

141 201



# Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

## IDENTIFICACION CROMATOGRAFICA DE METALES ALCALINOS Y ALCALINOTERREOS PRESENTES EN MUESTRAS DE PAPEL DESDE EL PUNTO DE VISTA QUIMICO LEGAL

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO  
P R E S E N T A  
ANGELICA YANETT SOSA BAEZA



MEXICO, D. F. FACULTAD DE QUIMICA

1990



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## INDICE

	Pág.
I. Objetivo e introducción	1
II. Generalidades	
2.1 Antecedentes históricos del papel	3
2.2 Manufactura del papel	4
2.3 Cromatografía (principios y técnicas)	13
2.4 Otros métodos utilizados en Química Legal para el análisis del papel	36
2.5 Aspecto legal del papel	40
III. Parte Experimental	
3.1 Material	46
3.2 Reactivos	47
3.3 Método	47
3.4 Fundamento Químico de las reacciones	51
3.5 Compañías papeleras y tipos de papel analizados	52
3.6 Resultados	59
3.7 Análisis de los resultados	72
IV. Conclusiones	76
V. Bibliografía	78

## CAPITULO I

### OBJETIVO

- Identificar los metales alcalinos y alcalinotérreos en el papel, como un parámetro más en los problemas de falsificación de documentos que tienen un valor legal.
- Proponer una técnica económicamente accesible para su realización en el laboratorio.

## INTRODUCCION

El progreso de la ciencia en general y el de la Química en particular se acelera por medio de la postulación de hipótesis y de teorías que permitan generalizar la explicación de los fenómenos observados, así como también mediante el descubrimiento de nuevas sustancias y reacciones, la innovación e invención de aparatos y técnicas de trabajo. A estas últimas pertenece la Cromatografía.

La Cromatografía (del griego chroma = color, graphos = escritura) es un procedimiento fisicoquímico que permite separar los componentes o sustancias integrantes de una mezcla en movimiento por adsorción o separación diferencial de estos componentes sobre una superficie estacionaria o móvil.

La Cromatografía en papel tiene múltiples aplicaciones en los campos de la Química y de la Bioquímica, porque permite analizar, localizar e identificar microgramos de sustancias y aislarlas hasta por miligramos.

La identidad del origen del papel tiene gran importancia en problemas judiciales relacionados con la delincuencia como el mal uso de certificados, seguros, contratos, testamentos, timbres, obras de arte, mensajes o cualquier otro documento que cuya validez sea cuestionable. La examinación de los documentos consiste en las tintas, instrumentos de escritura, características y defectos de los tipos de escritura de las máquinas y cintas, naturaleza y detalles del proceso de impresión.

Otro tipo de pruebas que se realizan son las químicas que se utilizan para identificar las sustancias que se emplearon en la manufactura de dichos papeles. En el presente trabajo se identificaron los metales alcalinos y

alcalinotérreos, así como otros aniones y cationes de muestras de diversos tipos de papel para escritura de diferentes fabricantes, por el método de cromatografía en papel, publicado por Gordon H.T. y Hewell (13). También se analizaron muestras proporcionadas por el asesor para evaluar la reproductibilidad del experimento.

## CAPITULO II

### GENERALIDADES

#### 2.1 ANTECEDENTES HISTORICOS DEL PAPEL

En los pueblos de la antigüedad no conocían el papel. Los egipcios y otros pueblos de la cuenca mediterránea utilizaron el papiro. Los romanos, además del papiro utilizaron el liber del tilo y del arce y las tablillas enceradas que usaron también los griegos. Además se utilizó el pergamino y la vitela. La invención del papel se atribuye a los chinos. Del siglo II de nuestra era se conocen unas instrucciones de Tse-Iun en las que recomendaba varios productos o especies vegetales, como el bambú y la morera para la fabricación del papel. Prisioneros chinos llevados a Samarkanda enseñaron la fabricación de este producto a los pueblos de Turquestán, donde pasó al Cercano Oriente. Hacia el año 800 se establecieron fábricas de papel en Bagdad y Damasco. Los árabes difundieron la manera de fabricar el papel especialmente en el norte de Africa y en España. En 1154, existió en Játiva una fábrica de papel, la cual obtenía probablemente papel de lino. Más tarde, se instalaron fábricas en Cataluña; de aquí el papel pasó a Italia y a Francia (4). A pesar de la importancia que el papel tuvo entre las civilizaciones antiguas de México, son muy pocos los datos que los primeros cronistas nos legaron acerca de los procedimientos para fabricarlo. Algunos escriben que el papel se fabricaba de maguey, otros que de la corteza de uno árboles o de su raíz.

También mencionan el algodón y la palma izotl (yuca); Boturini sostiene que se empleaba papel de "gusano" (6).

La fabricación de papel a máquina se inició en el siglo XVIII; a fines de este siglo Luis Robert inventó una máquina para la fabricación de papel continuo. Por la insuficiencia de los materiales que se utilizaban en la fabricación del papel, los trapos de lino y de algodón, para satisfacer las demandas del mercado, determinó que se ensayase el empleo de otras materias primas, tales como la paja, el asparto, ortiga, etc. Hacia mediados del siglo XIX, se comienza a usar la pasta de papel hecha de madera, invención que contribuyó a modificar esencialmente las bases de esta industria y a poner a la cabeza de la producción a países de grandes riquezas forestales como Suecia, Noruega, Estados Unidos y Canadá (4).

## 2.2 MANUFACTURA DEL PAPEL (17).

### 2.2.1 GENERALIDADES SOBRE LA FABRICACION DEL PAPEL

La primera materia para la fabricación del papel es la pasta. Esta puede contener fibras de madera o productos de diversas plantas o de semillas, hay algunos papeles especiales cuya materia prima son el algodón o tejidos blancos. La pasta de madera puede obtenerse por medios mecánicos, descortezando los troncos, desfibrando después la madera, tamizando y clasificando la pulpa que sale del desfibrado y deshidratando o concentrando esta última. Para la pasta semimecánica, se trata primero la materia prima con vapor o se cuece en agua y luego se sigue actuando con los desfibradores. También se fabrica la pasta, llamada de celulosa, por varios procedimientos que se denominan: por vía alcalina, con sosa caustica u otros productos, y por vía ácida. Finalmente se blanquea la pasta con ácido sulfúrico, cloro, etc. Las diferentes pastas se mezclan, según el papel que se desee fabricar, en la pila holandesa, cuba de fundición u hornigón, revestida de azulejos; la pasta circula continuamente por ella entre un cilindro con cuchillas y una placa; de este modo se muelen o fragmentan las fibras hasta obtener la finura adecuada a

la calidad del papel. En la misma pila se añaden cola, colofina, caseína, dextrina, caolín, yeso, talco, anilinas u otras sustancias para engomar, blanquear o colorear el papel. La pasta se refina aún en molinos de tambor cónico y pasa a una tina donde un agitador vertical le da uniformidad. La formación de la hoja de papel se logra por el entrecruzamiento de fibras de la pasta, colocada sobre un tamiz oscilante, a través del cual se aspira el agua que aquella contiene; esta operación se realiza en las máquinas de papel continuo, se llaman así porque el papel sale de ellas como una cinta que se enrolla formando grandes cilindros. La pasta pasa luego sobre una tela metálica, conducida por cilindros portantes, por desmontadores (separadores de fibrillas), por el molde y el filtro, prensas y cilindros secadores, aisladores, enfriadores, calandrias y bobinadores. El papel de la bobina se suele aún rebobinar para someterlo a otras operaciones de acabado, como engomado, corrección de defectos, cortado, etc.

## 2.2.2 FUNDAMENTOS SOBRE LA FABRICACION DEL PAPEL (17, 7, 14)

### A) MANUFACTURA DE LA PULPA PARA EL PAPEL.

La pulpa o fibra, o material intermedio, es el material fibroso preparado y listo para la fabricación de la pasta; puede ser pulpa mecánica, semimecánica, y pulpa química.

#### PULPA MECANICA

En este proceso no se incluye ningún tratamiento químico para la obtención de la pulpa. Generalmente que se emplean maderas blancas para su obtención, como lo son diferentes especies de coníferas. Tienen la ventaja de que se pueden desfibrar con alguna acción mecánica como la fricción de las barras metálicas. El material de la corteza es retirado y se procede a blanquear la pulpa usando sodio o bisulfito de calcio, actualmente se emplea ozono, oxígeno,

cloro, peróxido de oxígeno, y peróxido de sodio como agentes blanqueadores efectivos. El proceso de blanqueo de la pulpa es muy caro y solo se blanquea cuando es necesario para la manufactura del papel.

#### PULPA SEMIMECÁNICA

Este proceso es igual al proceso de la pulpa mecánica, con la única diferencia que en este proceso se emplea el agua caliente además de las barras metálicas para ayudar a desfibrar la madera.

#### PULPAS QUÍMICAS

a) Kraft o al Sulfato. Es un proceso alcalino y es el que mayormente se emplea para la fabricación del papel actualmente. Se puede emplear cualquier tipo de madera para su obtención, maderas blandas, maderas duras y cualquier especie de coníferas. El desarrollo del proceso empieza removiendo los aceites y resinas presentes en la madera e incluye una prehidrólisis para eliminar las pentosas, también existe una hidrólisis de la lignina, esta hidrólisis produce mercaptanos y otros derivados del azufre que son los que dan el olor característico a la pulpa kraft. El proceso del blanqueo es similar al de los procesos anteriores.

b) Soda Alfa. Su manufactura es muy similar a la de la pulpa kraft, con los mismos procesos alcalinos y de blanqueo pero es más económica la obtención de la pulpa kraft por lo que no es muy común este tipo de proceso.

#### AL SULFITO

La pulpa obtenida por este proceso es de una alta calidad. Las maderas que se emplean son las duras. Se hace una digestión de sulfito de la madera antes de iniciar la cocción. La solución de cocción contiene bisulfito de calcio y un exceso de dióxido de sulfuro. El proceso al sulfito incluye dos tipos principales de reacciones, en las cuales probablemente ocurre: 1) la sulfonación y solubilización de la lignina con el bisulfito y 2) hidrólisis del

complejo celulosa-lignina. El proceso de blanqueo es semejante a los otros procesos.

#### PULPAS SEMIQUÍMICAS

Este proceso fue desarrollado desde 1925 con la obtención de una alta calidad de pulpas blanqueadas. Este proceso requiere menos compuestos químicos que las pulpas obtenidas por procesos químicos, ya que consta de una parte mecánica y una parte química para obtener las fibras. El tipo de maderas que se emplean son las duras. Para la hidrólisis se emplea el sulfato de sodio, carbonato de sodio e hidróxido de sodio, además de que se utiliza la batidora holandesa para la acción mecánica. Después se blanquea.

#### PULPAS DE TRAPO

En este proceso se emplean fibras textiles de diferentes colores y estas se seleccionan según el color del papel que va a ser elaborado. Los colores que son difíciles de blanquear se emplean para papeles oscuros.

#### B) ENCOLADO INTERNO DEL PAPEL.

Para encolar el papel se usa generalmente la resina o colofonia que es un compuesto que se forma por la sangría de los árboles. En el proceso de destilación queda como residuo colofonia y destila aceite de trementina. La colofonia está formada por varios ácidos abietínicos y resinas.

Para que la resina sea miscible con el agua se trata con la cocción de los álcalis como el carbonato de sodio, sosa cáustica, etc.

El papel se encola para resistir la penetración del agua, además del encolante se usan endurecedores como el alcali-almidón que se obtiene por tratamiento frío de fécula de papa con sosa cáustica. La fécula se precipita

con sulfato de aluminio para eliminar la fragilidad de la resina. También se usan como encolantes la caseína, la cera de las abejas con sosa cáustica y otras grasas ácidas.

#### C) MATERIAL AGLUTINANTE.

En la manufactura del papel generalmente se utilizan monosilicatos  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ) y tetrasilicatos  $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ ) precipitándolos con sulfato de aluminio, como material aglutinante de las fibras del papel.

#### D) LA CARGA.

Los compuestos que se emplean como carga tienen la finalidad de rellenar los espacios vacíos entre las fibras. La blancura y el brillo, así como la opacidad dependen de los compuestos que se usaron como carga. El grano más fino produce mayores opacidades y una blancura más elevada que los granos gruesos. Los compuestos que se emplean como carga son el silicato de aluminio (caolines)  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y silicato magnésico  $\text{H}_2[\text{Mg}_3(\text{SiO}_4)_4]$  que se emplea como talco.

El blanco de barita se obtiene precipitando una sal bario con sulfatos. Proporciona una alta blancura.

Para aclarar papeles cartográficos, impresión artística natural y cartón transparente se usa un precipitado de cloruro de bario (1 parte) con sulfato de sodio (1.5 partes) o por doble descomposición entre cloruro de bario y sulfato de aluminio.

También el sulfato de cal o yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) da un blanco muy bonito.

La creta contiene un 96% de  $\text{CaCO}_3$ . La creta blanca en el papel de fumar favorece su combustión y da a los demás papeles un aspecto aterciopelado, evita la transparencia.

Otros compuestos de carga son las bentonitas (silicato de aluminio coloidal) y las abestinas (silicatos de magnesio, aluminio y calcio), las últimas se emplean principalmente para papeles secantes y de impresión voluminosa.

### 2.2.3 FABRICACION DE PAPELES ESPECIALES (21).

#### PAPEL DE TRAPO

El papel de trapo, para su fabricación requiere en primer lugar, una cuidada selección de las materias primas, se seleccionan los trapos especialmente bien conservados, de entre los cuales se toman en consideración principalmente trozos de algodón o tejidos blancos para la carga de una tina de pasta fina, se utilizan en forma de rollos o de balas. Su molturación se efectúa por calidades con un equipo de cuchillas de bronce. Los trozos de algodón blancos necesitan una duración de molturación de 10-15 horas. Son papeles de trapo 100% los billetes de banco y papeles para documentos, acciones y otros papeles de valores.

Las materias primas para la elaboración del papel de trapo son: cola Hagoid (resina), absorbina, sulfato de aluminio, almidón de papa, cola animal. Para la precipitación de la cola animal se adiciona tamol y para el blanqueo se usa azul de París.

Algunas propiedades físicas de este tipo de papel es que presenta gran resistencia al desgarro, a los dobleces, presenta un encolado interno completo lo que evita el paso de agua con facilidad.

En la fabricación de papeles con filigranas debe prestarse especial atención a que existan ciertas relaciones fundamentales entre una determinada composición de la pasta, la filigrana deseada y las propiedades de resistencia requeridas.

Las propiedades de resistencia necesarias para los papeles que contienen trapo, pueden conseguirse sin ninguna dificultad con celulosas adacaudas, mientras que en algunos casos las filigranas especialmente bonitas se consiguen en primer lugar con pastas de trapo y aún con pasta de paja. Cuando solo se dispone de trapos de calidad inferior, es necesario efectuar la molturación de la celulosa en forma de pasta larga, junto con los trapos molidos a pasta corta, se puedan obtener buenas filigranas con determinadas resistencias. Así pues, en los papeles que contienen trapo debe prestarse una especial atención a la selección de la composición y a la realización de la molturación y trabajo en la máquina de papel.

El papel para billetes de banco y otros papeles de estado, vuelve a medirse una vez cortados por los cuatro lados, ya que la medida de las hojas debe ser exacta.

#### PAPEL DE SEGURIDAD

El papel para valores, cheques y acciones, constituye un papel de imprenta especial. Como protección a las posibilidades de falsificación, estas calidades sufren una preparación que fundamentalmente se realiza en la pasta. La adición de productos químicos apropiados provoca la reacción con álcalis, ácidos y también con oxidantes reductores. Sin embargo, para este fin es de mucha importancia no recargar los papeles con productos químicos, porque si bien con ello aumenta la capacidad de reacción, también repercutiría en su sensibilidad general (envejecimiento y tendencia a la fragilidad). Como materia prima fibrosa se emplean, generalmente, celulosas al sulfito de madera

de pino (eventualmente de álamo), y en algunos casos, así mismo en combinación con pastas de algodón y lino blanqueadas.

Se molturan en tinas con densidad de pasta, pero semilarga, y se emplea como encolante 3/4 Bewoid, cola animal y almidón. Las rayas de tinta en este papel no se deben correr, ni tampoco transparentar o traspasar. La tinción se realiza exclusivamente con colorantes de anilina. Las filigranas de egoutteur se trabajan casi siempre asimétricamente en el mismo papel. Los papeles son satinados. A los efectos de su impregnación, se trabaja según el siguiente orden de carga en las tintas:

Materia fibrosa - molturación parcial - encolante - sulfato de aluminio - producto químico de impregnación - colorante (estos últimos productos se adicionan en el curso de la molturación final).

Si se trabaja con colorante para cheques AS de la I.G. Farben, se seguirá el siguiente orden:

Para 100 Kg de celulosa al sulfito blanqueada y secada al aire, se emplean: 50 g de colorante de cheques AS más 2000 g de sulfato manganeso más 2000 g de ferricianuro potásico, y un 1.2% de resina y un 1.5% de sulfato de aluminio.

El papel produce las siguientes reacciones cromáticas:

Alcali: verde azulado;

Acido: rojo;

Hipoclorito de calcio: marrón;

Otra prescripción es la que sigue:

Para 100 kg de pasta de papel secada al aire, se disuelve en caliente y se filtra la solución:

- 3100 g de sulfato manganoso.
- 5000 g de ferrocianuro potásico.
- 1200 g de nitrato de plomo.

Esta solución se va adicionando durante la molturación de la pasta. Asimismo, se disuelve en caliente y se filtra:

- 1200 g de fosfato sódico.
- 600 g de cloruro férrico.
- 370 g de sosa.

Esta segunda solución se coloca en una cuba de madera de 1000 litros de capacidad y se añade continuamente a la máquina de papel, por detrás del separador de arena. Finalmente, aparte, se disuelve en una tina y en agua caliente:

- 73 g de sosa.
- 62 g de fenoftaleína.

cuyo líquido se incorpora a la tina mezcladora, en la cual se va adicionando las cargas de todas las demás tinas. Las reacciones cromáticas son las siguientes:

- Lejía sódica al 2%: rojo;
- Acido oxálico al 4%: azul;
- Solución de hipoclorito al 29%: marrón.

Además existe la posibilidad de fabricar dos papeles, de 40 g/m cada uno, pegando el uno sobre el otro de forma estable a la humedad. Las capas de seguridad pueden estar colocadas en la zona de unión de ambas hojas de papel. De esta manera se tiene la posibilidad de teñir las dos capas de distinta forma, eventualmente sólo por un lado, o bien teñir el encolante. También es posible la aplicación de diferentes filigranas, que se complementen entre las dos capas del papel, o bien que se crucen. Es factible, asimismo, la aplicación de una impresión mediante colorantes de imprenta sensibles a la reacción, haciéndose visibles estas impresiones a la transparencia de los dos papeles pegados.

Sobre esta base existen, en principio, diferentes posibilidades de combinación. En el campo de la fabricación de papeles de seguridad hay que estudiar todavía muchas cuestiones, para conseguir la fabricación de un papel de alta calidad.

## 2.3 CROMATOGRAFIA (PRINCIPIOS Y TÉCNICAS).

### 2.3.1 HISTORIA (11, 5).

La cromatografía, como su nombre lo indica, fue empleada originalmente con sustancias coloridas (literalmente hablando, la palabra significa "escritura de color").

En 1850 Runge describió la formación de zonas coloridas cuando se goteaban sustancias colorantes sobre papel secante, el desarrollo más importante vino en 1903 con el químico ruso Mikhail Tswett, quien logró separar una mezcla de pigmentos de plantas en una columna de carbonato de calcio. Más tarde en 1910 cromatógrafió un extracto de yema de huevo en una columna de inulina. Sus investigaciones no fueron utilizadas, sino, hasta 1931 el rápido desarrollo de

la cromatografía como herramienta analítica sensible con Kuhn, Lederer y Winterstein que emplearon la técnica para el análisis de pigmentos de plantas, confirmando los primeros trabajos de Tswett y su predicción de que el caroteno no era una sola sustancia sino una mezcla de varios homólogos estrechamente relacionados. Al mismo tiempo el tamaño de las columnas empleadas fue aumentando para poder recuperar los componentes separados. La técnica, por lo tanto, no sólo era analítica sino preparatoria.

La cromatografía de columna tenía aplicaciones limitadas dado que los componentes que se podía separar eran invariablemente lípidos. Pasaron 10 años antes de que Martin y Syngge desarrollaran una técnica mediante la cual se pudieran separar compuestos acuosos o hidrofílicos.

En 1944 Consden, Gordon y Martin lograron separar mezclas complejas de aminoácidos en papel y fueron premiados con el premio Nobel por sus trabajos. En 1947 en E.U.A., la Comisión de Energía Atómica dio a conocer información sobre el uso de la cromatografía de intercambio iónico para la separación de productos de fisión nuclear.

El desarrollo más reciente en el campo de la cromatografía se deriva de los trabajos de Stahl, quien, en 1956, presentó una técnica práctica mediante la cual, una capa delgada extendida sobre una placa de vidrio, de gel de sílice, celulosa o de alúmina era diseminada sobre una placa de vidrio, esta técnica llamada de capa delgada o capa fina ha resultado un análisis más rápido y más sensible para el examen de mezclas complejas y en muchos casos ha substituido a otros métodos similares más antiguos de cromatografía.

En 1959, Porath y Flodin introdujeron una nueva técnica llamada cromatografía de filtración en gel. Esta se ha vuelto una poderosa y nueva herramienta para la separación de sustancias de alto peso molecular, particularmente las proteínas, y ha encontrado muchas aplicaciones en los

campos de la bioquímica, la medicina, la fisiología y la biología. La mayoría de las técnicas de filtración en gel. Estas han sido utilizadas con columnas y recientemente se han hecho trabajos con una combinación de filtración en gel y materiales de intercambio iónico, logrando que las separaciones complejas sean extremadamente rápidas y eficientes.

### 2.3.2 PRINCIPIOS GENERALES (8, 15, 16, 18).

Una mezcla de sustancias que van a ser separadas se aplica en solución a un medio de sostén. Este puede ser papel (cromatografía en papel), una capa de sílice (cromatografía en capa fina) o una columna rellena con resina adsorbente o de intercambio iónico (cromatografía de columna). Se deja correr por medio de sostén un solvente revelador y dicho solvente lava junto con él la mezcla de sustancias aplicadas previamente. En el proceso las diferentes moléculas de la mezcla son arrastradas por el lavado a distintas velocidades, resultando en su separación.

El grado de separación depende de cuatro fuerzas que operan independientemente una de la otra. Estas son: 1) velocidad de flujo del solvente, 2) la solubilidad de las sustancias en el solvente, 3) los efectos de fraccionamiento, y 4) los efectos de adsorción.

Los primeros dos factores son responsables de la movilización de la mezcla de sustancias a través del medio de sostén, y los dos últimos factores son los responsables del retardo del movimiento de la mezcla a través del medio de sostén.

El flujo del solvente es el mismo para todas las sustancias presentes en la mezcla. Si todas las sustancias fueran completamente solubles, no habría separación. No obstante, por fortuna es muy raro que las sustancias tengan la

misma solubilidad en cualquier solvente. Consecuentemente si la sustancia es muy soluble, tenderá a movilizarse a través del medio de sostén y aparecerá en el frente del solvente en movimiento.

Por otra parte, si es relativamente insoluble, tenderá a permanecer en su punto de origen. Por lo tanto, uno de los factores primordiales que determinan la separación cromatográfica son la combinación de la solubilidad y del flujo del solvente. Los otros factores, los factores retardantes, son igualmente importantes.

Hay cuatro tipos principales de procedimientos cromatográficos, cada uno de los cuales está basado en principios físicos que se tratarán adelante. Ellos son: 1) cromatografía por fragmentación, 2) cromatografía por adsorción, 3) cromatografía por intercambio iónico, y 4) cromatografía con filtración en gel.

En muchos casos no es posible distinguir entre dos o más de los principios arriba citados para un método cromatográfico en particular. Por ejemplo, la cromatografía de capa delgada puede involucrar tanto el fenómeno de fraccionamiento como el de adsorción. Sin embargo, como guía general los principios que actúan en los distintos métodos cromatográficos son como se muestran:

**FRACCIONAMIENTO:**

Cromatografía con papel  
Cromatografía de capa delgada  
Cromatografía de columna  
Cromatografía con gas

**ADSORCION:**

Cromatografía de capa delgada  
Cromatografía de columna

CROMATOGRAFIA DE INTERCAMBIO:	Cromatografía de capa delgada Cromatografía con papel, usando papeles especiales
FILTRACION EN GEL:	Cromatografía de columna

#### EFECTOS DE FRAGMENTACION

Si una sustancia se pone en contacto con dos solventes que no se mezclen entre sí, se distinguirá entre los dos solventes en relación a su solubilidad en cada uno. Se llama efecto de fragmentación a la distribución de un soluto entre dos o más solventes que no se mezclan.

En la cromatografía en papel, en capa delgada, en columna y con gas ocurren efectos de fragmentación. El papel por ejemplo, actuaría como sostén inerte que atrapa la humedad entre las fibras de celulosa. Un pedazo de papel filtro seco contiene alrededor de 10% de agua, la cual se haya fuertemente ligada a la celulosa. Si el solvente de revelado no se mezcla con el agua, se monta un sistema de fragmentación. El solvente o el líquido que es atrapado por el medio de sostén, se llama fase estacionaria. Al solvente revelador se le llama fase móvil (la fase móvil puede ser una sustancia líquida o gaseosa, en este último caso se habla de cromatografía de gases). Se puede obtener una fragmentación completa si se permite al soluto equilibrarse entre las fases estacionaria y móvil. Si esto sucede no será buena separación y las manchas tenderán a rayar o a "colear" (cromatografía en papel).

#### EFECTOS EN ADSORCION

La adsorción se lleva a cabo cuando hay una concentración más alta en la superficie de un sólido que en la solución circundante. Es totalmente un fenómeno de superficie y no debe confundirse con la adsorción que es la entrada de una sustancia en el cuerpo de la otra. Por ejemplo, el papel secante absorberá agua que penetrará a través de todo el material. La adsorción como contraste se refiere al enlace de una sustancia a la superficie de otra.

Generalmente los adsorbentes usados en la cromatografía son el carbón mineral, el sílice gel, el azúcar, el gis (empleado para pigmentos vegetales) y la alúmina. La preparación debe ser libre de impurezas porque ocupan los sitios de adsorción. La impureza más común es el agua. El gel sílice para cromatografía por adsorción debe calentarse a altas temperaturas durante un periodo considerable para retirar el agua. A este proceso se le llama activación. Si se le agrega agua (desactivación), el sílice gel se puede usar también para la cromatografía por fragmentación. Cuando es activado se utiliza para separación de lípidos y cuando está desactivado para la separación de material acuoso.

Las separaciones se llevan a cabo sobre adsorbentes porque se crea un equilibrio entre el adsorbente y las moléculas de la fase móvil. Si las moléculas de un componente de la mezcla está estrechamente ligadas al adsorbente, la sustancia no descenderá por la columna, sino que será retenida fuertemente en la columna. Si las moléculas tienen una baja atracción hacia el adsorbente, tenderán a moverse rápidamente con la fase móvil. Así la adsorción influirá sobre la separación cromatográfica, los componentes de la mezcla fuertemente adsorbidos estarán retardados, mientras que las sustancias mal adsorbidas se mueven más rápidamente con el solvente móvil.

#### PRINCIPIOS DE LA CROMATOGRAFIA DE INTERCAMBIO IONICO

Esta se lleva a cabo principalmente con columnas, aunque recientemente son de uso más común técnicas de papel impregnado con resinas de intercambio iónico, porque tienen alta estabilidad química y mecánica y porque cada partícula o cuenta puede ser fabricada dentro de estrechos límites de tamaño.

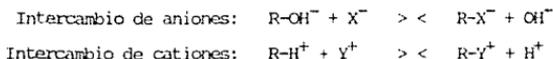
La misma resina es generalmente un polímero de enlaces entrecruzados del poliestireno o del polimetacrilato (menos común). Durante la polimerización del estireno, por ejemplo, se agregan pequeñas cantidades de divinilbenceno para entrecruzar las ligaduras de las cadenas del polímero. La proporción de

enlaces entrecruzados en cualquier resina es muy importante porque determina la insolubilidad de la misma, la magnitud de expansión que ocurre cuando la resina entra en contacto con el agua y su capacidad para el intercambio de iones.

Esta última propiedad probablemente surja porque el exceso de enlaces entrecruzados puede causar bloqueo estérico de los grupos de intercambio iónico una vez que se ha hecho el polímero con enlaces entrecruzados, los grupos de intercambio iónico se introducen en la resina.

Generalmente los grupos que se introducen en la resina son de dos tipos: aniones y cationes. Estos a su vez pueden subclasificarse dependiendo de la fuerza o de la polaridad del grupo. Los grupos comunes en los intercambiadores aniónicos son derivados cuaternarios o terciarios de amonio por ejemplo:  $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  o  $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ . Aquellos entre los intercambiadores catiónicos son ácidos sulfónicos  $-\text{SO}_3\text{H}$  o ácidos carboxílicos  $-\text{COOH}$ .

Los intercambiadores de aniones generalmente se surten en forma de cloruros por ser más estables. Sin embargo, para usarse son convertidos a la forma de hidróxidos y este ion es el intercambiable. Los intercambiadores de cationes se surten en forma de iones hidrógeno. El intercambio se realiza como sigue:



donde  $\text{R-OH}^-$  y  $\text{R-H}^+$  son los iones ligados por la resina y  $\text{X}^-$  e  $\text{Y}^+$  son los iones en solución.

#### PRINCIPIOS GENERALES DE CROMATOGRAFÍA POR FILTRACIÓN EN GEL

Hay dos tipos usados comúnmente para la filtración en gel o para tamizado molecular. Estas son dextranas de enlaces transversos (Sephadex) y la

policridamina (Biojel P). El primero ha sido más empleado. El Sphadex se prepara mediante entrecruzamiento de dextrana de alto peso molecular con epíclorhidrina, proceso que lo vuelve insoluble. Los geles tienen propiedades de hinchazón característica en solventes acuosos, estando el grado de hinchazón burdamente correlacionado con la cantidad de enlaces de los mismos. Es el grado de entrecruzamiento lo que determina el comportamiento cromatográfico de un gel. Los geles con un grado elevado de entrecruzamiento tienen poros pequeños, no se hincharán considerablemente y son útiles para la separación de moléculas pequeñas. Los geles con bajo grado de entrecruzamiento se hinchan considerablemente y resultan útiles para la fragmentación de moléculas grandes porque el tamaño de los poros del gel será grande.

El principio de la filtración en gel es simple. El gel tiene poros cuyo tamaño dependerá del grado de entrecruzamiento del gel. Las moléculas que puedan penetrar en estos poros serán retenidas por el gel, mientras que aquellas que sean demasiado grandes serán arrastradas a través de la columna por la fase móvil. La separación por lo tanto resulta dependiente del peso molecular de las sustancias contenidas en la mezcla.

Las técnicas de filtración por gel se han usado originalmente para la separación de proteínas; por ejemplo, de las proteínas del plasma es mejor con la filtración por gel que por los métodos electroforéticos con papel.

También se han empleado para la separación y la purificación de los nucleótidos, las enzimas, polisacáridos, péptidos, y algunos aminoácidos. Los geles de poros de tamaño pequeño también son agentes desalinadores eficientes.

### 2.3.3 TÉCNICAS DE CROMATOGRAFIA EN PAPEL.

#### APARATO

Las técnicas principales de cromatografía en papel comúnmente empleadas, son: 1) cromatografía ascendente, 2) cromatografía descendente y 3) cromatografía horizontal o radial. Estas tres técnicas requieren diferente aparato. todos los aparatos pueden adquirirse fácilmente y son relativamente baratos. Sin embargo, se pueden obtener buenos cromatogramas usando materiales comúnmente disponibles, si es necesario.

#### CROMATOGRAFIA ASCENDENTE

Esta técnica comprende el sostén del papel que contenga la mezcla que va a ser separada; el extremo del papel más cercano a la mezcla se sumerge en el recipiente que contenga el solvente. Todo el aparato se coloca en un tanque o en una caja cerrados (figura 1). Se puede recurrir a numerosas maneras para sujetar el papel. Puede colgarse de una varilla de vidrio o de un hilo nylon o el papel se puede enrollar en forma de cilindro y colocarse directamente en el solvente.

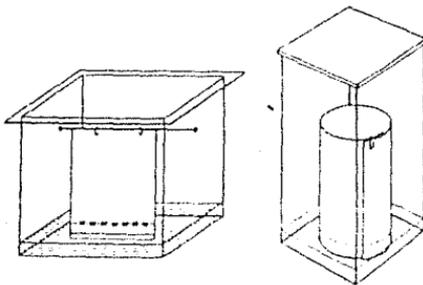
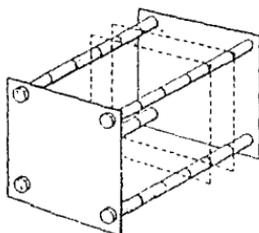


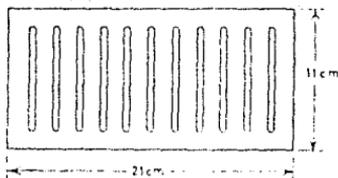
Figura 1

En el tanque universal diseñado por Dent y desarrollado por Smith y sus colaboradores, pueden cromatografiarse varias hojas simultáneamente sujetándolas en un marco (figura 2). La mayoría de los tanques con marco pueden alojar aproximadamente 6 hojas de papel y hay algunos disponibles que pueden alojar 15 hojas. Se encuentran disponibles papeles especiales cortados al tamaño y con agujeros en cada extremo para ajustarse a los arcos. El tanque con marco es particularmente útil para la cromatografía bidimensional ya que los papeles no necesitan ser manejados cuando el papel se hace girar a noventa grados para un segundo tratamiento. En 1955, Hunt y sus colaboradores emplearon el método ascendente con un cilindro de papel que tiene numerosas ranuras cortadas en él. Este papel linterna china (CRL/1) hace posible la aplicación de numerosas manchas y evita la difusión de cada una hacia la otra (figura 3).



Marco de sostén para cromatografía ascendente

Figura 2



"Papel linterna china", CRL/1 para cromatografía ascendente

Figura 3

La cromatografía con papel bidimensional se usa casi invariablemente con el método ascendente. La cromatografía ascendente se puede llevar a cabo en tanques hechos de recipientes para gas, de frascos grandes para conservas o cualquier recipiente grande que pueda ser sellado. En general, los aparatos para cromatografía ascendente son más simples que los que se usan para la cromatografía descendente.

#### CROMATOGRAFIA DESCENDENTE

En la técnica para la cromatografía descendente se suspende una artesa, que contenga el solvente, en la parte superior del tanque y el papel se deja colgar de la artesa (figuras 4 y 5). El aparato es generalmente más complicado que para el método ascendente aunque el proceso generalmente es más rápido. La diferencia en el diseño de los diversos tanques solo estriba en el método de sostén de la artesa que contiene el solvente.

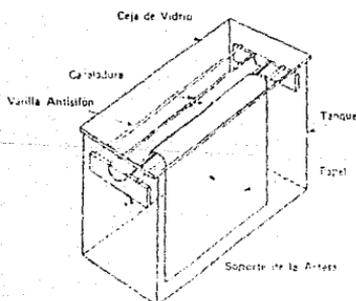


Figura 4

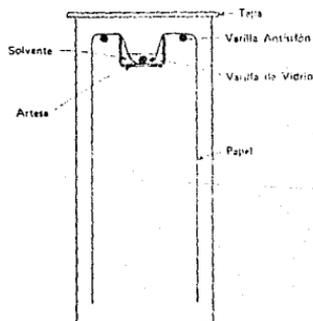


Figura 5

CROMATOGRAFIA HORIZONTAL O RADIAL

Esta técnica se debe a Rutter (en 1948). El papel es sumamente circular y la muestra se coloca en o cerca del centro del papel. El solvente también se aplica en el centro del papel y se extiende radialmente. Así los componentes de la mezcla son extendidos en una serie de bandas circulares (figura 6).

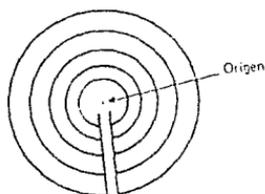


Figura 6

La manera más sencilla de hacer la cromatografía radial consiste en cortar una tira de la orilla de una hoja de papel filtro como de 0.5 mm de ancho hacia el centro para formar un pabillito. Después de aplicarle la muestra el papel se coloca sobre la tapa de una caja de Petri invertida y el pabillito formado se dobla para que quede sumergido en el solvente. Luego se coloca sobre el papel la parte de abajo de la caja de Petri (figura 7).

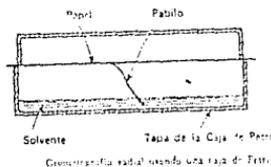


Figura 7

En otros casos la tapa no se tiene que usar y el recipiente del solvente y el papel se pueden colocar en un desecador o en un tanque sellado.

Kawerau (en 1956) usó un tubo capilar en lugar de la mecha, buscando mantener un flujo uniforme del solvente. Se pueden usar papeles especiales (KCT 14 y 26), los cuales pueden tomar 5 muestras distintas.

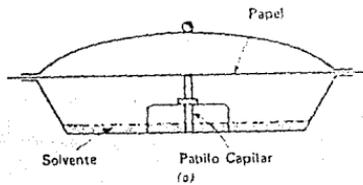
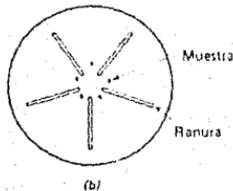


Figura 8a



(a) Aparato de Kawerau para cromatografía radial. (b) Papel cromatográfico para usar con el aparato de Kawerau.

Figura 8b

Aún más, se pueden usar papeles con diámetros mayores con el aparato de Kawerau que con las cajas Petri. Dicho aparato aparece en la figura 8.

#### PREPARACION DE LA MUESTRA

Cada muestra (de 1 a 100 mg) se disuelve en la menor cantidad posible de líquido orgánico en el que su solubilidad sea mayor. Los líquidos de más uso son el etanol, acetona, éter etílico o isopropílico, acetato de etilo, cloroforno y cloruro de metilo. Estos disolventes pueden ser distintos en el desarrollo. La disolución debe tener la concentración óptima para que al aplicarla al papel forme un depósito de diámetro pequeño (3 a 10 mm), y las manchas bien definidas al añadir el agente cromógeno.

Líquidos orgánicos tales como orina, plasma y suero sanguíneo o hidrolizados de proteínas, contendrán algunos iones inorgánicos y el retirarlos es un pre-requisito para una buena separación cromatográfica. Hay tres técnicas básicas de desalación: desalación electrolítica, desalación por intercambio iónico, técnicas de extracción con solventes, etc.

#### APLICACION DE LA MUESTRA

Una muestra para cromatografía deberá estar lo suficientemente concentrada para que se aplique una cantidad mínima de ella al papel. El tipo de papel que se emplee depende de numerosos factores, incluyendo la velocidad del revelado o de si el procedimiento es analítico o preparativo.

El papel debe extenderse y el origen de cada muestra se debe marcar en una línea dibujada (con lápiz, no con tinta ni con bolígrafo), a una distancia conveniente de la orilla del papel. La línea se debe trazar en ángulos rectos al sentido del papel (este viene indicado en cada caja de papel cromatográfico). La zona que se va a manchar deberá estar separada de la mesa de trabajo, lo que se logra colocando el papel entre placas de vidrio (figura 9).

La muestra se aplica en solución con una micropipeta o con un tubo capilar en cantidades de aproximadamente 5 microlitros. Esto asegura que la mancha no se extienda. Una mancha ideal tendrá más o menos 5 mm de diámetro. La mancha debe ser secada tan pronto como sea posible, usando un secador de pelo (esto evita que la mancha se extienda).

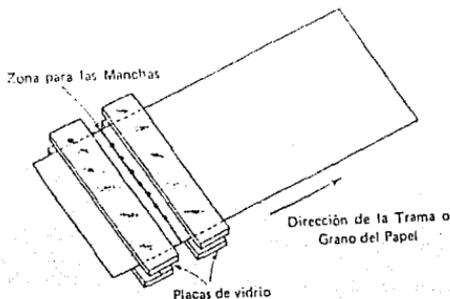


Figura 9

#### REVELADO DEL CROMATOGRAMA

Quando el papel se seque, se dobla o se enrolla para ajustarse al tanque. Si se usa el método ascendente, el papel deberá colgarse de manera que no alcance el solvente de revelado, se sella el tanque y se deja en reposo para que se equilibre el ambiente con el papel. Las manchas siempre deben de estar encima del solvente en el método ascendente y abajo de la varilla antisifón en el método descendente (figura 1 y 5).

#### SELECCION DEL SOLVENTE

Esta dependerá de la naturaleza de las sustancias que van a ser separadas.

En ningún caso se deberá usar el solvente más de dos veces y en ese caso siempre dentro de 24 horas. Los solventes se deben preparar inmediatamente antes de usarse cuando sea posible, aunque algunos solventes deben ser

preparados mucho antes. Aquellos solventes que contengan solventes muy volátiles nunca deberán de conservarse, sino que deberán ser de preparación reciente cada vez.

#### LOCALIZACION DE SUSTANCIAS EN EL CROMATOGRAMA

Actualmente existen numerosos métodos para la detección de sustancias en los cromatogramas. Algunos de ellos utilizan sistemas físicos, por ejemplo la absorción o fluorescencia bajo la luz ultravioleta, pero la mayoría utiliza métodos químicos.

En algunos casos se pueden visualizar las manchas a la luz ultra violeta después de aspersion o de inmersión con un reactivo apropiado.

Las técnicas para localizar en el cromatograma sustancias, que no son visibles, se clasifican en tres categorías: por nebulización, por inmersión y por exposición a gases o vapores.

#### NEBULIZACION

En esta técnica el reactivo se disemina en forma de fino aerosol sobre el papel mediante un atomizador. Hay varios disponibles en el comercio y en la figura 10 pueden verse dos de ellos.

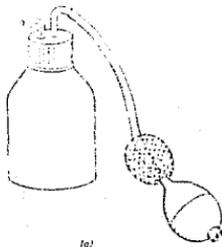


Figura 10a



Figura 10b

La nebulización se debe alicar en un gabinete cerrado para gases y para vapores a fin de evitar que el reactivo penetre en el laboratorio. Si esta se hace muy cerca del papel, se aplicará demasiado reactivo y hará que se corra el cromatograma. Es preferible colocar el atomizador a 30-38 cms del cromatograma. Es conveniente también que el atomizador se adapte a un cilindro de aire comprimido, envase para el aerosol o ventilador eléctrico para asegurar una nebulización más uniforme comparada con la obtenida con el atomizador de perilla manual.

#### INMERSION

Esta es mejor por numerosas razones que la nebulización, porque no se requiere de gabinete contra emanaciones en muchos casos; es mucho más fácil obtener una aplicación uniforme del reactivo detector, y el equipo necesario es mucho más barato que el aparato para la nebulización.

Todo lo que se necesita es un recipiente que contenga el solvente. De preferencia este deberá ser de plástico que no sólo es irrompible, sino que también resiste a todo ataque químico de los reactivos empleados. El papel se pasa uniformemente dentro del solvente de inmersión y se cuelga para que se seque. En algunos casos será necesario que el papel se seque para hacer visibles los compuestos. Esto se logrará en un horno provisto de puerta de vidrio para que se puede ver fácilmente el revelado del cromatograma.

#### EXPOSICION A GAS O A VAPOR

En algunos casos la detección requiere la exposición a gas o vapor. Todo lo que se necesita es un frasco con un tanque sellado que debe colocarse en un gabinete para emanaciones, evitando la contaminación del laboratorio. Se enrolla el cromatograma en forma de cilindro y se introduce el gas o el vapor. Una vez que se sature, se sella el tanque o el frasco y se deja hasta que se completa el revelado.

### RECUPERACION DE COMPUESTOS POR SEPARADO (ELUCION)

En muchos casos la cromatografía se puede emplear como una técnica para separar los componentes de una mezcla con miras a su recuperación. En tales casos el cromatograma no deberá ser rociado ni sumergido para localizar alguno de los componentes. Sus posiciones se deberán detectar por medios indirectos.

Para propósitos de recuperación y de trabajo preparatorio, el cromatograma no se mancha con la mezcla, sino que se raya sobre la línea de origen (figura 11). Con el revelado los compuestos de la mezcla se separan debido a la luz ultra violeta, sus posiciones se notarán con facilidad. En la mayoría de los casos, sin embargo, los compuestos no son fluorescentes. Para localizar las posiciones de las bandas, se cortan dos tiras delgadas en cada lado del cromatograma y se asperjean o se sumergen con o en un reactivo de localización conveniente (figura 12). Estas se vuelven a colocar en su sitio en el cromatograma y las zonas localizadas se unen con lápiz a través del cromatograma.

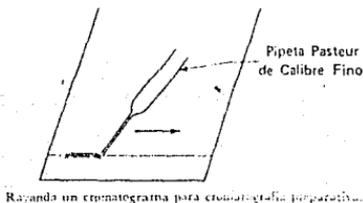
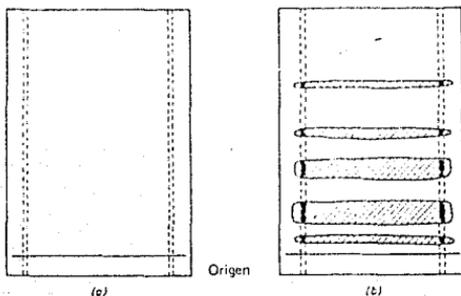


Figura 11

Estas áreas ya se pueden recortar y el componente aislado que contienen se puede recuperar por extracción con solventes. Si la separación no es buena y aparecen dos o más bandas muy juntas, se pueden recortar y someter a elución y

volverse a cromatografiar, aumentando el paso del solvente hasta que resulte una separación clara.



Bandas de localización antes de la elución. (a) Se cortan tiras y se mezclan o se sumergen para localizar los componentes aislados. (b) Las tiras se reponen en su sitio y las áreas detectadas son unidas con lápiz a través del cromatograma.

Figura 12

#### PRESERVACION DE LOS CROMATOGRAMAS

La estabilidad de un cromatograma depende en gran medida de la naturaleza del reactivo de localización y del tipo de complejo coloreado que se haya formado. Algunos colores se destiñen con relativa rapidez, por ejemplo los aminoácidos detectados con ninhidrina. En estos casos las manchas deberán ser delineadas con lápiz, tan pronto como se seque el papel. Algunos reactivos son fuertemente corrosivos, por ejemplo el reactivo de anilínadifenilamina, y el papel finalmente se desintegra. Por lo tanto, es aconsejable trazar el cromatograma. Es mucho mejor el método de fotografiar en color el cromatograma, pero desgraciadamente las facilidades fotográficas rara vez se hallan disponibles para el trabajo sistemático rutinario. Los métodos de fotocopia son recomendables particularmente con Xerox, pues se puede obtener una buena definición. Un registro permanente de compuestos que absorben o brillan con fluorescencia a la luz ultravioleta, se puede obtener con película Kodak Normal de Contacto o Ilford Reflex No. 50, expuestas a la luz ultravioleta durante 5 segundos. La película se revela luego en la forma

normal. Debe tenerse en cuenta que tanto las manchas que absorben como las que fluorescen bajo la luz ultravioleta aparecen blancas sobre un fondo negro.

En todos los casos, con excepción de las fotografías en color, deberá asentarse el color de las manchas ya que este dato constituye un auxiliar útil para la identificación.

#### 2.3.4 ASPECTOS TEÓRICOS Y MECANISMO DE LA CROMATOGRAFIA EN PAPEL (19).

El proceso cromatográfico implica la distribución diferencial de un soluto o sustancia adsorbible entre dos fases, una de las cuales está inmóvil o estacionaria (papel) y la otra móvil (disolventes o portadores). En cierta forma, lo anterior corresponde al paso sucesivo a contracorriente de un soluto entre numerosísimos embudos de separación unidos secuencialmente o como una serie de platos de destilación que contiene el disolvente. Así la fase móvil se pone en equilibrio con una porción de la fase estacionaria y luego fluye hacia la siguiente porción estacionaria, donde vuelve a ponerse en equilibrio, y a continuación fluye hacia la tercera fase estacionaria y así sucesivamente (figura 13), alcanzando el equilibrio de reparto en cada uno de ellos. La velocidad del movimiento de un soluto depende de su solubilidad relativa en las dos fases, lo cual resumió Nernst, en el llamado coeficiente de reparto  $k$ , que se define como el cociente de la concentración en la fase estacionaria B, una vez alcanzado el equilibrio a una temperatura determinada.

$$K = \frac{A \text{ móvil}}{B \text{ (estacionaria)}}$$

En la separación cromatográfica, el disolvente, el adsorbente y los componentes de la mezcla que se está separando o resolviendo, interaccionan entre si y por ello constituyen un sistema cromatográfico. La interacción de los elementos de este sistema determina el grado de separación que se consigue en las condiciones de trabajo. Los estudios teóricos sobre la cromatografía no bastan para anticipar las condiciones óptimas requeridas para una separación específica.

De hecho, es poco probable que se logre el equilibrio en algún punto del adsorbente cromatográfico, ya que la cromatografía opera bajo un flujo continuo. Pero hay una porción o longitud del adsorbente que la disolución del soluto debe recorrer para conseguir el mismo grado de separación que en una etapa equilibrada, de ahí que se habla de número de platos experimentales. Se han propuesto varias ecuaciones para justificar lo anterior, así como modelos mecánicos como el de Stewart, para describir la cromatografía en papel, los cuales explican porque la cromatografía en papel las sustancias en disolución colocadas inicialmente en el mismo punto recorren distancias diferentes y terminan formando zonas separadas. El papel, que actúa de soporte cromatográfico, se considera como una urdimbre, al azar, de fibras de celulosa. Los tortuosos capilares intersticiales de la urdimbre se intercomunican y dan origen, tanto a una fuerza impulsora del flujo de una fase móvil (disolvente) como a una resistencia al mismo. El paso de la fase móvil por canales cuyo diámetro disminuye continuamente, le proporciona a dicha fase el gradiente de energía libre necesario para que continúe desplazándose a lo largo de las fibras celulósicas. Mientras esto ocurre, los solutos son retenidos selectivamente por la celulosa. La distancia recorrida por una sustancia particular, en un tiempo fijo y en condiciones específicas, es función de la resultante de la fuerza impulsora y de la fuerza que la retiene.

Tanto en la cromatografía de adsorción, como en la de reparto, es muy importante la relación entre la velocidad de movimiento del soluto y la velocidad de movimiento del disolvente de desarrollo, o sea la siguiente expresión:

$$R_f = \frac{\text{Velocidad de movimiento del soluto}}{\text{Velocidad de movimiento del disolvente}}$$

Es claro que si el disolvente y el soluto empiezan a moverse al mismo tiempo, la relación anterior puede expresarse en términos de las distancias recorridas por cada uno.

$$R_f = \frac{\text{Distancia recorrida por el soluto}}{\text{Distancia recorrida por el disolvente}}$$

En la práctica la distancia recorrida por el soluto en un tiempo determinado se mide desde el punto de aplicación del soluto hasta el centro de su zona de distribución, en tanto que la distancia recorrida por el disolvente se mide desde el mismo origen a lo largo de la fase de la fase móvil, se relaciona cuantitativamente con el valor de  $R_f$  mediante la siguiente ecuación:

$$R_f = \frac{A_1}{A_1 + K A_2}$$

donde  $K$  = coeficiente de reparto, a una temperatura dada;  $A_1$  = área de la sección transversal de la fase móvil, y  $A_2$  = área de la sección transversal de la fase inmóvil.

Esta ecuación se ha derivado de la cromatografía de reparto en columnas y se ha simplificado para obtener los valores de  $A_1$  y  $A_2$ . Por desgracia, el número limitado de coeficientes de reparto de que se dispone imposibilita el uso de esta ecuación en el cálculo preliminar del valor del  $R_f$ . También supone

esta ecuación que no hay adsorción entre el soluto y la celulosa, aunque datos experimentales indican que sí la hay cuando el soluto es muy soluble en la fase orgánica usada como disolvente.

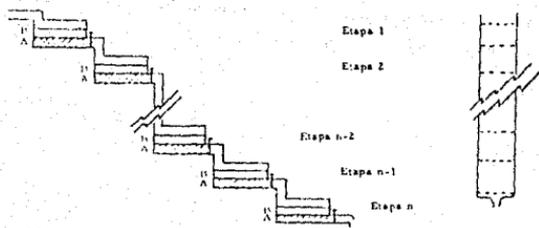
La separación cromatográfica de mezclas depende del grado de compactibilidad de las zonas formadas por cada soluto, así como de la distancia que mantengan entre sí durante el desplazamiento. Con frecuencia, una separación fracasa porque las zonas tienden a superponerse en parte. Para evitar o atenuar esta superposición conviene conocer tres causas de su ocurrencia:

La difusión ordinaria consiste en la migración del soluto de regiones en que está muy concentrado a otras donde su concentración es menor.

La difusión de Eddy en los medios porosos, unas moléculas toman caminos menos directos que otras, lo que, junto con la diferencia de flujo de disolvente en unas y en otras partes favorece el traslape o superposición parcial de zonas.

El equilibrio incompleto por contacto incompleto de fases inmóviles y móviles en zonas localizadas.

El triángulo de Stahl (figura 14) es un intento empírico de pronosticar las condiciones adecuadas para separar una determinada sustancia. El triángulo se hace girar hasta que su vértice M señala el tipo de mezcla; en esta posición los vértices A y D indican, respectivamente, la actividad del adsorbente y la polaridad del disolvente.



Esquema de la conversión de un sistema intermitente de separación o reparto en una cromatografía

Figura 13

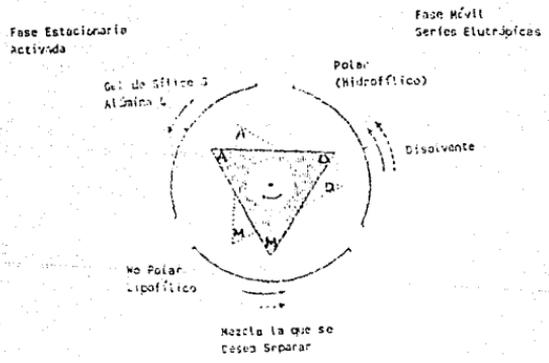


Figura 14

#### 2.4 OTROS METODOS UTILIZADOS EN QUIMICA LEGAL PARA EL ANALISIS DEL PAPEL (2, 20).

En la determinación de la composición del papel se emplea el microscopio y la función del microscopista es identificar las fibras que observa, la proporción relativa en que están mezcladas, proceso por el que se fabricaron, tratamiento químico posterior que experimentaron, tratamiento mecánico a que la sometieron y calidad.

Las fibras que se utilizan en la manufactura del papel se han agrupado por su procedencia en cinco grupos:

1. Fibras que proceden de un fruto vegetal, por ejemplo: el algodón.
2. Fibras que proceden del liber de vegetales como el lino y el yute.
3. Fibras procedentes de las hojas de penúnculos de las hojas, por ejemplo: del álce y la piña.
4. Fibras procedentes de las vainas de los frutos del vegetal, por ejemplo el cacahuete.
5. Las fibras procedentes del tronco del vegetal y que son la principal fuente de abastecimiento en la industria; coníferas, caña, bambú, etc.

Ahora bien, la mayor parte de estas fibras se pueden teñir con colorantes apropiados pero sólo me limitaré en forma genérica a cuatro grupos diferenciales.

1. Trapos blanqueados.  
  Trapos sin blanquear.
2. Yute.
3. Pulpas químicas.
4. Pasta mecánica.

Las pulpas químicas por su procedencia y tratamiento se clasifican en:

CONIFERAS:

- A) SULFITO
- Sin blanquear: crudo  
medio  
bien cocido
- Blanqueado: ordinario  
preclorinado  
alcalino
- B) ALFA CELULOSA
- para papel  
para nitración
- C) SULFATO
- Sin blanquear: crudo  
medio  
bien cocido
- Blanqueado: semiblanqueado  
completamente blanqueado

MADERAS DURAS:

- A) Soda Alfa
- B) Sulfito: semiblanqueado  
completamente blanqueado
- C) Sulfato: sin blanquear  
blanqueado

La distinción de las fibras por medio del microscopio y colorantes especiales, deberá ser complementado por una distinción morfológica de las fibras para saber el origen de las mismas, de qué vegetal y de cual lugar del vegetal provienen.

#### 2.4.1 COLORANTES ESPECIALES PARA IDENTIFICACION DE FIBRAS.

##### 1. SOLUCION YODO-YODURA.

El lino y el algodón toman un color rojo vino con una solución yodo-yodura, ésta misma tiñe de amarillo al yute y a la pasta mecánica, mientras que las fibras tratadas varían entre azul, gris y púrpura.

##### 2. SOLUCION DE HERZBERG.

Contiene cloruro de zinc, y solución yodo-yodurada. Tiñe de amarillo la pasta de madera, yute, cañamo sin cocer y todas aquellas fibras que contengan grandes cantidades de lignocelulosa. De un color azul a las pulpas a la soca, completamente cocidas y blanqueadas. Rojo vino al algodón y al lino.

##### 3. TINTA C.

Contiene solución yodo-yodurada, cloruro de aluminio, cloruro de calcio y cloruro de zinc. Distigue las pastas químicas blanqueadas de las no blanqueadas, se utiliza también para reconocer ciertos tipos de pulpas al sulfato y sulfito blanqueadas. Pulpas soda alfa no blanqueadas se tiñen de café a café grisáceo, mientras que las blanqueadas se tiñen moderadamente de naranja rojizo. Pulpas al sulfato de maderas blandas blanqueadas se tiñen de gris azulado o púrpura oscuro. Pulpas al sulfato de maderas duras blanqueadas se tiñen de azul oscuro a púrpura claro a rojo púrpura. Pulpas al sulfito de maderas duras blanqueadas azul claro a gris púrpura.

#### 4. SOLUCION DE LOPTON-MERRIT.

Se emplea para diferentes pulpas al sulfato y al sulfito sin blanquear; las fibras al sulfito se teñirán de púrpura y las fibras al sulfato se teñirán de azul. La solución contiene: verde malaquita y fuscina básica.

#### 5. SOLUCION DE BRIGHT.

Está formada por cloruro férrico; ferricianuro de potasio y benzopurpurina 4B. Se emplea para determinar el grado de cocimiento y uniformidad en la manufactura de la pulpa. Las fibras que prácticamente están libres de lignocelulosa, se colorean de rojo y las que todavía contienen se tiñen de azul.

#### 6. SOLUCION DE ALEXANDER.

Consta de tres soluciones: la de Herzberg, solución de rojo congo y solución de nitrato de calcio. Tienen aplicación principalmente para diferenciar fibras de coníferas de maderas duras. Las fibras de coníferas se tiñen de un color rosado, mientras que las otras se tiñen de azul oscuro.

La técnica y los métodos que se usan en el examen de fibras vegetales es rudimentario y existe un campo muy amplio donde investigar, nótese que fuera de la solución yodo-yoduro característica para la celulosa, los demás ingredientes de las soluciones son típicos para la lignina.

Para un análisis completo, también se realizan pruebas físicas al papel como su resistencia al rasgado, tensión, opacidad, capilaridad, cenizas, peso y espesor.

## 2.5 ASPECTO LEGAL DEL PAPEL.

### 2.5.1 NOCIONES PRELIMINARES DE LOS TITULOS DE CREDITO

En la historia moderna de la vida jurídica comercial uno de estos fenómenos de mayor importancia, es el nacimiento y desarrollo de esa gran categoría de cosas mercantiles que son los títulos de crédito.

Puede decirse que en la actualidad un gran porcentaje de la riqueza comercial se representa y maneja con tales títulos, cuyo desarrollo ha sido a través de la práctica comercial que ha producido las diversas especies de títulos; tales como la letra de cambio, pagaré, cheque certificado de depósito, etc. sirviendo éstos para llenar una necesidad comercial. Después de aparecidos y desarrollados en la práctica, los títulos de crédito han surgido en un mismo momento. Muchos juristas han hecho un gran esfuerzo para elaborar una teoría unitaria o general dentro de la cual se encuentran comprendidos los documentos llamados títulos de crédito (3).

#### DEFINICION DE TITULOS DE CREDITO

La ley mexicana en su artículo 10. nos menciona que los títulos de crédito son cosas mercantiles y en su artículo 50. los define como "los documentos necesarios para ejecutar el derecho literal que en ellos se consigna". En esta definición el autor omitió la palabra "autónomo".

De la definición de títulos de crédito se derivan las principales características de éstos que son: a) la incorporación, b) la legitimación, c) la literalidad y d) la autonomía.

a) La incorporación. El título de crédito es un documento que lleva incorporado un derecho, el cual va unido al título y su ejercicio está condicionado a la exhibición del mismo, sino se exhibe el documento no se puede ejercitar el derecho en él incorporado.

b) La legitimación. Es una consecuencia de la incorporación para ejercitar el derecho. Y es necesario legitimarse exhibiendo el título de crédito.

c) La literalidad. La definición legal que el derecho incorporado en el título es "literal" que quiere decir que tal derecho se medirá en su extensión y demás circunstancias por la letra del documento, por lo que literalmente se encuentre consignado.

d) La autonomía. Es el derecho que cada titular sucesivo va adquiriendo sobre el título y sobre los derechos en él incorporados. La expresión autonomía indica que el derecho del titular es un derecho independiente en el sentido de que cada persona que va obteniendo el documento adquiere un derecho propio, distinto del derecho que tenía o podría tener quien le transmitió el título.

#### LAS FUNCIONES DE LOS TITULOS DE CREDITO

Tienen una función jurídica y una función económica que van inseparables.

Según Ascarelli (11) menciona que los títulos de crédito representan la mejor contribución del derecho mercantil a la economía moderna y tiene como fundamento el crédito que éste a su vez es el conjunto de operaciones que suministran riqueza presente, a cambio de un reembolso futuro, los títulos de crédito sirven fundamentalmente para documentar tales créditos.

Respecto a la función jurídica de los títulos de crédito se verá en la naturaleza, concepto y caracteres de los mismos.

#### NATURALEZA

Los títulos de crédito pueden ser considerados bajo estos tres aspectos:

- a) Como actos de comercio.
- b) Como cosas mercantiles.
- c) Como documentos.

a) Como actos de comercio. El artículo 10. de la Ley de Títulos y Operaciones de Crédito dispone que la emisión, expedición y endoso, aval o aceptación de los títulos de crédito y las demás operaciones que en ellos se consignen, son actos de comercio.

El artículo 75 del Código mencionado en sus fracciones XIX y XX, considera como actos de comercio los cheques, letras de cambio, valores u otras títulos a la orden o al portador, esto quiere decir que si el libramiento de un cheque lo hace un comerciante, como si lo realiza quien no tenga ese carácter es un acto de comercio.

b) Como cosas mercantiles. El artículo 10. de la Ley de Títulos y Operaciones de Crédito establece que los títulos de crédito son cosas mercantiles; es decir, medios reales de representación gráfica de hechos y tienen el carácter de cosas muebles en los términos de nuestra legislación común.

c) Como documentos. La ley y la doctrina consideran que los títulos de crédito son documentos (artículo 50. de la Ley de Títulos y Operaciones de Crédito) entre otros muchos pero de una naturaleza especial, hay documentos meramente prodatorios, cuya función es demostrar en forma gráfica la existencia de alguna relación jurídica, misma que a la falta de documentos podrá ser enfocada por cualquier otro medio admisible en derecho.

2.5.2 ARTICULOS DEL CODIGO PENAL PARA LOS DELITOS DE FALSIFICACION DE BILLETES DE BANCO, TITULOS AL PORTADOR Y DOCUMENTOS DE CREDITO PUBLICO (12).

Artículo 238. Al que cometa el delito de falsificación de billetes de banco se le impondrá de cinco a doce años de prisión y multa de mil a diez mil pesos.

Artículo 239. Al que cometa el delito de falsificación de títulos al portador y documentos de crédito público, se le impondrá de cuatro a diez años de prisión y multa de doscientos cincuenta a tres mil pesos.

Artículo 240. Al que introduzca a la República o pusiere en circulación en ella documentos falsos de que habla el artículo anterior se le aplicará la sanción señalada por el artículo 239.

Artículo 243. El delito de falsificación de documentos públicos o privados se castigará con prisión de seis meses a tres años y multa de cincuenta a mil pesos.

Artículo 244. El delito de falsificación de documentos se comete por alguno de los medios siguientes:

I. Poniendo una firma o rúbrica falsa, aunque sea imaginaria, o alterando una verdadera;

II. Aprovechando indebidamente una firma o rúbrica en blanco ajena, extendiendo una obligación, liberación o cualquier otro documento que pueda comprometer los bienes, la honra, la persona o la reputación de otro, a causar perjuicio a la sociedad, al Estado o a un tercero;

III. Alterando el contexto de un documento verdadero, después de concluido y firmado, si esto cambiare su sentido sobre alguna circunstancia o punto substancial, ya se haga añadiendo, emendando o borrando en todo o en parte una o más palabras o cláusulas, o ya variando la puntuación;

IV. Variando la fecha o cualquiera otra circunstancia relativa al tiempo de la ejecución del acto que se exprese en el documento;

V. Atribuyéndose el que extiende el documento o atribuyendo a la persona en cuyo nombre lo hace, un nombre o investidura, calidad o circunstancia que no tenga y que sea necesaria para la validez del acto;

VI. Redactando un documento en términos que cambien la convención celebrada en otra diversa en que varien la declaración o disposición del otorgante, las obligaciones que se propuso contraer o los derechos que debió adquirir;

VII. Añadiendo o alterando cláusulas o declaraciones o asentando como ciertos hechos falsos, como confesados los que no le están, si el documento en que asientan se extendiere para hacerlos constar como prueba de ellos;

VIII. Expidiendo un testimonio supuesto de documentos que no existen; dándolo que otro existente que carece de los requisitos legales, suponiendo falsamente los que tiene, o de otro que carece de ellos, pero agregando o suprimiendo en la copia algo que importe una variación substancial;

IX. Alterando un perito traductor o paléografo el contenido de un documento al traducirlo o descifrarlo; y

X. Elaborando placas, gafetes, distintivos, documentos o cualquier otra identificación oficial, sin contar con la autorización de la autoridad correspondiente.

Artículo 245. Para que el delito de falsificación de documentos sea sancionable como tal, se necesita que ocurran los requisitos siguientes:

I. Que el falsario que proponga sacar algún provecho para sí o para otro, o causar perjuicio a la sociedad, al Estado a un tercero;

II. Que resulte o pueda resultar perjuicio a la sociedad, al Estado o a un particular, ya sea en los bienes de este o en su persona, en su honra o en su reputación; y

III. Que el falsario haga la falsificación sin consentimiento de la persona a quien resulte o pueda resultar perjuicio o sin el de aquella persona en cuyo nombre hizo el documento.

Artículo 246. También incurrirá en la pena señalada en el Artículo 243:

I. El funcionario, o empleado que, por engaño o sorpresa, hiciera que alguien firme un documento público, que no habría firmado sabiendo su contenido;

II. El notario y cualquier funcionario público que en ejercicio de sus funciones expida una certificación de hechos que, no sean ciertos o dé fe de los que no consta en autos, registros, protocolos o documentos;

III. El que, para eximirse de un servicio debido legalmente o de una obligación impuesta por la ley, suponga una certificación de enfermedad o impedimento que no tiene, como expedida por un médico cirujano, sea que exista realmente la persona a quien la atribuya, ya sea ésta imaginaria o ya que tome el nombre de una persona real, atribuyéndole falsamente la calidad de médico o cirujano;

IV. El médico que certifique falsamente que una persona tiene una enfermedad u otro impedimento bastante para dispensarla de prestar un servicio que exige la ley o de cumplir una obligación que ésta impone, o para adquirir algún derecho;

V. El que haga uso de una certificación verdadera expedida para otro como si hubiere sido en su favor o altere la que a él se le expidió;

VI. Los encargados del servicio telegráfico, telefónico o de radio que supongan o falsifiquen un despacho de esa clase; y

VII. El que a sabiendas hiciere uso de un documento falso o de copia, transcripción o testimonio del mismo, sea público o privado.

## CAPITULO III

IDENTIFICACION CROMATOGRAFICA DE METALES ALCALINOS Y ALCALINOTERREOS  
PRESENTES EN MUESTRAS DE PAPEL

## 3.1 MATERIAL (10).

- Campana de cristal de 30 cm de altura por 15 cm de diámetro con tapón esmerilado.
- Vaso de precipitado de 600 ml.
- Tubos de ensayo de 16 x 150 con tapón de rosca.
- Pipetas graduadas de 1 ml, 5 ml y 10 ml.
- Probeta graduada de 50 ml.
- Termómetro 0 - 100°C.
- tubos capilares.
- Tubos de 12 x 75 con tapón.
- Mechero bunsen.
- Anillo metálico.
- Tela de asbesto.
- Gradilla.
- Baño María.
- Hilo nylon.
- Secador de aire.
- Papel Whatman No. 4 (hojas para cromatografía).
- Atomizador de cristal con perilla.
- Lámpara u.v.
- Vidrio circular de 40 cm de diámetro.

### 3.2 REACTIVOS (10).

- a) Solución para el lavado del papel cromatográfico: 80 ml de agua destilada, 15 ml de piridina y 5 ml de ácido acético glacial (Q.P.).
- b) Solventes: 50 ml de alcohol isopropílico, 50 ml de piridina, 6.25 ml de ácido acético glacial (Q.P.) y 25 ml de agua destilada.
- c) Reactivo ID-1-A (para el primer revelado): Solución al 0.1% de 8-hidroxiquinolina en acetona (Q.P.).
- d) Reactivo ID-2 (para el segundo revelado): Solución al 0.1% de verde de bromocresol en etanol (Q.P.).

### 3.3 METODO (10).

#### I. Preparación de la muestra:

Pesar 100 mg del papel problema, cortarlo en pedazos muy pequeños y colocarlos en tubos de ensayo limpios de 16 x 150, agregar 15 ml de agua destilada, poner los tapones a los tubos y colocarlos en la estufa a 90° durante 2 horas, para disolver las trazas de metales solubles en agua. La solución libre del papel se concentra a 1 ml por calentamiento. La solución ya concentrada se guarda en los tubos de 12 x 75, se tapan e identifican con una etiqueta.

#### II. Preparación del papel cromatográfico:

Asegurar siempre que las fibras del papel Whatman No. 4 corran paralelamente a la dirección del medio cromatográfico. Si el paquete de hojas para cromatografía es nuevo, la dirección de las fibras viene marcada en la etiqueta del paquete, sino se conoce la dirección, se puede hacer una prueba humedeciendo una esquina con un poquito de tinta de agua y se coloca una flecha en el eje más largo del oval formado por el tinte de agua. En la hoja de papel Whatman No. 4 de 28 x 10 cm, se anota con un lápiz de grafito en una esquina

superior la dirección de la fibra y se marca una línea a 2 cm de la base, así como también a 2 cm del final del cromatograma y se marcan divisiones verticales cada 2.5 cm. Sobre la línea superior del cromatograma se identifican con letras o números cada división vertical según las muestras a probar.

La hoja de papel se enrolla para formar un cilindro y se asegura con una costura de hilo nylon en tres puntos: una en la parte inferior, media y superior, así también se realiza una especie de asa; en esta última zona, con el fin de bajar y cubrir la hoja de papel. El cilindro es colocado dentro del vaso de precipitados, que contiene la solución para el lavado de papel (a), el vaso de precipitados está sobre el vidrio circular y se cubre con la campana de cristal con tapón esmerilado. Como la solución es absorbida los cationes en el papel se mueven hacia arriba en línea con el solvente como una banda de color café. Después de 2 a 3 horas el área tratada con la solución de lavado, es suficientemente larga para realizar la cromatografía.

El cilindro es removido y secado a temperatura ambiente. Se debe tener cuidado de tomar el papel por las orillas utilizando guantes para evitar contaminar el papel con los iones presentes en el sudor, como el sodio y el cloro. El papel una vez seco puede ser almacenado por meses en envase cerrado y protegido de la luz.

### III. Aplicación de la muestra:

Con ayuda de una micropipeta medir 0.03 ml de agua y colocarla en un vidrio, con un tubo capilar, recoger la muestra y marcar con una línea el nivel alcanzado en este tubo.

Colocar con ayuda de un tubo capilar, 0.03 ml de la solución problema en la línea de aplicación, dejando secar antes de colocar la siguiente.

#### IV. Desarrollo del cromatograma:

El cilindro de papel preparado como se indicó anteriormente es suspendido dentro de la campana de cristal a 2 ó 3 cm por encima del nivel de la solución del solvente (b), contenido en el vaso de precipitados. En una estufa a 30°C se coloca la campana por espacio de una hora en esta solución y cuando la atmósfera de la campana ha alcanzado la temperatura adecuada de 30°C, el cilindro del papel puede ser introducido en el solvente. El proceso de separación se realiza en 2 horas y 45 minutos. El cilindro es removido y secado en la estufa a 30°C. Marcar el frente del solvente con un lápiz.

#### V. Revelado del cromatograma:

Una vez seco el cromatograma se trata con los reactivos reveladores con el fin de poner de manifiesto las manchas correspondientes a los aniones y cationes y poder realizar su identificación.

El papel se coloca dentro de la solución ID-1-A (c), se tapa con la campana de cristal y se deja ascender hasta la marca del frente del solvente y secar a temperatura ambiente. Desenrollar y observar a la luz ultravioleta marcando con un lápiz las manchas que presenten fluorescencia.

Enseguida se atomiza el cromatograma con la solución ID-2 (d), y se coloca encima de un baño María con agua destilada hirviendo con el fin de eliminar las trazas remanentes de piridina y ácido acético glacial con el vapor de agua. Este procedimiento se repite y con ello obtenemos una mejor intensidad en la coloración. Se deja secar para poder hacer la evaluación de los iones revelados.

#### VI. Evaluación del cromatograma:

Para la identificación de los diversos elementos que aparecen en el cromatograma en forma de manchas se usan las tablas de Rf publicadas por Gordon y Hewell.

En luz ultravioleta el ID-1-A revela la presencia de calcio, magnesio, berilio, estroncio, bario, zinc, cadmio, aluminio, plata, litio, itrio, indio, zirconio y galio por un color amarillo fluorescente, mientras que el magnesio, hierro, cobalto, níquel, cobre y plomo se observan como manchas oscuras con una ligera fluorescencia de color amarillo verdosa alrededor.

Con el reactivo ID-2 los iones que revelan los podemos observar como manchas de color azul, de los cuales se miden los Rf y se identifican a qué iones pertenece cada una de ellos con las tablas de Gordon y Hewell.

TABLA I

TABLA DE Rf OBTENIDA POR GORDON Y HEWELL (13)

<u>ION</u>	<u>Rf (100) (ID-2) (*)</u>	<u>FLUORESCENCIA (ID-1-A)</u>
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	3	-
Ba <sup>++</sup>	9 (9-12)	++
Cs <sup>+</sup>	16 (16-18)	-
Rb <sup>+</sup>	15 (14-15)	-
K <sup>+</sup>	13 (13-14)	-
Sr <sup>++</sup>	19 (19-21)	-
Na <sup>+</sup>	24 (22-34)	-
Ca <sup>++</sup>	35 (35-41)	++
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	42 (42-46)	-
Cl <sup>-</sup>	47 (47-52)	-
Mg <sup>++</sup>	53 (53-57)	++
Li <sup>+</sup>	58 (58-65)	+
Br <sup>-</sup>	66 (66-68)	-
Al <sup>+++</sup>	69 (69-70)	++
Pb <sup>++</sup>	71 (71-74)	++
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	75 (75-83)	-
Mn <sup>++</sup>	84 (84-87)	+
Cu <sup>++</sup>	88 (88-89)	+
Be <sup>++</sup>	90	++
Zn <sup>++</sup>	91	++
Ni <sup>++</sup>	92	+
Co <sup>++</sup>	93 (93-95)	+
Fe <sup>+++</sup>	96	+
Cd <sup>++</sup>	97	++

(\*) Posibles Rf x 100, considerando la extensión de la mancha y posibles errores de medición.

Nota: Cuando se realiza la revelación con 8-hidroxiquinolina no todos los iones presentan fluorescencia, pero cuando se revelan con la solución de verde del bromocresol, todos los iones dan una coloración azul.

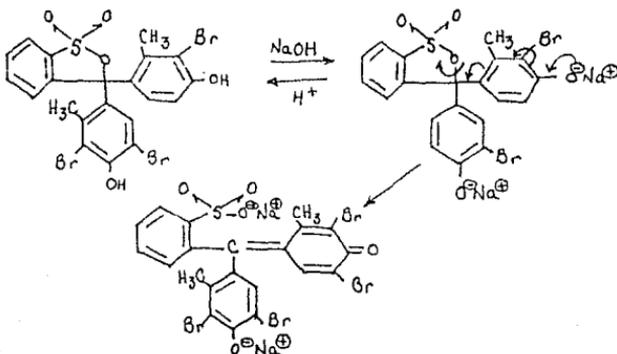
### 3.4 FUNDAMENTO QUIMICO DE LAS REACCIONES

#### 3.4.1 REACCION CON 8-HIDROXIQUINOLINA (1, 11)



La 8-hidroxiquinolina, también llamada oxina reacciona con muchos cationes (metales alcalinos y alcalinotérreos) formando el oxinato del metal correspondiente que da una fluorescencia amarilla y amarillo-verdosa a la luz ultravioleta.

#### 3.4.2 REACCION CON EL VERDE DE BROMOCRESOL



El verde de bromocresol es un indicador ácido-básico que en medio ácido es de color amarillo y en medio alcalino es de color azul. La posible reacción que se efectúa es la interacción de los iones con la estructura del indicador lo cual, origina un arreglo electrónico cambiando la estructura del indicador a la forma alcalina y da la coloración azul observada.

### 3.5 COMPANIAS PAPELERAS Y TIPOS DE PAPEL ANALIZADOS

#### COMPANIA PAPELERA MALDONADO, S.A.

Fibra: celulosa de Chihuahua, bagazo de caña. Fibras cortas de maderas duras, celulosa de sulfito de fibra larga, celulosa de algodón.

Pulpa: pulpas químicas, blanqueadas kraft, pasta mecánica.

Encolantes: derivados de la brea, resinas sintéticas.

Carga: caolín, bauxita (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), talco, óxido de titanio, sulfito de bario, carbonato de calcio y sulfato de aluminio.

Colorantes: derivados de anilinas y ópticos.

Acabado: superficial: brea y solución de almidón, interno: brea, almidón.

#### Muestras de papel:

<u>TIPO</u>	<u>PESO (g/m)</u>	<u>MEDIDAS (cm)</u>	<u>COLOR</u>
BLPS	24	57 x 87 70 x 95	Blanco
BLPS R	35	57 x 87 70 x 95	Blanco
BLPC	43	57 x 87 70 x 95	Blanco
PRINTOREY ESP	65	57 x 87 70 x 95	Blanco
LITO M	50	57 x 87	Blanco, rosa, amarillo, verde

FABRICA DE PAPEL MEXICO, S.A.

Fibra: celulosa de pino de Chihuahua y Baja California.

Pulpa: kraft semiblanqueada, celulosa al sulfito y pasta mecánica.

Blanqueo: proceso alcalino a la sosa.

Encolantes: brea reforzada y alumbre.

Carga: caolin.

Colorantes: anilinas directas, blanqueadores ópticos.

Acabado: superficial: solución de almidón y alcohol polivinílico; interno: almidón gelatinizado para dar resistencia.

Muestras de papel:

<u>TIPO</u>	<u>PESO (g/m)</u>	<u>MEDIDAS (cm)</u>	<u>COLOR</u>
OMEGA	50	57 x 87 70 x 95	Blanco, azul
c/marca de agua	60 75	70 x 95	Canario, rosa, verde, oro
COPIMEX	30	57 x 87 70 x 95	Blanco, azul Canario, rosa, oro, verde
OMEGA VO-5	60 75	57 x 87 70 x 95 57 x 87 10 x 95	Verde óptico Verde óptico
LEDG-ER	120	56 x 87 70 x 95	Blanco

FABRICA DE PAPEL SAN JOSE, S.A.

Fibra: celulosa de Chihuahua (pino ponderosa), borra de algodón, bagazo de caña.

Pulpa: kraft al sulfato.

Blanqueo: proceso alcalino a la sosa.

Encolantes: derivados de la brea.

Carga: caolín, sulfato de aluminio.

Colorantes: anilinas.

Acabado: superficial con solución de almidón.

Muestras de papel:

<u>TIPO</u>	<u>PESO (g/m)</u>	<u>MEDIDAS (cm)</u>	<u>COLOR</u>
TEC BOND	50	57 x 87 70 x 95	Blanco, rosa, azul, verde, oro, canario
SAJOSA	60	57 x 87	Blanco, rosa, azul,
c/marca de agua	75	70 x 95	Verde, oro, canario
COPIA	30	57 x 87 70 x 95	Blanco, rosa, azul verde, oro, canario
BLANCO "L"	75	57 x 87 70 x 95	Blanco

FABRICA DE PAPEL LORETO Y PEÑA FOFRE, S.A.

Fibras: fibra larga de madera de pino, fibra larga de oyamel, fibra corta de madera de aile y fibra de bagazo de caña.

Pulpa: kraft o la sulfato de pino, pulpa al sulfito de oyamel, pulpa mecánica y pasta de madera de oyamel.

Blanqueo: proceso alcalino con sulfato, éste actúa como sulfuro para amortiguar la acción degradante de la sosa.

Encolantes: derivados de la brea, alumbre y sulfato de aluminio.

Carga: caolin, talco y tierra de diatomeas.

Colorantes: anilinas y ópticos.

Acabado: solución de almidón y caseína.

Muestras de papel:

<u>TIPO</u>	<u>PESO (g/m)</u>	<u>MEDIDAS (cm)</u>	<u>COLOR</u>
ANCORA	60	56 x 86	Azul, rosa, oro, verde
BOND ANCORA	48	57 x 87	Blanco
s/marca de agua		70 x 95	Verde, oro, canario
BOND ANCORA	75	57 x 87 70 x 95	Blanco
ANCORA LEDGER	80	57 x 87 70 x 95	Blanco
LITOGRAFIA "M"	75	57 x 87 70 x 95	Blanco

NEGOCIACION PAPELERA MEXICANA, S.A.

Fibra: bagazo de caña y fibra larga.

Pulpa: química (90% bagazo blanqueado y 10% fibra larga), kraft al sulfato o al sulfito.

Blanqueo: proceso alcalino sosa-cloro-hipoclorito.

Excolantes: internos: resina, sulfato de aluminio y derivados de la brea;  
superficiales: almidón y resinas.

Carga: caolín.

Colorantes: anilinas y superficial blanco óptico.

Muestras de papel:

<u>TIPO</u>	<u>PESO (g/m)</u>	<u>MEDIDAS (cm)</u>	<u>COLOR</u>
CRISTAL BOND	30	57 x 87 70 x 95	Blanco, canario Rosa, azul, oro
J.B. LEDGER	120	57 x 87	Blanco buff
c/marca de agua		70 x 95	
POPULAR	48	57 x 87 70 x 95	Crema
BANDIA BOND OPTICAL	75	57 x 87 70 x 95	Blanco
BANDIA BOND	60	57 x 87 70 x 95	Canario, rosa, azul Azul, verde, oro
BRILLO COPIA	30	57 x 87 70 x 95	Blanco

KIMBERLY CLARK DE MEXICO, S.A. DE C.V.

Fibra: bagazo y celulosa de fibra larga.

Pulpa: pulpa química, kraft al sulfato.

Blanqueo: proceso alcalino a la sosa: sosa-cloro-hipoclorito.

Encolantes: derivados de la brea y sulfato de aluminio.

Carga: caolin, almidón, carbonatos.

Colorantes: ópticos.

Muestras de papel:

<u>TIPO</u>	<u>PESO (g/m)</u>	<u>MEDIDAS (cm)</u>	<u>COLOR</u>
YOKO-K BOND	60	57 x 87 70 x 95	Blanco, azul, rosa Canario, oro, verde
YOKO-K-BOND ASTRAL	60	57 x 87 70 x 95	Azul, canario, verde Verde, gris
KIMBERLY BOND	75	57 x 87	Blanco
KIMBERLY OPTICO	75	57 x 87 72 x 87 70 x 95	Verde
AURORA BOND	75	57 x 87	Blanco

COMPANIA DE FABRICAS DE PAPEL "SAN RAFAEL" Y ANEXAS, S.A.

Fibra: de madera de oyamel, bagazo de caña, celulosa de algodón y fibras extranjeras.

Blanqueo: proceso alcalino, sosa-cloro-hipoclorito.

Encolantes: derivados de la brea, alumbre y sulfato de aluminio.

Carga: caolin, talco, tierra de diatomeas.

Colorantes: ácidos, anilinas y ópticos.

Acabado: solución de almidón, caseína.

Muestras de papel:

<u>TIPO</u>	<u>PESO (g/m)</u>	<u>MEDIDAS (cm)</u>	<u>COLOR</u>
ARAÑA	60	57 x 87 70 x 96	Blanco
CONTINUO	75	57 x 87 70 x 95	Blanco Verde, gris
PIEL	60	57 x 87 70 x 95	Ante
TELA-FINO	75	57 x 87 70 x 95	Azul, rosa, ante
AEREO-COPY	45	57 x 87	Blanco, rosa, azul
BOND		70 x 95	

## 5 RESULTADOS

## 5.1 MUESTRAS ESTANDARES

MUESTRA	CARACTERISTICAS	ID-1-A	ID - 2		R <sub>f</sub> (100)	ION
		FLUORESCENCIA	D. SOLVENTE (cm)	D. SOLUTO (cm)		
1	Cia.: Maldonado, S.A. Tipo: BLPS Color: Blanco	-	20	9	45	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
2	Cia: Maldonado, S.A. Tipo: BLPSRH Color: Blanco	+	20	11.5	58	Li <sup>+</sup>
3	Cia: Maldonado, S.A. Tipo: BLPC Color: Blanco	-	20	6	33	Na <sup>+</sup>
		++		7		35
4	Cia: Maldonado, S.A. Tipo: Printorey esp. Color: Blanco	-	20	10	50	Cl <sup>-</sup>
5	Cia: Maldonado, S.A. Tipo: Lito M Color: Blanco	++	20	11	55	Mg <sup>++</sup>
6	Cia: Fab. de Pap. Mex. Tipo: Omega Color: Rosa	-	20	6	30	Na <sup>+</sup>

# MUESTRA	CARACTERISTICAS	ID-1-A	ID - 2		RF (100)	
		FLUORESCENCIA	D. SOLVENTE (cm)	D. SOLUTO (cm)		
7	Cia.: Fab. de Pap. Méx. Tipo: Copimex Color: Blanco	-	20	6.5	33	Na
		+		11.5	58	Li
8	Cia: Fab. de Pap. Méx. Tipo: BLPSRH Color: Blanco	-	20.3	16.4	80	NO
		-		10.5	52	Cl
9	Cia: Fab. de Pap. Méx. Tipo: Omega VO-5 Color: Verde	+	20.3	12.6	62	Li
		++		7	35	Ca
10	Cia: San José, S.A. Tipo: Tec Bond Color: Amarillo	-	20.3	16	78	NO
11	Cia: San José, S.A. Tipo: Copia Color: Blanco	-	20.3	16	78	NO
12	Cia: San José, S.A. Tipo: Sajosa Color: Blanco	++	20.3	11	54	Mg
		++		8.3	40	Ca

ESTRA	CARACTERISTICAS	ID-1-A	ID - 2		Rf (100)	ION
		FLUORESCENCIA	D. SOLVENTE (cm)	D. SOLUTO (cm)		
3	Cía.: San José, S.A. Tipo: Ripple Color: Amarillo	+	20.3	12	59	Li <sup>+</sup>
		-		5.5	27	Na <sup>+</sup>
4	Cía: San José, S.A. Tipo: Blanco L Color: Blanco	++	20.3	11.2	55	Mg <sup>++</sup>
		-		4.3	21	Sr <sup>++</sup>
5	Cía: Kimberly Clark Tipo: Yoko-K-Bond Color: Blanco	++	19	2.3	12	Ba <sup>++</sup>
6	Cía: Kimberly Clark Tipo: Yoko-K-Bond Color: Verde	++	19	7.5	39	Ca <sup>++</sup>
		-		5.7	30	Na <sup>+</sup>
7	Cía: Kimberly Clark Tipo: Copia Color: Blanco	-	19	12.7	66	Br <sup>-</sup>
8	Cía: Kimberly Clark Tipo: Kimberly Optico Color: Blanco	++	19	11	54	Mg <sup>++</sup>

MUESTRA	CARACTERISTICAS	ID-1-A	ID - 2		RF (100)	ION
		FLUORESCENCIA	D. SOLVENTE (cm)	D. SOLUTO (cm)		
19	Cia.: Kimberly Clark Tipo: Aurora Bond Color: Blanco	- +	19	3.7 16.7	19 88	Sr <sup>++</sup> Cu <sup>++</sup>
20	Cia: Neg. Pap. Mex. Tipo: BadiaBond colores Color: Amarillo	-	19	9.4	49	Cl <sup>-</sup>
21	Cia: Neg. Pap. Mex. Tipo: J.B. Ledger Color: Blanco	- -	19	12.7 6.3	67 33	Br <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>
22	Cia: Neg. Pap. Mex. Tipo: BadiaBond Optical Color: Blanco	-	17.6	3	17	Cs <sup>+</sup>
23	Cia: Neg. Pap. Mex. Tipo: Cristal Bond Color: Blanco	++	17.6	9.4	53	Mg <sup>++</sup>
24	Cia: Neg. Pap. Mex. Tipo: Popular Color: Blanco	- -	17.6	9.1 5	52 28	Cl <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>

ESTRA	CARACTERISTICAS	ID-1-A	ID - 2		RF (100)	ION
		FILDORESCENCIA	D. SOLVENTE (cm)	D. SOLUTO (cm)		
6	Cia.: Loreto y Peña P. Tipo: Ancora Ledger Color: Amarillo	+	17.6	11.2	64	Li <sup>+</sup>
5	Cia: Loreto y Peña P. Tipo: B. Ancora s/M agua Color: Blanco	-	17.6	5.1	29	Na <sup>+</sup>
7	Cia: Loreto y Peña P. Tipo: B. Ancora c/M agua Color: Blanco	-	17.6	4.5 10	25 57M	Na <sup>+</sup> Mg <sup>++</sup>
3	Cia: Loreto y Peña P. Tipo: Litrografia "M" Color: Blanco	- ++	17.6	4.9 6.9	28 39	Na <sup>+</sup> Ca <sup>++</sup>
9	Cia: Loreto y Peña P. Tipo: Cristal Bond Color: Blanco	-	20.7	6	28	Na <sup>+</sup>
0	Cia: San Rafael, S.A. Tipo: Araña Color: Blanco	-	20.7	4	19	Sr <sup>++</sup>

MUESTRA	CARACTERISTICAS	ID-1-A	ID - 2		Rf (100)	ION
		FLORESCENCIA	D. SOLVENTE (cm)	D. SOLUTO (cm)		
31	Cia.: San Rafael, S.A. Tipo: Tela-fino Color: Rosa	-	20.7	4.9	24	Na <sup>+</sup>
32	Cia: San Rafael, S.A. Tipo: B. Ancora s/M agua Color: Blanco	-	20.7	5	24	Na <sup>+</sup>
		-		10.5	50	Cl <sup>-</sup>
33	Cia: San Rafael, S.A. Tipo: Aereo Copy Bond Color: Blanco	++	20.7	7.8	38	Ca <sup>++</sup>
34	Cia: San Rafael, S.A. Tipo: Piel Color: Ante	-	20.7	6.5	31	Na <sup>+</sup>
		++		11	53	Mg <sup>++</sup>

## 3.6.2 MUESTRAS PROBLEMAS

# MUESTRA	CARACTERISTICAS	ID-1-A	ID - 2		Rf (100)	I
		FLUORESCENCIA	D. SOLVENTE (cm)	D. SOLUTO (cm)		
a (45)	Papel de fotografia Color: Blanco	++ -	19.2	10.9 4.5	57 23	Mg Na
b (36)	Papel lustre Color: Blanco	-	19.2	6.6	34	Na
c (21)	Papel para escritura Color: Crema	++ -	19.2	9.8 4.6	51 24	Cl Na
d (37)	Papel estañado Color: Plata	+ -	19.2	16.6 8	86 27	Mn Na
e (3)	Papel secante Color: Blanco	++	19.2	10.2	53	Mg
f (33)	Papel lustre Color: Azul claro	-	19.2	6.3	33	Na
g (29)	Cartulina Color: Azul oscuro	- -	19.2	14.4 8.5	75 44	KO H <sub>2</sub>

MUESTRA	CARACTERISTICAS	ID-1-A	ID - 2			ION
		FLORESCENCIA	D. SOLVENTE (cm)	D. SOLUTO (cm)	Rf (100)	
h (5)	Papel para escritura Color: Blanco	++	20.2	8	40	Ca <sup>++</sup>
i (5)	Cartulina Color: Azul	- -	20.2	15.3 4.7	76 23	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>
j (4)	Papel para escritura Color: Blanco	++ -	20.2	11 5.2	54 26	Mg <sup>++</sup> Na <sup>+</sup>
k (4)	Papel secante Color: Amarillo claro	++	20.2	7.5	37	Ca <sup>++</sup>
l (8)	Cartulina Color: Amarillo	- -	19.2	13.5 6.3	67 31	Br <sub>2</sub> <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>
m (3)	Papel para escritura Color: Amarillo	- -	20.2	16.3 9	80 45	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> H <sub>2</sub> FO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
n (6)	Papel filtro Color: Blanco	-	20.2	8.8	44	H <sub>2</sub> FO <sub>4</sub> <sup>-</sup>

MUESTRA	CARACTERISTICAS	ID-1-A	ID - 2		Rf (100)	ION
		FLUORESCENCIA	D. SOLVENTE (cm)	D. SOLUTO (cm)		
n	Papel revoluci3n	-	20	15	75	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
15)	Color: Caf3	+		12.4	62	Li <sup>+</sup>
o	Papel para escritura	+	20	13	65	Li <sup>+</sup>
(5)	Color: Rosa claro	-		10	50	Cl <sup>-</sup>
p	Papel para escritura	+	20	12.8	64	Li <sup>+</sup>
(18)	Color: Blanco					
q	Papel para escritura	-	20	15	75	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
(13)	Color: Blanco	++		11	55	Mg <sup>++</sup>
r	Papel para escritura	+		7.8	39	Ca <sup>++</sup>
(8)	Color: Verde	++	20	6	30	Na <sup>+</sup>
s	Papel para escritura	-	20	13.5	68	Br <sup>-</sup>
(34)	Color: Blanco	-		9.8	49	Cl <sup>-</sup>
t	Papel para escritura	-	20	16.2	81	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
(26)	Color: Blanco	+		11.5	58	Li <sup>+</sup>

MUESTRA	CARACTERISTICAS	ID-1-A	ID - 2		R <sub>f</sub> (100)	ION
		FLUORESCENCIA	D. SOLVENTE (cm)	D. SOLUTO (cm)		
u (32)	Cartulina Color: Blanco	++ -	20.3	11 4.5	54 22	Mg <sup>++</sup> Na <sup>+</sup>
v (2)	Papel para escritura Color: Blanco	+ -	20.3	10.2 6.5	50 32	Cl <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>
w (9)	Papel para escritura Color: Blanco	-	20.3	3.5	17	Cs <sup>+</sup>
x (47)	Papel para escritura Color: Azul	++	20.3	11.2	55	Mg <sup>++</sup>
y (6)	Papel para escritura Color: Amarillo	+ -	20.3	12 5.5	59 27	Li <sup>+</sup> Na <sup>+</sup>
z (27)	Papel para escritura Color: Amarillo	-	20.3	6	30	Na <sup>+</sup>
A (43)	Papel para escritura Color: Blanco	++ -	20.3	11.2 4.8	55 21	Mg <sup>++</sup> Sr <sup>++</sup>

# MUESTRA	CARACTERISTICAS	ID-1-A	ID - 2			
		FLUORESCENCIA	D. SOLVENTE (cm)	D. SOLUTO (cm)	Rf (100)	
B (17)	Papel para escritura Color: Blanco	++ ++	19	10.3 7.6	54 40	M C
C (1)	Papel para escritura Color: Blanco	+	19	2.3	12	B
D (48)	Papel para escritura Color: Verde	-	19	4.3	23	N
E (19)	Papel para escritura Color: Blanco	-	19	12.7	66	B
F (31)	Papel para escritura Color: Blanco	- -	19	12.7 6.3	67 33	B N
G (42)	Papel copia Color: Blanco	-	19	14.8	78	N
H (40)	Papel para escritura Color: Amarillo	-	19	9.4	49	C

MUESTRA	CARACTERISTICAS	ID-1-A	ID - 2		RF (100)	ION
		FILUORESCENCIA	D. SOLVENTE (cm)	D. SOLUTO (cm)		
I 30)	Papel para escritura Color: Verde	++ -	19	7.5 5.7	39 30	Ca <sup>++</sup> Na <sup>+</sup>
J 20)	Papel para escritura Color: Blanco	-	19	5.1	29	Na <sup>+</sup>
K 28)	Papel para escritura Color: Blanco	- ++	19	4.5 10	25 57	Na <sup>+</sup> Mg <sup>++</sup>
L 44)	Papel para escritura Color: Blanco	++ -	19	6.9 4.9	39 28	Ca <sup>++</sup> Na <sup>+</sup>
M 39)	Papel para escritura Color: Rosa	-	19	4.9	24	Na <sup>+</sup>
N 10)	Papel para escritura Color: Blanco	- -	19	10.5 5	50 24	Cl <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>
ñ 4)	Papel para escritura Color: Azul	-	19	6	28	Na <sup>+</sup>

MUESTRA	CARACTERISTICAS	ID-1-A	ID - 2		Rf (100)	Ion
		FLUORESCENCIA	D. SOLVENTE (cm)	D. SOLDRO (cm)		
O (22)	Papel para escritura Color: Blanco	-	20.7	7.8	19	Sr <sup>+</sup>
P (16)	Papel para escritura Color: Blanco	++	20.7	7.8	38	Ca <sup>+</sup>
Q (11)	Papel para escritura Color: Ante	++ -	20.7	11 6.5	53 31	Mg <sup>+</sup> Na <sup>+</sup>
R (7)	Papel para escritura Color: Blanco	++	20.7	10.9	53	Mg <sup>+</sup>
S (12)	Papel para escritura Color: Crema	- -	20.7	10.7 5.8	52 28	Cl <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>
T (41)	Papel para escritura Color: Amarillo	+	20.7	13.2	64	Li <sup>+</sup>

## 3.7 ANALISIS DE LOS RESULTADOS

Por medio de los resultados obtenidos de fluorescencia, Rf y características macroscópicas del papel, se identificó que algunas de las muestras problemas corresponden a las muestras estándares anteriormente analizadas:

<u>MUESTRA ESTANDAR</u>	<u>MUESTRA PROBLEMA</u>
5	x (47)
10	z (27)
11	G (42)
12	B (17)
13	Y (6)
14	A (43)
15	C (1)
16	I (30)
16	r (8)
17	E (19)
18	D (48)
20	H (40)
21	F (31)
22	w (9)
23	R (7)
24	S (12)
24	c (21)
25	T (41)
26	J (20)
27	K (28)
28	L (44)
29	Ñ (4)
30	O (22)
31	M (39)
32	N (10)
33	P (16)
34	Q (11)

En las muestras de papel analizadas se observó que un gran porcentaje de dichas muestras contiene el ión sodio. Esto es debido a que en la mayoría de las industrias papeleras estudiadas utilizan el proceso alcalino a la soda para blanquear la pulpa, así como, el hipoclorito de sodio. También se encontraron otros iones como el magnesio, calcio, bario, manganeso, aluminio, litio, cloruro, sulfato, nitrato y bromo. Estos iones generalmente se utilizan como carga y algunos son usados para proporcionar mayor blancura al papel.

Al hacer la primera identificación de los iones con el reactivo revelador de 8-hidroxiquinolina al 1%, se observó la formación de un complejo que bajo la luz ultravioleta da un color amarillo y amarillo-verdoso fluorescente. Este complejo llamado oxinato del metal correspondiente es muy fluorescente (++) cuando se forma a partir de los metales alcalinotérreos, presentando una ligera fluorescencia (+) con algunos metales alcalinos como el litio y otros iones como el manganeso y cobre. Como se puede observar no todos los iones se pueden identificar con el reactivo de 8-hidroxiquinolina, sin embargo, con el segundo reactivo revelador de verde de bromocresol al 1% se identifican todos los iones mediante la coloración azul de la mancha que se presenta sobre el papel cromatográfico. El color azul puede ser que los iones interactúan con la estructura química del indicador verde de bromocresol cambiando su estructura a la de la forma alcalina. Este indicador ácido-básico tiene una coloración amarilla a  $\text{pH} = 3.8$  y a  $\text{pH} = 5.4$  es de color azul.

En cuanto a las muestras problemáticas analizadas observamos que cuatro de ellas no fueron identificadas correctamente:

- 1) En la muestra I (30), se identificaron los iones  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{Rf}(100) = 39$ ) y  $\text{Na}^+$  ( $\text{Rf}(100) = 30$ ) en lugar del ión  $\text{Br}^-$  ( $\text{Rf}(100) = 66$ ).
- 2) En la muestra E (19), se encontró al ión  $\text{Br}^-$  ( $\text{Rf}(100) = 66$ ) en vez del  $\text{Sr}^{2+}$  ( $\text{Rf}(100) = 19$ ) y  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{Rf}(100) = 88$ ).

En ambos casos creo que la diferencia puede haber sido que me haya equivocado en seleccionar la muestra.

- 3) La muestra L (44) presentó los iones  $\text{Ca}^{2+}$  ( $R_f(100) = 39$ ) y  $\text{Na}^+$  ( $R_f(100) = 28$ ), el resultado correcto eran los iones  $\text{Na}^+$  ( $R_f(100) = 33$ ) y  $\text{Li}^+$  ( $R_f(100) = 58$ ). En este resultado coincide el ión sodio, pero difieren el calcio del litio. Estos dos iones presentan fluorescencia bajo la luz ultravioleta pero, el calcio es más fluorescente que el litio. En esta muestra pudo haber existido un corrimiento cromatográfico inadecuado, debido a que las condiciones de temperatura, saturación de la cámara cromatográfica y tiempo de corrimiento no hayan sido los adecuados, o una posible contaminación de la solución de la muestra problema.
- 4) En la muestra x (47) se obtuvo al ión  $\text{Mg}^{2+}$  ( $R_f(100) = 55$ ) en lugar del ion  $\text{Li}^+$  ( $R_f(100) = 62$ ), en ambos iones se observa fluorescencia a la luz ultravioleta, siendo la fluorescencia del magnesio mayor que la del litio. Creo que la diferencia principal en esta muestra es la medición del  $R_f$  ya que las manchas presentaron una forma muy irregular. Otro factor que pudo haber influido es la temperatura ya que, para que el  $R_f$  pueda ser reproducido adecuadamente se necesita tener una temperatura constante y controlada.

Algunas de las diferencias se pueden evitar si se marcan adecuadamente los tubos que contienen las soluciones de las muestras de papel y también se deben desechar los tubos capilares después de cada aplicación. Otro de los parámetros que se debe controlar es la temperatura, por lo que recomendando que se coloque un termómetro en el interior de la estufa para poder estar checando que la temperatura sea la adecuada. La aplicación de la muestra al papel cromatográfico también tiene que controlarse que no exceda a 0.03

ml, para que no corra en otro espacio del cromatograma y no contamine a las muestras vacinas.

Respecto a la confiabilidad del método empleado en el presente trabajo se puede decir que tiene un grado aceptable de confiabilidad y de reproducibilidad ya que, se analizaron 48 muestras problema de las cuales se identificaron correctamente 44 por lo tanto, la confiabilidad es del 91.66%.

## CAPITULO IV

CONCLUSIONES

La prueba de identificación de metales alcalinos y alcalinotérreos realizada en el presente trabajo, es una técnica capaz de detectar cantidades muy pequeñas de estos metales además de otros aniones y cationes presentes en el papel, por lo cual es de gran utilidad en Química Legal como un parámetro más para esclarecer los problemas de falsificación de documentos que tienen un valor legal. La identificación cromatográfica de los metales alcalinos y alcalinotérreos, así como otros iones que se encuentran en el papel es característica de cada tipo de papel y también de la compañía papelera que los elabora, ya que para cada tipo se emplean materias primas específicas y el proceso químico es distinto.

Esta técnica de cromatografía en papel es exclusivamente cualitativa y tiene un grado de confiabilidad aceptable. Como se puede observar en los resultados obtenidos, existen algunos papeles de diferente tipo que revelan los mismos iones, en estos casos, se puede diferenciar entre sí por las características macroscópicas y microscópicas de los papeles; tales como, color, grosor, peso, sonido o cascabeleo, identificación de las fibras, observación al microscopio de la distribución de las fibras y también se pueden emplear otros métodos utilizados en la Química Legal como la determinación del tipo de pastas por el método de Lofton-Meritt, Herzberg, etc.

La identificación cromatográfica de metales alcalinos y alcalinotérreos presentes en papel ofrece las ventajas de ser una técnica rápida (aprox. 8 hrs.) y sencilla en su ejecución, ya que el material y reactivos necesarios para su desarrollo son de fácil adquisición, también es económica ya que permite analizar 7 muestras por hoja de papel cromatográfico, además de que no es necesario disponer de personal ni de equipo especializado para

realizar esta prueba, aunque existen otras técnicas cromatográficas más confiables tienen el inconveniente de ser más laboriosas y de mayor costo.

Otra de las ventajas que presenta este método es que a pesar de ser una técnica destructiva como todas las pruebas químicas, sólo se necesita 100 miligramos de la muestra de papel para obtener 1 mililitro de la solución concentrada de la muestra problema, con la cual se puede realizar hasta 30 análisis cromatográficos. En Química Legal se requiere de pruebas como esta en la que se emplean cantidades pequeñas de muestras problemas para su análisis con el fin de conservar una parte para ser examinado por peritos de la defensa en caso de que haya un juicio y en este caso la técnica aplicada en el presente trabajo satisface este requisito.

Esta técnica presenta una desventaja, la cual consiste en que se puede contaminar muy fácilmente, por lo que se recomienda utilizar tubos limpios y enjuagados con agua destilada, también se debe usar un tubo capilar para cada muestra que se aplique en la cromatograma. Es necesario usar guantes al manejar la hoja de papel cromatográfico una vez tratado con la solución de lavado, por que de lo contrario, se contaminaría con los iones presentes en el sudor de las manos.

Se recomienda colocar la muestra exactamente en el centro de cada división del papel cromatográfico con el fin de evitar que la muestra se pueda deslizar hacia la otra división y mezclarse con la muestra vecina. Esto se puede evitar si entre cada división del papel para cromatografía se realiza un corte vertical.

En general esta técnica puede ser de gran utilidad en Química Legal como apoyo a otras ya existentes en el Estudio Técnico de Documentos del cual forma parte la Identificación de Papeles, problema que se presenta diariamente en ilícitos como en las falsificaciones, adulteraciones y sustituciones de firmas y manuscritos, mismos que se realizan sobre el papel que es la base de cualquier documento.

BIBLIOGRAFIA

1. A. Aráneo. Química Analítica Cualitativa. Mc Graw Hill, p.303. Colombia (1981).
2. Browing, Bartie Lee. Analysis of Paper. marcel Dekker, INC, p.126,127,178,319-324. N. York (1979).
3. Cervantes Ahumada Raul. Títulos y Operaciones de Crédito. Ed. Herrero, S.A. 13a. Edición, p.8-13. México (1985).
4. Diccionario Enciclopédico UHA. Tomo VII, p.123-126. México (1970).
5. Domínguez Sepúlveda Xorge Alejandro. Cromatografía en Papel y en Capa Delgada. Fondo Educativo Interamericano, p.1-17. México (1975).
6. Décadas del Nuevo Mundo. Libro VIII, Cap. I, p.335. Buenos Aires (1944).
7. Early Libby. Ciencia y Tecnología sobre Pulpa y Papel. Compañía Editorial Continental, p.17-25. México (1979).
8. Edwards. Cromatografía Principios y Técnicas. El Manual Moderno, p.18-39. (1975).
9. Feigl F. Spot Test in Inorganic Analysis. El Sevier. 5a. Edición, p.432. N. York (1958).
10. Frank Lundquist. Methods of Forensic Science. Vol. II. Interscience Publishers, p.19-25. London/N. York (1963).
11. Fritz Feigl, Vinzenz Anger. Pruebas a la Gota en Análisis Inorgánico. El Manual Moderno, p.357. México (1980).
12. Guerra Aguilera José C. Código Penal Federal Actualizado. 3a. Edición. Ed. PAC, p.93-100. México (1986).
13. H.T. Gordon; C.A. Hewel. Paper Chromatography of Alkali and Alkaline Earth Cations. Analytical Chemistry. 27,p.1471-1474. USA (1955).
14. Liberman, J. Ben. Papermarking and Manufacture of Paper Products. Washington International Cooperation Administration, p.21-30. N. York (1980).
15. Marion, S.P. y Psihas J. A. Rapid Paper Chromatographic Analysis of Group I Cations. J. Chem. Educ. 34, 87 (1957).
16. Poonia, N.S. Quantitative Analysis with Paper Chromatography. J. Chem. Educ. 44,477 (1967).
17. R. Norris Sherve, Joseph A. Brink Jr. Chemical Process Industries. Cap. 33, p.555-569. 4th Edition. Mac Graw Hill. USA (1980).
18. Ritchie, A.S. A Paper Chromatographic Scheme for the Identification of Metallic Ions. J. Chem. Educ. 38,400 (1961).
19. Sria. General de la OEA. Cromatografía en Papel y en Capa Delgada. Monografía No. 16. Serie Química. 2a. Edición, p.1-34.
20. Stevenson, Allan Henry. Observations on Paper as Evidence Lawrence. The University of Kansas Libraries, p.23-27. USA (1961).
21. Wurtz Otto. Fabricación de Papel. 3a. Edición. Editorial Revert, p.264-266,291-2 92. Barcelona (1970).