005). The use of laser desorption/ionization mass spectrometry in the analysis of inks on questioned documents. *Journal of Forensic Sciences*, 46(6), 425–429.
- Skoog, D. A.; James Holler, F.; Crouch, S. R. (2007). *Principios de análisis instrumental* (6ª). México: Cengage Learning.
- Soderman, H.; O'Connell, J. J. (1935). *Modern Criminal Investigation*. (Literary Digest Book, Ed.) (1ª). New York/London: Funk&Wagnalls.
- Somerford, A. W.; Souder, J. L. (1952). Examination of fluid writing inks by paper chromatography. *Crim Law*, (43), 124.
- Somerford, A. W.; Souder, W. (1952). Comparison of writing inks by paper chromatography. *Journal of Criminal Law, Criminology and Police Science*, 43(1), 124–127.
- Starrs, J. E. (1994). Forensic Science in law enforcement - ink analysis. *The Scientific Sleuthing Newsletter*, 18(4), 11.
- Sterwart, L. F. (1985). Ballpoint ink age determination by volatile components comparison a preliminary study. *Journal of Forensic Sciences*, 30(2), 405–411.
- Stewart, L. F. (1985). Ballpoint-ink age determination by volatile component comparison a preliminary study. *Journal of Forensic Sciences*, 30(2), 405–411.
- Suárez, L. B. (2011). Degradación de colorantes (azul de metileno) por métodos electroquímicos.
- Suppan, P. (1994). *Chemistry and light*. Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- Tarback, J. Edward; K. Lutgens, F. (2015). *Ciencias de la Tierra. Una introducción a la geología física. Volumen I*. (UNED, Ed.) (1ª). Madrid: UNED. <http://doi.org/M-11311-2015>
- Taruffo, M. (1992). *La prova dei fatti giuridici*. Milano: Giuffrè.
- Technologies, A. (2010). NIST 2008 Mass Spectral Library-AMDIS. California. Retrieved from <http://www.agilent.com/about/companyinfo/>
- Thol, J. (1960). Analysis of ballpoint inks by thin-layer chromatography. *Police*, (7), 63.
- Tholl, J. (1965). Apparatus, Thin layer chromatography techniques utilizing the eastman chromatogram sheet and developing. *Police Magazine*, 2(55), 7–15.
- Valery N Aginsky, P. D. (2012). Ink dating - The essentials of the sequential extraction technique. In VII Congreso Internacional de Peritos en Documentoscopia (Ed.), . España: Sociedad Atlántica de Criminalística y Ciencias Forenses.
- Van Fraasen, B. C. (1980). *The scientific image*. Oxford: Oxford University Press.
- Vega Ramos, A. (2015). La documentoscopia. Sus características y utilidades. Madrid: Behavior and Law. Retrieved from

- http://behaviorandlaw.com/congreso/?page_id=147
- Wang, Y.; Yao, L.; Wang, J.; Wang, Y. (2006). Determining the relative age of blue ballpoint ink by gas chromatography. *Front Chem China*, 1(2), 209–215.
- Wang, Y.; Yao, L.; Zhao, J.; Wang, Y. (2005). Determination of the writing age of the blue ballpoint ink by gas chromatography. *Chinese Journal of Chromatography*, 23(2), 202–204.
- Wang, X. F., Yu, J., Xie, M. X., Yao, Y. T., & Han, J. (2008). Identification and dating of the fountain pen ink entries on documents by ion-pairing high-performance liquid chromatography. *Forensic Science International*, 180(1), 43–49.
<http://doi.org/10.1016/j.forsciint.2008.06.008>
- Weyerman, C.; Spengler, B. (2008). The potential of artificial aging for modelling of natural aging processes of ballpoint ink. *Journal of Forensic Sciences*, 108, 23–31.
- Weyermann, C.; Kirsch, D.; Costa Vera, C.; Spengler, B. (2006). Photo-fading of ballpoint dyes studied on paper by LDI and MALDI MS. *American Journal for Society Mass Spectrometry*, (17), 297–306.
- Weyermann, C.; Kirsch, D.; Vera, C.; Spengler, B. (2009). Evaluation of the photodegradation of crystal violet upon light exposure by mass spectrometric and spectroscopic methods. *Journal of Forensic Sciences*, 54(2), 339–345.
- Weyermann, C.; Kirsch, D.; Costa Vera, C.; Spengler, B. (2007). A GC-MS study of the drying of ball point pen ink on paper. *Forensic Science International*, 168(2–3), 119–127.
- Weyermann, C.; Marquis, R.; Mazzella, W.; Spengler, B. (2007). Differentiation of blue ballpoint pen inks by laser desorption ionization mass spectrometry and high-performance thin layer chromatography. *Journal of Forensic Sciences*, 52(1), 216–220.
- Weyermann, Céline; Kirsch, D.; Spengler, B. (2007). A GC/MS study of the drying of ballpoint pen ink on paper. *Forensic Science International*, 168(2–3), 119–127.
- Weyermann, C., Almog, J., Bügler, J., & Cantu, A. a. (2011). Minimum requirements for application of ink dating methods based on solvent analysis in casework. *Forensic Science International*, 210(1–3), 52–62.
<http://doi.org/10.1016/j.forsciint.2011.01.034>
- Williams, D. H.; Fleming, I. (1997). *Spectroscopic methods in organic chemistry*. (5^a, Ed.). Berkshire: McGraw-Hill.
- Witte, A. H. (1963). *The examination and identification of inks. Methods of forensic science. Volumen II*. (F. Lundquist, Ed.). London/ New York: Interscience Publisher (Division of John Wiley & Sons).

- Xu, Y.; Wang, J.; Yao, L. (2006). Dating the writing age of black roller and gel ink by gas chromatography and UV-vis spectrophotometer. *Forensic Science International*, 162((1-3)), 140–143.
- Yablokov, N. P. (1995). Criminal investigations of materials of documents. *International Journal of Forensic Document Examiners*, 1(2), 121–134.
- Zou, H; Wang, N.; Ye, R; Xu, R.; Zhu, B.; Wang, G. . G. (2008). NACE Discrimination of black ballpoint pen inks. *Chromatographia*, (67), 483.486.



ÍNDICE DE TABLAS E IMÁGENES

Índice de tablas e imágenes

Fig. 1	Laboratorio de documentoscopia y peritación caligráfica del servicio de criminalística del Instituto Canario de Análisis Criminológico - Sociedad Atlántica de Criminalística y Ciencias Forenses	37
Fig. 2	École des sciences criminelles. Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique. Université de Lausanne. VII Congreso Internacional de Peritos en Documentoscopia SIPDO. Sociedad Atlántica de Criminalística y Ciencias Forenses. La gráfica de la izquierda representa como la cantidad de fenoxietanol disminuye con el paso del tiempo, tanto de forma natural como cuando es envejecida de forma inducida. En la gráfica de la derecha observamos como la ratio de pérdida del fenoxietanol (R), tiene valores más altos, cuanto menor es la data de la tinta, correspondiéndose los resultados más bajos, cuanto mayor es la data de la tinta. El porcentaje de R es inversamente proporcional al factor tiempo.	39
Fig. 3	VII Congreso Internacional de Peritos en Documentoscopia SIPDO. Sociedad Atlántica de Criminalística y Ciencias Forenses. La facilidad de extraer el compuesto fenoxietanol es más sencilla cuanto menor es la data de la tinta, hallando una curva exponencial que tiende a cero en el porcentaje de extracción, en función del tiempo	40
Fig. 4	Representación gráfica de la polimerización de las resinas, degradación de los colorantes y evaporación de los disolventes con el paso del tiempo	40
Fig. 5	École des sciences criminelles. Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique. Université de Lausanne. VII Congreso Internacional de Peritos en Documentoscopia SIPDO. Sociedad Atlántica de Criminalística y Ciencias Forenses	43
Tabla 1	Fecha de introducción de los instrumentos de escritura	59
Tabla 2	Fechas significativas en el desarrollo de la máquina de escribir	59
Tabla 3	Algunos de los componentes del papel y su primer uso en la fabricación. Obtenida a partir de B.L. Browning, "Análisis del papel"	63

Tabla 4	Fechas importantes de la composición de las tintas	65
Tabla 5	Desorción termal fraccionada de tinta de bolígrafo esferográfico	94
Fig. 6	Curva de envejecimiento de tres tintas de bolígrafo	96
Tabla 6	Iones característicos (m/z) para MV y EV a partir del espectro de masa	97
Tabla 7	Organizaciones internacionales para el examen forense de documentos	100
Tabla 8	Recopilación de muestras de referencia de la BKA	102
Tabla 9	Normas desarrolladas por el subcomité E30.02 de documentos cuestionados	105
Tabla 10	Propuestas pendientes por el subcomité E30.02 de documentos cuestionados	105
Tabla 11	Procedimiento para determinar la ratio de decrecimiento de los componentes volátiles (R) de las tintas en los documentos	120
Tabla 12	Valores umbrales R definidos en los métodos de Aginsky (1996) y Brazeau-Gaudreau (2002)	121
Tabla 13	Desorción termal fraccionada de una tinta de bolígrafo monitorizando la cantidad liberada de fenoxietanol	122
Fig. 7	Histograma de probabilidad obtenido mediante LDI-MS de los valores iniciales de la RPA ₃₇₂ , perteneciente al colorante violeta de metilo, en las tintas azules de 31 bolígrafos	123
Fig. 8	Histograma de probabilidad obtenido mediante GC-MS de los valores iniciales de la concentración [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}$] del fenoxietanol en las tintas azules de 31 bolígrafos	124
Fig. 9	Dinámica de los procesos de difusión, migración y volatilidad de los disolventes empleados en las formulaciones de las tintas con los papeles adyacentes	124
Fig. 10	Comportamiento de difusión en las letras de los compuestos orgánicos volátiles en trazos rectos y circulares de tinta. Las concentraciones de los compuestos orgánicos volátiles suelen ser mayores en el interior de los trazos circulares	125

Fig. 11	Curvas de envejecimiento obtenidas por GC-MS de los disolventes de las entradas de cuatro bolígrafos de la marca Parker (ethoxyethoxyethanol E, dipropylene glycol D, fenoxietanol P y phenoxyethoxyethanol PE). Los picos relativos de las áreas de los compuestos (concentraciones) se representaron en función del tiempo	126
Tabla 14	Probabilidades subjetivas propuestas para la concentración del disolvente fenoxietanol en distintas entradas de tinta de bolígrafo	126
Tabla 15	Metodología para medir el campo de disminución de la habilidad de extracción de los disolventes	128
Tabla 16	Resumen de los umbrales definidos por Aginsky	130
Tabla 17	Resumen del procedimiento analítico	131
Tabla 18	Procedimiento para determinar el factor de antigüedad de la tinta V%	132
Tabla 19	Valores del factor V para determinar la antigüedad de la tinta	133
Fig.12	Tendencia del ratio V y concentración PE	133
Fig. 13	Regresión lineal del secado de los disolventes de una muestra real de tinta de un bolígrafo Bic negro medio, Tel Aviv	136
Tabla 20	Cronología de los métodos de evaluación para la determinación de la antigüedad de la tinta	137
Fig.14	Cromatograma en el modo SIM de la extracción de 1cm de largo de tinta de un bolígrafo Cross de color azul para el tiempo t=0, inmediatamente tras aplicar la tinta al papel. El eje de las [x] representa los tiempos relativos de retención (RT) de los disolventes respecto a un patrón interno (IS). Las señales TIC de los iones seleccionados corresponden a glicoles y alcoholes, correspondiendo la IS a una concentración de 1mg/L de 3 metil-phenol. Los componentes orgánicos volátiles observados en la tinta son fenoxietanol, alcohol bencílico, fenol, etil-hexanol y benzaldehído	143
Fig. 15	Forma representativa de la curva de envejecimiento relativa a la facilidad de extracción del disolvente fenoxietanol en las tintas de bolígrafo actuales	146

Fig. 16	Desaparición brusca del fenoxietanol con el tiempo en un garabato de tinta. Se ha determinado mediante SMPE y GC-TOFMS. La evaporación del fenoxietanol se estabiliza después de aproximadamente las 20 horas	147
Fig. 17	. Estructura molecular de los disolventes normalmente utilizados en las tintas de los bolígrafos actuales	148
Tabla 21	Cantidades de componentes orgánicos volátiles en tintas de bolígrafos azules y negras usando SPME GC-TOFMS. Fuente: Saint Joseph, Michigan USA (2008)	148
Fig. 18	Estructura de los colorantes catiónicos usados en las tintas de los bolígrafos	151
Tabla 22	Ejemplos de colorantes azoderivados empleados en las tintas de escritura	153
Tabla 23	Ejemplos de colorantes de ftalocianina empleados en las tintas de escritura	153
Tabla 24	Ponencias de metodología de datación de tintas debatidas en el VII Congreso Internacional de Peritos en Documentoscopia SIPDO 2012	251
Tabla 25	Procedimiento analítico para determinar la solubilidad del fenoxietanol	252
Tabla 26	Parámetros R% y D% de envejecimiento de las tintas	254
Tabla 27	Procedimiento analítico para determinar la ratio de pérdida entre el fenoxietanol y el cristal de violeta	254
Tabla 28	Ejemplo de caso	256
Fig. 19	Cantidad de fenoxietanol perdida en el intervalo de los 9 días	257
Fig.20	Cantidad evaporada de fenoxietanol a temperatura baja	257
Fig. 21	Curva de envejecimiento en una tinta de bolígrafo construida a partir de la ratio de pérdida del disolvente fenoxietanol	259
Fig. 22	Enfoque de cálculo de probabilidad para comprobar las hipótesis de antigüedad de la tinta según los enunciados fácticos de las partes en el proceso judicial	262
Fig. 23	Solutos habituales en las tintas de los bolígrafos actuales	264
Tabla 29	Especificaciones técnicas del GC-MS adquirido y montado en el Instituto Canario de Análisis Criminológico ICAC	285

Tabla 30	Especificaciones técnicas del HPLC-DAD adquirido y montado en el Instituto Canario de Análisis Criminológico ICAC	286
Tabla 31	Especificaciones técnicas de la FTIR-ATR adquirido y montado en el Instituto Canario de Análisis Criminológico ICAC	287
Tabla 32	Listado del estándar interno (IS) y los estándares analíticos de calibración	290
Fig. 24	Fotografías del micropunch usado en el estudio y las características de las microperforaciones realizadas en el papel para obtener las muestras de tinta	291
Fig. 25	Fotografías de los viales de vidrio con base cónica Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) en él se han depositado las microperforaciones de papel con tinta para su posterior análisis por GC-MS y HPLC-DAD	291
Tabla 33	Instrumentación disponible para el estudio de la determinación de los compuestos orgánicos de las tintas en papel	292
Tabla 34	Condiciones cromatográficas para el análisis de los disolventes por GC-MS	294
Tabla 35	Condiciones cromatográficas en el modo SIM para el análisis por GC-MS	295
Tabla 36	Reproducibilidad, límites de cuantificación y límites de detección de los 17 compuestos orgánicos medidos por GC-MS	296
Fig.26	Cromatogramas en el modo SIM de la monitorización de los patrones de los compuestos empleando una columna polar VF-WAFms (A) y DB-5MS UI	297
Tabla 37	Parámetros cromatográficos para monitorizar los tintes mediante HPLC-DAD	300
Tabla 38	Reproducibilidad, límites de cuantificación y límites de detección de los tintes medidos con HPLC-DAD	301
Fig. 27	Chromatogram from the analysis using a conventional Zorbax SB-Aq (100mm x 3.0 mm x, 3.5 µm) column.	302
Fig. 28	Estructuras moleculares de los tintes usados en las tintas de bolígrafo, indicando nombre comercial y abreviado, espectro ultravioleta-visible y máximo de longitud de onda	302-304

Fig. 29	Masas moleculares, tiempos de retención de iones identificativos de los tintes usados en las tintas bolígrafos para ser detectados por LC/MS	304
Tabla 39	Procedimiento para determinar la ratio de decrecimiento de los componentes volátiles de las tintas de bolígrafo en documentos	307
Fig. 30	Procedimiento analítico usado en la investigación para determinar la ratio de decrecimiento de los componentes volátiles de las tintas de bolígrafo	308
Tabla 40	Procedimiento para determinar la ratio de decrecimiento de la extractabilidad de los compuestos volátiles de las tintas sobre documentos.	310
Fig. 31 a 34	Procedimiento analítico usado en la investigación para determinar el cambio de solubilidad y extractabilidad de los componentes volátiles de las tintas de bolígrafo sobre documentos	310-311
Tabla 41	Procedimiento para determinar la concentración relativa de los compuestos orgánicos (tintes y volátiles) de las tintas de bolígrafo sobre documentos	312
Tabla 42	Porcentajes de recuperación del fenoxietanol, en función del tiempo, mediante la extracción secuencial n-hexano (1) y metanol (2) en la muestra de tinta innoxrom negra usada en este estudio	313
Fig. 35	FTIR de las superficies de cuatro papeles usados para la deposición de las muestras reales de tintas y de casos forenses	316
Fig. 36 a 47	Microfotografías de las áreas y espectros EDS obtenidas con SEM en los papeles usados en el estudio y los casos forenses	317-318
Tabla 43	Composición elemental promedio de otra muestra de papel usada en el estudio (1), y, otras cinco muestras de papeles observados en los casos forenses	318
Fig. 48 a 51	Detalle al microscopio de las fibras de papel (sin teñir) que han sido usados en el estudio y en los casos forenses	319
Fig. 52 a 55	Detalle al microscopio de las fibras de papel usadas en el estudio y en los casos forenses (tinción del reactivo Herzberg)	320
Fig. 56 a 57	Detalle al microscopio de las fibras de papel usadas en el estudio y en los casos forenses (tinción del reactivo "C" de Graff)	320

Fig. 58 a 59	Detalle al microscopio de las fibras de papel usadas en el estudio y en los casos forenses (tinción del reactivo "C" de Graff)	321
Fig. 60 a 63	Detalles al microscopio de las fibras de los papeles usados en el estudio y en los casos forenses (con tinción del reactivo Loffon Merritt)	321
Fig.- 64	Identificación de la fase de la calcita y un pico de posible dióxido de silicio en la muestra de papel usada en este estudio	322
Tabla 44	Porcentaje de fase cristalina de los papeles usados en el estudio y en los casos forenses	322
Fig. 65	Cromatograma, en el modo SIM, del papel usado en el estudio sometido a un proceso de extracción con metanol y estándar interno $1000\mu\text{g}/\text{L}^{-1}$ (m-cresol y fenoxietanol deuterado)	323
Fig. 66 y 67	Cromatogramas multilongitud de onda (3D Plot) en dos muestras de papel analizadas por HPLC-DAD	323
Tabla 45	List the studied inks along with their chemical compositions	325
Fig. 68	Curva de envejecimiento del compuesto hexylene glicol (HG) en las tintas -azul y negra- de la marca Innoxchrom [®]	326
Fig. 69 y 70	Curva de envejecimiento de la diphenylamine (DH) en las tintas negras de las marcas Sigma [®] y Montblanc [®]	326-327
Fig. 71	Curva de envejecimiento del benzaldehyde (D) en los dos grupos de tinta Montblanc [®] y en la tinta negra de la marca Sigma [®]	327
Fig. 72	Curva de envejecimiento del 2-Ethylanilina (EA) en la tinta azul Montblanc [®]	328
Fig. 73 a 78	Curvas de envejecimiento representativa de los únicos disolventes que se mantienen en cantidades detectables y cuantificables en las tintas azules-negras Innoxchrom [®] , Sigma [®] y Montblanc [®] (salvo el PHE)	328-330
Fig 79 a 84	Curvas de envejecimiento de los tintes, todos en cantidades detectables y cuantificables, en las tintas azules-negras Innoxchrom [®] , Sigma [®] y Montblanc [®]	328-332
Fig. 85 a 87	Curvas de envejecimiento del PHE (Innoxchrom [®] , Sigma [®] y Montblanc [®])	333
Tabla 46	Organic compounds volatile detected in the six ink samples (>6 months)	335
Tabla 47	Organic compounds dyes detected in the six ink samples (>6 months)	336

Fig. 88 a 95	Fotografías IRL de la tinta azul Montblanc [®] , sin envejecer (a la izquierda) y envejecida (a la derecha), obtenidas mediante el video espectral comparador VSC4Plus Foster&Freeman	338
Fig. 96 a 103	Fotografías IRL de la tinta negra Montblanc [®] , sin envejecer (a la izquierda) y envejecida (a la derecha), obtenidas mediante el video espectral comparador VSC4Plus Foster&Freeman	339
Fig. 104 a 111	Fotografías IRL de la tinta azul Inoxcrom [®] , sin envejecer (a la izquierda) y envejecida (a la derecha), obtenidas mediante el video espectral comparador VSC4Plus Foster&Freeman	340
Fig. 112 a 119	Fotografías IRL de la tinta negra Inoxcrom [®] , sin envejecer (a la izquierda) y envejecida (a la derecha), obtenidas mediante el video espectral comparador VSC4Plus Foster&Freeman	341
Fig. 120 a 127	Fotografías IRL de la tinta azul Sigma [®] , sin envejecer (a la izquierda) y envejecida (a la derecha), obtenidas mediante el video espectral comparador VSC4Plus Foster&Freeman	342
Fig. 128 a 135	Fotografías IRL de la tinta negra Sigma [®] , sin envejecer (a la izquierda) y envejecida (a la derecha), obtenidas mediante el video espectral comparador VSC4Plus Foster&Freeman	343
Fig 136 a 138	Fotografías IRL comparando las tintas azules Inoxcrom [®] , Sigma [®] y Montblanc [®] , a una longitud de onda de 400-680nm con un filtro de paso de banda de 735nm, obtenidas mediante el video espectral comparador VSC4Plus Foster&Freeman	344
Fig. 139 a 141	Fotografías IRL comparando las tintas negras Inoxcrom [®] , Sigma [®] y Montblanc [®] , a una longitud de onda de 650-740nm con un filtro de paso de banda de 780nm, obtenidas mediante el video espectral comparador VSC4Plus Foster&Freeman	344
Fig. 142	Espectros comparativos Flu de las tintas negras Inoxcrom [®] , Sigma [®] y Montblanc [®] , mediante el video espectral comparador VSC5000 Foster&Freeman	345
Fig 143	Espectros comparativos Flu de las tintas azules Inoxcrom [®] , Sigma [®] y Montblanc [®] , mediante el video espectral comparador VSC5000 Foster&Freeman	345

Fig. 144	Espectro infrarrojo de absorbancia en el intervalo de 600-4000cm ⁻¹ de las tintas azules Inoxcrom [®] , Sigma [®] y Montblanc [®] , mediante el FTIR-ATR (Agilent Technologies)	346
Fig. 145	Espectro infrarrojo de absorbancia en el intervalo de 600-4000cm ⁻¹ de las tintas negras Inoxcrom [®] , Sigma [®] y Montblanc [®] , mediante el FTIR-ATR (Agilent Technologies)	347
Fig. 146	Curvas de envejecimiento de la ratio de pérdida de los disolventes HG, BZA y PE (Inoxcrom [®] , azul)	349
Fig 147	Curvas de envejecimiento de la ratio de pérdida de los disolventes HG, BZA y PE (Inoxcrom [®] , negra)	349
Fig. 148	Curvas de envejecimiento de la ratio de pérdida de los disolventes BZA y PE (Sigma [®] , azul)	350
Fig. 149	Curvas de envejecimiento de la ratio de pérdida de los disolventes B, BZA, PE y DH (Sigma [®] , negra)	350
Fig. 150 y 151	Curvas de envejecimiento comparadas, sin normalizar (a la izquierda) y normalizada (a la derecha) de la ratio de pérdida de los disolventes HG, BZA y PE (Inoxcrom [®] , azul)	351
Fig. 152	Curva de envejecimiento de la solubilidad en el disolvente PE (Inoxcrom [®] , negra)	352
Fig 153	Curva de envejecimiento de la solubilidad en el disolvente PE (Sigma [®] , azul)	352
Fig. 154	Curva de envejecimiento de la extractabilidad del disolvente PE (Inoxcrom [®] , negra)	353
Fig 155	Curva de envejecimiento de la extractabilidad para los disolventes BZA y PE (Sigma [®] , azul)	354
Fig 156	Curvas de envejecimiento de la ratio PE/CV en la tinta azul Inoxcrom [®]	355
Fig 157	Curvas de envejecimiento de la ratio PE/MVBB en la tinta azul Inoxcrom [®]	356
Fig 158	Curvas de envejecimiento de la ratio PE/CV en la tinta negra Inoxcrom [®]	356
Fig 159	Curvas de envejecimiento de la ratio PE/MVBB en la tinta negra Inoxcrom [®]	356

Fig 160	Curvas de envejecimiento de la ratio PE/CV en la tinta azul Sigma [®]	357
Fig 161	Curvas de envejecimiento de la ratio PE/MVBB en la tinta azul Sigma [®]	357
Fig 162	Curvas de envejecimiento de la ratio PE/CV en la tinta negra Sigma [®]	358
Fig 163	Curvas de envejecimiento de la ratio PE/MVBB en la tinta Sigma [®] , negra.	358
Fig 164	Curvas de envejecimiento de la ratio PE/CV en la tinta negra Montblanc [®]	358
Fig 165	Curvas de envejecimiento de la ratio PE/MVBB en la tinta negra Montblanc [®]	359
Fig 166	Curvas de envejecimiento de la ratio PE/CV en la tinta azul Montblanc [®]	359
Fig 167	Curvas de envejecimiento de la ratio PE/MVBB en la tinta negra Montblanc [®]	359
Tabla 48	Probabilidades subjetivas propuestas para la concentración de (HG) en las distintas entradas de las tintas de bolígrafo usadas en el estudio	361
Tabla 49	Probabilidades subjetivas propuestas para la concentración de (BZA) en las distintas entradas de las tintas de bolígrafo usadas en el estudio	361
Tabla 50	Probabilidades subjetivas propuestas para la concentración de (PE) en las distintas entradas de las tintas de bolígrafo usadas en el estudio	362
Tabla 51	Probabilidades subjetivas propuestas para la concentración de (B) en las distintas entradas de las tintas de bolígrafo usadas en el estudio	362
Tabla 52	Probabilidades subjetivas propuestas para la concentración de (DH) en las distintas entradas de las tintas de bolígrafo usadas en el estudio	362
Tabla 53	Probabilidades subjetivas propuestas para la concentración de (EA2) en las distintas entradas de las tintas de bolígrafo usadas en el estudio	363
Fig. 168	Probabilidades subjetivas propuestas para la concentración de (EA2) en las distintas entradas de las tintas de bolígrafo usadas en el estudio	365

Fig 169 Concentration variation of crystal violet and tetramethylpararosaniline, normalized to total concentration of dyes and solvents, between 0 and 4 years for blue montblanc samples **365**



INDICE DE JURISPRUDENCIA

 Índice de jurisprudencia

STS 626/2007, de 5 de julio,	15
STS 279/2010, de 22 de marzo	15
STS 888/2010, de 27 de octubre	15
STS 312/2011, de 29 de abril	15
STS 2252/01, de 29 de noviembre	17
STS de 14 de febrero de 1997	18
STS 114/2005, de 12 de marzo	23
STS de 3 de mayo de 2006	23
STS 349/2003, de 3 de marzo	23
STS 845/2007, de 31 de octubre	23
STS 1028/2007, de 11 de diciembre	23
STS 377/2009, de 24 de febrero	23
STS 165/2010, de 18 de febrero	23
STS 15561/2002, de 24 de septiembre	24
STS 845/2007, de 31 de octubre	24
STS 165/2010, de 18 de febrero	24
STS 1235/2002, de 25-10	24
STS 900/2006, de 22-9	24
STS 1015/2009, de 28-10	24
STS 10-10-97	25
STS 386/2005, de 21 de marzo	25
STS 575/2007, de 9 de junio	25
STS, Sala 2ª, de 9 de febrero de 1990	25
STS, Sala 2ª, de 16 de mayo de 1990	25
STS, Sala 2ª de 11 octubre de 1990	25
STS, Sala 2ª, de 25 de octubre de 1990	25
STS, de 19 de diciembre de 1996	26
STS, de 4 de diciembre de 1998	26
STS, de 3 de marzo de 2000	26
STS, de 16 de junio de 2003	26
STS, de 24 de enero de 2002	26

STS, de 14 abril de 2000	26
STS, de 05 de octubre de 2007	26
STS 817/1999, de 14 de diciembre	27
STS 905/2014, de 29 de diciembre,	27
STS 79/2002, de 24 de enero	28
STS 163/2004, de 16 de marzo	28
STS 57/2006, de 27 de enero	28
STS 919/2007, de 20 de enero	28
STS 469/2008, de 9 de julio	28
STS 84/2010, de 18 de febrero	28
SAP de Asturias, de 19 de enero de 2005	29
SAP de Toledo, de 28 de abril de 2006	29
STS, de 30 abril de 1912	29
SAP de Alicante, 12 de abril de 2006;	29
STS, de 16 de noviembre de 1993	29
STS, de 24 de mayo de 1997	29
STS, de 8 de marzo de 1995	29
SAP de Valencia 631/2015, Sección V, de 1 de octubre	30
STS de 24 de abril de 2014	30
STS 878/2004, de 12 de julio	31
STS nº 720/2008	31
STS 670/2006, de 21-6	31
STS 758/2006, de 4-7	31
STS 754/2007, de 2-10	31
STS 603/2008, de 10.10	31
STS 1019/2009, de 28-10	31
STS 35/2010, de 4-2;	31
STS de 9-5-2003	31
STS, Sala 2ª, de 24-6-1988	51
STS, Sala 2ª, de 30-5-1987	52
STS, 19-11-1990	52
STS, 13-12-1990	52
STS, 30-5-1987	52
STS, 24-6-1988	52

STS de 4-1-1985	52
STS 2.ª 26 Feb de 1998.	52
STS 2.ª 6 Abr. De 1998	52
STS 2.ª 26 May. 1998	52
SAP La Rioja 184/2000, de 12 de diciembre	52
STS, S 11-11-1940	52
STS, S 16-4-1953	52
STS, 9-10-1964	52
STS, 16-6-1965	53
STS, 23-12-1968	53
STS, 17-2-1970	53
STS, 24-5-1972	53
STS Sala 2ª 1102/2001, de 21 diciembre	170
STS Sala 2ª 1102/2001, de 21 diciembre	171
STS, de 9 de abril de 1990	174
STS, 29 de enero de 1991,	174
STS, de 28 de abril de 1993,	174
STS, 10 de marzo de 1994	174
STS, de 11 de octubre de 1994	174
STS, de 3 de abril de abril de 1995	174
STS Sala 2ª 1102/2001, de 21 diciembre	175
STS de 11 de mayo de 1998,	176
STS de 21 de abril de 1998,	176
STS de 11 de abril de 1998,	176
STS de 20 de marzo de 1998,	176
STS de 26 de septiembre de 1997	176
STS Sala 2ª 1102/2001 de 21 diciembre	176
STS de 25 de junio de 1999	176
STS de 9 de marzo de 1995,	176
STS de 8 de febrero de 1994	176
STS de 28 de junio de 1999,	176
STS de 13 de octubre de 1994	176
STS de 20 de febrero de 1992,	176
STS de 30 de julio de 1999	176

STS de 11 de mayo de 1988,	176
STS de 17 de octubre de 1990	176
STS Sala 3ª 1105/1998 de 21 diciembre	179
SAP de Girona 82/1999, Sección 1ª, de 10 de febrero	179
SAP de León 75/2009, Sección 1ª, de 13 de febrero	179
STS, 1997/4039, de 08 mayo de 1997	180
SAP de Gran Canaria, Sección 5ª, de 28 de mayo de 2007	180
SAP de Madrid, Sección 9ª, de fecha 14 de julio de 2008	180
SAP de Asturias, Sección 7ª, de 15 de junio de 2007	180
SAP de Barcelona, Sección 4ª, de 29 de junio de 2007,	180
SAP de Valencia, Sección 11ª, de 11 de julio de 2007,	180
SAP de Salamanca, de 26 de septiembre de 2007,	180
SPA de Navarra, Sección 1ª, de 20 de noviembre de 2007	180
SAP de Navarra, Sección 11ª, de 6 de junio de 2008,	180
SPA de Madrid, Sección 2ª, de 30 de septiembre de 2008	180
STS Sala 2ª 1102/2001 de 21 diciembre	181
STS 485/2002, de 14 de junio	184
STS Sala 2ª 385/2015, de 11 de febrero de 2015	186
Frye vs. U.S	192
Stoller vs. EE. UU., en Miami (Florida) en 1969	192
EE. UU. vs. Sloa, Memphis (Tennessee)	192
EE. UU. vs. Colasurdo	193
EE. UU. vs. Bruno	194
EE. UU. vs. Miller	194
Stoller vs. EE. UU. (Distrito Sur, Florida)	195
EE. UU. vs. Gordon Thompson (Distrito Centro, Florida)	195
EE. UU. vs. Sloan (Distrito oeste, Tennessee)	195
EE. UU. vs. Colasurdo (Distrito Sur, Nueva York)	195
EE. UU. vs. Wolfson (Distrito Sur, Nueva York)	195
EE. UU. vs. Meyers (Distrito Sur, Nueva York)	195
Demanda William Wilson (Tribunal Fiscal de EE. UU., ciudad de Nueva York)	195
EE. UU. vs. Longfellow, 406 F. 2d 415 (C.A. 4., 1969)	195
EE. UU. vs. Jorgensen. V. H. Jorgensen	195
U.S. v. Brumley, 466 F.2d 911 (10th Cir. 1970)	197

U.S. v. Kienley, 415 F.2 557 (10 th Cir 1969)	197
testamento de Howard Hughes	197
El pueblo vs. Pryor.	199
EE. UU. vs. Mitchell	200
Md. Vs. Doe	201
United States v. Bonds, Circuito Sexto	209
Janopoulos v. Harvey L. Warner	211
STS Sala 2ª 5512/1988, de 24 de junio	215
STS Sala 2ª 418/2016, de 18 mayo	216
AP de Valencia, Sección 5ª, de 01 de octubre de 2015	216
STS, Sala 2ª, de 25 de febrero de 1885	216
STS, de 4 de enero de 1913	216
STS, de 12 de noviembre de 1942	216
STS, Sala 2ª, de 27 de abril de 1992	217
STS, 11 de noviembre de 1940	217
STS, de 16 de abril de 1953	217
STS, de 9 de octubre de 1964	217
STS, de 16 de junio de 1965	217
STS, de 26 de marzo de 1966	217
STS, de 23 de diciembre de 1968	217
STS, de 27 de mayo de 1971	217
STS, de 24 de mayo de 1972	217

