



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO DE PIEZAS ARQUEOLÓGICAS DE CUERO TRATADAS CON UN
MATERIAL ORGÁNICO DENDRÍTICO PARA SU CONSERVACIÓN**

T E S I S

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS**

**PRESENTA:
ING. PILAR FELICIA FLORES GONZÁLEZ**

TUTORA PRINCIPAL:

DRA. PATRICIA GUADARRAMA ACOSTA (IIM)

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

DR. JORGE BALMASEDA ERA (IIM)

DRA. MA. DEL PILAR CARREÓN CASTRO (ICN)

México D.F. Enero 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

Dedicatoria

A Carmen y Raúl, quienes han ido más allá de su rol como padres, por ser la fuerza, inspiración, guía y definición de lo que significa el amor incondicional, porque todo lo bueno que he dado, es la suma de todo aquello que de ustedes aprendí. Gracias por todo y tanto.

Agradecimientos

A los miembros de mi jurado: Dr. Luis Felipe del Castillo Dávila, Dr. Lauro Bucio Galindo, Dr. José Luis Ruvalcaba Sil, Dr. Daniel Bahena, por su dedicación a la revisión de mi trabajo, así como por sus valiosos consejos y sugerencias para mejorarlo.

A los miembros de mi comité tutor, Dr. Jorge Balmaseda Era por ser un mentor dentro y fuera del instituto como maestro y amigo; así mismo a la Dra. Ma. del Pilar Carreón Castro por su siempre amable disposición; de igual forma agradezco a la M.C. Maria Barajas del Templo Mayor de Tenochtitlan por la oportunidad de trabajar en equipo en un tema tan importante e interesante que concierne a nuestra cultura.

Quiero agradecer en especial a la Dra. Patricia Guadarrama Acosta, mi tutora, por haberme incluido en su grupo de trabajo, dándome la oportunidad de crecer académica y personalmente, por su apoyo en todo momento y por ser una gran persona. De igual manera a las personas que me brindaron su ayuda en la parte experimental, sin orden particular: M.C. Damaris Cabrero por su asesoría y apoyo en los análisis de TGA y DSC; al Dr. Francisco de la BUAP por su apoyo en la obtención de imágenes por SEM; al Dr. Miguel Ángel Canseco por la obtención de espectros por FTIR; a Héctor, por su ayuda con el equipo de limpieza, a Raziel, por su colaboración siempre incondicional para los análisis e interpretación de los experimentos por DVS, a Paulina, por su apoyo con el reactor de calentamiento, al Ing. Gerardo Cedillo V. por su ayuda en la obtención de los espectros por RMN, a la M.C. Nora por sus consejos y detalles en el área de restauración y muy en especial al M.C. Josué Romero, por el apoyo en SEM y EDS, pero sobre todo por ser un gran amigo y extraordinario ser humano.

Al CONACYT por la beca nacional de estudios de posgrado de Maestría con número de becario 553388.

A los mejores colegas de laboratorio por sus consejos, apoyo y paciencia, Luis, Vic, Elihud, Bere, Fer y Jhon.

A mis amigos Mario, Eli R., Eli V., Bianca, Leo, Moni, Alex, Edgar, Zary, Vicky, Karen, Pau, Irais, Ara, Ale, Moy, Juan, Daniel, Asael, Ramón, Hugo y Nathan, por todo lo que representan en mi vida en diferentes etapas durante la maestría, por todo el amor y amistad.

A mis roomies, Rosy e Ivanna, por ser mi hogar fuera de casa.

A mi increíble familia, David, Rosalba, Ale, Meli, Abu, Luchita, Gelitos, Itzel y Jaime por creer en mí y ser lo mejor que tengo.

A mis hermanas, mi motor, mi base, mi orgullo, mis mejores amigas y ejemplo.

Con todo el cariño, porque no habría llegado tan lejos, de no ser por ustedes.

Contenido

RESUMEN.....	7
INTRODUCCIÓN.....	8
CAPÍTULO I: ANTECEDENTES.....	9
1.1 Templo Mayor de Tenochtitlan como sitio de hallazgo.....	9
1.2 El cuero encontrado en contextos arqueológicos.....	9
1.3 Métodos de conservación del cuero.....	12
1.3.1 El cuero como material: variables a considerar.....	12
1.3.2 Limpieza física.....	15
1.3.3 Limpieza química.....	15
1.3.4 Tratamiento del cuero.....	15
1.4 Difusión y adsorción en materiales de cuero.....	16
1.4.1 Difusión.....	16
1.4.2 Adsorción.....	19
1.5 Materiales funcionales orgánicos. Materiales dendríticos.....	20
CAPÍTULO II: JUSTIFICACIÓN.....	25
Objetivo general:.....	25
Objetivos particulares:.....	25
Hipótesis.....	26
CAPÍTULO III: METODOLOGÍA.....	27
3.1 Preparación de muestra.....	27
3.2 Materiales y equipo.....	28
3.3 Caracterización preliminar y pre tratamiento.....	31
3.4 Síntesis.....	32
3.5 Recubrimiento.....	34
3.6 Pruebas comparativas.....	35
3.7 Determinación del coeficiente de difusión.....	35
CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	37
4.1 Caracterización preliminar y pre-tratamiento de la muestra de cuero.....	37
4.1.1 Tratamiento de limpieza de la muestra de cuero.....	38
4.1.2 Análisis termogravimétrico de la muestra de cuero.....	41
4.1.3 Análisis de adsorción dinámica de vapor de agua.....	43
4.2 Caracterización del material orgánico dendrítico.....	47

4.2.1 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier <i>del material orgánico dendrítico</i>	47
4.2.2 Análisis termogravimétrico <i>del material orgánico dendrítico</i>	50
4.2.3 Resonancia magnética <i>del material orgánico dendrítico</i>	52
4.3 Recubrimientos	55
4.3.1 Recubrimiento tópico	55
4.3.2 Microscopía electrónica de barrido <i>de recubrimientos</i>	57
4.3.3 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier <i>de recubrimientos</i>	62
4.3.4 Análisis termogravimétrico <i>de recubrimientos</i>	64
4.3.5 Análisis de adsorción dinámica de vapor de agua <i>de recubrimientos</i>	65
4.3.6 Microscopía óptica	76
CONCLUSIONES	79
REFERENCIAS.....	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Procesos ocurridos en reservorios de agua que afectan la conservación del cuero	11
Figura 2 a) Molécula de colágeno.1 de las 3 hélices del arreglo de fibra ondulatorio. b) Arreglo pentafibril (común en el cuero) de cadenas del tipo imagen a)	13
Figura 3. Representación esquemática de difusión en un medio poroso con camino tortuoso	17
Figura 4. . Evolución de polímeros sintéticos clasificados en cuatro tipos de topología: (I) lineal, (II) entrecruzados, (III) ramificados y (IV) dendríticos.	21
Figura 5. Representación esquemática de un dendrímero.....	23
Figura 6. Estructura de un material dendrítico orgánico y procesos de dendronización	24
Figura 7. Muestras de análisis	28
Figura 8. Micrografías obtenidas de la muestra arqueológica de cuero con electrones retrodispersados. a) 500X y 10 kV, donde los minerales se identifican por la diferencia en tamaño, tonalidad y forma de la base fibrosa en la que se encuentran inmersos. b) 10,00x.....	38
Figura 9. Micrografías obtenidas a 1kV con electrones secundarios. a) A 1,000X se observan cúmulos de entidades biológicas, colonias de bacterias. 1 día de lavado en ácido cítrico. b) A 800X se observa una consistencia no uniforme y destacan aún fragmentaciones	39
Figura 10. Micrografías obtenidas con electrones secundarios.....	39
Figura 11. Micrografías obtenidas a 2kV con electrones secundarios. 14 días de lavado con agitación.....	40
Figura 12. Micrografías de los recubrimientos.	59
Figura 13. Micrografías del cuero.....	61
Figura 14. Imágenes obtenidas por microscopio óptico de la superficie de cueros actuales de diferentes especies animales	76
Figura 15. Imágenes obtenidas por microscopio óptico de la superficie de cuero. A) Cuero natural. B) Cuero sin tratamiento alguno y seco al dejarse a la intemperie. C) Cuero recubierto con material dendrítico orgánico a 60°C.....	78

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Tratamientos reportados al cuero deteriorado	12
Tabla 2. Clasificación general del tamaño de los poros en la matriz de cuero.....	16
Tabla 3. Materiales (y etiqueta) de recubrimientos utilizados comúnmente en el Museo del Templo Mayor de Tenochtitlan.....	29
Tabla 4. Equipos utilizados para análisis y sus especificaciones de operación	30
Tabla 5. Parámetros tabulados para el cálculo del coeficiente de difusión	35
Tabla 6 Elementos y porcentaje en peso de la micrografía fig. 7a	38
Tabla 7. Elementos y porcentaje atómico según EDS de una muestra con un lavado preliminar de 7 días en ácido cítrico 0.1 M.	40
Tabla 8. Elementos y porcentaje atómico según EDS de una muestra con un lavado preliminar de 14 días en ácido cítrico 0.1 M con agitación	41
Tabla 9. Porcentaje elemental en función al tiempo de lavado en ácido cítrico 0.1 M.....	41
Tabla 10. Datos FTIR del bencilado.....	48
Tabla 11. Datos FTIR del pegilado	49
Tabla 12. Datos FTIR del compuesto dendrítico orgánico (purificado)	50
Tabla 13. Propiedades generales de cada recubrimiento.	55
Tabla 14. Grupos funcionales y longitud de onda característicos de los recubrimientos	63
Tabla 15. Reporte de análisis de calor de adsorción del cuero sin material dendrítico orgánico.....	68
Tabla 16. Valores de entalpía de mezcla etilenglicol-agua.....	70
Tabla 17. Valores de las constantes para el agua en la ecuación de Antoine	71
Tabla 18. Error para los datos del cálculo del coeficiente de difusión	75

LISTA DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Análisis termogravimétrico comparativo del huarache con y sin tratamiento de limpieza en ácido cítrico. Para la curva con tratamiento se usó de referencia el lavado por 14 días con agitación.	42
Gráfica 2. Ciclos de adsorción-desorción a 15°C, 20°C y 25°C.	44
Gráfica 3. Ciclos de adsorción-desorción a 20°C, con y sin limpieza.....	45
Gráfica 4. Ciclos de histéresis a 20°C, con y sin limpieza	46
Gráfica 5. Espectros de FTIR de los subproductos. bencilado (verde), pegilado (rojo) y el material dendrítico orgánico purificado (azul)	48
Gráfica 6. Análisis termogravimétrico de alta resolución (HRTGA) del material dendrítico orgánico	51
Gráfica 7. RMN ¹ H del bencilado a 300 MHz en CDCl ₃	52
Gráfica 8. RMN ¹ H del succinilado a 300 MHz en CDCl ₃	53
Gráfica 9. RMN ¹ H del pegilado (n=550) a 300 MHz en CDCl ₃	54
Gráfica 10. Espectros de FTIR de los recubrimientos de gelatina 10% en agua (Gelatina), lactitol y trehalosa (L+T), lecitina combinada (Le. co.), lecitina pura (le. pu.), polietilenglicol 20% en agua (PEG 20%) y cera de zapatos (Cera).....	62
Gráfica 11. Curvas de TGA de los recubrimientos tópicos utilizados para el cuero.....	65
Gráfica 12. Ciclos de adsorción-desorción con y sin recubrimiento	67
Gráfica 13. Cinética de adsorción del cuero con y sin recubrimiento.....	73
Gráfica 14. Gráficas comparativas entre curvas experimentales y teóricas para el cálculo de coeficiente de difusión. a) cuero con material dendrítico orgánico b) cuero sin material dendrítico orgánico	75

RESUMEN

El presente proyecto involucró la síntesis orgánica de un nuevo material dendrítico con carácter anfifílico (naturaleza polar y no polar en la misma entidad molecular), para su uso en conservación de restos de cuero (presumiblemente pertenecientes a vestimenta) encontrados en el sitio arqueológico del Templo Mayor de Tenochtitlán, capital de los Mexicas, en la Ciudad de México ($19^{\circ}26'08.3''N999^{\circ}07'54.7''W$), en condiciones de inmersión acuosa.

La primera etapa del proyecto consistió en la caracterización del cuero arqueológico, principalmente por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), así como por análisis termogravimétrico (TGA) y análisis de adsorción dinámica de vapor de agua (DVS) para analizar el estado físico. Posteriormente se llevaron a cabo procedimientos de limpieza, mediante lavados con una disolución de ácido cítrico diluido para poder realizar una serie de pruebas de inmersión de la pieza “limpia” en el compuesto orgánico sintetizado, como recubrimiento tópico, y mediante el uso de un reactor de calentamiento para propiciar un gradiente de potencial químico.

El material orgánico dendrítico sintetizado fue adsorbido en la superficie de cuero del huarache analizado, en un sistema sellado herméticamente a una temperatura de 60 grados centígrados. Debido al grado de adsorción se infiere que el tratamiento de limpieza fue óptimo con el ácido cítrico actuando como agente quelante de diversas sales encontradas en el cuero. Por medio de microscopía óptica y microscopía electrónica, se determinó que el recubrimiento dendrítico proporciona un aspecto más estético (al recuperar brillantez) y estable a las variaciones de humedad relativa del ambiente, en comparación con otros materiales tal como lecitina, polietilenglicol, lactitol, trehalosa y gelatina, utilizados de manera convencional por personal del Museo del Templo Mayor de Tenochtitlan, y que también fueron caracterizados por medio de espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier para determinar los principales grupos funcionales de dichos recubrimientos.

Todas las piezas de cuero recubiertas, tanto con el compuesto dendrítico como con los recubrimientos convencionales, fueron caracterizadas por SEM, TGA y DVS.

Los datos experimentales obtenidos por medio de adsorción de vapor de agua se ajustaron a un modelo reportado en la literatura para la determinación de coeficiente de difusión de dicho vapor en una pieza de cuero recubierta con un compuesto orgánico dendrítico, obteniendo un valor aproximado de este coeficiente para el sistema en estudio con una geometría de tipo membrana, y cuya solución a tiempos cortos y largos se basa en una difusión de tipo Fick.

Existen pocos estudios sistemáticos de cómo los contextos de entierro, húmedos o fríos, alteran la química básica y la morfología de las fibras naturales de los textiles y piel, e influyen de manera decisiva en el tipo de tratamiento de conservación, post-excavación de estos materiales; por lo tanto dado que no existe un protocolo unificado para materiales arqueológicos, en el presente trabajo se establecieron condiciones que pretenden ser susceptibles a aplicarse a diversos materiales para su conservación.

CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

1.1 Templo Mayor de Tenochtitlan como sitio de hallazgo

El quehacer cotidiano de todo el personal que labora en el Museo del Templo Mayor de Tenochtitlan se encamina a cumplir con los objetivos generales del Instituto Nacional de Antropología e Historia, los cuales son investigar, difundir, conservar y proteger el patrimonio prehispánico y colonial de México. Al mismo tiempo, su colección se ha visto incrementada, gracias a los trabajos que ha venido realizando el Programa de Arqueología Urbana en el perímetro del antiguo recinto sagrado de Tenochtitlán desde 1991, mientras sus aportes al conocimiento de la sociedad mexicana han sido constantes y fructíferos, a través de los estudios realizados por el equipo de investigadores del museo [1].

1.2 El cuero encontrado en contextos arqueológicos

El patrimonio cultural endémico alrededor del mundo significa un legado cuya conservación es imperativa, no sólo por motivación histórica, sino de nuestra misma identidad cultural. Es por ello que los problemas propios a la arqueología, constituyen un tema que si bien ha sido abordado por la comunidad científica, no ha sido explotado, entre otras razones, debido a la gran variedad de condiciones en que los vestigios se encuentran, dificultando así la unicidad de protocolos que propicien la conservación, restauración y exposición de aquellas piezas, construcciones y vestimentas que conforman la herencia de nuestra civilización.

En particular, para el patrimonio mexicano, como parte de una raza resultante de la mezcla de dos culturas, el esclarecimiento de nuestro origen nativo implica una identidad que se ha perdido lamentablemente con el paso de los años, por lo que rescatar vestigios arqueológicos y dado la gran cantidad de los mismos, es de gran importancia el papel científico para la preservación de los mismos.

En la actualidad existe una demanda de metodologías específicas para el tratamiento de una gama de vestigios, de naturaleza distinta, de tal manera que se

pueden encontrar técnicas exclusivas para la conservación de papel, cuero, madera, metales, cerámicos y telas [2].

La conservación de materia altamente perecedera siempre ha sido problemática [3]; y el cuero recuperado de sitios arqueológicos, que es tema de estudio de este proyecto, presenta una variedad de retos para el conservador; dependiendo de su condición, los artefactos de cuero revelan algo respecto a la tecnología y artesanía usada en su creación [4,5].

Ya sea en sitios terrestres o marinos, el cuero arqueológico (material conformado por colágeno principalmente bajo un contexto de cierta antigüedad y valor histórico) se afecta por factores que repercuten en su estabilidad física y/o química. Cualquiera que sea su entorno, el cuero necesita cierto grado de hidratación para prevenir fracturación y deterioro, sin embargo, un exceso de la misma puede provocar pérdida de pigmentos [3].

Se han reportado materiales degradados por inmersión en lagos, pantanos, mares y lodos, en donde el alto grado de humedad proporciona al cuero propiedades de viscoelasticidad y flexibilidad [5]; por tanto, los artefactos enterrados en contextos arqueológicos están sujetos a numerosos procesos químicos, donde los más comunes son la lixiviación o saturación, donde el primero se refiere al proceso en que se eliminan sustancias solubles por efecto del agua adsorbida en el cuero, ocasionando la elución de componentes y/o favoreciendo el enriquecimiento de sustancias que rodean el hábitat, como microorganismos, minerales, sales no solubles o complejos (Fig. 1 [5]) ; y el segundo como el estado de una disolución que ya no acepta más cantidad de la sustancia que disuelve, es decir, que contiene un nivel de soluto tan grande como pueda ser posible en el volumen de un disolvente dado.

A.B. Strzelczyk encontró que para el cuero arqueológico húmedo sin tratar se tiene variaciones en algunas propiedades en relación al área de análisis, en el caso de la coloración que es leve en la superficie, va aumentando su opacidad hacia el

interior del material, y cuya estructura se vuelve dura y frágil posterior a un proceso de deshidratación; por lo que la influencia de compuestos orgánicos en la restauración resultan en una mejor presentación del cuero [5].

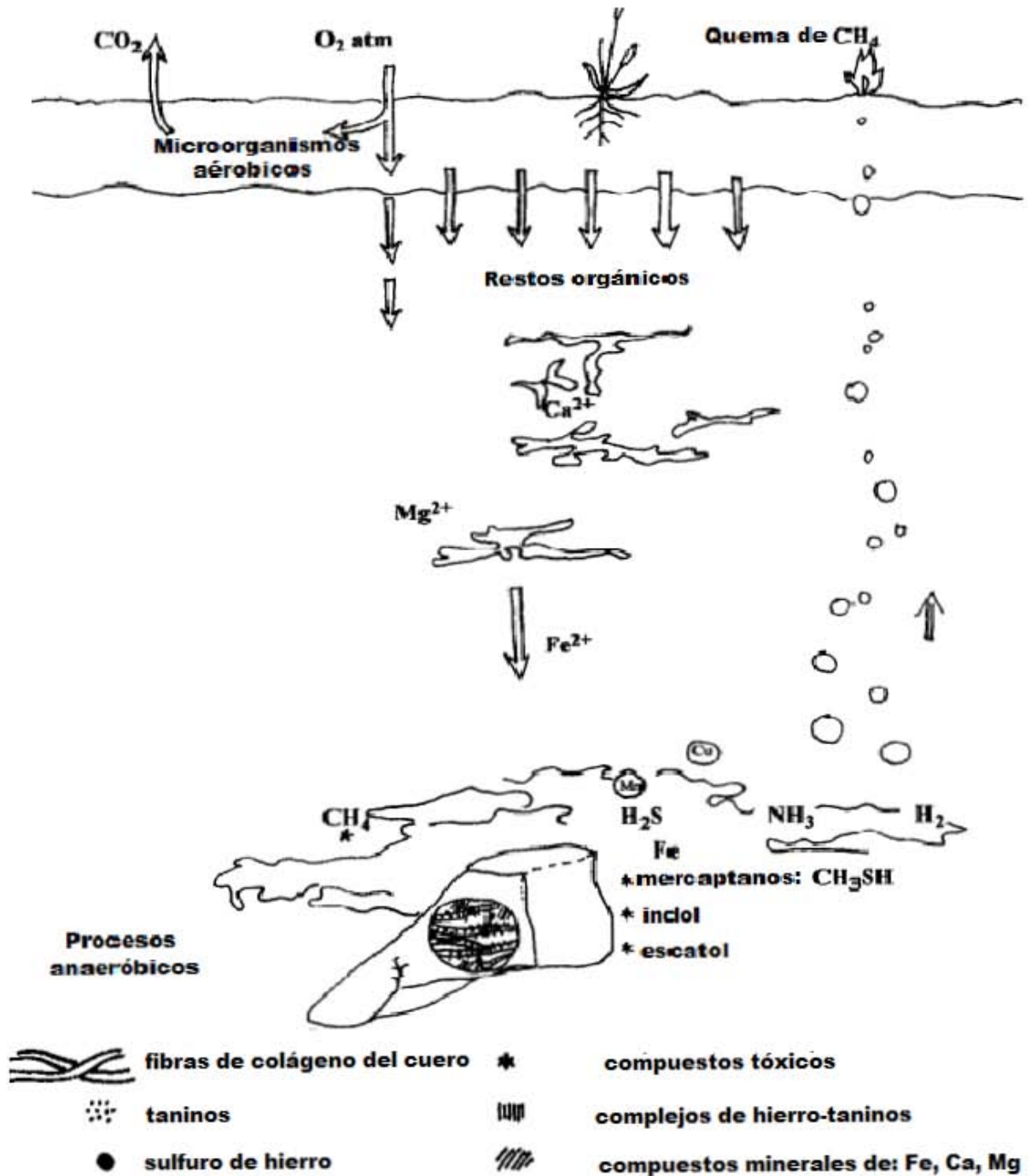


Figura 1. Procesos ocurridos en reservorios de agua que afectan la conservación del cuero

Los deterioros específicos reportados en relación al cuero en diversas condiciones y los tratamientos para su conservación se describen en la tabla 1.

Tabla 1. Tratamientos reportados al cuero deteriorado

Condición de análisis relacionada al cuero	Tratamiento reportado
Cuero Empapado	Adición de polietilenglicol (PEG) a soluciones acuosas en las que el artefacto es sumergido [4]
Evitar degradación de proteína	Cloruro de sodio [6]
Identificación a nivel molecular de aminoácidos presentes	Marcadores sensibles al deterioro químico de fibras de proteína [7]
Lubricación de cuero	Aplicación tópica de lanolina y aceites especiales [8]
Recuperación de flexibilidad del cuero	Uso de glicerol, sorbitol y PEG [9]
Análisis de taninos o sustancias curtientes	Uso de compuestos fenólicos capaces de formar proteínas [10]

1.3 Métodos de conservación del cuero

1.3.1 El cuero como material: variables a considerar

El cuero se conforma de colágeno, una larga cadena de péptidos de alto peso molecular (>5 000 g/mol) que se encuentra en las células de los organismos vivos. En una sección transversal de este se pueden sub-dividir tres capas: la capa de grano (corium menor), la capa intermedia (corium mayor) y la capa de carne (capa adiposa). La capa de grano está cubierto por epidermis. La epidermis desarrollada constituye el 1-5% de grosor de la piel y se compone de 4-5 capas dependiendo de la topografía animal compuesta de un tejido tridimensional de fibras de colágeno. El colágeno se encuentra en una clasificación de proteínas estructurales que dan forma a unidades tanto en animales como en plantas tales como cabello, pelaje, piel, alas, músculo, etc. es decir, es la proteína más abundante de todo el

cuerpo en los vertebrados. Este forma fibras que el organismo utiliza como elementos estructurales de muy baja solubilidad en agua, y frecuentemente deben tener gran resistencia mecánica [4,5,11].

A su vez, la matriz de cuero está compuesta por arreglos ondulatorios de fibras tridimensionales de colágeno y, a su vez, las moléculas de colágeno tienen una estructura helicoidal triple con 3×10^{-5} cm de longitud y 15×10^{-8} cm de diámetro, que son básicamente bloques pentafibriles (arreglo más común) en la formación de la piel (Figura 2) [34].

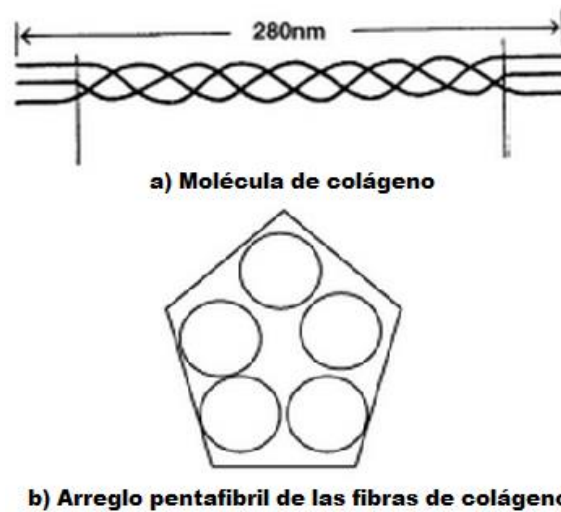


Figura 2 a) Molécula de colágeno. 1 de las 3 hélices del arreglo de fibra ondulatorio. b) Arreglo pentafibril (común en el cuero) de cadenas del tipo imagen a).

Existen variaciones dentro de este material como en la compactación del entrelazado de sus fibras, el ángulo de entrelazado, las propiedades de los poros con respecto al área del cuero y de la sección transversal de un área determinada. Por lo tanto, se le puede considerar un material de naturaleza 'anisotrópica' y poroso capaz de adsorber tanto física como químicamente debido a la no uniformidad del tamaño de sus poros. Siendo así que las sustancias que difunden en el cuero tienen que pasar a través de diferentes canales disponibles a partir de la superficie de mismo.

Las características típicas del cuero son las siguientes:

- Tamaño de poro: Referente a la gama de poros disponible (de 3Å a 150µm) cuya distribución varía a través del espesor y del área.
- Conectividad de poros: Dentro de la red de poros disponibles en la matriz juega un papel importante en el proceso de difusión.
- Viscoelasticidad: proporciona ajuste a los cambios de volumen.
- Capacidad respiratoria: Es función de la permeabilidad al vapor de agua del cuero [35].

Tomando en cuenta dichas características del cuero, varios factores necesitan ser considerados antes de intentar conservar este material :

- El género y especie del animal, puede ser importante al tratar de aseverar el grado de flexibilidad y color deseable en la pieza a preservar de cuero.
- El grado de desgaste del material (por ejemplo marcas superficiales, ó abrasión por uso).
- La edad del cuero y la influencia en el entrecruzamiento del tejido de colágeno.
- Los tratamientos iniciales de curtido utilizados en la conservación, ya que el proceso implica el reemplazo del agua adsorbida (la función de dichos tratamientos es la de reforzar la estructura interna, esencialmente el entrecruzamiento de moléculas proteínicas que hacen estable al cuero).
- El origen de los materiales para curtir, puede ser animal, vegetal o mineral
- Independientemente del método de curtido, debe considerarse que las fibras de colágeno del cuero requieren lubricación natural para que el cuero permanezca flexible, evitando así fracturas y putrefacción.

1.3.2 Limpieza física

El cuero recuperado de ambientes húmedos representa varios retos ya que puede contener depósitos minerales, producto de oxidación de metales, microorganismos, entre otros componentes. Estos remanentes pueden limpiarse usando cepillos o clavijas de madera suaves. En algunos casos, el cuero arqueológico puede ser demasiado suave o frágil para limpiarlo. Es mejor tratar estos artefactos con un mínimo de limpieza y manejo. Usualmente una limpieza adicional se aplica posteriormente a la conservación, cuando el cuero está más estable. El uso de cepillos debe ser suave y mantener la humedad en agua a temperatura ambiente, asegurándose que el ambiente sea el óptimo según el estado de la pieza para evitar un daño mayor, así como la aplicación que no debe ser agresiva pues puede provocar daño superficial irreversible. Las vibraciones, golpes, aire, etc., también son factores sobre los cuales debe tenerse especial cuidado [4,12,13].

1.3.3 Limpieza química

Numerosos ácidos orgánicos pueden ser usados para remover sales y manchas en cuero recuperado de ambientes marinos. El ácido cítrico, ácido oxálico, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido disódico o ácido tetrasódico, citrato de amonio y ácido clorhídrico diluido, son los tratamientos más utilizados según la literatura, incluso en el tratamiento moderno para pieles [4,7,14,15].

1.3.4 Tratamiento del cuero

A medida que el agua es removida del cuero, las fibras de colágeno se estiran juntas causando endurecimiento, rompimiento y deformación. Para prevenir estos problemas, el agua en la matriz de cuero debe ser desplazada con un agente ajustable que permita al cuero conservar sus propiedades físicas, químicas y estéticas durante el proceso de secado. La deshidratación progresiva ha sido utilizada para conservar algunos objetos de cuero húmedos. Se han reportado diferentes metodologías para su tratamiento y por ende, la conservación del

mismo con técnicas físicas y químicas, cuya aplicación depende de la naturaleza de la muestra a restaurar. Estas metodologías pueden incluso tomarse como base de tecnologías modernas [4,16].

1.4 Difusión y adsorción en materiales de cuero

1.4.1 Difusión

Debido a los diferentes niveles de organización del colágeno en la piel, existen diferentes dimensiones de poro (Tabla 2, [35]) que conlleva a que las sustancias que difunden, pasen a través de los diferentes canales disponibles en la matriz de cuero, iniciando desde la superficie y dirigiéndose hacia el conjunto de fibras de colágeno, fibras individuales y arreglos pentafibriles internos (Fig 2 [35]), e incluso hasta un nivel molecular (relevante en el caso de las reacciones de curtido).

Tabla 2. Clasificación general del tamaño de los poros en la matriz de cuero.

Clasificación	Tamaño de poro
Macroporos	~0.04-50 μm
Mesoporos	~380 Å
Microporos	~5-8 Å
	~10 Å

Algunos de los parámetros importantes en el estudio del cuero, como tamaño de poro, conectividad entre poros, tortuosidad y comportamiento de difusión, no han sido bien comprendidos. Esto podría deberse al hecho de que, al tratarse de un material no homogéneo, existen limitantes en las técnicas actuales de medición de tamaño de poro (límites en la medición de tamaño de poro, estimación previa de la presión requerida para análisis) [35].

La difusión molecular de cualquier sustancia a través del cuero está gobernada por su gradiente de concentración a través del ancho y uniones de las fibras de cuero. Este fenómeno involucra además, un recorrido de flujo en la estructura

interconectada de los poros dentro de la matriz de cuero (Fig. 3, [35]), ya que la estructura de poros no consiste de inherente regularidad, ni geometría ni tamaño, por lo tanto, el camino de la difusión para las sustancias puede tomar más tiempo y energía que para un material homogéneo .

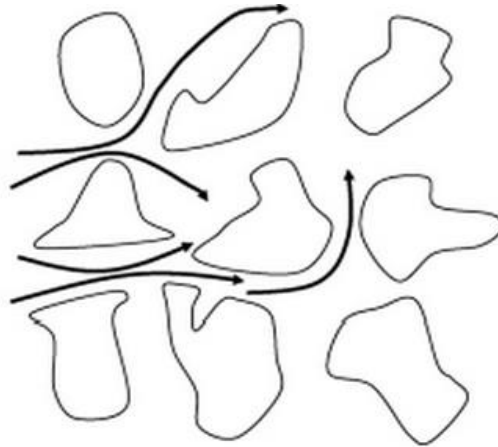


Figura 3. Representación esquemática de difusión en un medio poroso con camino tortuoso

Con base en experimentos de adsorción de sustancias utilizadas en el proceso de producción, limpieza, curtido, y tintes para el cuero, se han reportado varios mecanismos de difusión [35-38], ya que este material representa una parte importante tanto en la industria de manufactura [39], como en su aplicación para tratamiento de aguas residuales [40].

El fenómeno de la difusión requiere de una diferencia en el número de partículas por unidad de volumen en dos regiones consideradas, como resultado de un flujo neto de partículas desde una región a otra. Dicho fenómeno de transporte se describe por medio de la primera ley de Fick [41]:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad \text{ec.1}$$

Si después se introduce un gradiente de concentración en todos los puntos (x) y a todos los tiempos (t), en el sistema que estaba inicialmente en equilibrio

comenzará el proceso difusivo, cuyo estado final de equilibrio no se alcanzará inmediatamente. Termodinámicamente, implica que el gradiente de concentración es un resultado de la disminución progresiva de restricciones en un sistema aislado, involucrando un incremento igualmente progresivo en la entropía, es decir, si la disminución sucesiva en el número de restricciones C_n induce procesos al final de los cuales n disminuye, consecuentemente S_n incrementará hasta el equilibrio; por lo tanto, la entropía, como una medida de desorganización, nunca disminuye para procesos inducidos.

Si se supone entonces que el número total de partículas en el sistema se conserva, y la tasa de respuesta corresponde a un pequeño cambio en la concentración de la fase adsorbida, se puede asumir un coeficiente de difusión constante [42], obteniendo la ecuación general de la segunda ley de Fick [41]:

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2} \quad \text{ec. 2}$$

Considerando como geometría tipo membrana para un material tan delgado en donde se pueda despreciar la difusión de una sustancia en los bordes, y sólo se tome en cuenta el cambio de concentración por difusión a través de las caras planas, la solución para un estado no estacionario, con distribución inicial constante y concentraciones de superficie iguales es [43]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2\pi^2} e^{-D(2n+1)^2\pi^2t/4l^2} \quad \text{ec. 3}$$

Donde M_t denota la cantidad total de sustancia difundida que ha entrado a la cara a un tiempo t , y M_∞ es la cantidad correspondiente después de un tiempo infinito.

Este modelo es aplicable en el presente estudio, considerando la geometría de las muestras analizadas como una hoja circular plana para facilitar su estudio como se comentará en el capítulo de “Metodología”.

Físicamente, este modelo implica que la sustancia adsorbida no difunde axial, sino radialmente en el cuero, por lo que la difusión ocurre como si fuese un medio infinito. Un ajuste a la ecuación (3), a la curva M_t/M_∞ contra tiempo (t) permite estimar el valor del coeficiente de difusión.

1.4.2 Adsorción

Las bases teóricas definen el fenómeno de adsorción como una insaturación del campo de fuerzas de la superficie del adsorbente, o bien, por la existencia de un exceso de la energía libre de Gibbs de la superficie [44]. En un cuerpo sólido, la energía libre de exceso de la superficie se debe a la diferencia de las propiedades termodinámicas de la superficie y de su estructura molecular. El grado relativo de insaturación de la superficie, las contribuciones dispersivas y de repulsión, y la existencia de efectos por polarización o gradientes de energía de campo-dipolo, determina el tipo de enlace que surge entre la partícula adsorbida y la superficie [45].

La entalpía parcial molar de adsorción es la cantidad de calor necesaria para transferir un mol de adsorbato en la fase adsorbida a la fase gaseosa.

Una isoterma de adsorción describe el equilibrio del vapor adsorbido por la muestra como una función de la presión parcial de vapor, a temperatura constante. Si las isotermas se miden a diferentes temperaturas, es posible calcular el calor isostérico de adsorción, vía una ecuación tipo Clausius-Clapeyron (ecuación 4) [46]:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\theta = \frac{-\Delta H_s}{RT^2} \quad \text{ec. 4}$$

Donde:

p = la presión parcial, T = temperatura, R = la constante universal de los gases, θ =cobertura de la superficie del vapor y ΔH_s = el calor de adsorción.

Cuando la cantidad adsorbida difiere en el nivel molecular entre adsorción y desorción a una presión de equilibrio o concentración en bulto, se le denomina histéresis [44], y se asocia normalmente con la condensación capilar en la estructura de mesoporos.

1.5 Materiales funcionales orgánicos. Materiales dendríticos

Los materiales funcionales son generalmente caracterizados como aquellos materiales que poseen propiedades nativas particulares y funciones propias, por ejemplo, ferroelectricidad, piezoelectricidad, magnetismo o funciones de almacenamiento de energía. Los materiales funcionales pueden ser cerámicos, metálicos, poliméricos y moléculas orgánicas [17].

Incluso las proteínas naturales, involucradas en un intervalo muy amplio de funciones en celdas vivientes (catálisis, transporte, regulación, soporte estructural, etc.) [19-21], se les puede considerar ejemplos prototipo de materiales orgánicos funcionales importantes para implantes y cultivos celulares, entre otras aplicaciones [21,22].

En 1920, con H. Staudinger, generalmente reconocido como el padre de la química moderna de polímeros, inició la evolución de diferentes arquitecturas de polímeros sintéticos: (I) lineal, termoplásticos de carbón como nylon o plexiglas; (II) termofijos cruzados como epóxidos y gomas; (III) sistemas ramificados basados en largas cadenas en poliolefinas como el polietileno de baja densidad; y (IV) arquitecturas dendríticas (Figura 4 [23]).

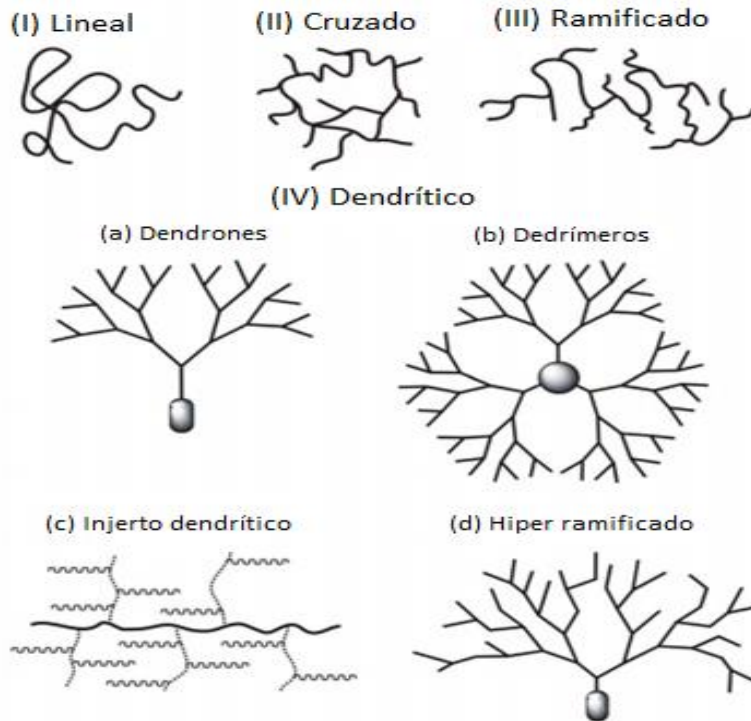


Figura 4. . Evolución de polímeros sintéticos clasificados en cuatro tipos de topología: (I) lineal, (II) entrecruzados, (III) ramificados y (IV) dendríticos.

Las primeras tres clases actualmente son reconocidas como polímeros sintéticos tradicionales, y usualmente son caracterizadas por una alta polidispersidad. Sin embargo, un reciente desarrollo involucra mayor comprensión y por lo tanto mejor control de las reacciones de polimerización que conduce a pesos moleculares más definidos [24]. De cualquier modo, éstos suelen mostrar características problemáticas como una pobre solubilidad de agua, poca estabilidad química o limitada accesibilidad por funcionalización [18,23-25]. Algunas desventajas de los polímeros lineales pueden sobreponerse usando arquitecturas de polímeros dendríticos, por lo menos tres propiedades características de los dendrímeros están en alto contraste con los los polímeros tradicionales:

(i) Un dendrímero puede ser aislado esencialmente como un solo compuesto monodisperso a diferencia de loa mayoría de los polímeros lineales cuya síntesis alcanza un rango de especies moleculares que difieren en su peso molecular (MW).

(ii) A medida que su peso molecular aumenta, las propiedades de los dendrímeros (p.e. solubilidad, reactividad química, temperatura de transición vítrea) son dominadas por la naturaleza de los grupos terminales. A diferencia de los polímeros que solo contienen dos grupos terminales.

(iii) En contraste con el crecimiento lineal de los polímeros que teóricamente, puede involucrar un agregado infinito de problemas de barrera de solubilidad, el crecimiento dendrítico es matemáticamente limitado ya que el número de unidades monoméricas incrementa exponencialmente con cada generación mientras que su volumen solo crece proporcionalmente al cubo de su radio, dando lugar a una conformación globular controlada [30].

Las macromoléculas dendríticas son un miembro relativamente joven (1978) de la gran familia llamada “polímeros sintéticos”. Este nuevo grupo puede ser dividido en subclases donde el desarrollo de diferentes aproximaciones sintéticas es principalmente enfatizado en la manipulación controlada de estructuras tridimensionales [26]. La arquitectura dendrítica es un patrón común en la naturaleza, por ejemplo en los árboles, las células dendríticas, neuronas en el cerebro, etc. y por lo tanto, este tipo de arquitectura es sin duda una de las topologías poliméricas más fascinantes debido a la funcionalización de sus grupos que otorgan diferente reactividad frente a distintos agentes e introducen nuevas propiedades o potencian propiedades ya presentes debido a la multiplicación de sus grupos eactivos. Esta estructura está dividida en tres regiones: (I) un núcleo o centro focal, (II) capas de unidades ramificadas repetitivas emanando del núcleo y (III) grupos terminales en la capa exterior de las unidades repetitivas. Los dendrímeros son macromoléculas monodispersas; es decir, su peso molecular promedio en peso y en número son prácticamente iguales y esto significa que todas las macromoléculas poseen una masa uniforme (Fig 5) [24].

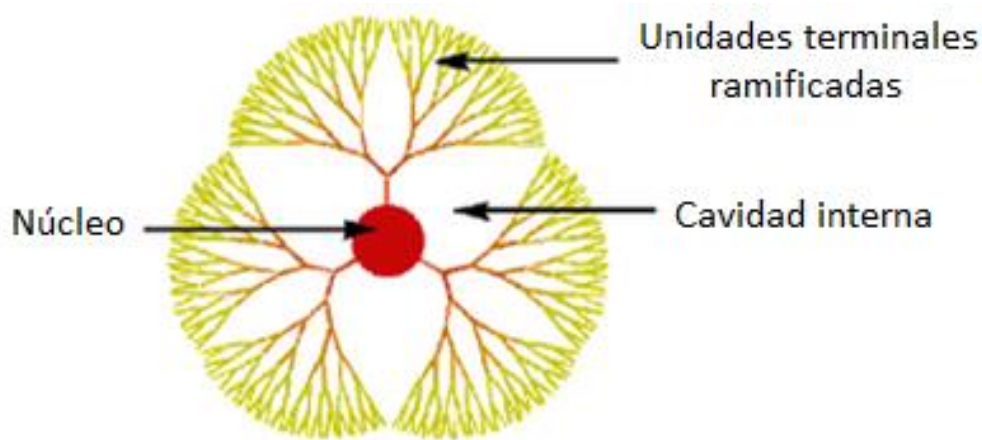


Figura 5. Representación esquemática de un dendrímero.

Existen dos tipos básicos de polímeros que incluyen unidades repetitivas ramificadas en su estructura: dendrímeros y polímeros hiperramificados, donde los últimos son usualmente el producto de una polimerización no iterativa [27-29] y por lo tanto, exhiben una arquitectura irregular con puntos incompletos de ramificación a través de la estructura. [30-32]

Los dendrímeros se diferencian de los polímeros hiperramificados por su perfección estructural, conduciendo a un número exacto de capas concéntricas conocidas como generaciones (G_x) ya que son altamente ordenados, preparados por una aproximación iterativa paso a paso.

Las estructuras ramificadas, unidas en forma de segmentos a la unidad central de los dendrímeros, se denominan dendrones. Los dendrones pueden llegar a ser componentes funcionales que se unen covalentemente a grupos terminales reactivos de otros sistemas orgánicos, en un proceso que se conoce como dendronización, en donde se pretende extrapolar ciertas propiedades topológicas y químicas de los dendrímeros, mediante el uso de estos segmentos ramificados (Figura 6) [33].

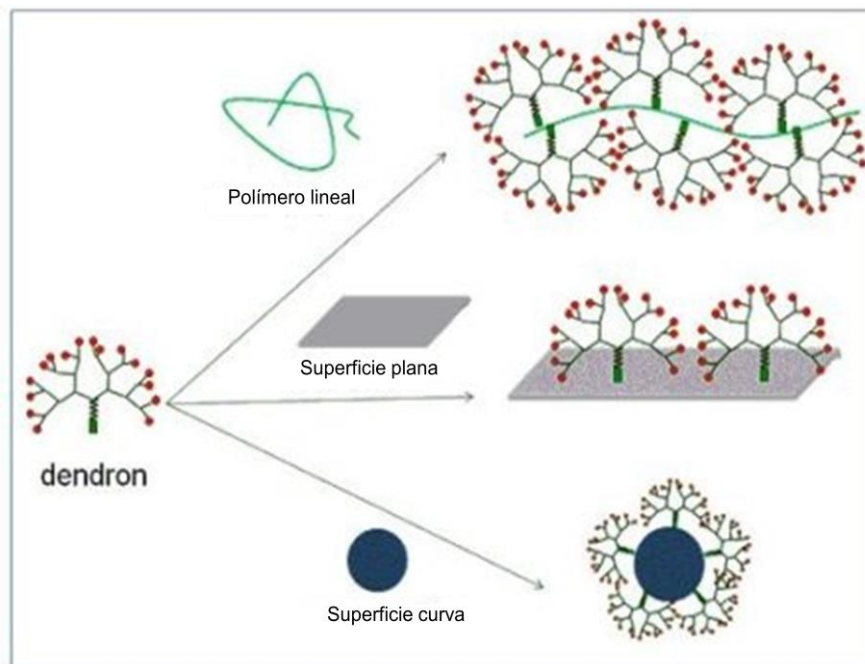


Figura 6. Estructura de un material dendrítico orgánico y procesos de dendronización

En 1980-1990, Hawker y Fréchet introdujeron diferentes rutas de crecimiento convergente de estructuras dendríticas. La síntesis convergente que es un ensamblaje de varios pasos de construcción de bloques puede ser descrita como una “aproximación de química orgánica” a dendrímeros. Esta provee un gran control estructural debido a la relativamente baja cantidad de reacciones de acoplamiento a cada paso de crecimiento permitiendo el acceso a productos dendríticos de funcionalidad versátil. En adición, dichas variaciones estructurales que involucran la adjunción de dendrones químicamente diferentes a una sola unidad blanco, es posible [30,32].

CAPÍTULO II: JUSTIFICACIÓN

Las piezas de cuero a restaurar presentaban un daño estructural significativo, que conducía a la pulverización de las mismas al deshidratarse por completo. La integridad del cuero es muy sensible a cambios de humedad en el medio, lo cual complica su puesta en exhibición, en condiciones museográficas convencionales.

El compuesto orgánico anfifílico que se propone en este proyecto pretende dar soporte al cuero, rellenando los huecos existentes, exhibiendo al mismo tiempo una parte hidrofóbica en la superficie, que permitiría repeler la humedad del medio. El efecto de adsorción fue analizado para medir la efectividad del proceso de inmersión y el grado de recubrimiento, para la restauración del huarache.

Objetivo general:

Proponer materiales para preservar piezas de cuero con valor arqueológico, y llevar a cabo un estudio fisicoquímico para entender los procesos involucrados en su recubrimiento.

Objetivos particulares:

- Caracterizar en una fase preliminar la superficie del material arqueológico (cuero de huarache hallado en el sitio arqueológico conocido como Templo Mayor de Tenochtitlan), principalmente por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
- Lavar piezas de cuero con un agente orgánico quelante en solución (ácido cítrico) como pre tratamiento para su posterior recubrimiento.
- Sintetizar un compuesto orgánico dendrítico con carácter anfifílico para recubrir la pieza de cuero a partir de un protocolo ya reportado.
- Recubrir otra sección del material arqueológico de cuero, con materiales usados de manera convencional, con fines comparativos.
- Determinar el efecto del recubrimiento en el coeficiente de difusión de agua del compuesto orgánico dendrítico en el cuero.

- Analizar, por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), el estado físico del cuero, previo y posterior al recubrimiento con el compuesto orgánico dendrítico y con algunos materiales utilizados convencionalmente.
- Analizar, por medio de Análisis de Termogravimetría (TGA), el perfil termodinámico y calorimétrico de los recubrimientos, tanto los de uso convencional como del compuesto orgánico dendrítico como parte de su caracterización.

Hipótesis

Es posible restaurar piezas arqueológicas de cuero utilizando un material orgánico dendrítico de primera generación para su exhibición en condiciones comunes museográficas.

CAPÍTULO III: METODOLOGÍA

El procedimiento a seguir en este trabajo se divide en 4 etapas principales:

1. Caracterización preliminar y pre tratamiento
2. Síntesis
3. Recubrimiento
4. Pruebas comparativas
5. Determinación del coeficiente de difusión

3.1 Preparación de muestra

La muestra presentaba fragilidad al tacto por lo que la manipulación debía ser mínima o muy cuidadosa. Inicialmente estaban contenidas en un recipiente de plástico sobre una rejilla de plástico debajo de la cual se colocaron pedazos de algodón humedecidos en agua destilada. Esta condición evitaba la fractura del cuero natural, sin embargo representaba un medio demasiado húmedo pues al tacto se deshacía. Para las diferentes etapas no hubo consideración en la toma de muestra de 3 mm aproximadamente con una espátula, pues se analizaron varias secciones de un lote mayor de cuero de aproximadamente de 5 cm de largo por 4 de ancho.

Para el análisis de adsorción de vapor de agua se consideró una geometría cilíndrica tomando muestras con el uso de una perforadora de oficina de radio 5 mm para homogeneizar el tamaño de las muestras. El corte debía hacerse en seco pues el estado del cuero era muy suave y quebradizo. Finalmente las muestras previas y posteriores al proceso de recubrimiento, se almacenaron en viales de plástico sin otra condición especial (Figura 7).

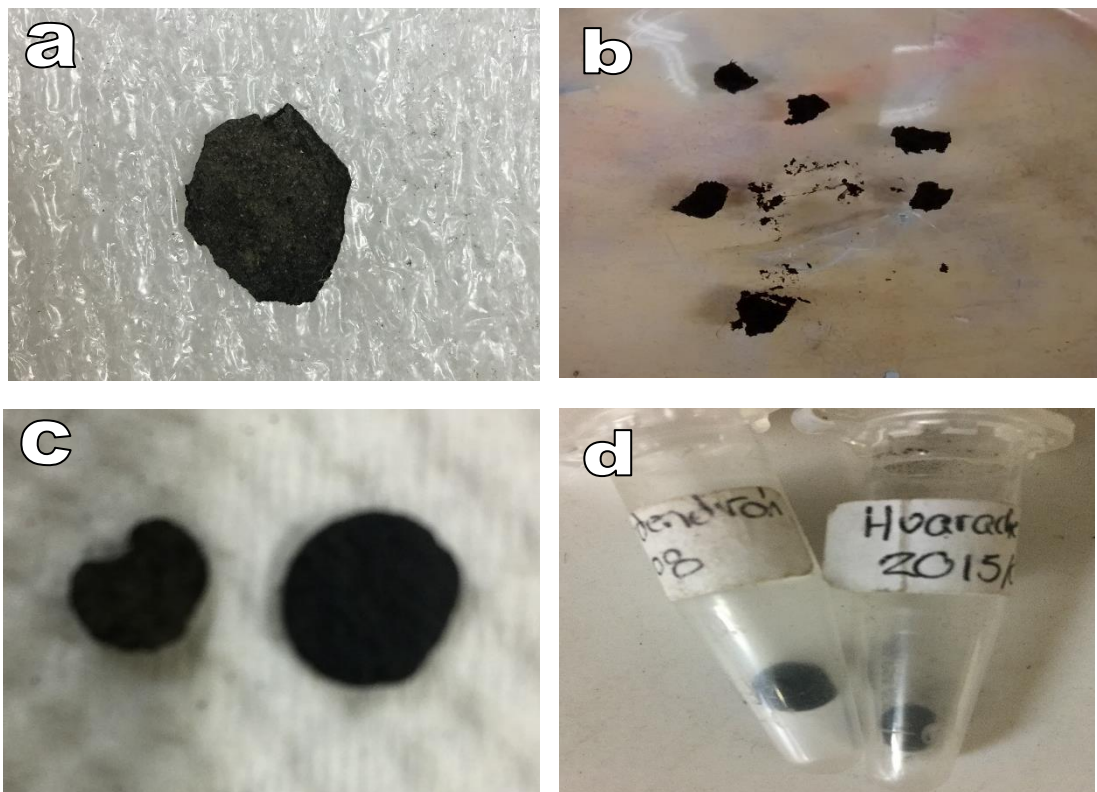


Figura 7. Muestras de análisis a) Lote de cuero b) Muestras para recubrimiento tóxico c) Muestra obtenida por perforación para recubrimiento con compuesto orgánico dendrítico d) Almacenamiento de muestra

3.2 Materiales y equipo

Los reactivos y las especificaciones correspondientes utilizados para la síntesis del compuesto orgánico dendrítico según el protocolo de Fréchet [30] y adquiridos de SIGMA-ALDRICH (St. Louis MO, USA) se enlistan a continuación:

- Ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico (bis-MPA)
- Hidróxido de potasio
- Bromuro de bencilo
- Resina de (H+) Dowex® 50WX2
- 4-(dimetilamino)piridina (DMAP)
- 1,3-diciclohexilcarbodiimida (DCC)
- Sephadex® LH-20

- P-toluensulfonato de 4-(dimetilamino) piridina (DPTS)
- Acetona, hexano, acetato de etilo, metanol, diclorometano y 1,2 dicloroetano fueron usados sin purificación adicional.

Los acrónimos correspondientes son:

- DCC: Diciclohexil carbodiimida.
- DMF: Dimetilformamida
- DMAP: 4-(Dimetilamino)piridina.
- DPTS: Paratoluensulfonato de la 4-(Dimetilamino)piridina
- Bis-MPA: ácido 2,2-bismetoxipropanoico.
- CH₂Cl₂: Diclorometano.

Asimismo, los materiales convencionales utilizados en el recubrimiento de piezas arqueológicas por personal del Museo del Templo Mayor de Tenochtitlan, corresponden a los descritos en la tabla 3 y la caracterización referente a los mismos, se desarrolla en la sección de Recubrimientos (Tabla 11 y figuras 10 y 11).

Tabla 3. Materiales (y etiqueta) de recubrimientos utilizados comúnmente en el Museo del Templo Mayor de Tenochtitlan.

Producto	Etiqueta
Lecitina	A1
Gelatina en agua 10%	A2
Lactitol+trehalosa	A3
Lecitina combinada	B1
Cera de zapatos	B2
PEG 20% en agua	B3

Las especificaciones de los equipos utilizados se encuentran descritos en la tabla 4. Para el apartado de microscopios ópticos, se encuentran los datos de dos

equipos, del estereoscopio y el microscopio óptico, pero debe considerarse que se trata de instrumentos para análisis de diferentes muestras.

Tabla 4. Equipos utilizados para análisis y sus especificaciones de operación

Equipo	Especificaciones
Microscopio electrónico de barrido (SEM)	JEOL 7600F Detectores SEI (electrones secundarios y retrodispersos)
Microscopio electrónico de escaneo	INCAx-act 51-ADD0078, OXFORD Instruments, 5.9 keV
Equipo para análisis de adsorción dinámica de vapores (DVS)	DVS Advantage 1 Surface Measurements Systems, UK.
Espectroscopio de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	Thermo Scientific Modelo Nicolet 6700. JATR. Thermo Scientific Modelo Smart.
Magnetómetro de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	Eclipse 300 MHz JEOL
Termógrafo de Análisis de Termogravimetría (TGA)	Q5000IR TA Instruments Portamuestras de Aluminio.
Microscopios ópticos	Estereoscopio Digital DC3-420 T. NTSC System, de luz incidente 12 V Microscopio óptico MOTIC BA310. Lámpara de halógeno 6V-30W
Reactor (mantilla de calentamiento)	Novus N1040. Control de temperatura de 0-25° C. Resolución 1°C con termopar.

3.3 Caracterización preliminar y pre tratamiento

En la primera fase, se realizaron análisis de SEM para conocer el estado estructural del cuero, EDS para hallar los elementos minerales y orgánicos presentes en la matriz de cuero y TGA para establecer el efecto térmico en el cuero sin tratamiento alguno.

Para el análisis con SEM se utilizaron electrones secundarios y retrodispersados sin recubrimiento de oro y con un voltaje de aceleración de 1 kV; el análisis se complementó con EDS (Energy Dispersive Spectroscopy, por sus siglas en inglés) para determinar cualitativamente los elementos químicos presentes en el cuero.

Para TGA se hizo el análisis en un intervalo de temperatura de 10 a 400°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min en una atmósfera controlada de Nitrógeno 100 mL/min para tener una primer aproximación de las propiedades térmicas del cuero en una atmósfera donde no ocurrieran procesos ajenos a la descomposición propia del material al estar enriquecida en oxígeno.

Posterior a la caracterización preliminar de la muestra en crudo, se sometió la pieza a un régimen de limpieza en ácido cítrico 0.1 M [3] en períodos de 1, 3 y 7 días de inmersión. Una vez lavadas las muestras de cuero, se realizó un segundo análisis por SEM y EDS y de acuerdo a los resultados obtenidos, se propuso un tercer régimen de limpieza de 14 días con agitación.

Para el análisis de DVS se utilizó un analizador automático de adsorción dinámica de vapores; el flujo de gas acarreador seco de aire fue mantenido a 20 psi a través de un desecador de membrana con el que se lograron humedades relativas ~1%; para el vapor saturado se utilizó vapor de agua desionizada.

Se propusieron tres temperaturas cercanas a temperatura ambiente, según las condiciones climatológicas del Museo del Templo Mayor de Tenochtitlan, siendo estas 15° C, 20° C y 25° C en una atmósfera de vapor de agua desionizada, con un tiempo de análisis para el proceso de adsorción y desorción en las curvas de

cinética de DVS por 72 horas donde las primeras 24 horas el sistema se mantuvo a 0% de H.R. para estabilizarse, posteriormente una saturación del 90% de H.R. por 24 horas para el proceso de adsorción y finalmente a 0% de H.R. nuevamente a 24 horas para el proceso de desorción; para las isothermas de adsorción se llevó hasta 90% de H.R. durante 3.5 días de con un tiempo de paso de 6 horas por cada punto significativo de la curva y el mismo ritmo para el proceso de desorción hasta el punto de H.R. del 0%. Finalmente se analizó el efecto de la limpieza en ácido cítrico 0.1 M del cuero descrito anteriormente a 20° C al previo y posterior al lavado.

3.4 Síntesis

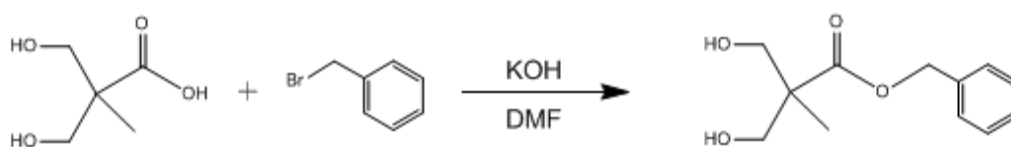
El material anfifílico que se propuso en este proyecto debido a la necesidad de mantener el grado de hidratación interno del cuero y evitar el exceso de la misma en el exterior del material, se sintetizó por parte del equipo de trabajo de acuerdo a la ruta mostrada en los esquemas 1 y 2.

El material orgánico dendrítico se sintetizó de acuerdo al protocolo propuesto por Fréchet et al. [30,32]. Brevemente, para la obtención del Bencil-2,2-bis(metionil)propionato (3), en un matraz redondo de 250 mL provisto de agitador magnético y refrigerante, se adicionaron 5 g (37.3 mmol, 1 eq.) del ácido 2,2-bis(hidroximetil)-propiónico (bis-MPA, 1), 2.30 g (41.0 mmol, 1.1 eq.) de KOH; se purgó con N₂ y se adicionaron 30 mL de DMF anhidra. Se agitó por 1 h a 100 °C. Por medio de una cánula se adicionaron 5.3 mL de bromuro de bencilo (2, 44.76 mmol, 1.2 eq.). La mezcla de reacción se mantiene en agitación a 100 °C por 18 h. Una vez completada la reacción se extrajo el DMF a presión reducida. El crudo de reacción se redisolvió en CH₂Cl₂ (100 mL) y se hicieron extracciones con agua destilada (2 x 20 mL). La fase orgánica se llevó a sequedad, el producto se obtuvo recristalizando en una mezcla hexano/CH₂Cl₂, obteniéndose 7.40 g de 5 (89 %) como un sólido blanco (Figura 7).

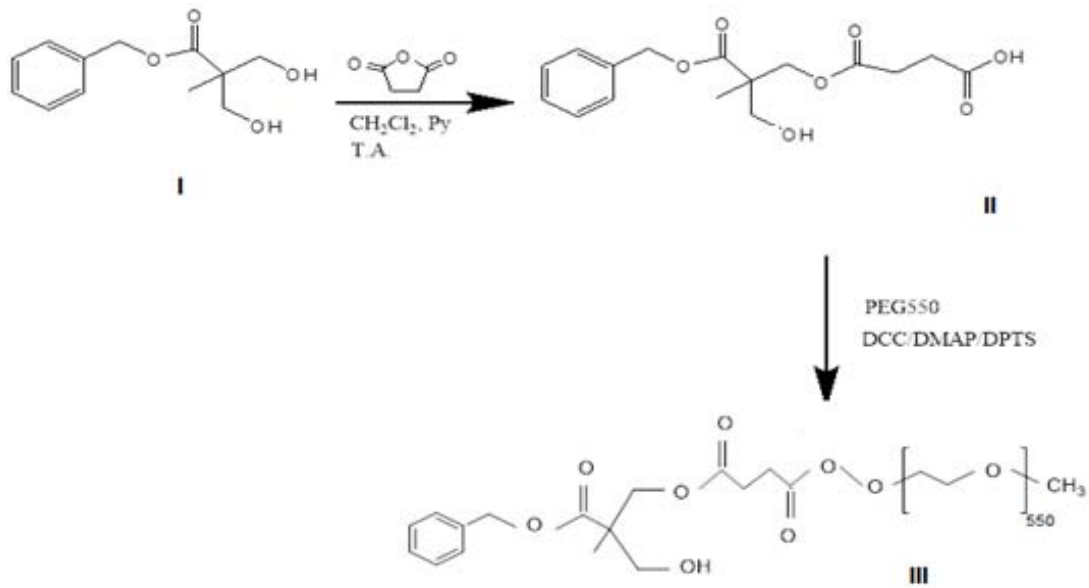
Posteriormente se procedió a la reacción de succinilación (paso 1 a 2, de la figura 8). Se adicionaron 100 mg del producto obtenido en el esquema 1 (0.445 mmol;

1.0 equivalente) y 124 μL (2.0 equivalente) de NEt_3 en 15.0 mL de CH_2Cl_2 seco. La mezcla se agitó y enfrió a 0°C , adicionando una solución de DMAP/ CH_2Cl_2 correspondiente a 0.1 equivalentes de DMAP (0.0445 mmol, 5.42 mg). Se agregaron entonces 90 mg (0.90 mmol) de anhídrido succínico y la reacción se monitorea por cromatografía de capa fina en una mezcla de cloroformo/metanol 9:1 en un tiempo aproximado de reacción de 5 horas. Finalmente se realizó una columna cromatográfica para remover el DMAP, seguida de una columna flash (eluyendo con acetato de etilo/hexano 10:1).

1. Para la reacción de pegilación (paso 2 a 3, esquema 2) el compuesto dicarboxílico (0.75g; 1.767 mmol) se disolvió en 15 ml de DMSO seco hasta conseguir una mezcla homogénea. Se adicionaron DMAP (0.215g; 1.767 mmol) en DMSO, y PEGOCH₃-550 (1.43g; 2.6 mmol (exceso 1.5 veces)). La DCC (0.397 g; 1.93 mmol) se disolvió en DMSO (5 mL) y se adicionó gota a gota a la mezcla de reacción, por un periodo de aproximadamente 40 minutos, con agitación y a temperatura ambiente. Posteriormente, se realizó una purificación por columna después de 5 días de reacción con flujo de nitrógeno con una relación diclorometano-metanol 8:2 con 35 g de silica gel.



Esquema 1. Síntesis del Bencil-2,2-bis(metionil)propionato



Esquema 2. Síntesis del succinilado y pegilado

3.5 Recubrimiento

Se exploraron dos escenarios de recubrimiento:

a) Recubrimiento superficial (tópico): Se utilizó una espátula de aluminio para recubrir superficialmente muestras de cuero donde la distribución fuera uniforme a lo largo de todo el material. .

b) Recubrimiento asistido por el uso de un reactor (especificaciones en tabla 4) a 60°C durante 7 días en un vial de vidrio de 2.5 cm de diámetro por 9 de altura; dentro del contenedor se anexaron 4 capilares de vidrio de 6 cm de largo y 0.5 mm de abertura en la base del capilar, cuya función radica en la diferencia de presión a través de la interfase que separa a los fluidos inmiscibles (aire- material orgánico dendrítico) al ponerse en contacto con el cuero poroso; además, el vial fue sellado herméticamente para evitar la salida de vapores, y de la concentración constante. No se usó rampa de calentamiento; una vez alcanzada la temperatura deseada, se mantuvo constante durante el período de medición.

Los materiales tratados por ambas vías se caracterizaron de igual manera que las piezas sin tratamiento alguno, para comparar el efecto del material dendrítico anfifílico en las propiedades de adsorción, solubilidad y estructura microscópica de la pieza de cuero.

3.6 Pruebas comparativas

Posterior al recubrimiento tópico con materiales utilizados convencionalmente por personal del Museo del Templo Mayor de Tenochtitlan (Tabla 3), se caracterizó por FTIR, SEM y TGA los diferentes materiales. Para FTIR se colocó una muestra representativa directa del envase contenedor en el intervalo de infrarrojo medio de cada uno, para SEM y TGA se utilizaron las mismas condiciones experimentales propuestas en la etapa de tratamiento preliminar.

3.7 Determinación del coeficiente de difusión

Se obtuvo con una iteración realizada por Excel, donde se sustituyeron los diferentes valores experimentales correspondientes en la ecuación 3; y los valores que permanecen fijos son los de l el radio del cilindro (5×10^{-1} cm), la constante π y un valor inicial aproximado para D reportado de la literatura (Tabla 5) [77].

Los valores para la serie de n , van de 0 a infinito, sin embargo, por prueba y error se encontró que los valores significativos se encuentran a 22 términos de la expansión de la serie, pues posterior al término 23, el ajuste es menor. Finalmente se realizó el cálculo del parámetro de chi cuadrada (χ^2) que determina el grado de dependencia entre dos variables, en este caso, los valores experimentales y teóricos y cuya fórmula está expresada en la tabla 16.

Tabla 5. Parámetros tabulados para el cálculo del coeficiente de difusión

Tiempo	M_t	M_w	M_t/M_∞ Exp	M_t/M_∞ Calc	$(O-E)^2/E$
0	33.0974	0	0	8.10E-03	0.008104615
20.4	33.1434	0.046	0.005539899	3.03E-02	0.020215271
39.6	33.1923	0.0949	0.011429053	4.22E-02	0.02241748

Una vez encontrados los valores anteriores, se activó la opción de Solver (Menú, Archivo, Opciones, Complementos, Solver para paquetería de Excel 2007) en el menú de Datos, para determinar el valor del coeficiente de Difusión que se sustituye directamente en la celda correspondiente a la ecuación 3. El programa halla el valor de D donde mejor ajusten las curvas experimentales con las teóricas.

CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización preliminar y pre-tratamiento de la muestra de cuero

Se utilizó SEM a una muestra de cuero tal y como fue entregada por parte del personal del Museo del Templo Mayor de Tenochtitlan. Se utilizaron tanto electrones secundarios (electrones de la muestra excitados por el haz incidente) como retrodispersados (electrones del mismo haz detectados posterior a la interacción con la muestra) debido al tipo de información que se obtiene según la interacción resultante. Para obtener imágenes topográficas de las morfologías presentes se utilizaron electrones secundarios y electrones retrodispersados para obtener además información cualitativa de la composición de la muestra de cuero corroborado por medio de EDS donde se detectó la presencia de aluminio y silicio presumiblemente de sales minerales que los contienen aunado a los elementos de la composición inherente del cuero (carbono, oxígeno y nitrógeno) en sitios puntuales de análisis (Tabla 6).

Las superficie correspondiente al cuero se distingue de los residuos minerales por su morfología no homogénea fibrosa (Fig. 8) y en comparación a reportes previos [47], se considera que algunos conglomerados y morfologías más complejas, corresponden a bacterias incrustadas en la matriz de cuero, lo cual podría estar relacionado con el medio, propicio al crecimiento microbiano, en el que se encontró al cuero.

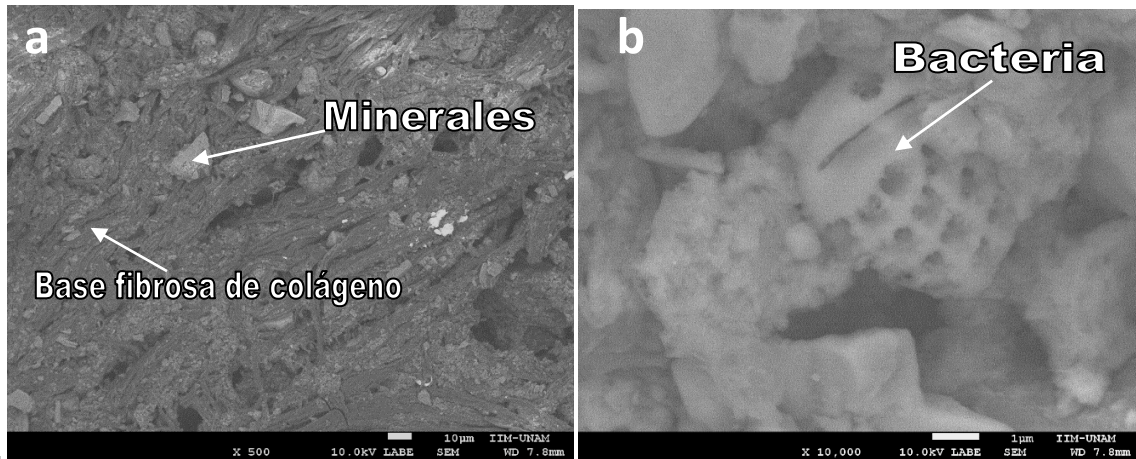
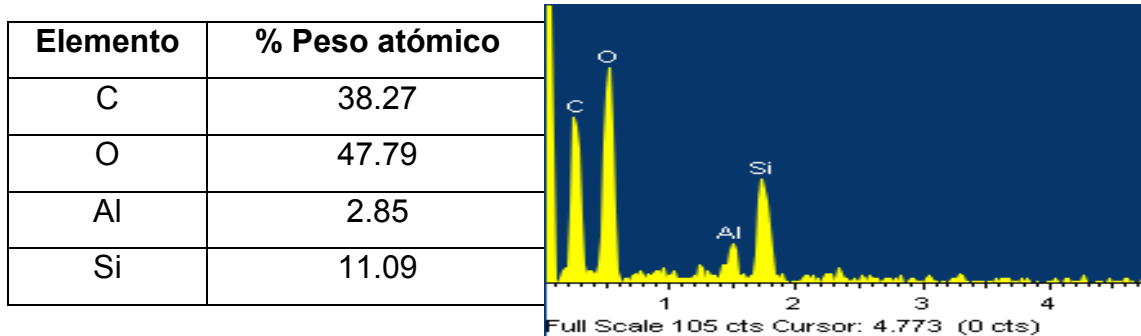


Figura 8. Micrografías obtenidas de la muestra arqueológica de cuero con electrones retrodispersados. a) 500X y 10 kV, donde los minerales se identifican por la diferencia en tamaño, tonalidad y forma de la base fibrosa en la que se encuentran inmersos. b) 10,00x

Tabla 6 Elementos y porcentaje en peso de la micrografía fig. 7a



4.1.1 Tratamiento de limpieza de la muestra de cuero

Se ha reportado que la función del lavado de piezas de cuero con disolventes orgánicos es eluir agentes móviles (no pertenecientes a la matriz de cuero), y por lo tanto, no se requiere eliminar totalmente minerales y microorganismos biológicos, pues removerlos podría resultar en sacrificar parte significativa del objeto original [3].

Un primer análisis en SEM posterior al tratamiento de limpieza, mostró que el efecto del ácido cítrico después de 1 y 3 días no resulta evidente en la quelación, por lo que se hizo otro análisis complementario por EDS; los resultados demuestran que al aumentar el tiempo de lavado el porcentaje de sales minerales disminuye (Fig 9). El análisis para 7 días mostró resultados de remoción de las

sales, de forma más eficiente que a 1 y 3 días (Fig. 10). Lo anterior se confirmó con el análisis de EDS, donde la cantidad porcentual atómica mineral disminuyó significativamente en un 32% aproximadamente para el silicio y un 50% aproximadamente para el aluminio, en relación a la cantidad orgánica (carbono, hidrógeno y oxígeno) (Tabla 7); sin embargo, las micrografías en SEM, no evidenciaron visualmente para este punto del tratamiento, el resultado quelante del ácido.

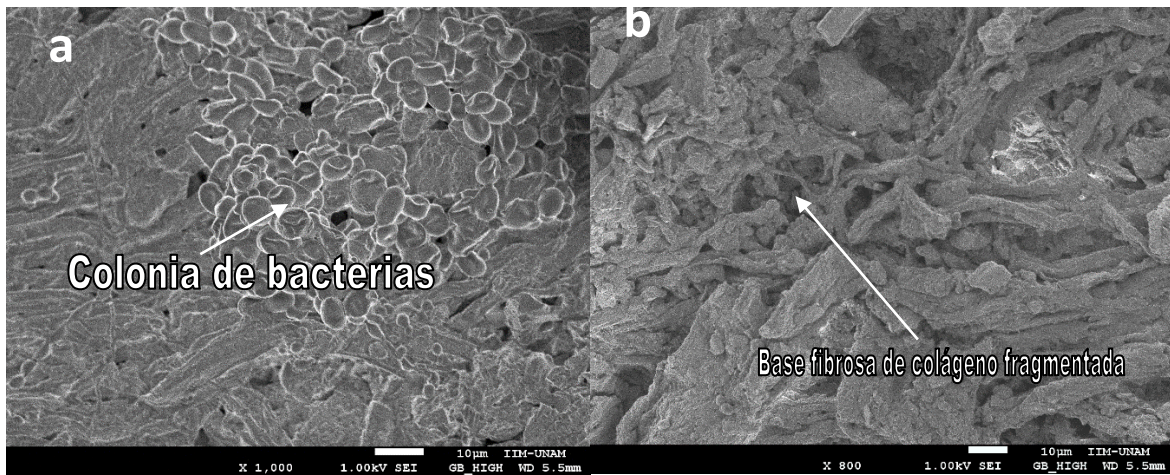


Figura 9. Micrografías obtenidas a 1kV con electrones secundarios. a) A 1,000X se observan cúmulos de entidades biológicas, colonias de bacterias. 1 día de lavado en ácido cítrico. b) A 800X se observa una consistencia no uniforme y destacan aún fragmentaciones

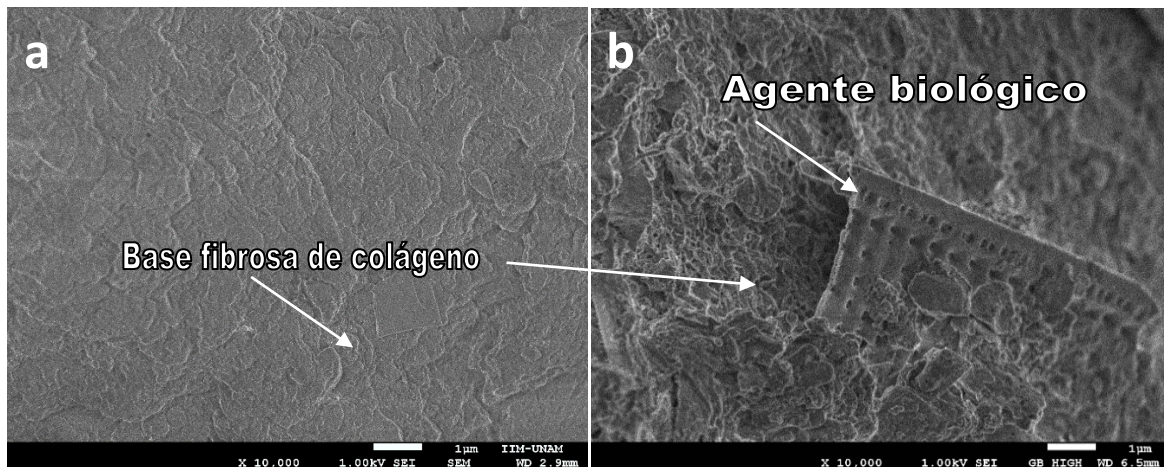
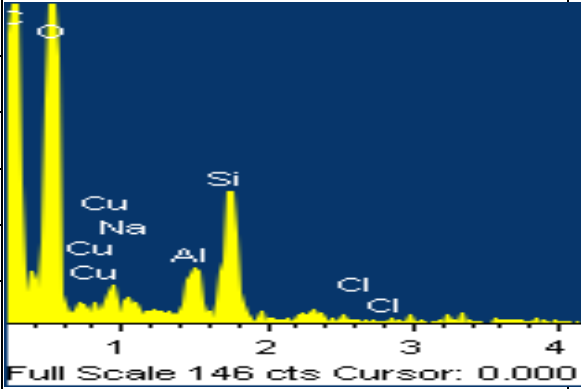


Figura 10. Micrografías obtenidas con electrones secundarios. 7 días de lavado en ácido cítrico 10, 000x y 1 KV. a) Base fibrosa. b) Base fibrosa. Se observa además un agente biológico semiplanar..

Tabla 7. Elementos y porcentaje atómico según EDS de una muestra con un lavado preliminar de 7 días en ácido cítrico 0.1 M.

Elemento	% Peso atómico
Carbono	51.52
Oxígeno	42.57
Aluminio	1.22
Silicio	3.51
Otros elementos (Na, Cl,)	1.18



Para el lavado en un lapso de 14 días con agitación, y sustitución por una nueva solución de la misma concentración cada tercer día, las micrografías revelaron que la remoción de sales minerales fue mayor (Fig. 11), apreciándose con mayor claridad la base fibrosa. El análisis de EDS confirmó lo anterior, con un porcentaje atómico menor a los tratamientos realizados a 1, 3 y 7 días sin agitación (Tabla 8).

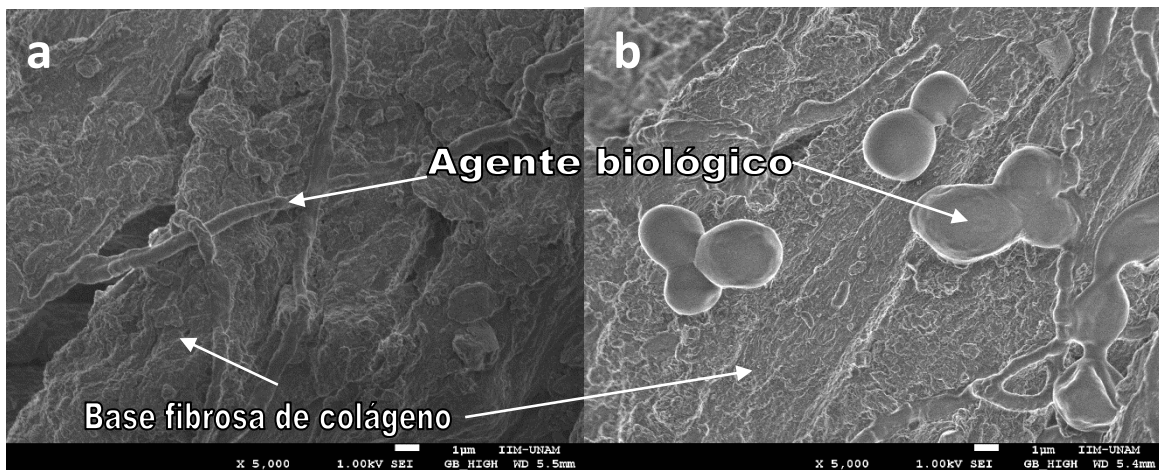
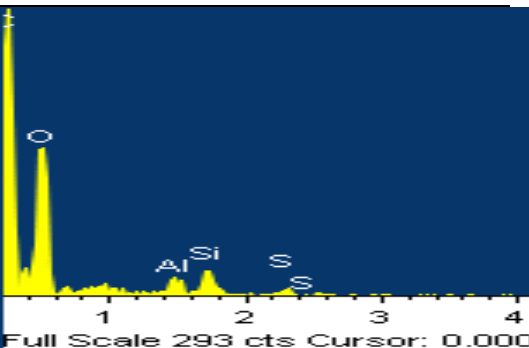


Figura 11. Micrografías obtenidas a 2kV con electrones secundarios. 14 días de lavado con agitación. a) A 5,000X se observa la fibra de colágeno sin minerales. b) A 5000X se observa una consistencia uniforme por la superficie aún con presencia de bacterias.

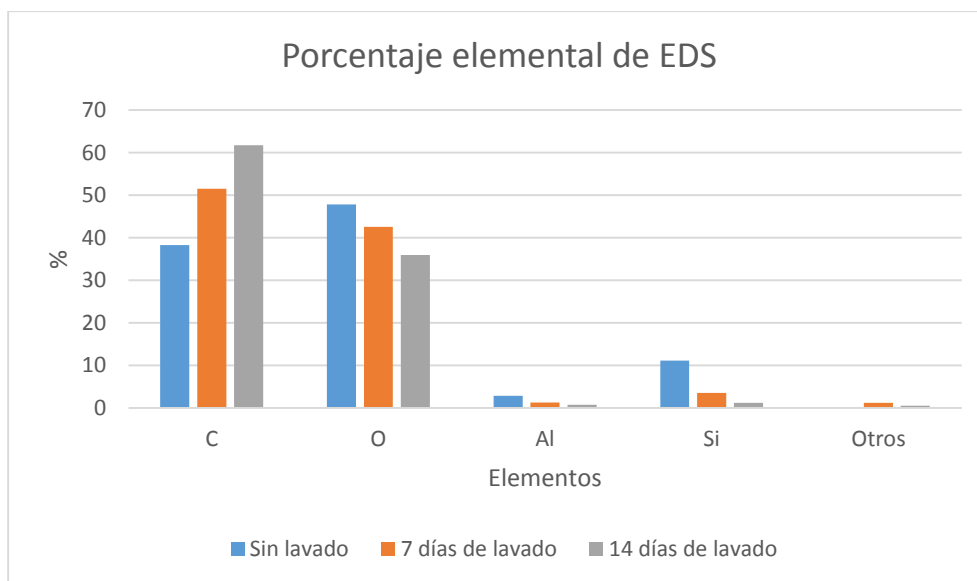
Tabla 8. Elementos y porcentaje atómico según EDS de una muestra con un lavado preliminar de 14 días en ácido cítrico 0.1 M con agitación

Elemento	% Peso atómico
Carbono	61.71
Oxígeno	35.92
Aluminio	0.70
Silicio	1.18
S	0.49



Los datos obtenidos de porcentaje de análisis elemental se resumen en la tabla 9.

Tabla 9. Porcentaje elemental en función al tiempo de lavado en ácido cítrico 0.1 M

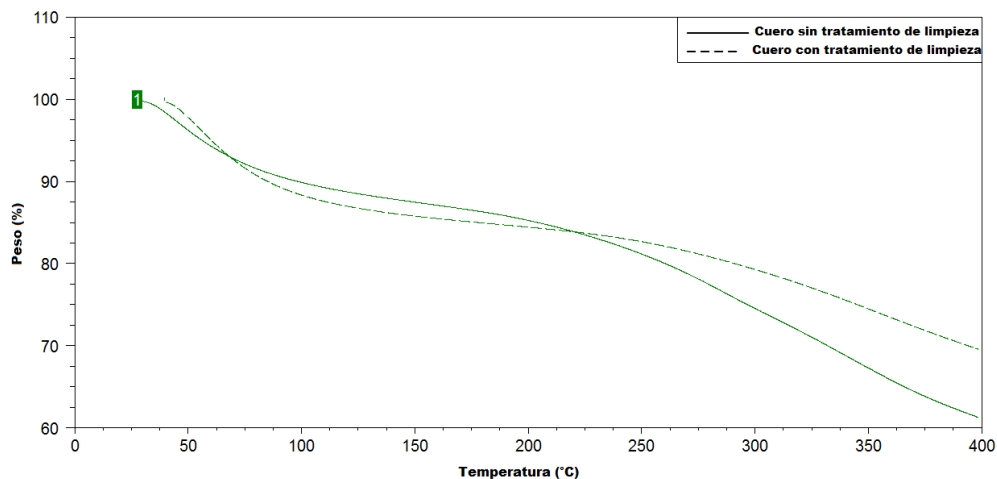


4.1.2 Análisis termogravimétrico de la muestra de cuero

El efecto de la limpieza en ácido cítrico significó la disminución de la temperatura de transición de las muestras tratadas, de acuerdo al análisis termogravimétrico. Esto puede ser atribuido a que la estructura interna del cuero sufre movimiento de algunos segmentos de cadenas de colágeno debido al cambio de volumen. El efecto quelante del ácido permite la sustracción de las sales minerales de la matriz

de cuero al formar complejos metálicos por medio de una unión coordinante, ocasionando entonces el aumento del volumen libre en el cuero [48].

El análisis de TGA mostrado en la gráfica 1 se muestra hasta 400°C debido a que hasta esa temperatura se mostraron los cambios más significativos para los demás análisis y por una cuestión comparativa se reportan en este rango. Para dos muestras de cuero, una previa y otra posterior a la limpieza en ácido, describe una caída abrupta de 10% en masa aproximadamente entre 25 y 90°C debido a la pérdida de agua para el cuero sin tratamiento de limpieza, a diferencia del cuero tratado, donde la pérdida del 13% de masa ocurre a una temperatura de 100°C, y cuya pendiente es mayor respecto a la otra curva, indicando una ligera pérdida de agua y compuestos volátiles, en comparación con el cuero sin tratamiento de limpieza. Por su parte, la temperatura de descomposición del cuero sin tratar, se encuentra alrededor de 225°C por la desnaturalización del colágeno. La temperatura de descomposición del cuero tratado está alrededor de 255°C, y la pendiente posterior a la descomposición es menor, indicando que la desnaturalización ocurre más lentamente y presenta además una pérdida de un 11% aproximadamente menor, en relación al cuero sin tratamiento. Los datos reportados no se han encontrado para piezas de cuero en contexto arqueológico.



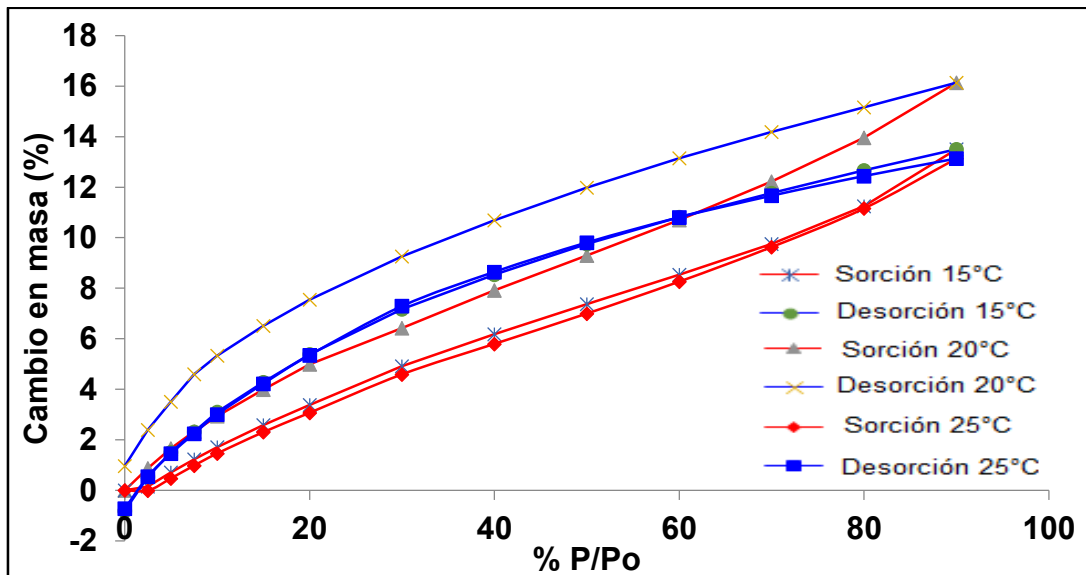
Gráfica 1. Análisis termogravimétrico comparativo del huarache con y sin tratamiento de limpieza en ácido cítrico. Para la curva con tratamiento se usó de referencia el lavado por 14 días con agitación.

4.1.3 Análisis de adsorción dinámica de vapor de agua

Para la etapa de análisis preliminar de la pieza de cuero, se obtuvieron las isotermas y cinéticas de adsorción previas y posteriores a la limpieza en ácido cítrico a 15°C, 20°C y 25°C.

La finalidad del primer experimento de DVS fue el de hallar la temperatura óptima para los tratamientos de recubrimiento hechos posteriormente, sin representar con ello un daño estructural al cuero. Los ciclos de adsorción y desorción se llevaron a cabo en las mismas condiciones experimentales descritas en la sección de análisis preliminar.

La gráfica 2 muestra el porcentaje de presión relativa (presión de vapor de agua 0.1013 MPa [49]) en el eje de la abscisa y el porcentaje de cambio en masa en el eje de la ordenada. El comportamiento de las isotermas en las tres temperaturas, corresponde a isotermas tipo II : a presiones bajas, la curva es cóncava respecto al eje de la presión relativa, luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa, lo cual puede ser interpretado como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. El punto donde comienza la sección cuasilineal de la isoterma, indica que se ha completado la formación de la capa monomolecular (monocapa) y empieza la formación de las capas multimoleculares (multicapas), es decir, se deduce que el cuero es un material adsorbente macroporoso o mesoporoso, que permite adsorción multimolecular sin restricción a presiones relativas altas [50]. Las isotermas correspondientes al análisis del efecto de la temperatura del material de cuero sin tratamiento, no presentan un punto B definido (pendiente al principio de la sección media cuasilineal), lo que es usualmente interpretado como la saturación de la capa monomolecular o monocapa [44], previo a la formación de la capa multimolecular o multicapa a 15°C. Sin embargo, a 20°C dicha pendiente resulta más evidente, como muestra la gráfica 2.



Gráfica 2. Ciclos de adsorción-desorción a 15°C, 20°C y 25°C.

Se encontró también que a 15°C, la curva correspondiente a adsorción, tiene un cambio en masa de hasta un 13% sólo al llegar a una saturación máxima de presión de vapor del 90%, donde inicia el proceso de desorción, por lo que el ciclo presenta histéresis. La curva de adsorción a 25°C llega a un valor máximo de 12.3% de cambio en masa para una presión de vapor de agua del 90%.

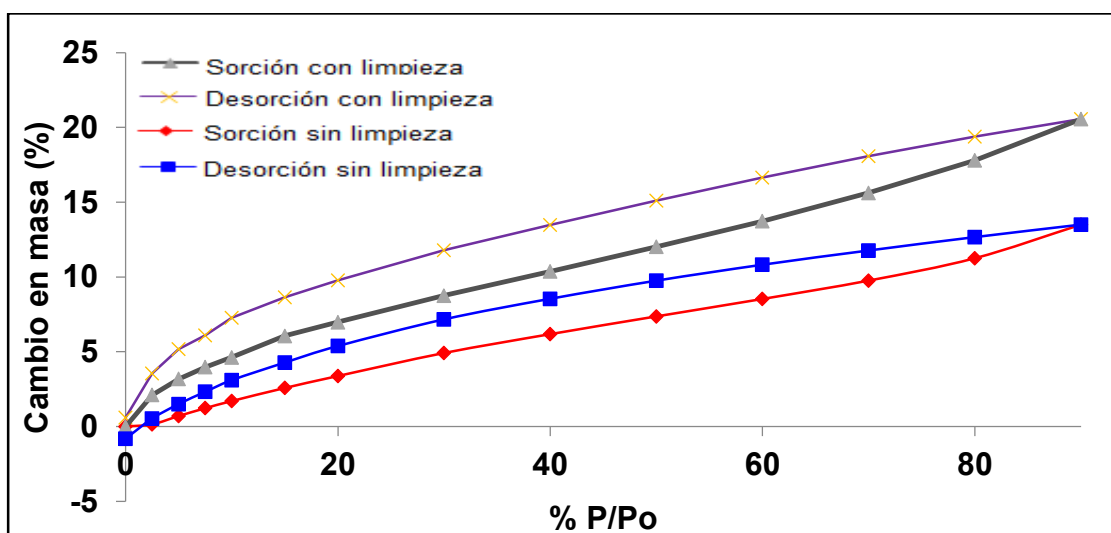
Por su parte, a 20°C el porcentaje de cambio en masa fue del 14% a una presión relativa del 90%, lo que implica una capacidad adsorptiva mayor que las otras dos temperaturas de comparación.

El ciclo de histéresis característico fue calculado a partir de las isothermas de adsorción-desorción obtenidas. Se tomaron 5 puntos representativos de las pendientes de cada curva de histéresis y se ajustó a una recta lineal para determinar la pendiente. Los resultados mostraron que a 20°C la curva de histéresis presenta una pendiente menos pronunciada y de mejor ajuste a una tendencia lineal, o bien, un cambio de porcentaje en masa menor, respecto a los ciclos a 15°C y a 25°C, donde no presenta dicho comportamiento; el significado físico de esta pendiente indica que el desordenamiento molecular es menor a 20°C es decir, los sitios libres de la superficie presentan una estabilidad adsorptiva óptima.

El hecho de que a 25 °C se vea desfavorecida la adsorción respecto a 20°C a pesar del aumento de temperatura, es consecuencia de que dicho incremento de temperatura implica un aumento en los grados de libertad del material es decir, aunque térmicamente se favorece que las moléculas atraviesen barreras de potencial a 25°C la presión que se puede ejercer sin que el agua condense también debería ser mayor.

La relación proporcional entre la histéresis al aumentar la temperatura y la adsorción sugiere que la temperatura ideal para el proceso en cuestión es aquella en la que la histéresis sea menor, pero para describirse totalmente se debe conocer idealmente la estructura interna del cuero para vincular la relación con la inducción de cambios de fase durante el proceso de adsorción con lo cual no se cuenta en esta investigación.

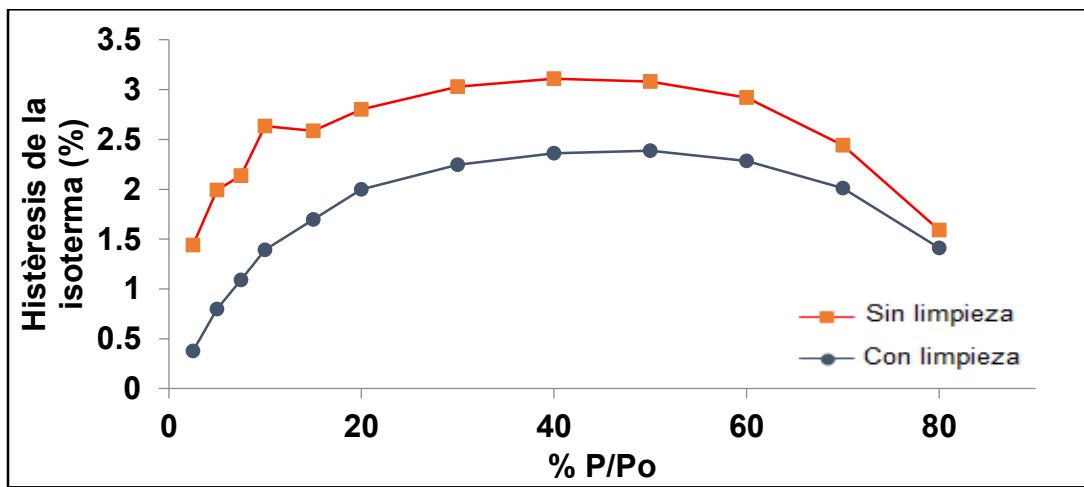
Una vez encontrada la temperatura que mejor se adecuaba a la naturaleza adsorptiva del cuero, se halló por medio de los análisis de adsorción de vapor de agua que el pre tratamiento de limpieza también tiene un efecto representativo en la conservación del cuero. El porcentaje de cambio en masa para el cuero tratado en ácido cítrico tuvo un aumento gradual entre el 1% y hasta un 9% respecto al cuero sin limpieza, por lo que la cantidad de vapor de agua adsorbido fue mayor.



Gráfica 3. Ciclos de adsorción-desorción a 20°C, con y sin limpieza.

Nuevamente se hizo el ajuste a una ecuación lineal para determinar el valor numérico de la pendiente, y con ello predecir que la energía libre disponible en la superficie aumenta con el tratamiento de limpieza con ácido cítrico (gráfica 3).

Los resultados obtenidos indican además, que el efecto de limpieza en ácido, da origen a una tendencia mejor definida en la curva de histéresis, es decir, la variación entre los punto que conforman la curva se alinean consecutivamente, implicando una mayor estabilidad en el proceso, respecto al cuero sin limpieza alguna (Gráfica 4).



Gráfica 4. Ciclos de histéresis a 20°C, con y sin limpieza

Si se asume también que M_t denota la cantidad de la sustancia difundida que ha entrado o salido del cuero con geometría tipo membrana (lograda al cortar cilindros con una perforadora de escritorio con dimensiones logradas de 5 mm de radio y 1 mm de longitud) en un tiempo t , y que M_∞ es la cantidad correspondiente después de un tiempo infinito, la ecuación 3 vale para todo el intervalo de la cinética con humedad relativa (H.R.) del 90%.

Para realizar el ajuste correspondiente, se tabuló en una hoja de cálculo de Excel los parámetros obtenidos de tiempo [seg] y masa [g] del experimento de adsorción usando como interfase el software del DVS antes mencionado.

Se calculó otro parámetro definido como M_w para definir la cantidad de masa correspondiente al agua neta adsorbida por el cuero cuyo valor numérico es la

diferencia aritmética entre cada uno de los valores de M_t y el primer término (33.0974 mg) de este mismo parámetro.

Posteriormente se calculó el cociente de los valores de M_t/M_∞ , correspondientes al valor experimental de la masa a un tiempo t , entre el valor de la masa a un tiempo infinito (último valor numérico asignado en la cinética de adsorción con H.R. al 90%), que es posible considerar debido a que el proceso de adsorción se lleva tan lentamente que es cuasiestático.

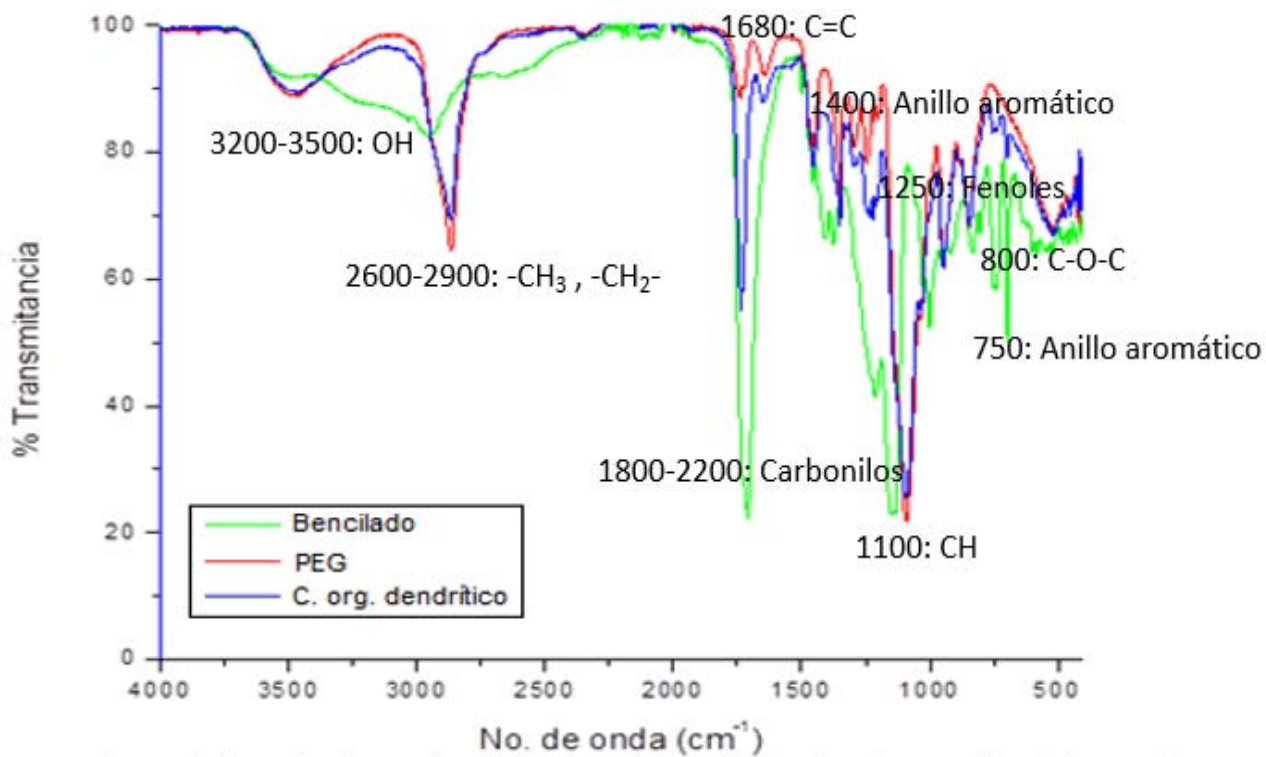
Físicamente, al eliminar una restricción del sistema aislado, el sistema permite a cada cambio de masa durante el experimento convertirse en un nuevo estado de equilibrio; el tiempo de 6 horas permite al sistema alcanzar totalmente el equilibrio y después procede con la siguiente relajación de la restricción para un nuevo estado, y así sucesivamente.

4.2 Caracterización del material orgánico dendrítico

4.2.1 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier *del material orgánico dendrítico*

Para determinar los grupos funcionales presentes, se realizó espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR) al material orgánico dendrítico obtenido. Se hizo una caracterización con este método por etapas: de la figura 7 y del paso II de la figura 8, se denominó a la muestra como bencilado, presentando los grupos OH, C=O, anillos aromáticos, -O-, CH₃, -CH₂-y CO. Para la segunda parte, se denominó al subproducto como bencilado a la caracterización del paso II de la figura 8, finalmente la parte III del esquema 2 denominado como pegilado, se encontró con los grupos funcionales según la ruta de síntesis, CH₃, OH, -O-, CO [51]. En la tabla 10, 11 y 12 se encuentran tabulados los números de onda (cm⁻¹) de las señales características de los grupos funcionales; la intensidad relativa (% de transmitancia) de las señales del material orgánico dendrítico purificado tienen una magnitud intermedia entre el subproducto del bencilado y el del pegilado, y la combinación de los grupos funcionales de ambos en su

estructura, confirmando así el éxito en la síntesis de este material con carácter anfifílico (gráfica 5).



Gráfica 5. Espectros de FTIR de los subproductos. bencilado (verde), pegilado (rojo) y el material dendrítico orgánico purificado (azul)

Tabla 10. Datos FTIR del bencilado

Longitud de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Intensidad relativa (u.a.)	Modo de vibración
3,300-3,500	OH	92	Estiramiento
3,200	OH	87	Estiramiento
3,050	CH,OH	85	Estiramiento
2,900	-CH ₃ , -CH ₂ -	80	Estiramiento
2,600	Puente intramolecular	91	(Ancho, se pierde por estiramientos de

	con carbonilos		CH)
2,250-1,800	C=O	98	Estiramiento
1,740	C=O	20	Estiramiento
1,480	C-CH ₃	88	Flexión
1,390 , 1,380	Desdoblamiento CH ₃	65	Flexión
1,280 , 1,200	Fenoles	38,20	Estiramiento de CO
1,000, 900, 790, 770	=C-H,CH	50, 58, 58, 62	Flexiones fuera del plano
750,700	CH ₂ , Anillo	57, 45	Balaceo, Flexión

Tabla 11. Datos FTIR del pegilado

Longitud de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Intensidad relativa (u.a.)	Modo de vibración
3,550-3,450	OH	88	Estiramiento
3,270	CH, OH	62	Estiramiento
2,300	OH	96	Flexión
1,760	C=O	90	Suma de bandas
1,680	C=C	94	Estiramiento
1,400	Anillos aromáticos	78	Modos de anillo
1,300	OH	68	Flexión
1,250 , 1,240	CO, C=O	76,74	Estiramiento
1,080	CH	20	Flexión(aromático)
9,00	CH	61	Flexión
8,00	C-O-C	69	Estiramiento

Tabla 12. Datos FTIR del compuesto dendrítico orgánico (purificado)

Longitud de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Intensidad relativa (u.a.)	Modo de vibración
3,550-3,450	OH	88	Estiramiento
3,270	OH	85	Estiramiento
2,860	CH ₂	81	Estiramiento
2,700-2,480	Anillos aromáticos	91	Suma de bandas
2,300-2,000	C=O	96	Estiramiento
1,750	C=O	20	Estiramiento
1,480 , 1,475	CH ₂	67	Tijera
1,250	CO	40	Estiramiento
1,200	CH	19	Flexión
1,000	CH	51	Flexión
980 , 970	CH	69,60	Flexión
875 , 870	C-O-C	64,62	Estiramiento
770	=C-H	74	Flexión
700	C-CH ₂ , CH ₂	73	Balaceo
680	=C-H	47	Flexión

4.2.2 Análisis termogravimétrico del material orgánico dendrítico

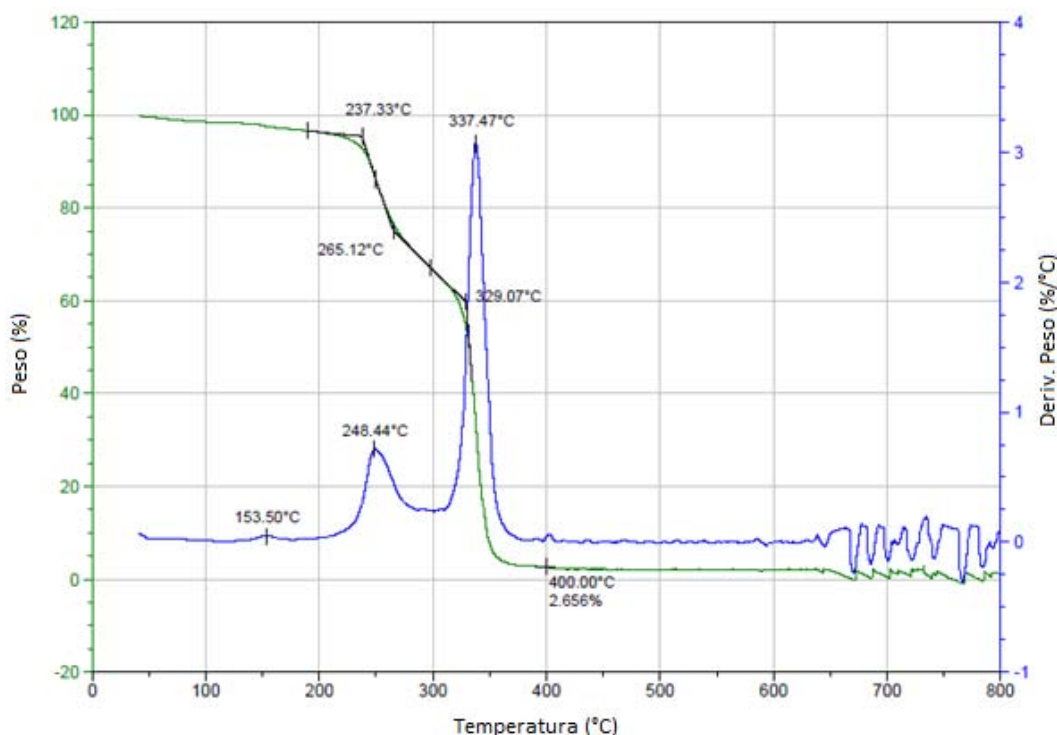
Para la caracterización térmica, se trató la muestra para un análisis termogravimétrico de alta resolución (HRTGA), en un intervalo de temperatura de 0 a 800°C, en atmósfera de Nitrógeno (Gráfica 6). La gráfica obtenida se analizó en su modo diferencial por medio del software TA Universal Analysis Advantage Software v5.5.20, para evidenciar las temperaturas donde ocurren las transiciones más significativas.

La primera transición ocurre a 153.50°C correspondiente a una con una pérdida del 2.5% en masa, perteneciente a los grupos hidroxilos [52]; de este punto y hasta 237.33°C, ocurre una segunda disminución en masa del 5% en una tendencia decreciente relativamente constante, que se atribuye a la vaporización

de los ésteres (210°C) [52]. De 237.33°C y hasta 265.44°C, ocurre una descomposición donde la caída en % en masa es más abrupta en relación al primer evento observado, y el porcentaje de pérdida en masa (22%) se encuentra a 248.44°C, correspondiente al punto de ebullición del polietilenglicol [52].

De 265.44°C la pérdida de masa (13%) vuelve a tener una pendiente lineal hasta 329.07; la temperatura crítica de los anillos aromáticos es de 289.01 °C, por lo que posterior a esta temperatura ocurre la descomposición [57]. Entre 329.07°C y 382° C, con un porcentaje de pérdida en masa del (55.156%) la caída representa la última etapa de descomposición y corresponde a la degradación orgánica casi total.

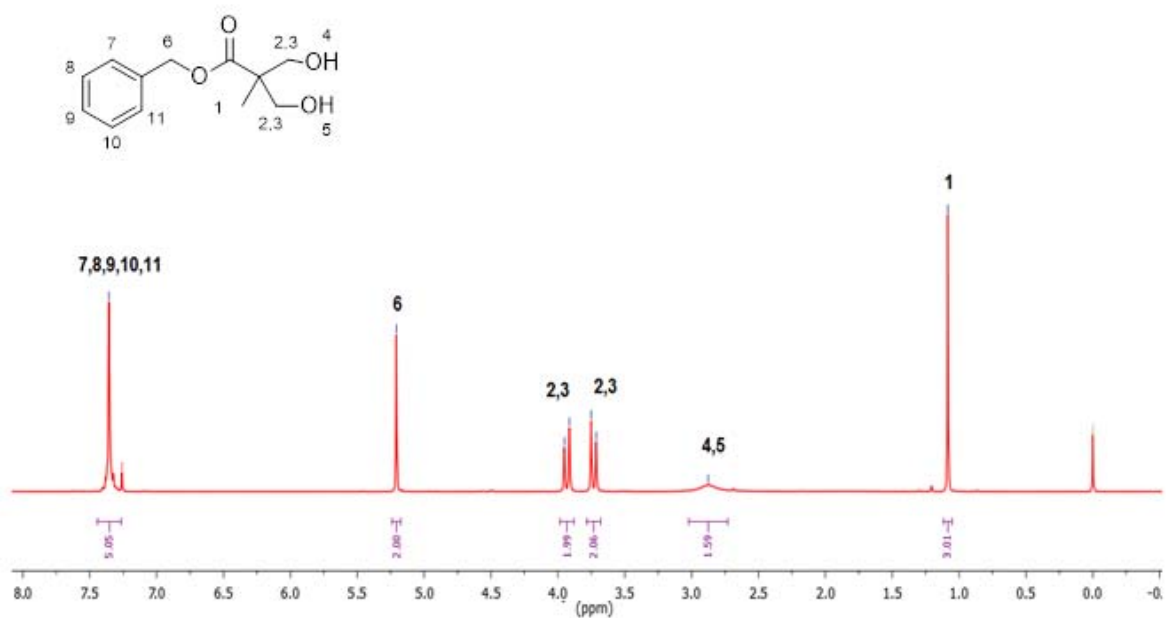
Finalmente queda un residuo o remanente del 2.656%, que pese a que el punto de fusión de los fragmentos que forman al material orgánico dendrítico es menor que el encontrado en TGA, podrían estar involucradas interacciones de puentes de Hidrógeno o Van der Waals dando como resultado una cohesión adicional al material.



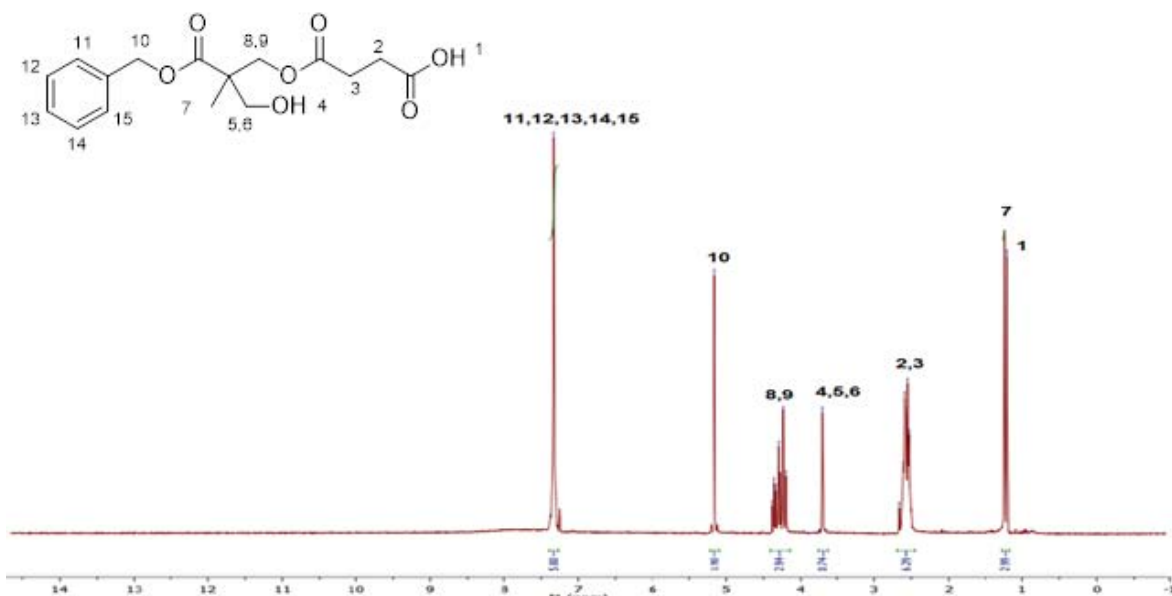
Gráfica 6. Análisis termogravimétrico de alta resolución (HRTGA) del material dendrítico orgánico

4.2.3 Resonancia magnética del material orgánico dendrítico

Para la resonancia magnética nuclear, se analizaron los espectros de los compuestos obtenidos en cada etapa de la obtención del material orgánico dendrítico. Para el esquema 1, se analizó el producto bencilado, usando como disolvente cloroformo deuterado (CDCl_3), cuya señal característica aparece en 7.3 ppm en el espectro de resonancia (gráfica 7). Del análisis de RMN de ^1H se observan señales con desplazamientos en 1.08 ppm, correspondientes a tres hidrógenos del grupo $-\text{CH}_3$; en 2.88 ppm, correspondientes a dos hidrógenos de grupos $-\text{OH}$; y en 3.73 y 3.94 ppm correspondientes a 2 hidrógenos del grupo CH_2O (constante de acoplamiento; $J = 11.2$). En 5.21 ppm se observan las señales correspondientes a dos hidrógenos del grupo $-\text{CH}_2-$, y en 7.35 ppm se encuentran las señales para cinco hidrógenos correspondientes al anillo aromático. Así, por RMN se confirmó la obtención del producto bencilado.

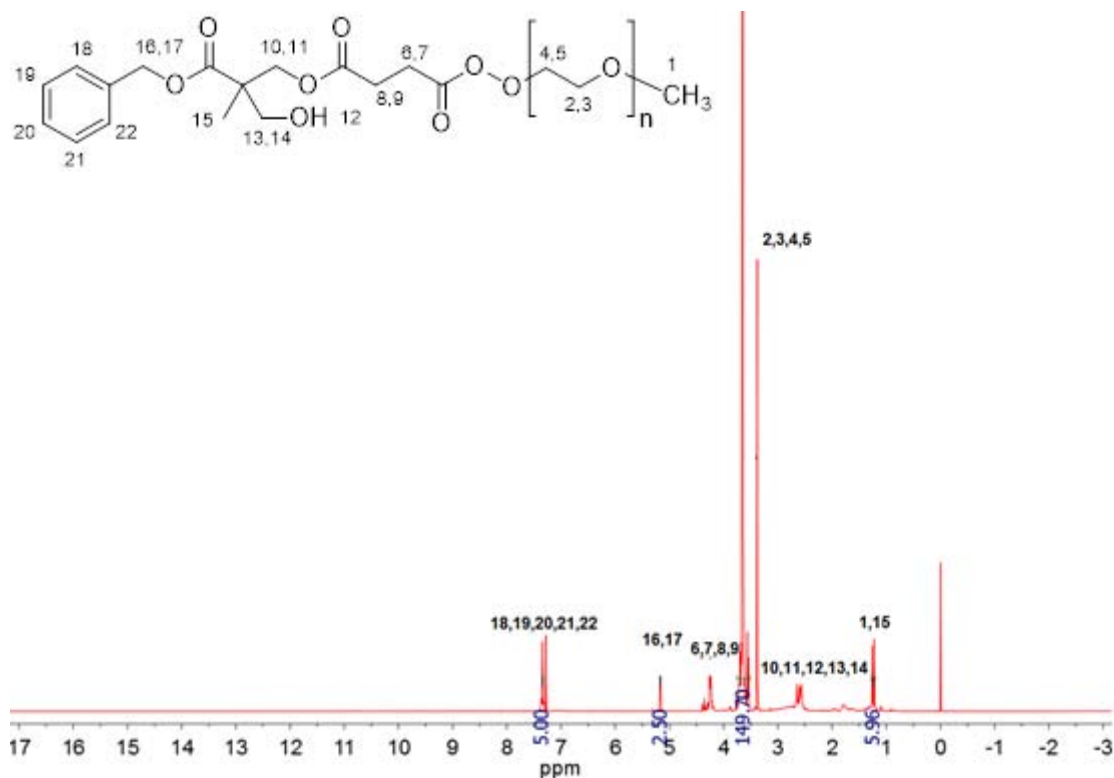


Gráfica 7. RMN ^1H del bencilado a 300 MHz en CDCl_3 .



Gráfica 8. RMN H^1 del succinilado a 300 MHz en CDCl_3 .

Para la segunda etapa de la síntesis, la succinilación, se procedió con las mismas condiciones en el análisis por RMN del bencilado, encontrándose los desplazamientos correspondientes a la molécula deseada. A un desplazamiento de 1.38 ppm se encuentran los hidrógenos del grupo $-\text{CH}_3$; en 2.73 y 2.83 ppm se encuentran las señales correspondientes a dos hidrógenos del grupo $-\text{CH}_2-$ del succínico; 3.65 ppm se observa la señal del hidrógeno del grupo $-\text{OH}$; 3.71, 3.96, 4.28 y 4.51 ppm se observan las señales de los grupos $-\text{CH}_2-$ adyacentes a oxígenos (etiquetas 5,6,8 y 9 en la gráfica 9); en 5.34 ppm se observa la señal del grupo $-\text{CH}_2-$ bencilico, y finalmente, la señal correspondiente a cinco hidrógenos del anillo aromático en 7.38 ppm (gráfica 8).



Gráfica 9. RMN H^1 del pegilado ($n=550$) a 300 MHz en $CDCl_3$.

Finalmente para la etapa de pegilación, se obtuvo el espectro de RMN con las siguientes señales: entre 1.22 y 1.24 ppm se encuentran dos singuletes correspondientes a grupos CH_3 del PEG y del material dendrítico orgánico (posiciones 1 y 15); en 2.64 ppm se encuentra una señal para los hidrógenos del grupo $-CH_2-$ (posiciones 10,11,13 y 14) y 2.8 para el grupo hidroxilo (posición 12); de 3.65 y 3.68 ppm se encuentra un singulete correspondiente a la unidad repetitiva del polietilenglicol metil éter (posiciones 2-5); entre 4.25 y 4.36 ppm se encuentran las señales del grupo $-CH_2-$ correspondientes al succínico (posiciones 6-9); en 5.16 ppm se encuentran las señales del grupo $-CH_2-$ bencílico (posiciones 16 y 17); finalmente las señales en 7.34 ppm corresponden a los hidrógenos del anillo aromático (posiciones 18-22) (gráfica 9).

4.3 Recubrimientos

4.3.1 Recubrimiento tópico

Establecidas las condiciones favorables de limpieza, se recubrieron muestras cilíndricas de 5 mm de diámetro y 1 mm de altura (aproximadamente), utilizando una espátula y procurando dejar una capa uniforme en la superficie de la muestra con materiales utilizados comúnmente por el personal del Museo del Templo Mayor de Tenochtitlan (Tabla 3). Cabe mencionar que la cuantificación en peso del material recubierto no es reproducible debido al estado de la muestra, y a la viscosidad inherente de cada material.

Como parte de este experimento, y con fines comparativos, se realizó una descripción cualitativa de los recubrimientos A1, A2, A3, B1, B2 y B3 (Tabla 13). En esta tabla se describen las características físicas y químicas principales, como punto de ebullición, peso molecular, fuentes de obtención, etc. Asimismo se incluye una tabla comparativa de ventajas y desventajas entre su uso en el recubrimiento del cuero y el del material dendrítico orgánico.

Tabla 13. Propiedades generales de cada recubrimiento.

Producto	Características	Ventajas	Desventajas
Gelatina [53,54,55]	<ul style="list-style-type: none">• Proteína obtenida de la fundición de piel, tendones, ligamentos y/o huesos de vacas o puercos, es decir, de la desnaturalización parcial del colágeno.• Peso molecular de 5 a 400 kDa.	<ul style="list-style-type: none">• Precio.• Disponibilidad.• No tóxico.• Fácil manejo.• Varios métodos aplicables para determinación de peso molecular.	<ul style="list-style-type: none">• Sistema polidisperso.• Poco control y estimación en la interacción con la pieza.
Lactitol [56,57]	<ul style="list-style-type: none">• Es un alcohol de azúcar a partir de la reducción de la glucosa.• Peso molecular del lactitol monohidratado de 362.341 g/mol.• Es un polvo blanco, cristalino, dulce, inoloro, no higroscópico.	<ul style="list-style-type: none">• Propiedades de manejo y almacenaje fáciles.• Solubilidad de 149 g/100 ml a 25°C en agua (poco viscoso).• No reacciona con los grupos amino en proteínas y	<ul style="list-style-type: none">• No se ha encontrado de forma natural

		péptidos.	
Trehalosa [58-61]	<ul style="list-style-type: none"> • Azúcar no reducida consistente de dos moléculas de glucosa. • Su peso molecular es de 378.33 g/mol. 	<ul style="list-style-type: none"> • Conformación estable. 	<ul style="list-style-type: none"> • Puede encontrarse en la naturaleza como los isómeros neotrehalosa e isotrehalosa; que son poco comunes y poseen propiedades físicas y químicas distintas de α, α-trehalosa
Lecitina [59-65]	<ul style="list-style-type: none"> • Contiene ácidos grasos, aproximadamente 33% palmítico, 13% esteárico, 31% oleico y 15% linoleico. Otros ácidos grasos son contribuyentes menores. • La temperatura de transición cristalina (gel a líquido) es de -15°C para la curva de calentamiento a -7°C en la curva de enfriamiento. • Peso molecular aprox. de 768 g/mol. 	<ul style="list-style-type: none"> • Eficaz agente emulsionante y dispersante oleosoluble. • Como aditivo, inhibe la formación de gomas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Requiere de un ambiente donde el pH sea muy controlable.
Cera [66]	<ul style="list-style-type: none"> • Compuesto sólido que se ablandan y funden a temperaturas bajas, solubles en disolventes poco polares, hidrofóbicos con un brillo típico "céreo". • Las ceras naturales son mezclas de diversos ésteres lineales de ácidos y alcoholes de cadena larga, y en otras hay ésteres de ácidos grasos con esteroides. • Las cremas de zapatos y otros lustres son obtenidos de la cera de abejas, principalmente palmitato de miricilo. 	<ul style="list-style-type: none"> • Las ceras están muy extendidas en la naturaleza y cumplen funciones diferentes como recubrimientos protectores. • Son muy estables químicamente • En caso de requerirse, puede agregarse un aditivo tensoactivo que facilite el contacto agua/cera (micelas). 	<ul style="list-style-type: none"> • El recubrimiento es solo exterior, por lo que para restauraciones estructurales internas, no es conveniente. • Dependiendo de la viscosidad, el color de la cera puede modificar el acabado estético de la pieza.

<p>Poli(etilenglicol) [67,68]</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Polieter sintético disponible en un intervalo amplio de pesos moleculares. • Anfífilicos y soluble tanto en agua como en varios solventes orgánicos (por ejemplo cloruro de metileno, etanol tolueno, acetona y cloroformo). • Los PEGs de ($M_w < 1,000$) son líquidos viscosos e incoloros, mientras que los PEGs de mayores pesos moleculares tienen una consistencia de cera, los sólidos blancos con puntos de fusión proporcionales a sus pesos moleculares a un límite superior de 67°C. 	<ul style="list-style-type: none"> • Precio • Disponibilidad • Fácil obtención • Fácil manejo y almacenamiento. 	<ul style="list-style-type: none"> • Su tamaño podría influir en el efecto en la aplicación de restauración de manera que no sea de fácil adsorción. • Polidispersidad
-----------------------------------	---	---	--

4.3.2 Microscopía electrónica de barrido de recubrimientos

Los resultados de SEM (Fig. 12) muestran para la lecitina pura morfologías de un tamaño promedio de 30 μm a 719x y por la diferencia en el brillo de estos segmentos, se deduce que se trata de partículas microbianas mineralizadas en la matriz de aspecto uniforme. Dicha uniformidad desaparece a 590x, donde es posible observar las fibras irregulares del cuero. Debido al voltaje y el aumento utilizados, se concluye que la penetración con la que interactúa con la pieza es poca, pues es superficial su efecto protector.

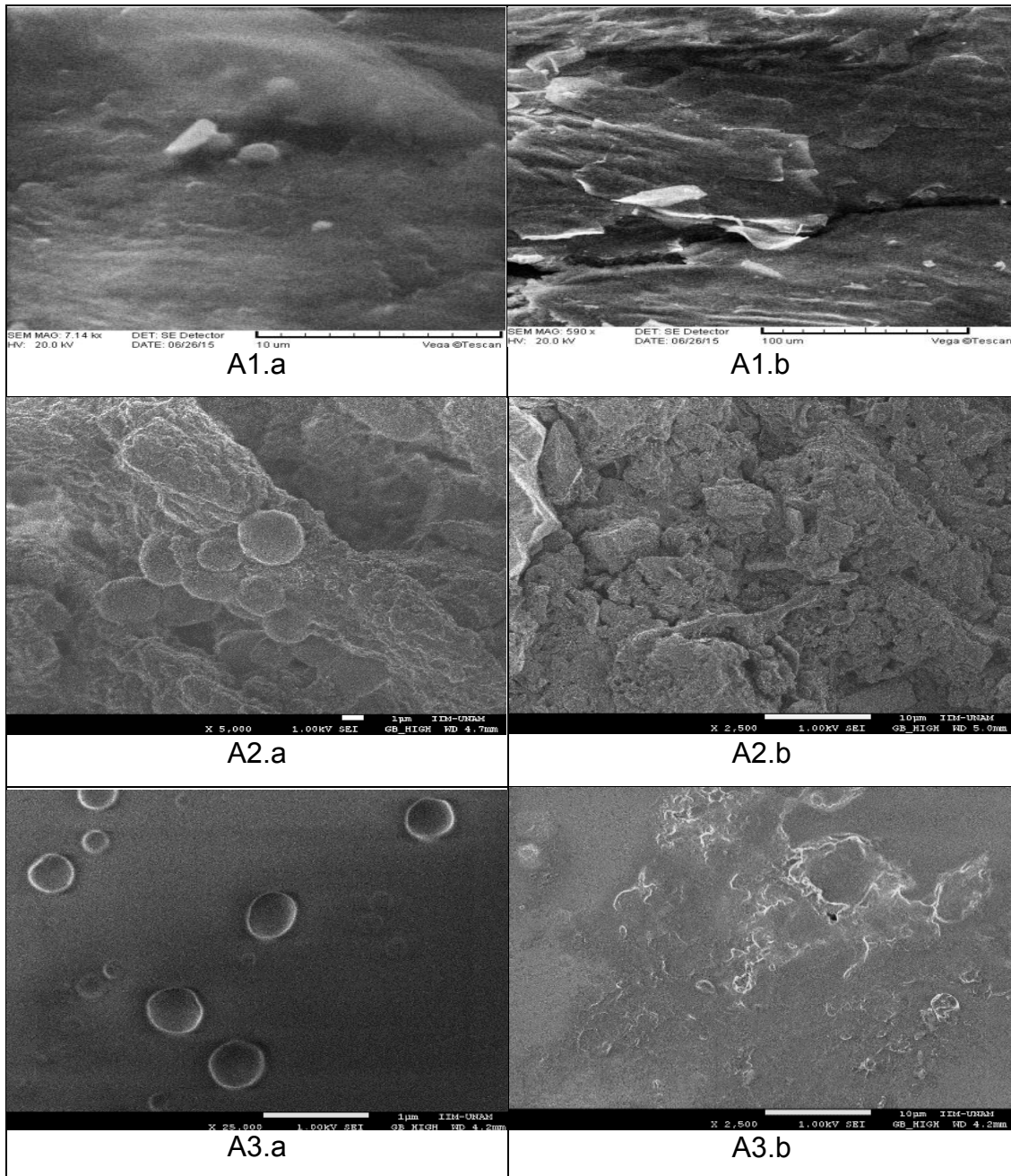


Figura 12. Micrografías de los recubrimientos. A1) Lecitina pura, a) 7.14X, b)590x, electrones secundarios 20 KV. A2) Gelatina. a) 5000x, b) 2500X, electrones secundarios, 1 KV. A3) Lactitol+trehalosa, a) 25000X, b) 2500x, electrones secundarios, 1 KV.

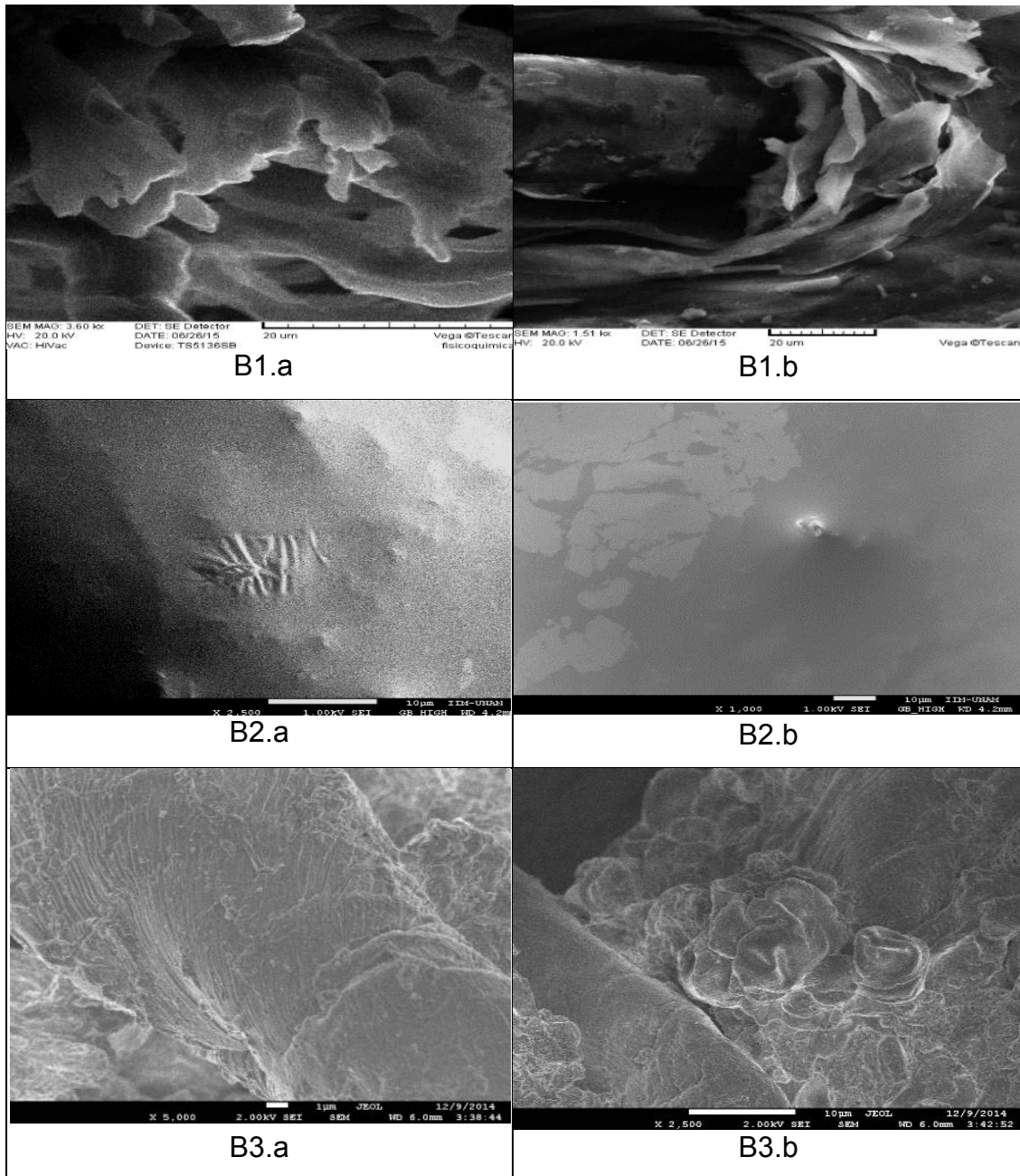


Figura 12. Micrografías de los recubrimientos (continuación). B1) Lecitina combinada, a) 3.50 kx, b) 1.51 kx, electrones secundarios, 20 KV. B2) Cera de zapatos, a) 2500X, b)1000x, electrones secundarios, 2 KV. B3) PEG 20% en agua, a)5000x, b)2500x, electrones secundarios.

El cuero recubierto con gelatina, permite observar la matriz de cuero entre 2500x y 5000x; sin embargo, debido a que no existe un cambio evidente en la estructura del cuero, se concluye que su efecto no repercute significativamente en el cuero

para preservarlo ya que en el transcurso de los días, la muestra recubierta se seca dando una apariencia agrietada y frágil.

La mezcla de lactitol+trehalosa, recubre las fibras de cuero formando una capa y cubriendo los relieves que existen internamente en el cuero, siendo la morfología correspondiente a las bacterias, las que resaltan con mayor evidencia. Es posible observar un cambio superficial en un intervalo de 2500x a 25000x (Fig. 11, A3)

La lecitina combinada requirió de un aumento entre 1.51 kx y 3.60 kx para poder observar la superficie, donde se muestran fibras de cuero, posiblemente similares a las de la lecitina pura, así que la reparación estructural mayor a la superficie, pareciera no eficiente respecto a una reestructuración interna; sin embargo, esto tiene una influencia en el resultado debido al daño inicial que presentaba el cuero (Fig. 11, B1).

La cera de zapatos funciona como una capa gruesa, que es apreciable desde un nivel macroscópico pues queda adherida como una plasta gruesa sobre la superficie del cuero. El intervalo de interacción con el haz de electrones resultó en el de menor magnitud respecto a los demás, entre 1000x y 2500x. Es difícil determinar, solo por este análisis, si su aplicación favorece el entorno interno del cuero, ya que lo que se observa es la cera en la pieza y no las fibras. Para el PEG 20% en agua ocurre algo semejante que con la gelatina, ya que la superficie visible entre 2500x y 5000x muestra la matriz de cuero donde los relieves no parecen modificados, sin embargo, el brillo de la imagen, que no ocurre para el caso de la gelatina, podría revelar que el PEG no es eliminado durante el análisis de SEM, por lo que su adherencia es mayor con el cuero.

Para el cuero recubierto con material dendrítico orgánico tópicamente, se encontró que sí existe una diferencia en la estructura de la muestra, sin embargo, la adherencia no es significativa pues, con el voltaje utilizado para el análisis de SEM, se observó que aún es posible diferenciar los poros en la matriz y, aunque

no colapsa totalmente el cuero, la consistencia es aún quebradiza aunque en menor proporción comparado al cuero sin protección alguna.

Las micrografías comparativas del cuero sin material dendrítico orgánico y posterior al experimento con el aumento de temperatura y presión (Figura 13), demostró que la protección se consiguió al ocupar los poros de la matriz y, además, mostrando una superficie más homogénea que es visible incluso a simple vista. El efecto protector interno es similar al de la cera de zapatos, con la diferencia de que, con el material dendrítico orgánico, el aspecto estético es mucho mejor, pues no queda concentrado en un solo lugar, sino que se distribuye a lo largo de la pieza de cuero, dejando una apariencia brillante y no frágil al tacto.

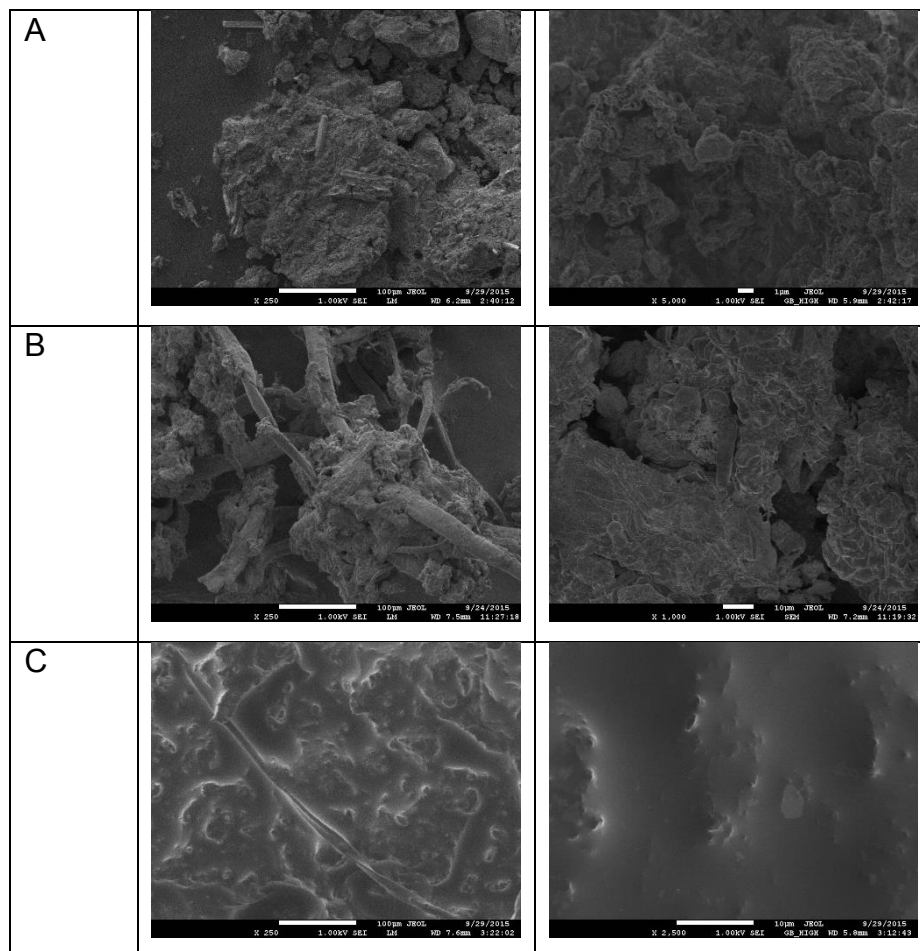
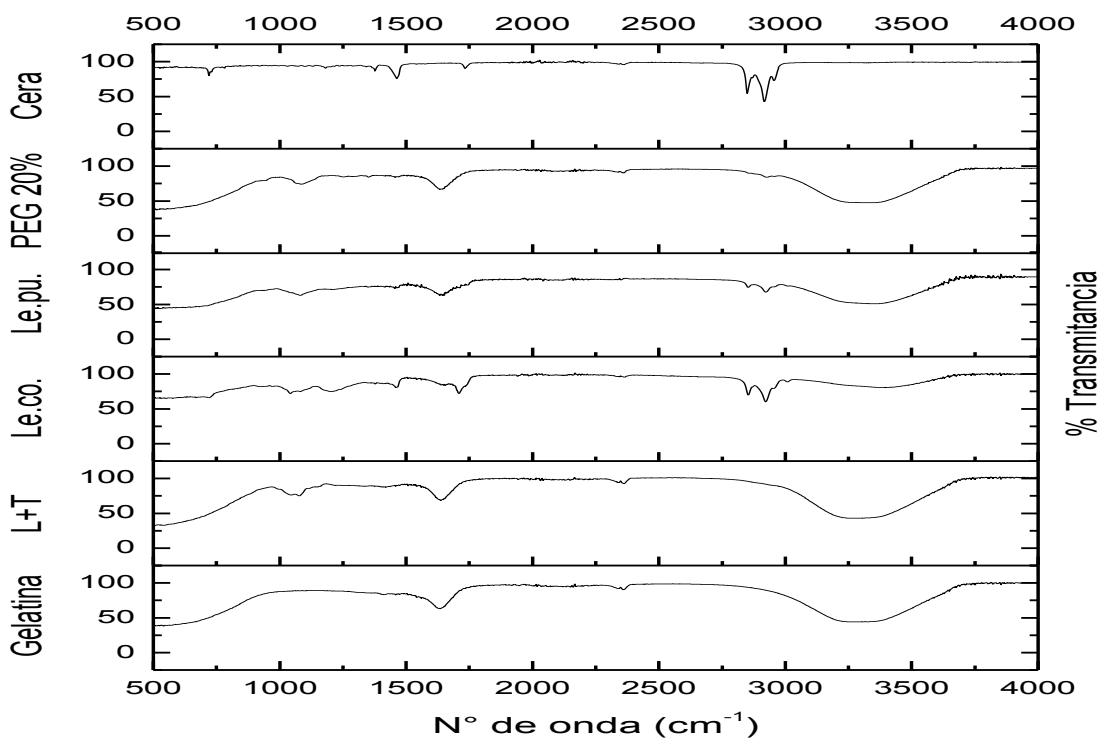


Figura 13. Micrografías del cuero A) Sin recubrimiento, 250x imagen izquierda, 5000x imagen derecha. B) Recubrimiento tópico, 250x imagen izquierda, 1000x imagen derecha. C) Cuero con material dendrítico orgánico a 60°C, 250x imagen izquierda, 2500x imagen derecha. Electrones secundarios para todas las micrografías

4.3.3 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier de recubrimientos

Para los resultados del análisis de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (gráfica 10), se encontró que existen grupos funcionales comunes en todos los recubrimientos tal como hidrocarburos alifáticos y carbonilos. De igual modo se encuentran grupos hidroxilo en todos, menos para la cera y, anillos aromáticos en la lecitina tanto pura, como combinada. También hay presencia de dióxidos y óxidos de carbono como en la lecitina y la cera (Tabla 14). Cabe mencionar que para los dos últimos compuestos, la consistencia de cera era la más parecida a la del material dendrítico orgánico sintetizado y, además, químicamente tienen una similitud en la conformación de su molécula. Para el caso del polietilenglicol 20% en agua, cuya consistencia menos viscosa a la de la cera, el espectro resultó más parecido al de la gelatina, que además, con el paso del tiempo, mostró un grado de menor protección para la muestra por el agrietamiento de la misma, posterior a su recubrimiento.



Gráfica 10. Espectros de FTIR de los recubrimientos de gelatina 10% en agua (Gelatina), lactitol y trehalosa (L+T), lecitina combinada (Le. co.), lecitina pura (le. pu.), polietilenglicol 20% en agua (PEG 20%) y cera de zapatos (Cera)

Tabla 14. . Grupos funcionales y longitud de onda característicos de los recubrimientos

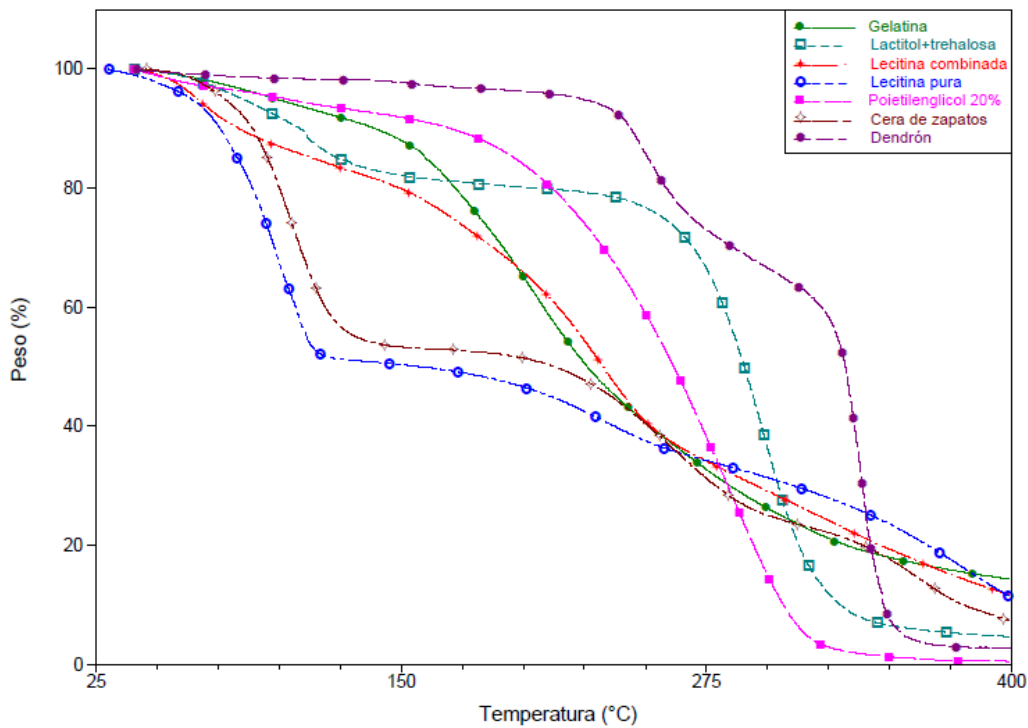
Producto	Grupos funcionales
Lecitina (Le. Pu.)	Alcohol primario (1,050); fenol (1,200); RCOH (1,310 , 1,390 , 1,480; 1,900-2,380); CH ₂ y CH ₃ (2,800); [CH ₃ COO] ⁻ CH, (2,900);OH (3,250-3,400).
Gelatina en agua 10%	CO (1,411); [CH ₃ COO] ⁻ (1,413); -CH ₂ - (1,470); NO (1,452); COO (1,620); NH ₂ (1,610); R-CH-CH ₂ (1,620-1,660); C=CH-C≡N, =N-C≡N y/o R-C≡C-R' (1,890-2,380); OH (3,200-3,400).
Lactitol+trehalosa	R-C-CH ₂ -C-R' (1,000-1,020); R-C-CH ₂ -C-R' (1,000-1,020); CH ₃ -COO (1,620); R-CH=CH ₂ (1,620-1,660); C≡C ó N=C=O (1,890-2,200); OH (3,200-3,400).
Lecitina combinada	C-C, C-O, C-N (500-550); Cadenas de -(CH ₂)-n, donde n>4, CO ₂ ,C-OH (700); 1,3,5-triR-fenol, C=C=C (890); alcohol primario (1,050); alcohol secundario (1,100); fenoles (1,200); C=C, N=N, (1,630); C=O (1,700); 1-R fenol, 1,2-diR-fenol (1,900 , 1,980); NH ₄ , R-NH ³⁺ , C=N=N ⁺ , -C=C-, - (N=N) ⁺ (2,005-2,230); -C≡N (2,370); R-COH (2,850); R-COH (2,900); R-COH (3,000); OH (3,300-3,490)
Cera de zapatos	-C≡C-H (708); C-H (1,187); C-H (1,386); C-H (1,473); C=O (1,737); C≡N, -C≡C- (2,350); H-C=O, C-H (2,847); C-H (2,917 , 2,955).
PEG 20% en agua	Alcohol primario (1,050); C-N (1,245);

	CH (1,350); -CH ₂ -,CO- (1,410); CH ₂ (1,490); C=CH ₂ , C=C=O (1,850-2,240); CO ₂ (2,300); OH (2,900 , 3,200-3,400).
--	--

4.3.4 Análisis termogravimétrico de recubrimientos

El experimento correspondiente de TGA, se hizo en un intervalo de temperaturas entre 25°C y 400°C para los recubrimientos convencionales y el material dendrítico orgánico (Gráfica 11). Para la gelatina se observan dos curvas importantes de descomposición a 160°C y a 350°C, correspondiente a la temperatura de fusión de los compuestos aromáticos, alquinos y nitrilos. Para el lactitol+trehalosa, el comportamiento de la curva es más abrupto y con una caída significativa de la pérdida del 20% en masa a 140°C, correspondiente a la deshidratación y arriba de 280°C inicia la descomposición con una pérdida de masa del 60%. Para el recubrimiento de la lecitina combinada, también existe una descomposición en varias etapas donde los principales cambios ocurren a 50, 155 y 250° C. De igual forma, esto ocurre para los grupos presentes, como cetonas, aromáticos y carbonos saturados, respectivamente. Para la lecitina pura, ocurre un proceso de desorción a 100°C, seguido por una descomposición doble a 200 y 300°C, correspondientes a las cadenas de grupos alifáticos y aromáticos. Para el polietilenglicol en agua ocurre una descomposición simple a 200°C propia de este compuesto con una pérdida de masa del 17%. Para la cera de zapatos se encontró una primera temperatura de deshidratación a 125°C, con una pérdida de masa del 50%, seguida de una descomposición doble a 200 y 350°C con una pérdida de masa del 5% y 35%, respectivamente. La primera correspondiente a anillos aromáticos, nitroaromáticos y alquilbencenos, la segunda a ésteres de ácidos grasos, respectivamente [69]. La lecitina combinada, es el compuesto que más se asemeja al material dendrítico orgánico en cuanto a sus propiedades térmicas, pero la ventaja del material dendrítico orgánico respecto a todos los demás materiales, es que su descomposición ocurre a una temperatura mayor, y

la pérdida de masa es menor hasta esa temperatura; por encima de ese valor sólo hay otro proceso de descomposición.



Gráfica 11. Curvas de TGA de los recubrimientos tópicos utilizados para el cuero.

4.3.5 Análisis de adsorción dinámica de vapor de agua de recubrimientos

Para el experimento final de adsorción, las condiciones experimentales en el DVS fueron las mismas que en todos los procesos anteriores para el cuero recubierto a 60°C. La isoterma para el cuero con material dendrítico orgánico (gráfica 12) presentó un comportamiento tipo III (IUPAC), es decir, convexa respecto al eje de la presión relativa en todo el intervalo de presión, y sin la existencia de un punto B. Esta forma es indicativa de las interacciones débiles entre el adsorbente y el adsorbato sobre el cuero de carácter macroporoso. Este comportamiento es poco común según la literatura y, el significado físico podría resumirse en que el carácter de todo el sistema (cuero-material dendrítico orgánico -vapor de agua) es hidrofóbico, es decir, el vapor de agua interactúa con el material dendrítico orgánico y no con el cuero, por lo tanto, adsorbe el agua sin alcanzar la superficie del material ya que el material dendrítico orgánico impone una barrera que requiere cierto potencial químico para acceder dentro del material; esto no ocurre

en humedades relativas muy altas, hecho favorable pues las condiciones de exhibición convencionales está entre 35 y 65% [70], y en el D.F. existe un valor de humedad relativa anual entre 46-49% [71].

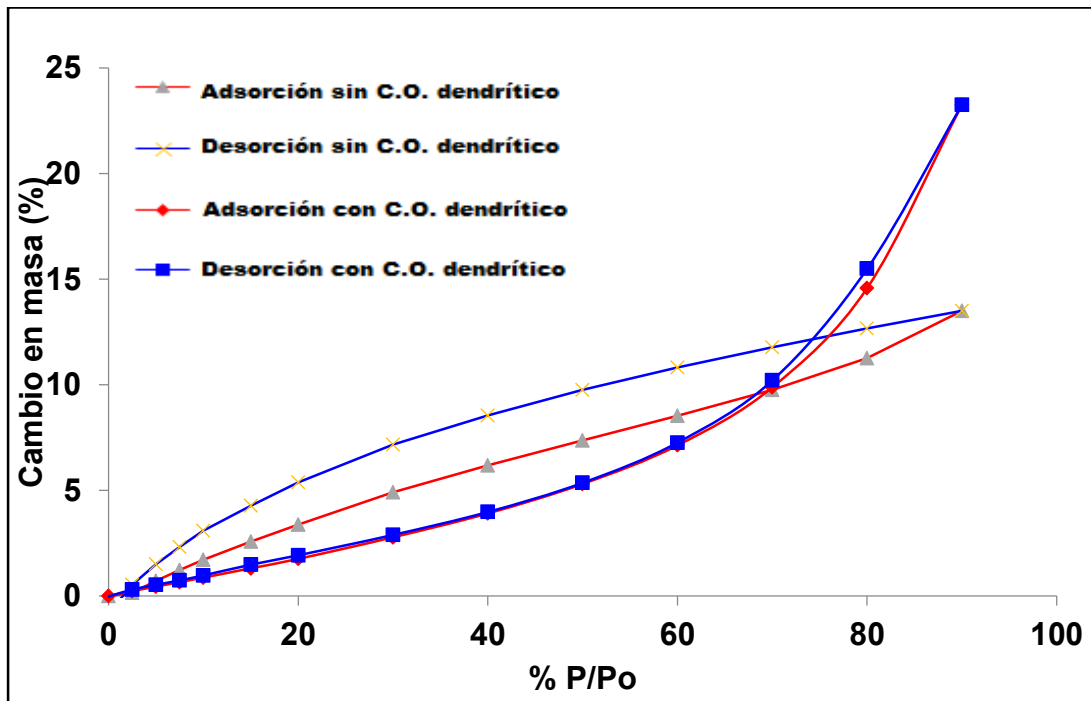
El fenómeno de histéresis que se presenta en la isoterma del cuero sin recubrimiento, indica que existe un proceso de condensación del agua del ambiente sobre la superficie; dicho fenómeno no se presenta en el caso del cuero con material dendrítico orgánico, implicando que no ocurre una adsorción en la superficie del cuero, sino en el recubrimiento directamente, es decir, con el material dendrítico orgánico. La histéresis ocurre cuando hay sitios de adsorción específicos de alta energía, con una entalpía parcial molar de adsorción muy grande, o cuando ocurre una transición de fase como la de condensación (el agua presente está cerca de la temperatura de condensación los campos internos, lo que puede provocar transiciones de fase locales) [72].

Con base en lo anterior, se propone como escenario que el material dendrítico orgánico, al entrar en el cuero, bloquea los sitios de adsorción (excedentes energéticos de la superficie) que provocan la histéresis, es decir, donde existe un sitio de interacción fuerte, el material dendrítico orgánico interactúa, sin generar más sitios adicionales.

Se encontró además por medio de mediciones de diferencia de masa entre la cantidad inicial en el contenedor del compuesto orgánico dendrítico previo al calentamiento en el reactor y, la cantidad final al finalizar el experimento que la cantidad de material dendrítico orgánico adsorbido (descrito en la sección de resultados) por gramo de cuero es de 89.2542 mg.

Generalmente, las histéresis a bajas presiones solo se explican debido a transiciones de fase o a sitios específicos de muy alta energía, ya que en la fase de vapor existe un mínimo de energía, y en el interior del material existe otro valor energético mínimo; en una trayectoria de un punto de mayor energía a otro menor se necesita un potencial químico para atravesar la barrera, donde la diferencia de presión que genera el potencial químico es pequeña, en comparación con la

trayectoria inversa donde se necesita un gradiente de presión mucho mayor y por lo tanto un potencial químico muy grande, en proporción a la altura de la barrera energética.



Gráfica 12. Ciclos de adsorción-desorción con y sin recubrimiento

En cualquier caso, la histéresis presente en el cuero sin material dendrítico orgánico se perdió en todo el intervalo, comparando con la muestra de cuero tratada con material dendrítico orgánico, por lo que es más probable que en el material existan sitios específicos.

Se determinó la entalpía parcial molar de adsorción utilizando la ecuación de Clapeyron y las isotermas a tres temperaturas (Ec. 4). El valor final del calor de adsorción (ΔH_s) parte de la asunción de que el calor de adsorción es exclusivamente exotérmico e independiente de la temperatura.

Si las presiones parciales (P_1 y P_2) a dos temperaturas (T_1 y T_2) y coberturas superficiales idénticas son obtenidas, entonces el calor de adsorción es adquirido directamente vía:

$$\Delta H_s = -R \frac{\ln \frac{P_2}{P_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad \text{ec. 5}$$

La solución de la ecuación parte del hecho de que las isothermas proveen curvas de cambio de masa vs presión parcial de vapor. Las diferentes presiones parciales necesitan tener una cobertura superficial idéntica a diferentes temperaturas conocidas [73]. Esto concuerda favorablemente con el calor promedio de adsorción indicando que las moléculas de agua en la fase vapor interactúan más entre sí y no con la superficie del cuero recubierto con material dendrítico orgánico, efecto que no pasa en el cuero sin material dendrítico orgánico. Estos resultados se ajustan con el hecho de que las isothermas son de un tipo III en el caso del cuero con material dendrítico orgánico y del tipo II cuando no tiene material dendrítico orgánico.

El calor de adsorción es resultado de los medios ciclos de las isothermas de adsorción-desorción para un material a diferentes temperaturas, es decir, el calor (J/mol) entre cada par sucesivo de temperaturas por cambio de masa de la muestra en el experimento. El reporte obtenido por el software del equipo de DVS Advantage (DVS Advance Analysis Suite Versión 6.1) incluye las presiones parciales (mmHg) para cada par de temperaturas tomadas como referencia para el cálculo de calor de adsorción así como el cambio de masa asociado (tabla 15).

Tabla 15. Reporte de análisis de calor de adsorción del cuero sin material dendrítico orgánico

Cambio de masa (dm)	Presión interpolada (P/mmHg)		Calor de adsorción (J/mol) $T_2 \rightarrow T_1$
	T_1	T_2	
1.79	200.20	172.75	10,310.42
3.59	390.83	411.01	-3,519.94
5.38	610.20	712.93	-10,879.70

7.17	858.12	1101.33	-17,447.91
8.96	1087.55	1497.11	-22,348.24
10.76	1291.92	1898.61	-26,920.05
12.55	1453.17	2261.65	-30,930.40
14.34	1604.56	2571.16	-32,968.98
16.14	1755.95	2830.69	-33,388.71

Los valores del calor de adsorción para el cuero con y sin material dendrítico orgánico fueron obtenidos por el software del equipo de DVS (tabla 16). Los resultados permitieron hacer una aproximación de los valores que corresponderían al calor de adsorción del material dendrítico orgánico, al hacer una diferencia numérica entre la entalpía del cuero con material dendrítico orgánico y la entalpía del cuero sin material dendrítico orgánico. Para encontrar el valor de dicha entalpía se calculó el promedio de la entalpía de los últimos 4 puntos de en las isothermas a 15°C y 25°C (T_1 y T_2 de la tabla 12) donde la diferencia numérica fuera más grande, con la finalidad de un mejor ajuste a la ecuación 1.

La entalpía de adsorción del material dendrítico orgánico fue comparado en una aproximación, con la entalpía de exceso (hidratación) reportado en la literatura para etilenglicol y agua, usado como refrigerante en los automóviles (tabla 16) [74]. El valor promedio para el calor de adsorción del etilenglicol y agua reportado en la literatura es de -20,000.33 J/mol comparado con el valor de la entalpía que se presume pertenece al cuero sin material dendrítico orgánico de -31,052.035 J/mol. El ajuste a este valor indica un parámetro de referencia donde el cuero recubierto con algún material de naturaleza polimérica, oscilaría dentro de este rango.

En particular para este trabajo, dichos valores describen que la adsorción del cuero recubierto con el material dendrítico orgánico, tiene un valor medio entre la mezcla etilenglicol-agua y el cuero sin recubrimiento, es decir, la energía involucrada en la adsorción del cuero sin recubrimiento es mayor que la del cuero

recubierto con el material dendrítico orgánico; lo anterior tiene como resultado el efecto de histéresis (irreversibilidad en el proceso de adsorción de vapor de agua en el cuero sin recubrimiento).

Asimismo, la barrera de potencial químico al aplicar el material dendrítico orgánico disminuye cuando éste ocupa los sitios disponibles sobre la superficie del cuero al ser adsorbido, otorgando una “nueva” superficie, particularmente de cadenas de polietilenglicol, favoreciendo un efecto hidrofóbico al sistema y que además, tiene la característica de promover efectos reversibles de adsorción (ausencia de histéresis).

Tabla 16. Valores de entalpía de mezcla etilenglicol-agua

Masa en agua (%)	Δh_{mezcla} (J/mol)
10	-10,000.05
20	-18,000.58
30	-24,000.33
40	-28,000.18
50	-29,000.13
60	-27,000.46
70	-23,000.18
80	-19,000.05
90	-11,000.64

Las presiones de vapor del agua a diferentes temperaturas se calcularon utilizando la ec. de Antoine (ecuación 6) [75].

$$P = e^{C_1} + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln(T) + C_4 T^{C_5} \quad \text{ec. 6}$$

Los coeficientes utilizados se describen en la tabla 17.

Tabla 17. Valores de las constantes para el agua en la ecuación de Antoine

Adsorbato	Agua
C ₁	73.649
C ₂	-7258.2
C ₃	-7.3037
C ₄	4.1653E-06
C ₅	2

Se encontró que la razón de adsorción fue de 82.254 mg de material dendrítico orgánico por gramo de cuero.

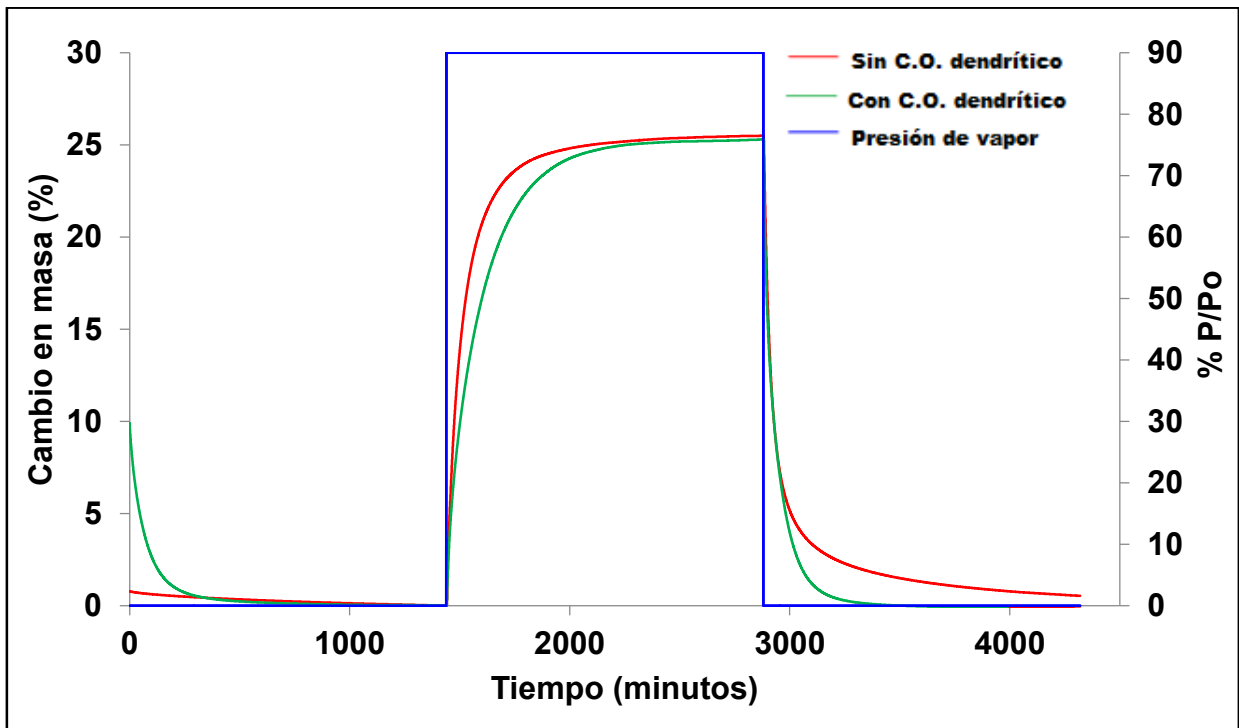
La siguiente etapa de análisis fue la obtención de la cinética de adsorción, superponiendo las curvas de la cinética de adsorción del cuero recubierto y sin recubrimiento (gráfica 13), se puede observar que el cuero sin recubrimiento tiene un inicio cuasilineal con una presión relativa de 0% en el lapso de 0 a 1500 minutos, a diferencia del cuero son material dendrítico orgánico, donde de 0 a 200 minutos, existe una caída de cambio de porcentaje en masa casi del 8% en ausencia de vapor de agua (línea azul de la gráfica 8), esto puede deberse a que desde la aplicación, la naturaleza del sistema de cuero con material dendrítico orgánico repele el agua del ambiente; de 1500 a 2800 minutos, se saturó la atmósfera de vapor de agua hasta un 90%, encontrándose que para el cuero recubierto se adsorbió un porcentaje menor de masa respecto al cuero sin recubrir y, en un tiempo mayor; como se mencionó anteriormente, la interacción del vapor de agua es con el material dendrítico orgánico y no directamente con el cuero. El Debido a que el análisis no puede determinar los resultados experimentales, las curvas muestran una región de saturación que permite asegurar que se alcanzó el equilibrio, infiriendo que el material dendrítico orgánico al adsorber más lento, quizá está disolviéndose o interaccionando con la cadena de polietilenglicol y es lo que hace posible el efecto de adsorción. Lo anterior también confirma la existencia

de la estructura porosa, y por lo tanto, el éxito en la introducción del material dendrítico orgánico en la matriz de cuero, ya que, de no ser así la cantidad de agua reflejada en los resultados de los análisis de DVS, no se hubiera adsorbido al saturar con vapor.

La diferencia en el cambio de masa entre el cuero recubierto y sin material dendrítico orgánico es poco evidente en la cinética, esto se debe a que la cadena de polietilenglicol es grande respecto al tamaño de la molécula del material dendrítico orgánico y esta parte, es la que interacciona con el agua, es decir, debido a la naturaleza anfifílica del material dendrítico orgánico, el vapor de agua del ambiente es atraído hacia la parte polar de los grupos terminales de la cadena de polietilenglicol, por lo tanto, la función final del material dendrítico orgánico no es el de impermeabilizar la superficie, sino hacer la interacción con el cuero más débil, dificultando el paso del agua a través de las cadenas del polietilenglicol. Podría haber también alteración mecánica en el sistema cuero-material dendrítico orgánico (hinchamiento y contracción) sin impedir aun así la protección superficial.

En la etapa final donde la atmósfera ya no está saturada, se observa una caída más abrupta del cuero con recubrimiento en relación a la pendiente de la curva del cuero sin material dendrítico orgánico; es decir, el tiempo para que exista un cambio de masa es menor en el cuero con material dendrítico orgánico, ya que presumiblemente podrían formarse enlaces por puentes de Hidrógeno entre el material dendrítico orgánico y el agua, lo cual podría relacionarse con procesos de fisisorción reflejados en la isoterma, ya que la adsorción depende de la energía libre de la superficie, si la energía es pequeña, es menor que los gradientes de potencial químico, y la trayectoria de adsorción y desorción es la misma. En el caso de la cinética del cuero sin material dendrítico orgánico, la desorción tarda más y, ya que el cambio de masa es menor, físicamente implica que parte del vapor de agua del ambiente condensó quedando en el cuero, es decir, adsorbido, efecto que se quería evitar en este trabajo. La cubierta superficial tiene por lo tanto

más sitios de adsorción que el cuero, sin embargo no interactúa fuerte con él, ya que su cinética es más lenta y la energía necesaria para quitar el agua es menor.



Gráfica 13. Cinética de adsorción del cuero con y sin recubrimiento.

La solución general a un problema de difusión consiste en la especificación de la concentración en todos los puntos (x) y a todos los tiempos (t). Si a un sistema que estaba inicialmente en equilibrio se le introduce un gradiente de concentración, comenzará el proceso difusivo, pero el estado final de equilibrio no se alcanzará inmediatamente, es decir, la razón de cambio en la concentración es la diferencia entre lo que entra al sistema y lo que sale.

Para hacer válida la ecuación 3 como un modelo ajustado a la geometría de las muestras de cuero analizadas, se deben suponer ciertos principios:

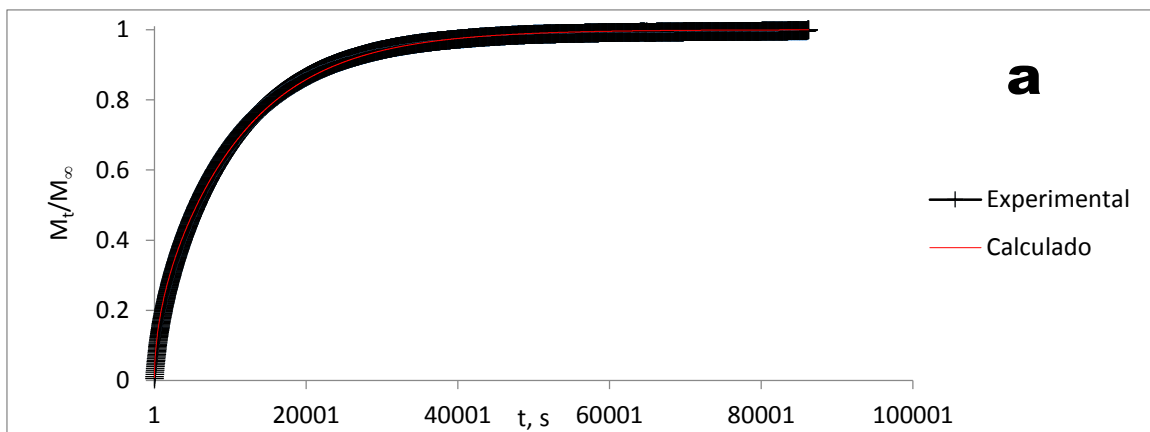
1. Antes de la difusión, cualquier átomo del soluto difundido en el sólido está uniformemente distribuido con una concentración de C_0 .
2. El valor de la adsorción en la superficie es cero e incrementa con la distancia dentro del sólido.

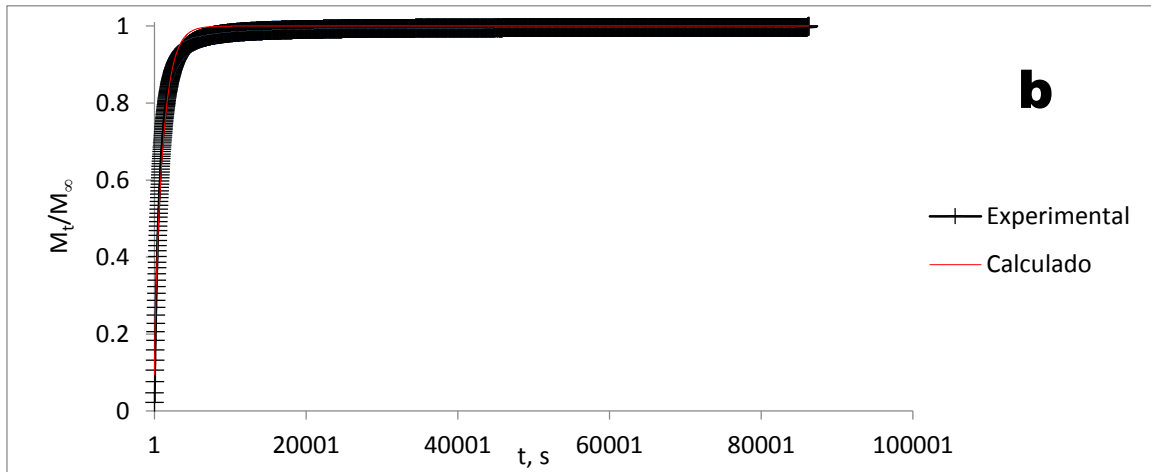
3. El tiempo se toma desde cero en el instante previo al inicio del proceso de difusión [76].

Lo anterior se expresa de ese modo, debido a las interacciones débiles que hay entre el material dendrítico orgánico y el vapor de agua, es decir, al tratarse de una fisiorción, se supone una interacción uniforme en la superficie y, por lo tanto, la concentración de agua para la superficie es igual a la concentración de agua externa, ya que el flujo de vapor de agua es constante durante el experimento.

El valor calculado para el coeficiente de difusión para el experimento de DVS sin material dendrítico orgánico fue de $8.48317 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ contra $8.82103 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ propio del cuero recubierto con material dendrítico orgánico, es decir, para el segundo tiene un orden de magnitud menor.

Para la gráfica 14 correspondiente al cuero sin material dendrítico orgánico, el ajuste tiene una diferencia significativa con un valor de chi cuadrado de menor que para el cuero con material dendrítico orgánico donde además es posible observar un ajuste mejor entre las curvas experimentales y teóricas (Tabla 18).





Gráfica 14. Gráficas comparativas entre curvas experimentales y teóricas para el cálculo de coeficiente de difusión. a) cuero con material dendrítico orgánico b) cuero sin material dendrítico orgánico .

Físicamente los cálculos anteriores implican que la difusión del vapor de agua dentro del cuero, está delimitada por el volumen total disponible y que por lo tanto, para el cuero recubierto con material dendrítico orgánico , existe un proceso difusivo más lento debido a la estructura que dificulta el paso del vapor de agua hacia el cuero, a diferencia de la muestra sin protección alguna, donde la difusión ocurre con mayor facilidad, por lo que el proceso difusivo no es lento y que es además accesible a los poros; el material dendrítico orgánico se adsorbe en sitios libres de la superficie del cuero.

Tabla 18. Error para los datos del cálculo del coeficiente de difusión

Muestra	Error estándar	χ^2
Cuero con material dendrítico orgánico	7.72706E-08	0.997419813
Cuero sin material dendrítico orgánico	3.98958E-08	0.746671556

4.3.6 Microscopía óptica

Como parte de la caracterización óptica, se obtuvieron 4 retazos de piel curtidas y limpiadas de grasa (proceso propio del proveedor) de diferentes especies animales: borrego, bovino, venado y chivo que son utilizados de forma común en el negocio de pieles para textil (Fig. 14). Resulta poco evidente cual haya sido la fuente para la fabricación para el huarache encontrado por los arqueólogos del Museo del Templo Mayor de Tenochtitlan por el estado de deterioro, sin embargo, por una comparación visual de la superficie, podría tratarse de cuero de venado, como se ha reportado en investigación de esta índole [78].

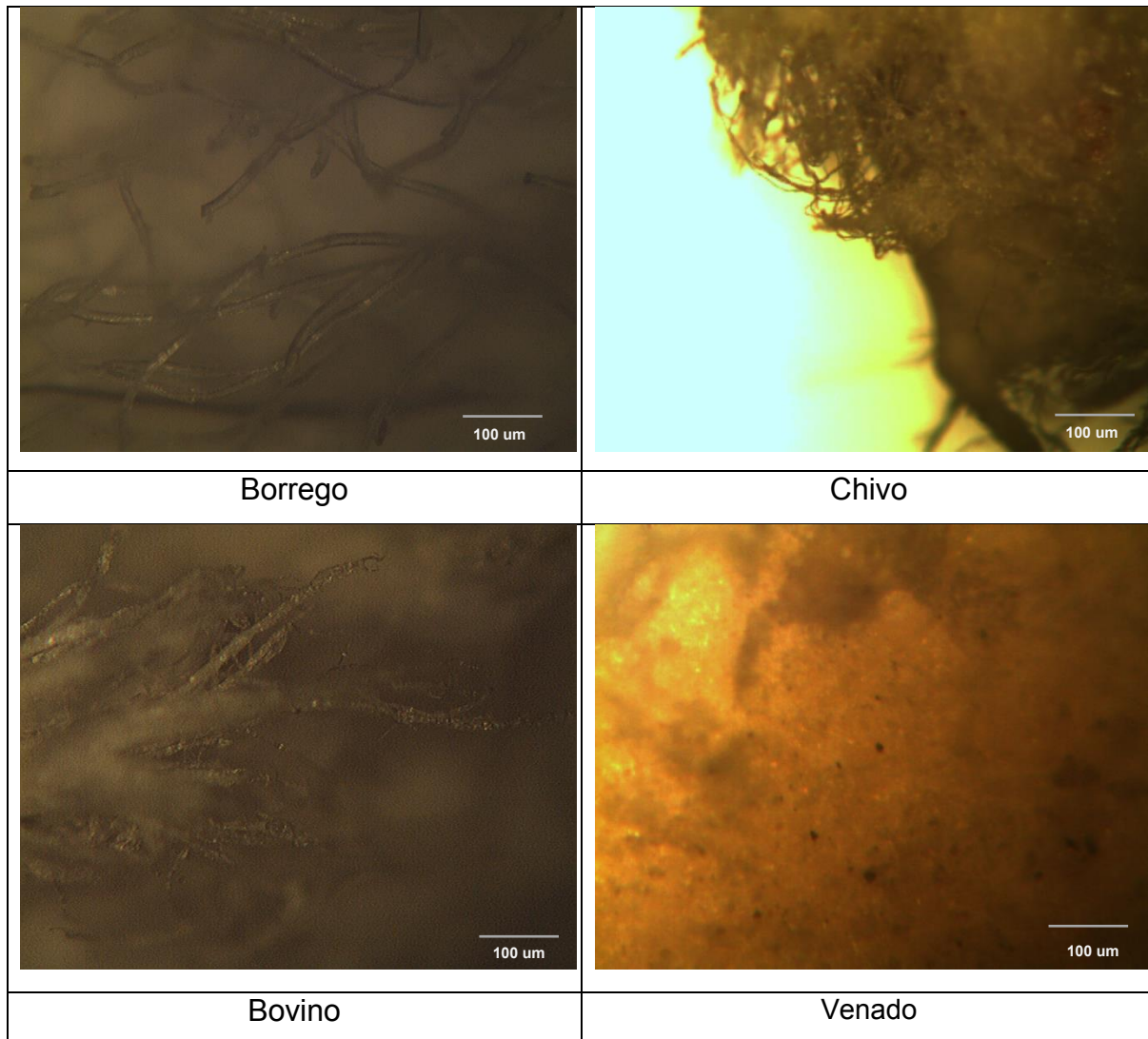
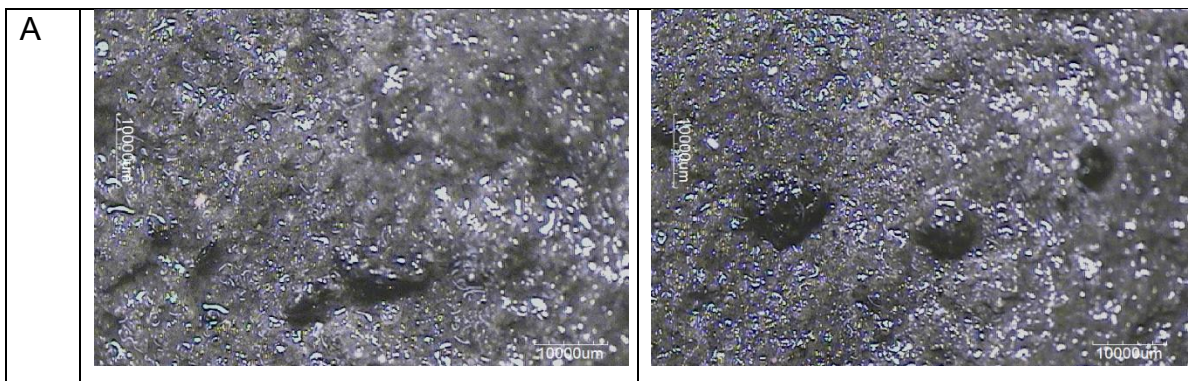


Figura 14. Imágenes obtenidas por microscopio óptico de la superficie de cueros actuales de diferentes especies animales

Asimismo se obtuvieron imágenes superficiales del cuero natural, cuero tratado en ácido cítrico y cuero posterior al recubrimiento con material dendrítico orgánico (a 60°C) con un estereoscopio digital (Fig. 15). Se encontró que para el cuero natural, la consistencia es suave, húmeda y con incrustaciones de algunos minerales en la superficie (imagen derecha de la fig. 15). La tonalidad es más clara respecto al cuero tratado, pero al dejarse expuesta a la intemperie, inmediatamente comienza el proceso de deshidratación. Para la muestra de cuero tratada únicamente con ácido cítrico, hay un efecto similar al del cuero natural pues en condiciones ambiente sin protección, se seca. Se observa además que el tratamiento con ácido cítrico, deja la superficie seca y que además puede remover sales a nivel bulto, dejando algunas grietas que podrían significar un cuarteamiento de la pieza de no darle un tratamiento de protección posterior. Se observa en la imagen izquierda de la figura 15, un hueco que es evidente a simple vista y grietas que al tacto generan el rompimiento de la pieza; esto también es evidente en el borde del cuero (imagen B de la derecha) donde parece el borde de una roca, de igual forma es apreciable el agrietamiento del cuero.



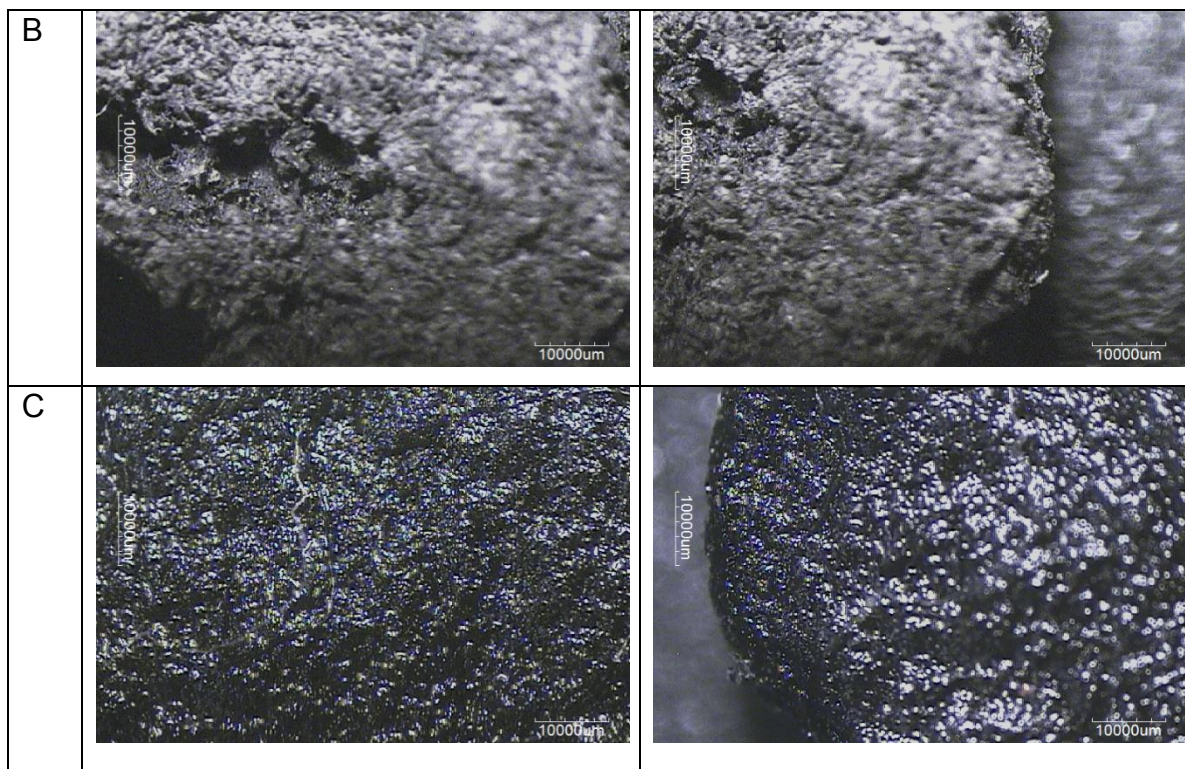


Figura 15. Imágenes obtenidas por microscopio óptico de la superficie de cuero. A) Cuero natural. B) Cuero sin tratamiento alguno y seco al dejarse a la intemperie. C) Cuero recubierto con material dendrítico orgánico a 60°C

Finalmente, para el cuero con material dendrítico orgánico, la apariencia es húmeda, aunque no sea agua lo que queda adsorbida en la superficie ya que “no moja” al tacto, a diferencia del cuero natural. Al dejarse en almacenamiento en un vial sin condiciones especiales, en un periodo de 6 meses no muestra signos de ruptura o agrietamiento y por lo contrario, pese a que se pueden observar algunas partes porosas debido a las condiciones de hallazgo y daño previo (imagen C de la izquierda) la pieza no colapsa al tacto, por lo que se infiere que parte de las propiedades mecánicas pueden ser recuperadas. Se observó también que los bordes recuperan la consistencia uniforme y que se asimila más a la apariencia del cuero sano.

CONCLUSIONES

1. Se sintetizó un material dendrítico orgánico de carácter anfifílico, a partir de reacciones orgánicas sencillas, siguiendo la secuencia sintética reportada de sustitución-succinilación-pegilación.
2. El material dendrítico orgánico tiene una temperatura de descomposición en dos etapas a 237°C y 329.07 °C.
3. El lavado del cuero con ácido cítrico 0.1 M tiene un efecto quelante para el tratamiento previo al recubrimiento, donde el tiempo idóneo es de 14 días, con un cambio de solución cada 3 días para mantener el gradiente de concentración constante.
4. La temperatura que mejor se adecúa al tratamiento de protección, y a la que se recomienda mantener la pieza es de 20°C debido a la histéresis más suave respecto a las temperaturas de 15°C y 25°C.
5. El recubrimiento cuya naturaleza física es más similar al material dendrítico orgánico fue la lecitina combinada, sin embargo, la protección es marginal, pues la aplicación es tópica.
6. La cantidad de material dendrítico orgánico adsorbido por gramo de cuero es de 89.2542 mg.
7. El recubrimiento requiere de un potencial químico a partir de un gradiente de presión y temperatura de 60°C durante 1 semana sellado herméticamente para adsorberse óptimamente.
8. La protección del cuero es superficial, es decir, es adsorbido en los meso y macro poros de la matriz de cuero, donde la parte hidrofóbica del recubrimiento es adsorbida en el interior del cuero y la parte hidrofílica queda fuera de la matriz imponiendo una barrera química de protección para el cuero.
9. Se puede ajustar un modelo de difusión para una geometría de hoja plana (membrana en estado no estacionario), encontrándose un valor del coeficiente de difusión de 8.48317×10^{-5} cm²/s para el cuero sin

recubrimiento contra 8.82103×10^{-6} cm²/s propio del cuero recubierto con material dendrítico orgánico.

10. El valor de la entalpía de adsorción del cuero recubierto con el compuesto orgánico dendrítico oscila entre -20,000.33 J/mol correspondiente a la mezcla etilenglicol+agua y el valor de -31,052.035 J/mol presumiblemente del material de cuero.
11. Se propone el protocolo reportado en este trabajo para aquellos materiales cuya afinidad a compuestos orgánicos pueda ser aprovechada. Así mismo se hace hincapié en el hecho de que la utilización de este nuevo compuesto utilizado en el área de conservación tiene la baja reactividad y compatibilidad de los componentes de material de cuero.

Alcances futuros de este trabajo.

1. Proponer un modelo computacional de difusión del material dendrítico orgánico en el cuero.
2. Encontrar valores de tortuosidad y área específica del cuero.
3. Analizar la estructura interna del material de cuero más específicamente para determinar con mayor precisión el grado de daño por exposición a ambientes no óptimos en su conservación.
4. Encontrar el estado de las propiedades mecánicas del material de cuero para proponer otros medios de adsorción y el alcance de la misma.

REFERENCIAS

- [1] <http://www.templomayor.inah.gob.mx/>
- [2] Jeffrey L. Howard, Krysta Ryzewski, Brian R. Dubay, Thomas W. Killion. Journal of Archaeological Science 53-178-189 Artifact preservation and post-depositional site-formation processes in an urban setting: a geoarchaeological study of a 19th century neighborhood in Detroit, Michigan, USA (2015)
- [3] Christensen, B. B. The Conservation of Waterlogged Wood in the National Museum of Denmark, Studies in Museum Technology. Pgs. 4-10 Vol.1. The National Museum of Denmark, Copenhagen (1970)
- [4] C. Wayne Smith. Archaeological Conservation Using Polymers: Practical Applications for Organic Artifact Stabiization. Texas A & M University Press. College Station (2003)
- [5] A. B. Strzelczyk, Bannach L., Kurowska A. International Biodeterioration & Biodegradation, Vol. 39, No. 4, 301-309. Biodeterioration of Archeological Leather (1997)
- [6] J. Kanagaraj, V. John Sundar, C. Muralidharan. Alternatives to sodium chloride in prevention of skin protein degradation -a case study. Journal of Cleaner Production 13-825-83 (2005)
- [7] I. Vanden Berghe. Towards an early warning system for oxidative degradation of protein fibres in historical tapestries by means of calibrated amino acid analysis. Journal of Archaeological Science 39-1349-1359. (2012)
- [8] Nelson J. Ramos; Guido M. Valverde; Maria T. Alvarez; Enrique Terrazas S.; Alberto Giménez T. Deterioro causado por microorganismos en textil arqueológico y lienzos. Revista Boliviana de Química Volumen 29, No.2 (2012)

- [9] Ribeiro, Valdeorras, Ribeira Sacra. Estudio de la composición polifenólica de vinos tintos gallegos con D.O. Univ. Santiago de Compostela. Tesis de doctorado USC, España (2007)
- [10] Falcão Lina, Maria Eduarda M. Araújo. Tannins characterisation in new and historic vegetable tanned leathers fibres by spot tests. *Journal of Cultural Heritage* 12-149–156 (2011)
- [11] Peacock E.E. Characterisation and Simulation of Waterdegraded Archaeological Textiles: a Review. *International Biodeterioration & Biodegradation* 3547 (1996)
- [12] Muhlen Axelsson, Larsen, and Vestergaard Poulsen Sommer. Dimensional studies of specific microscopic fibre structures in deteriorated parchment before and during shrinkage. *Journal of Cultural Heritage* 13 128–136 (2012)
- [13] Zornoza-Indart Ainara. Manual de conservación de geomateriales utilizados en el patrimonio: Técnicas de desalación. Instituto Geociencias (CSIM-UCM) Departamento de Geomateriales. Madrid (2011).
- [14] J. Kanagaraj, Sastry T. P., Rose C. Effective preservation of raw goat skins for the reduction of total dissolved solids. *Journal of Cleaner Production* 13-959-964. Amsterdam (2005)
- [15] Padma S. Vankar. Desalination 201-14–22 Sodium sulphate as a curing agent to reduce saline chloride ions in the tannery effluent at Kanpur: A preliminary study on techno-economic feasibility (2006)
- [16] Peacock E.E. *International Biodeterioration & Biodegradation* 49-59. Biodegradation and Characterization of Water-degraded Archaeological Textiles Created for Conservation Research (1996)
- [17] Kato, T. Fréchet, J.M.J. *Macromolecules* 22:3818 (1989)

- [18] Mammen, M.; Choi, S.K.; Whitesides, G. M. *Angew. Polyvalent Interactions in Biological Systems: Implications for Design and Use of Multivalent Ligands and Inhibitors*. *Chem. Int. Ed.* 37, 2754-2794; *Angew. Chem.* 110, 2908-2953. (1998)
- [19] Baars, M. W. P. L., Freohling, P. E, Meijer, E. W. *Chem. . Liquid-liquid extractions using poly(propylene imine) dendrimers with an apolar periphery Commun.* 1959-1960 (1997)
- [20] Andres, R.; De Jesus, E.; Flores, J. C. *Catalysts based on palladium dendrimers*. *New J. Chem.* 31, 1161-1191(2007)
- [21] Uppuluri, S.; Keinath, S. E.; Tomalia, D. A.; Dvornic, P. R. *Newtonian flowbehaviour of medium and highly concentrated solutions of polyamidoamine (PAMAM) dendrimers in ethylenediamide (EDA) solvent. Macromolecules* 31, 4498-4510. *Rheology of dendrimers. I.* (1998)
- [22] Dvornic, P. R.; Uppuluri, S. *Dendrimers and Other Dendritic Polymers*; Fréchet, J. M. J., Tomalia, D. A., Eds.; John Wiley & Sons Ltd., (2001).
- [23] Poorva Goyal. *Development of Dendritic and Polymeric Scaffolds for Biological and Catalysis Applications*. Ph. D. Thesis. Georgia Institute of Technology. May (2009).
- [24] Holger Frauenrath. *Dendronized polymers—building a new bridge from molecules to nanoscopic objects*. *Prog. Polym. Sci.* 30, 325–384 (2005)
- [25] Sunder, A.; Mülhaupt, R.; Haag, R.; Frey, H. *Hyperbranched Polyether Polyols: A Modular Approach to Complex Polymer Architectures*. *Adv. Mater* 12, 235-239 (2000).
- [26] Carraher, C. E., *Capítulo II: Polymer Structure*. *Jr. Polymer Chemistry*; 6th ed.; Marcel Dekker, Inc. New York, USA (2003).

- [27] Kim, Y. H. and Webster, O., "Hyperbranched polymers (reprinted from star and hyperbranched polymers, pg 201-238, 1999)," *Journal Of Macromolecular Science-Polymer Reviews*, vol. C42, no. 1, pp. 55–89 (2002)
- [28] YH Kim; Webster, *Journal of American Chemical Society*. Water soluble hyperbranched polyphenylene: a unimolecular micelle? 112, 4592-4593 (1990)
- [29] Hawker, C. J., Lee, R.; Fréchet. One-step synthesis of hyperbranched dendritic polyesters. *J. Am. Chem. Soc.* 113, 4583-4588 (1991)
- [30] Fréchet, J. M. J., Hawker, C. J. *Comprehensive Polymer Science*, 2nd Supplement, Pergamon: Oxford, England; pp 140-206 (1996)
- [31] Dendritic polymers: a brief historical perspective. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 40:2719–2728 (2002)
- [32] Fréchet, J. M. J.; Hawker, C. J.; Gitsov, I.; Leon, J. W. J. Dendrimers and hyperbranched polymers: two families of three-dimensional Macromolecules with similar but clearly distinct properties. *Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* A33, 1399-1425 (1996)
- [33] Fritz Vögtle. *Dendrimer Chemistry.*, Editorial Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim Inglaterra (2009).
- [34] Spangenberg E. Jorge, Montserrat Ferrer, Pascal Tschudin, Marquita Volken, Albert Hafner. *Journal of Archaeological Science* 37, 1851–1865. Microstructural, chemical and isotopic evidence for the origin of late neolithic leather recovered from an ice field in the Swiss Alps (2010)
- [35] Venkatasubramanian Sivakumar. Influence of ultrasound on diffusion through skin/leather matrix. *Chemical Engineering and Processing* 47, 2076–2083 (2008)

- [36] Venkatasubramanian S., Paruchuri G. Rao. Studies on the use of power ultrasound in leather dyeing. *Ultrasonics Sonochemistry*. Volume 10, Issue 2, (2003)
- [37] Liu Cheng-Kung. Lubrication of leather with polyethylene glycol. *The Journal of the American Leather Chemists Association* Vol. 97, no9, pp. 355-368 (2002)
- [38] Mohammad Jamal Azhar Zakira. Innovative material from paper and pulp industry for leather processing. *Journal of Cleaner Production*. Volume 104, 1 (2015)
- [39] Karel Kolomazník. Non-linear diffusion model for optimization of leather manufacturing: Lime extraction from calcimine. *Chemical Engineering Science* 65, 780–785 (2010)
- [40] J.S. Piccin. Kinetics and isotherms of leather dye adsorption by tannery solid waste. *Chemical Engineering Journal* 183, 30–38 (2012)
- [41] R. Byron Bird. *Fenómenos de transporte*. 2° Edición, Editorial Limusa Wiley (2006).
- [42] José Antonio Nava Ramírez. Descripción física de la desorción del agua en materiales nano estructurados de Nitrosil Pentaciano Ferratos. Tesis de Licenciatura, UNAM (2006)
- [43] J. Crank. *The mathematics of diffusion*. Brunel University, Uxbridge, England. Second edition (1975)
- [44] Gelacio Aguilar. *Adsorción y Catálisis*. Textos UAP, Puebla, México (1985)
- [45] Fintervaloise Rouquerol. *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications*. Academic Press (1999)
- [46] Herbert B. Callen. *Thermodynamics and an introduction to thermostatics*. John Wiley and sons Editorial. Second Edition, New York (1987)

- [47] Annamaria Sevesa .The microbial degradation of silk: a laboratory investigation. *International Biodeterioration & Biodegradation* 42-203-211 (1998)
- [48] Amir Ershad-Langroudi. Thermal analysis on historical leather bookbinding treated with PEG and hydroxyapatite nanoparticles. *J. Therm. Anal Calorim.* 120:1119–1127 (2015)
- [49] <http://Hyperphysics.phy-astr.gsu.edu>
- [50] K. S. W. Sing. Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity Prepared for publication by *Pure & Appl.Chem.*, Vol.54, No.11, pp.2201-2218, (1982)
- [51] Brian C. Smith. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Second Edition. CRC Press (2011)
- [52] Eduardo J. Bottani. *Química General*. Editorial Universidad Nacional del Litoral, Argentina (2006)
- [53] Fridrun Podczcek, Brian E. Jones. *Pharmaceutical Capsules* Pharmaceutical Press, España (2004)
- [54] Benjamin K. Simpson. John Wiley & Sons. *Food Biochemistry and Food Processing*, Canadá (2012)
- [55] Lyn O'Brien-Nabors. *Alternative Sweeteners*, Third Edition, Revised and Expanded. CRC Press, N.Y. USA (2001)
- [56] *Food Chemicals Codex*. United States Pharmacopeial Convention. *US Pharmacopeia Conv.* USA (1984)
- [57] Anthony Pometto, Kalidas Shetty, Gopinadhan Paliyath, Robert E. Levin. *Food Biotechnology*, Second Edition. CRC Press, USA (2005)
- [58] David P. Clark, Nanette Jean Pazdernik. *Biotechnology: Applying the Genetic Revolution*. Elsevier, England (2009)
- [59] Sapir L. Linking trehalose self-association with binary aqueous solution equation of state. *J. Phys Chem B.* 115(4):624-34 Jerusalem, Israel (2011)
- [60] Morris Kates. *Glycolipids, Phosphoglycolipids and Sulfoglycolipids*. Springer Science & Business Media, N.Y. USA (1990)

- [61] Sisir Bhattacharya. Molecular Mobility in Amorphous Pharmaceuticals Implications of Heterogeneity. ProQuest, USA (2008)
- [62] Phyllis A. Prescription for Nutritional Healing. Balch Penguin, NY, USA (2006)
- [63] Yeshajahu Pomeranz. Functional Properties of Food Components. Academic Press, Suiza(2012)
- [64] David R. Erickson. Edible Fats and Oils Processing: Basic Principles and Modern Practices : World Conference Proceedings The American Oil Chemists Society, Illinois, USA(1990)
- [65] C. R. Scholfield. Composition of soybean lecithin. Journal of the American Oil Chemists Society October Volume 58, Issue 10, pp 889-892, Illinois, USA(1991)
- [66] H. Stephen Stoke. General, Organic, and Biological Chemistry. Cengage Learning Editorial Lexington, USA (2008)
- [67] José O. Valderrama. Información Tecnológica. Vol. 11,N.º 2 ISSN 0716-8756. Publicado por Centro de Información Tecnológica, Chile (2000)
- [68] Carl S. Marvel. Introducción a la Química Orgánica de las Macromoléculas de Síntesis, Ed. Reverté, España (1962)
- [69] Douglas A. Skoog, Donald M. West,F. Fundamentos de química analítica, Volumen 2. Ed. Reverté, Barcelona(1997)
- [70] <https://documentacionmuseologica.files.wordpress.com/2013/06/13-protocolos-de-seguridad-comeri-17-de-abril-2012-ajustes-definic-prot1.pdf>.
- [71]http://www.inegi.gob.mx/prod_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/integracion/sociodemografico/medioambdf/2002/archivo5.pdf
- [72] Jesús Biel Gayé. Formalismo y métodos de la termodinámica, Volumen 1. Editorial Reverté, España (1998)
- [73] P.W. Atkins, J. De Paula, Química Física, 8ª Ed. (en castellano), Editorial Panamericana, Inglaterra (2008)
- [74] H. E. Avery, D. J. Shaw. Cálculos superiores en química física. Editorial Reverté, España (1981)

[75] Teoría del Manual del software TA Universal Analysis Advantage Software v5.5.20, equipo DVS

[76] M. Cardona. Difussion in solids. Springer Series, Berlin (2007)

[77] Jeferson S. Piccin. Dye Adsorption by Leather Waste: Mechanism Diffusion, Nature Studies, and Thermodynamic Data. J. Chem. Eng. Data, 58 (4), pp 873–882, Brazil (2013)

[78] Perdigón J. México en el Tiempo No. 20 septiembre/octubre, Editorial México desconocido, Instituto Nacional de Artes Históricas, México D.F. (1997)