

UN MODELO DE LA EVAPORACIÓN DE UN DISOLVENTE CON SOLUTO – APLICACIÓN A LA DESECACIÓN DE TINTAS

A MODEL FOR THE EVAPORATION OF A SOLVENT CONTAINING A SOLUTE – APPLICATIONS TO THE DRYING OF INKS

Cantú, AA
Científico forense y de Seguridad. PhD
Falls Church, VA 22042
U.S.A.

Correspondencia: aacantu@msn.com

Resumen: Se presenta un modelo para la evaporación de un disolvente que contiene un soluto disuelto en él. El modelo se diseña a partir de un disolvente que es volátil y no higroscópico (no absorbe agua de la atmósfera) y un soluto que no es volátil. Además, se considera que la disolución (disolvente con soluto disuelto) está en un recipiente con lados verticales, como un vaso de precipitados; asegurando de esta forma, que el área expuesta de la disolución no cambia durante el proceso de evaporación. Los efectos de tensión superficial se suponen que son insignificantes. Si no hay soluto, es razonable suponer que la velocidad de evaporación es proporcional a la presión de vapor del disolvente y el área expuesta del disolvente. Pero al introducir el soluto, esta velocidad de evaporación es atenuada por el hecho de que las moléculas de soluto suprimen la evaporación de las moléculas de disolvente. A este factor se le denomina fracción molar del disolvente. La ecuación de la velocidad de evaporación que resulta es una ecuación diferencial, cuya solución es una función implícita con propiedades semejantes a las que se observan en la desecación de tintas. Estas incluyen el hecho de que la curva de envejecimiento de ciertas tintas tiene una región de secado rápido, seguida por una región de secado lento. El cambio ocurre en el punto donde el disolvente se está evaporando con su máxima aceleración. Este punto de máxima aceleración depende en la concentración del soluto y en el disolvente. Se hacen unas modificaciones al modelo para considerar su aplicación para tintas en papel en lugar de tintas en un recipiente con lados verticales. Con estas modificaciones el modelo predice que las tintas en papel se evaporan más rápidamente que cuando se encuentran sobre superficies no porosas.

Palabras clave: Evaporación, velocidad de evaporación, disolventes, tintas, envejecimiento, secamiento, curva de secado, ciencias forenses.

Abstract

A model for the evaporation of a solvent containing a dissolved solute is presented. The model considers a volatile and non-hygroscopic solvent (does not absorb water) and a non-volatile solute. Furthermore, the model considers that the solution (solvent with dissolved solute) be in a receptacle that has vertical walls, such as a beaker; this assures that the exposed area of the solution does not change during the process of evaporation. The effects of surface tension are assumed to be insignificant. If there is no solute, it is reasonable that rate of evaporation is proportional to the solvent's vapor pressure and its exposed area. But when a solute is added, this rate of evaporation is attenuated by a factor that reflects the fact that solute molecules suppress the evaporation of the solvent molecules. This factor is the mole fraction of the solvent. The equation for the rate of evaporation that results is a differential equation whose solution yields an implicit function whose properties are similar to those observed in the drying of inks. These include the fact that the drying curve of certain inks has a fast drying region followed by a slow drying region. The change occurs at a point where the solvent is evaporating with its maximum acceleration. That point depends on the solute concentration and on the solvent. Some modifications are made to the model to consider inks on paper rather than on a beaker. With these modifications the model predicts that inks on paper evaporate more rapidly than inks on non-porous surfaces.

Key words: Evaporation, rate of evaporation, solvents, aging, drying, drying curve, forensic sciences.

INTRODUCCIÓN

En el artículo de 2002 de Locicero et al. [1] sobre la determinación de la edad de tintas de bolígrafo, se presenta una ecuación para describir la evaporación de cualquier disolvente que pueda tener la tinta. Esta ecuación tiene dos partes: una que refleja la evaporación rápida y otra que hace lo propio con la lenta. La derivación de esta ecuación es complicada y no es clara. Además la ecuación lleva una raíz cuadrada que nunca se explicó bien. La constatación de estos aparentes defectos, fue lo que me indujo a retomar unos estudios que había empezado en 2002 sobre la evaporación de disolventes. En ese momento había comenzado a desarrollar un modelo al que denominé *modelo de vaso de precipitados*, porque quería estudiar teóricamente como se evapora un disolvente con o sin soluto, cuando está en tal recipiente. Deje esos estudios por un tiempo hasta 2010, cuando fui invitado a participar en una investigación sobre la datación de tintas a través de la determinación de sus componentes volátiles. El artículo que resultó, Weyermann et al. [2], presenta la ecuación de Locicero et al. Allí fue cuando decidí regresar al modelo original y refinarlo. Los resultados se publicaron en 2012 [3].

La ecuación de Locicero et al. es la siguiente,

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

La función $y(t)$ representa la razón de dos medidas, una del disolvente volátil que cambia con el tiempo y otra de un componente estable y no cambia con el tiempo. En esta forma $y(t)$ es independiente de la cantidad que se analiza. El subscrito “f” se refiere a “fast” o rápido y el subscrito “s” se refiere a “slow” o lento. El término $e^{-\left(\frac{t}{t_f}\right)^{1/2}}$ describe la región de secado rápido. El término $e^{-\left(\frac{t}{t_s}\right)^{1/2}}$ describe la región de secado lento. El término m_o es una constante aditiva, m_f es un coeficiente que gobierna la contribución del secado rápido, y m_s es un coeficiente que gobierna la contribución del secado lento. Los tiempos t_f y t_s son constantes del tiempo para el secado rápido y secado lento, respectivamente. Una “constante del tiempo” es el tiempo que se tarda para que el término exponencial baje de 1 a $1/e = 0.3679$. Las constantes de tiempo t_f y t_s son tal que $t_f < t_s$.

Usando el modelo del vaso de precipitados que desarrollé [3], la ecuación que derivé (y se va derivar de nuevo aquí) es la siguiente,

$$y_{\text{aprox}}(t) = \varepsilon + a_f e^{-\left(\frac{t}{t_f}\right)^{1/2}} + a_s e^{-\left(\frac{t}{t_s}\right)^{1/2}}$$

La función $y(t)$ representa la masa del disolvente y en esta forma no es independiente de la cantidad que se analiza, pero al dividir $y(t)$ por la medida de un componente estable, se convierte en una función (como $y(t)$) que es independiente de la cantidad que se analiza.

EL MODELO

Consideramos un vaso de precipitados como el de la siguiente figura:



Consideraciones: (1) el disolvente es volátil y no absorbe agua (no es higroscópico), (2) el soluto no es volátil y está bien disuelto; su masa se designa como W_{soluto} , (3) la disolución está en un recipiente con lados verticales (así el área expuesta de la disolución se mantiene durante la evaporación del disolvente), y (4) los efectos de la evaporación se miden a través de la masa (peso) del disolvente (en lugar del volumen o la altura del nivel de la disolución). Esta masa depende en el tiempo y se designa como $W(t)$. La masa total de la disolución es la suma de $W(t)$ y W_{soluto} . En este modelo los efectos de la tensión superficial se consideran insignificantes.

Suposición 1 – Si la disolución no tiene soluto (es puro disolvente), la velocidad de evaporación del disolvente es proporcional a la presión de vapor del disolvente (designado como p^o) y al área de su superficie expuesta (designado como A). Si designamos la constante de proporcionalidad como α , entonces,

$$\text{Velocidad de evaporación en tiempo } t = \frac{dW(t)}{dt} = -\alpha A p^o$$

Suposición 2 – Al introducir el soluto en el disolvente, la velocidad de evaporación del disolvente es proporcional a la presión de vapor del disolvente (designado como p^o) y al área expuesta del disolvente (designado como A), pero también es proporcional a un factor $X(t)$ que depende en el tiempo y a la cantidad de soluto presente. Este factor $X(t)$ se llama la *fracción molar del disolvente* y es la fracción de moléculas de disolvente en la disolución. Esta fracción baja con el tiempo porque las moléculas del disolvente se van escapando. Esta suposición está basada en la ley de Raoult [4].

$$\text{Velocidad de evaporación en tiempo } t = \frac{dW(t)}{dt} = -X(t)\alpha A p^o$$

$$X(t) = \frac{\text{moles de disolvente en tiempo } t}{\text{moles de disolvente en tiempo } t + \text{moles de soluto}} = \frac{W(t)}{W(t) + \gamma}$$

$$\text{Aquí } \gamma = W_{\text{soluto}} \left[\frac{\text{masa molecular del disolvente}}{\text{masa molecular del soluto}} \right] = W_{\text{soluto}} \left[\frac{MW_{\text{disolvente}}}{MW_{\text{soluto}}} \right]$$

MW representa la masa molecular. Recordamos que el número de moles de una sustancia es la masa (el peso) de esa sustancia dividido por su masa molecular. Es interesante saber que el número de moles de una sustancia multiplicado por el número (o la constante) de Avogadro (6.2022×10^{23}) [5] es el número de moléculas de esa sustancia.

La ley de Raoult supone que hay poca interacción entre las moléculas de la disolución (moléculas del disolvente y del soluto). Tales disoluciones se refieren como disoluciones (soluciones) ideal.

La ecuación de la velocidad de evaporación

Solo con las consideraciones dadas y las dos suposiciones, se obtiene la siguiente ecuación diferencial,

$$\text{Velocidad de evaporación en tiempo } t = \frac{dW(t)}{dt} = - \left[\frac{W(t)}{W(t) + \gamma} \right] \alpha A p^o$$

Se trata de una ecuación diferencial no lineal de primera orden. La solución es simple usando los principios elementales de cálculo,

$$[W(t) + \gamma] \frac{dW(t)}{dt} = -W(t) \alpha A p^o$$

$$\left[1 + \frac{\gamma}{W(t)} \right] \frac{dW(t)}{dt} = -\alpha A p^o$$

$$dW(t) + \gamma \frac{dW(t)}{W(t)} = -\alpha A p^o dt$$

$$dW(t) + \gamma d \ln W(t) = -\alpha A p^o dt$$

$$\int_0^t dW(t) + \gamma \int_0^t d \ln W(t) = -\alpha A p^o \int_0^t dt$$

$$W(t) - W(0) + \gamma \ln \frac{W(t)}{W(0)} = -\alpha A p^o t$$

La función $W(t)$ es una función *implícita* – Es decir, $W(t)$ no se puede expresar como $W(t) = \text{algo}$ que no incluya $W(t)$. Si no hay soluto (solo disolvente puro), entonces $\gamma = 0$, y $W(t)$ es simplemente,

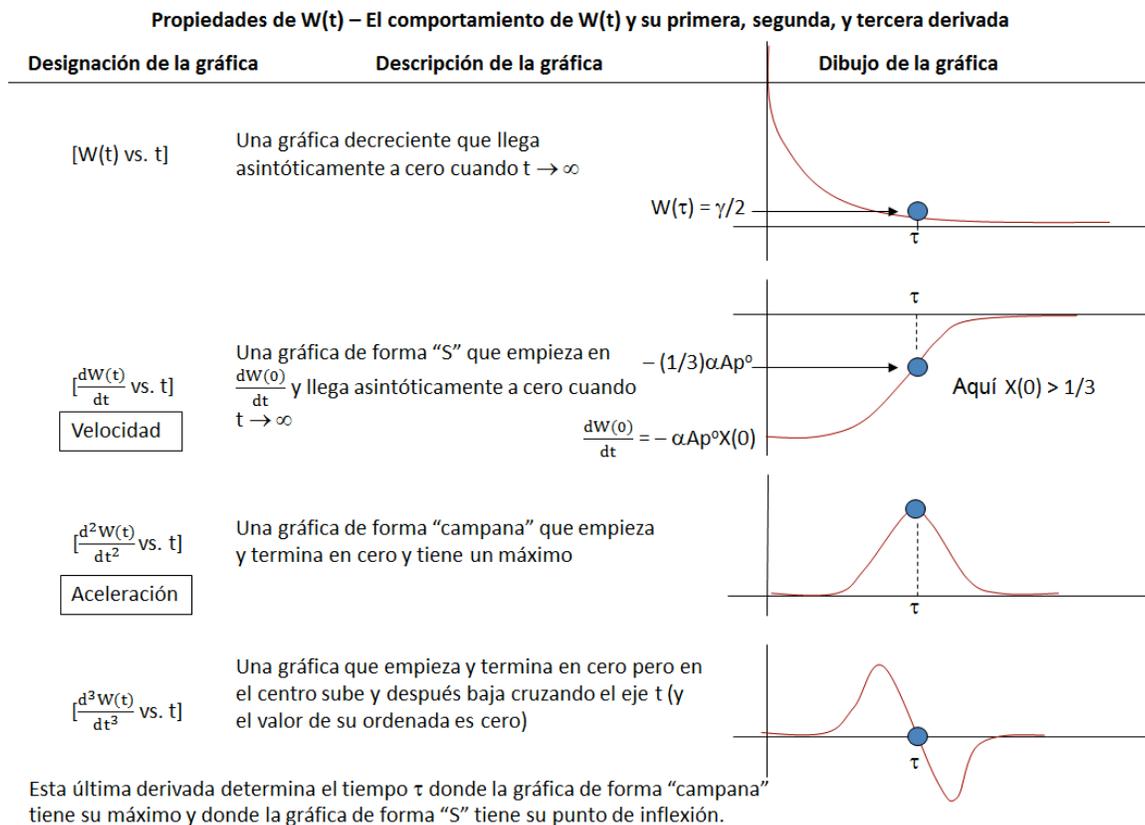
$$W(t) = [W(0) - \alpha A p^o t] \quad (\text{sin soluto})$$

Si hay soluto, se le agrega el término $\gamma \ln \frac{W(0)}{W(t)}$. El término es positivo porque $W(0) \geq W(t)$.

$$W(t) = [W(0) - \alpha A p^o t] + \gamma \ln \frac{W(0)}{W(t)} \quad (\text{con soluto})$$

Propiedades de W(t) – el punto de máxima aceleración

La siguiente figura contiene una de las propiedad de mas importancia de W(t): la existencia del punto de máxima aceleración. Designamos como τ el tiempo donde ocurre el punto de máxima aceleración.



La condición para que exista un punto de máxima aceleración es que la masa (el peso) original (inicial) del disolvente sea más grande que la mitad del número γ ,

$$W(0) > \frac{1}{2} \gamma \quad \text{donde } \gamma = W_{\text{soluto}} \frac{MW_{\text{disolvente}}}{MW_{\text{soluto}}}$$

Equivalentemente, el punto de máxima aceleración existe si el número original de moléculas de disolvente es más grande que la mitad del número de moléculas de soluto. Esto se expresa como,

$$mol_{\text{disolvente}}(0) > \frac{1}{2} mol_{\text{soluto}}$$

Propiedades de W(t) – el caso donde $MW_{\text{soluto}} \geq MW_{\text{disolvente}}$

Ahora consideramos el caso donde la siguiente condición se cumple,

$$MW_{\text{soluto}} \geq MW_{\text{disolvente}}$$

Será así en la mayoría de los casos que involucran solutos como tintes o resinas disueltas/dispersadas en disolventes como 2-fenoxietanol (que es el más común en tintas de bolígrafos).

La condición para que exista ese punto de máxima aceleración es que $\gamma < 2W(0)$. Esto se reduce a

$$\frac{W_{\text{soluto}}}{W(0)} < 2 \frac{MW_{\text{soluto}}}{MW_{\text{disolvente}}}$$

Como hemos supuesto que $\frac{MW_{\text{solute}}}{MW_{\text{disolvente}}} \geq 1$, se deduce que mientras $\frac{W_{\text{solute}}}{W(0)} < 2$, se tiene la seguridad de que el punto de máxima aceleración va existir.

El porcentaje original de soluto (en masa) es,

$$\left[\frac{W_{\text{solute}}}{W(0) + W_{\text{solute}}} \right] \times 100 = \left[\frac{\left[\frac{W_{\text{solute}}}{W(0)} \right]}{1 + \left[\frac{W_{\text{solute}}}{W(0)} \right]} \right] \times 100$$

Si $\frac{W_{\text{solute}}}{W(0)} = 2$ entonces el porcentaje original de soluto (en masa) es,

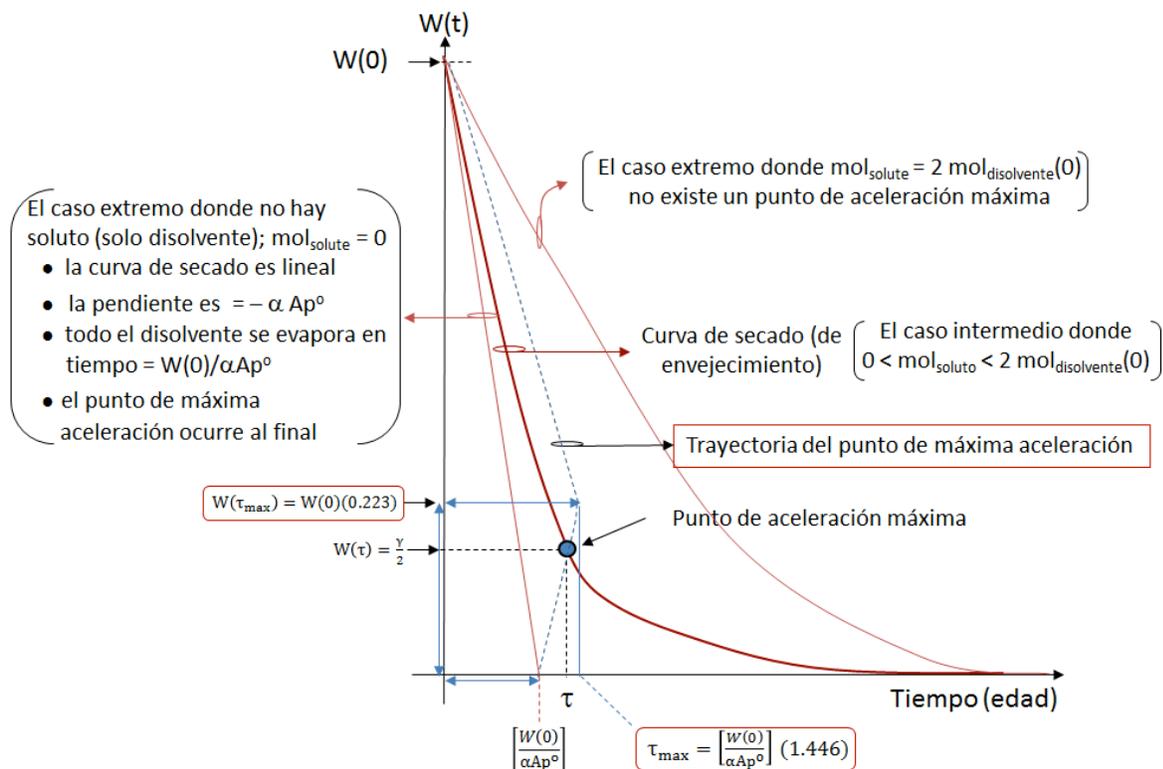
$$\left[\frac{2}{1+2} \right] \times 100 = \left(\frac{2}{3} \right) \times 100 \approx 66.7\%$$

Si $\frac{W_{\text{solute}}}{W(0)} < 2$ entonces el porcentaje original de soluto (en masa) es menos de 66.7%.

En conclusión, esto es lo que se puede deducir: si se satisface la condición que $MW_{\text{solute}} \geq MW_{\text{disolvente}}$ (una condición que se cumple en muchos casos de tintes o resinas en disolventes) entonces la curva de envejecimiento (secado) tiene un punto de máxima aceleración solo si la cantidad inicial de soluto es menor del 66.7% (en masa/peso). Este punto puede existir también si la cantidad inicial de soluto es mayor del 67% (por ejemplo, cuando $\frac{MW_{\text{solute}}}{MW_{\text{disolvente}}} \gg 1$) pero se está seguro de que existe si esa cantidad es menor del 67%.

Propiedades de W(t) – la trayectoria del punto de máxima aceleración

El punto de máxima aceleración existe entre dos extremos: cuando no hay soluto (solo puro disolvente) y cuando el número original de moles de disolvente es igual a la mitad del número de moles de soluto. Yendo de un extremo al otro, el punto empieza abajo donde el disolvente puro completamente se evapora (donde $\tau = W(0)/\alpha Ap^0$) y termina arriba en el punto donde $\tau = 0$. La trayectoria de este punto se ve en la siguiente figura. La concentración del soluto gobierna la posición del punto de máxima aceleración en su trayectoria, pero la forma de la trayectoria depende solo en el disolvente: su presión de vapor (p^0), su masa original ($W(0)$), y el área de su superficie expuesta (A).

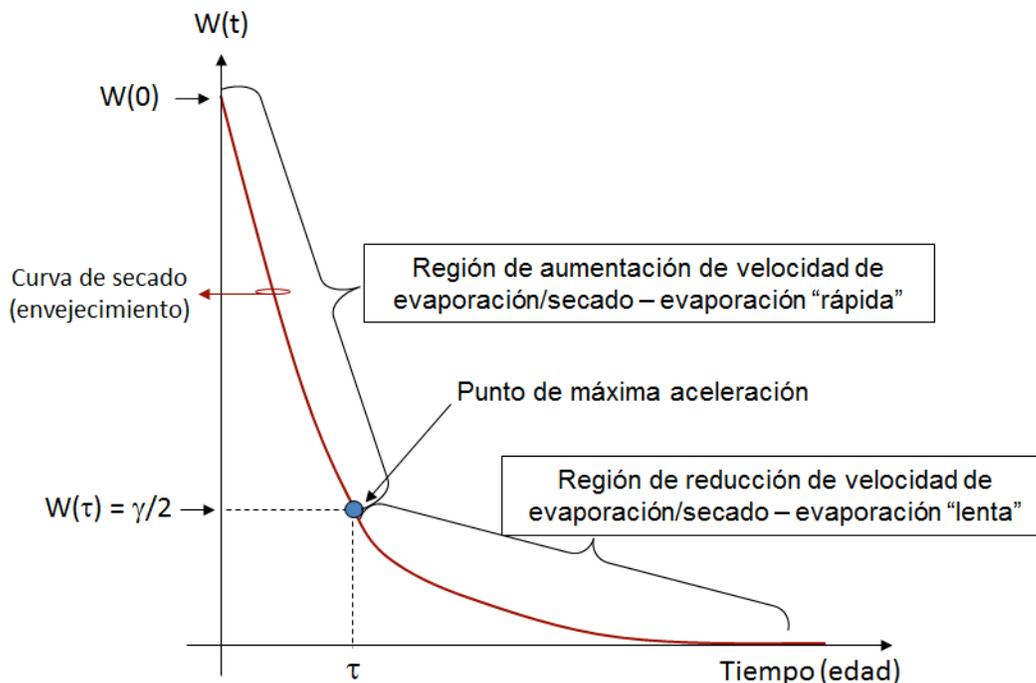


Dibujo de la curva de secado (de envejecimiento) de una disolución que se está evaporándose:

- Cuando no hay soluto (solo disolvente);
 - Cuando el número original de moles de disolvente es más de la mitad del número de moles de soluto; y
 - Cuando el número original de moles de disolvente es igual a la mitad del número de moles de soluto.
- También se ve la trayectoria que realiza el punto de máxima aceleración para ir de un extremo (puro disolvente) al otro extremo (donde $mol_{\text{solute}} = 2 mol_{\text{disolvente}}(0)$)

Propiedades de W(t) – las dos regiones de evaporación

El punto de máxima aceleración divide la curva de secado (envejecimiento) en dos partes: la región de evaporación/secado rápida y la de evaporación/secado lenta. La siguiente figura ilustra este concepto,



Dibujo de una curva de envejecimiento (secado) que satisface la condición que $\text{mol}_{\text{disolvente}}(0) > \frac{1}{2} \text{mol}_{\text{solute}}$.
 Aquí se ve la region de evaporación rápida y la region de evaporación lenta.

Se puede aproximar la función implícita $W(t)$ (que determina la curva de envejecimiento) con un función que es una suma de dos funciones – una que representa la región de evaporación rápida y otra que representa la región de evaporación lenta. Se puede decir que aproximamos la función *implícita* $W(t)$ con una función *explícita*,

$$W(t) \cong W_{\text{aprox}}(t) = a_f e^{-\left(\frac{t}{t_f}\right)} + a_s e^{-\left(\frac{t}{t_s}\right)}$$

Aquí tenemos términos semejantes a los que existen en la ecuación de Locicero et al.

$a_f e^{-\left(\frac{t}{t_f}\right)}$ = Una función que baja rápidamente y describe la región de secado rápido

$a_s e^{-\left(\frac{t}{t_s}\right)}$ = Una función que baja lentamente y describe la región de secado lento

a_f = coeficiente que gobierna la contribución del secado

a_s = coeficiente que gobierna la contribución del secado lento

t_f = constante del tiempo para el secado rápido

t_s = constante del tiempo para el secado lento

Propiedades de W(t) – La tercera suposición (y comparación con la ecuación de Locicero et al.)

Suposición 3 – Al terminar de evaporarse el disolvente, una cierta cantidad (cuyo masa se denota como ε) puede quedar atrapada en el soluto. Hemos denotado como W(t) la masa del disolvente en tiempo t que totalmente se evapora. Denotamos como $_ (t)$ la masa total del disolvente y se define como,

$$_ (t) = \varepsilon + W(t)$$

Usando la aproximación de W(t) dada anteriormente, la aproximación de $_ (t)$ es,

$$\widehat{W}_{\text{aprox}}(t) \cong \varepsilon + W_{\text{aprox}}(t) = \varepsilon + a_f e^{-\left(\frac{t}{t_f}\right)} + a_s e^{-\left(\frac{t}{t_s}\right)}$$

Vemos aquí que esta ecuación es semejante a la Locicero et al. La diferencia reside en los términos $\left(\frac{t}{t_f}\right)$ y $\left(\frac{t}{t_s}\right)$. Locicero et al. usan la raíz cuadrada de estos términos y la que se ha derivado no lleva ninguna potencia.

La equivalencia de W(t) y y(t) se establece a través de una transformación de coeficientes. La derivación de esta transformación es algo compleja, pero lo que resulta es lo siguiente,

$$m_0 = \varepsilon$$

$$m_f + m_s = a_f + a_s$$

Modificaciones al modelo

Observación – Una tinta puesta en una superficie porosa como papel, se seca más rápidamente que si esa misma tinta estuviese en una superficie lisa y no porosa como un portaobjetos de vidrio. La pregunta es: ¿Por qué? La respuesta más lógica es que la tinta en papel se extiende entre las fibras del papel, exponiéndose más, y eso causa que se evapore más rápidamente.

Para acomodar esta observación, hay que hacer ciertas modificaciones al modelo que se ha presentado.

Modificación 1 – Los lados del recipiente se remueven. Solo queda una base lisa y no porosa, como un portaobjetos.

Consideraciones –

Aquí tenemos que tomar en cuenta que la disolución (disolvente + soluto) tiene una tensión superficial [5] y cuando se pone en una superficie (soporte), toma una forma semi-esférica dependiendo del ángulo de contacto. Este ángulo depende de la humectabilidad de la superficie (soporte).]

Suponemos que una gota de disolución se deposita en el portaobjetos. Esta gota tiene un cierto volumen y una cierta área donde se asienta. Esta área la designamos como A. El área de la superficie expuesta la designamos como $A_{m1}(t)$. En realidad esta área representa el área del disolvente expuesto. Esto es porque cualquier soluto se queda adherido en el soporte o se traslada a las orillas [6]. Como la gota es semi-esférica, esta área es más grande que A, depende en el tiempo t, y se va reduciendo con el tiempo.

Para hacer la comparación con el modelo original de vaso de precipitados, consideramos un vaso con base de área A y ponemos una gota del mismo volumen dentro del vaso. En este caso el área expuesta es A.

Consecuencias –

En el inicio del proceso de evaporación, el área del disolvente expuesta, $A_{m1}(t)$, es más grande que A, el área expuesta de la gota en el vaso. Esto se mantiene durante el proceso hasta que $A_{m1}(t)$ llega ser igual a A. El hecho de que $A_{m1}(t)$ sea más grande que A causa que la gota en el portaobjetos se evapore más rápidamente que la gota en el vaso. Cerca del fin del proceso, $A_{m1}(t)$ llega a ser igual que A, y a partir de ese momento, $A_{m1}(t)$ se reduce rápidamente (y el secado va haciendo

más lento) hasta que todo el disolvente se evapora (solo queda el soluto). El secado de la gota termina en un tiempo que no sobrepasa el tiempo de secado se estuviese en un vaso de precipitados.

Es obvio que si no hay soluto, la evaporación no es lineal, como ocurre en el modelo original de vaso de precipitados, y se termina de evaporar en un tiempo que no sobrepasa el que se toma el disolvente para evaporarse en el modelo original.

Se concluye que la gota en el portaobjetos se evapora más rápidamente que la gota en el vaso.

Modificación 2 – La base lisa y no porosa se cambia a una base porosa, como papel.

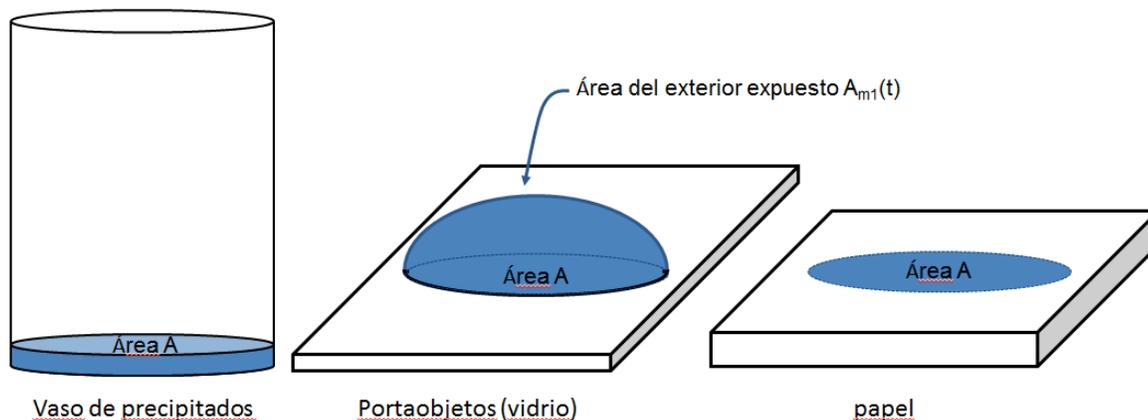
Consideraciones –

Suponemos que el soluto es como muchos de los tintes contenidos en las tintas y por esto, tienen tendencia de adherirse o químicamente ligarse a las fibras de papel. En este caso, el disolvente sigue penetrando y difundiéndose en el papel. Esta difusión causa que la superficie del disolvente expuesto se extienda. Finalmente, suponemos que ciertas moléculas del disolvente se adhieren en las fibras y son difíciles de extraer. Esta suposición es la base de la tercera suposición y da lugar al término ϵ .

Consecuencia –

Todo el disolvente que se puede evaporar es todo el contenido en la disolución, menos el que se queda atrapado (que se designo como ϵ). La evaporación de este disolvente evaporable es rápida (por que su difusión causa el aumento de su área expuesta y, consecuentemente, la velocidad de evaporación), pero llega un punto donde no todo se evapora. Por esta razón, el tiempo en que todo este disolvente evaporable se evapore, puede ser mayor del que predice el modelo original, pero no ocurre lo mismo con el modificado. Esto depende en gran medida de la porosidad del soporte y la interacción del disolvente con los componentes del soporte.

La siguiente figura representa el modelo original y sus dos modificaciones.



El punto de máxima aceleración en los modelos modificados

A cada uno de los tres modelos le corresponde una curva de envejecimiento. La curva de envejecimiento basada en el modelo con la primera modificación (disolución en vidrio), aparece a la izquierda de la curva de envejecimiento basada en el modelo original. Esto refleja lo que se ha probado: la evaporación de una disolución es más rápida si se encuentra en un soporte liso y no poroso (como un portaobjetos) en lugar de en un recipiente con lados verticales (como un vaso de precipitados). Esto infiere lo siguiente: si la curva de envejecimiento basada en el modelo original tiene un punto de máxima aceleración, este punto sigue existiendo en la curva de envejecimiento cuando el modelo se corrige con la primera modificación.

La curva de envejecimiento basada en el modelo con la segunda modificación (disolución en papel), aparece en su mayor parte a la izquierda de la curva de envejecimiento basada en el modelo original, pero puede pasarla cerca en los últimos

momentos de la evaporación. En este caso, es muy probable que el punto de máxima aceleración que existe en la curva basada en el modelo original, sigue existiendo en la curva de envejecimiento cuando el modelo se corrige con la segunda modificación. Esto depende de la altura del punto. Si este se sitúa muy cerca del eje horizontal (cuando la concentración inicial del soluto es baja), no estaremos seguros de que siga existiendo al hacer la modificación. Pero si esta mas alto, seguirá existiendo ese punto.

CONCLUSIÓN

El modelo que se ha presentado para el proceso de evaporación se llama el modelo del “*vaso de precipitados*”. La velocidad de la evaporación de un disolvente con soluto disminuye con el tiempo y se va retardando con el tiempo. Si el tanto por ciento de soluto (en masa/peso) es menor del 67%, entonces el proceso de evaporación tiene un punto de máxima aceleración (esto es si la masa molecular del soluto es áas grande que la del disolvente). Cuando hay un punto de máxima aceleración, el proceso de evaporación tiene dos partes – la primera donde la evaporación es rápida y la segunda, donde es más lenta. Estas dos partes se pueden aproximar con funciones exponenciales. Para obtener un modelo que considera el caso de una disolución puesta en un soporte poroso como papel, primero se hace una modificación que quita los lados del vaso y solo queda la disolución en una base lisa y no porosa (como un portaobjetos). La consecuencia de esta modificación es que la evaporación es más rápida. De allí sigue la segunda modificación donde se considera un soporte poroso. Lo que resulta es que una disolución (como una tinta), se seca más rápidamente en papel que cuando se encuentra en un soporte no poroso.

REFERENCIAS

- [1] Locicero S, Mazzella W, Dujourdy L, Lock E, Margot P. Dynamic of the ageing of ballpoint pen inks: quantification of phenoxyethanol by GC-MS. *Science and Justice* 2004;44:165-177
- [2] Weyermann C, Almog J, Bügler J, Cantu AA. Minimum requirements for application of ink dating methods based on solvent analysis in casework. *Forensic Science International* 2011;210:52-62
- [3] Cantú AA. A study of the evaporation of a solvent from a solution – Applications to writing ink aging. *Forensic Science International* 2012;219:119-128
- [4] Atkins PW. *Physical Chemistry*. Fourth edition, W.H. Freeman and Co., NY, NY, 1990, pagina 162 (Ley de Raoult)
- [5] Atkins, op. cit., pagina 23 (constante de Avogardo)
- [5] Atkins, op. cit, pagina 146 (tensión superficial)
- [6] Yunker PJ, Still T, Lohr MA, Yodh AG. Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions. *Nature* 2011;476:308-311