



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

IDENTIFICACIÓN MEDIANTE TÉCNICAS ANALÍTICAS DE
RESIDUOS ORGÁNICOS EN CONSTRUCCIONES DE TIERRA
EN SITIOS PREHISPÁNICOS DE MÉXICO Y GUATEMALA,
UBICADOS EN DISTINTOS AMBIENTES

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

Laura Judith Chávez González



Ciudad de México

AÑO 2019



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: José Federico del Río Portilla**
VOCAL: **Profesor: Marisol Reyes Lezama**
SECRETARIO: **Profesor: Alfonso Romo de Vivar Romo**
1er. SUPLENTE: **Profesor: Allan Noé Domínguez Romero**
2º SUPLENTE: **Profesor: Manuel Eduardo Espinosa Pesqueira**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 2-7, Instituto de Química, UNAM, Circuito Exterior C.P. 04510, Insurgentes Sur, Ciudad Universitaria, CDMX.

ASESOR DEL TEMA:

Alfonso Romo de Vivar Romo

SUPERVISOR TÉCNICO:

Annick Jo Elvire Daneels Verriest

SUSTENTANTE:

Laura Judith Chávez González

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, a la Facultad de Química y al Instituto de Química por todas los conocimientos adquiridos para mi formación académica y personal.

Al Dr. Alfonso Romo de Vivar, mi asesor y persona a cargo del laboratorio 2-7 de Productos Naturales por compartir conmigo sus grandes conocimientos. También por impulsarme y apoyarme durante esta investigación y culminación de mis estudios.

A la Dra. Annick Daneels por aceptarme en sus proyectos de investigación, por los conocimientos adquiridos, su paciencia y apoyo incondicional durante toda esta etapa.

Al proyecto PAPIIT IN400816 a cargo de la Dra Annick Daneels por la beca de conclusión de estudios otorgada durante el periodo 02-2018 a 12-2018.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de licenciatura (titulación) otorgada dentro del marco del proyecto CB2015-254328 a cargo de la Dra. Annick Daneels, durante el periodo 02-219 a 11-2019.

A las maestras Amira Arciniegas, Ana Lidia Pérez, Emma Maldonado por sus consejos y apoyo durante el proyecto.

Agradecimientos a la Dra. Marisol Reyes, a la M. en C. Mayra León y al M. en C. Everardo Tapia del Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y Conservación del Patrimonio Cultural LANCIC-IQ-UNAM a través de los proyectos financiados CONACYT LN 260779, LN 279740, LN 293904 por su asistencia técnica, capacitación y apoyo durante la elaboración del presente trabajo.

A la Dra. Edith Cienfuegos y al M. Francisco Otero del Laboratorio de isótopos estables en el Instituto de Geología en marco del proyecto CONACyT CB2015-254328 por su asistencia técnica.

Al Dr. Rubén Gaviño y a la Dra. Isabel Chávez por los análisis por RMN; al Dr. Francisco Pérez y al Ing. Luis Velasco por los análisis de EM en el Instituto de Química.

TABLA DE CONTENIDO

Agradecimientos.....	III
Tabla de contenido	IV
Lista de ilustraciones	VI
Lista de tablas	IX
Glosario	X
Lista de abreviaturas.....	XI
1. Resumen.....	1
2. Introducción	3
3. Antecedentes.....	6
3.1. Construcción de tierra en el mundo antiguo	6
3.2. Construcción de tierra en Guatemala	8
3.3. Construcción de tierra en México	9
3.4. Estudio de los aditivos en la construcción de tierra prehispánica	10
3.4.1. Biomarcadores.....	10
3.4.2. Lípidos.....	11
3.4.2.1. Ácidos grasos	11
3.4.2.2. Terpenos.....	13
3.5. Técnicas analíticas.....	16
3.5.1. Espectrometría de masas	16
3.5.2. Cromatografía.....	17
3.5.3. Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas	18
3.5.4. Resonancia Magnética Nuclear	19
3.6. Preparación de muestra	20
3.6.1. Extracción asistida por ultrasonido	20
3.6.2. Derivatización.....	21
3.7. Antecedentes del proyecto.....	22

4.	<i>Justificación</i>	29
5.	<i>Objetivos</i>	30
5.1.	Objetivo general.....	30
5.2.	Objetivos particulares	30
6.	<i>Procedencia de las muestras</i>	31
6.1.	Muestras de clima tropical húmedo	31
6.2.	Muestras de clima semiárido	33
7.	<i>Materiales y métodos</i>	34
8.	<i>Metodologías</i>	35
8.1.	Extracción	36
8.2.	Análisis general por CG-EM.....	37
8.3.	Metodología para derivatizar	38
8.4.	Metodología bitumen	39
8.5.	Metodología para la preparación de muestras de referencia	42
8.5.1.	Pintura negra en cerámica.....	43
8.5.2.	Semillas de <i>Lepidium virginicum</i>	44
9.	<i>Resultados y discusión</i>	45
9.1.	Muestras de trópico húmedo	45
9.2.	Muestras de clima semiárido	68
9.3.	Consideraciones generales sobre la contaminación de muestras	76
10.	<i>Conclusión</i>	78
11.	<i>Bibliografía</i>	80

LISTA DE ILUSTRACIONES

Ilustración 2.1. Sitios en México con arquitectura de tierra analizados (google maps 19/08/19)	3
Ilustración 3.1. Cuartos de almacenamiento en templo de Ramses II en Gourná, Egipto (Siglo XIII a. C.) (Orellana, 2017).....	6
Ilustración 3.2. Ciudad de Bam, Irán (Siglos XVI-XVII d. C.) (Gray, s. f.).....	7
Ilustración 3.3. Gran muralla china (sector del siglo XVI d. C.) (Mattes, 2016)	7
Ilustración 3.4. Chan Chan, Perú (Siglo X a XIV d. C.)(Williams, 2007).....	8
Ilustración 3.5. Kaminaljuyú, Guatemala (Siglo III-V d. C.) (Ministerio de cultura y deporte, s. f.)	9
Ilustración 3.6. Paquimé, Chihuahua (SIGLO XII-XIV d. C.). Construcción realizada con tierra (INAH, s. f.)	9
Ilustración 3.7. Ejemplo de reacción de esterificación de glicerina con ácido graso para la formación del triglicérido triestearina	11
Ilustración 3.8. Ejemplos de ácido grasos, a) saturado, b) monoinsaturado, c) diinsaturado	12
Ilustración 3.9. Estructura del isopreno	13
Ilustración 3.10. Diagénesis del fitol a fitano (Wolf & Chilingarian, 1994).....	15
Ilustración 3.11. Diagénesis del fitol a pristano (Wolf & Chilingarian, 1994) .	15
Ilustración 3.12. Proceso de la separación de una mezcla (A y B) y señal al pasar por el detector cada componente al eluir.....	17
Ilustración 3.13. Niveles de energía para un núcleo con momento angular de espín de $1/2$ (Vázquez y Misra, 2019).....	19
Ilustración 3.14. Descripción de efecto de cavitación (Vinatoru, 2017).....	20
Ilustración 3.15. Reacción de sililación con BSTFA (Moldoveanu y David, 2015)	21
Ilustración 3.16. Pirámide del Sitio Arqueológico La Joya, Veracruz, Siglo II d. C. (Banco de boletines UNAM, 2008).....	23
Ilustración 3.17. Monitoreo de adobes experimentales de prueba. C: sin estabilizante, m: extracto de malva, g: extracto de guácima, b: bitumen, a: emulsión asfáltica (Kita et al., 2014).....	23

Ilustración 3.18. Espectro de masas por impacto electrónico de aplanado de Plataforma Norte (M17-CI) en La Joya	25
Ilustración 3.19. Biomarcadores terpano 191 m/z, esterano 217 m/z	26
Ilustración 3.20. Estructura del compuesto fitchelite (nor-abietano)	27
Ilustración 3.21. Estructuras de los triterpenos.....	28
Ilustración 3.22. Objetos de cerámicos pintados con bitumen en La Joya Veracruz (Daneels et al., 2018)	28
Ilustración 8.1. Muestras extraídas, concentradas y preparadas para su análisis por CG-EM	36
Ilustración 8.2. Diagrama que ilustra el proceso de derivatización.....	38
Ilustración 8.3. Ejemplo de columna flash	40
Ilustración 8.4. Diagrama de la metodología para realizar la separación de la muestra por el método bitumen (Connan, 2012)	41
Ilustración 8.5. Muestra de cerámico con pintura negra (bitumen) de la Joya	42
Ilustración 8.6. Planta <i>Lepidium virginicum</i> (Bye, 2012)	43
Ilustración 8.7. Semillas de la planta <i>Lepidium virginicum</i> recolectada.....	43
Ilustración 8.8. Centrifugadora utilizada	44
Ilustración 9.1. Cromatograma de muestra de enlucido de Tamaulipas (TMP-2) derivatizada. Los ácidos palmítico, mirístico y esteárico se encuentran en su forma derivatizada	49
Ilustración 9.2. Cromatograma de muestra de adobe de Veracruz (M6.A) derivatizada. Los ácidos palmítico, mirístico y esteárico se encuentran en su forma derivatizada	49
Ilustración 9.3. Cromatograma de muestra de rampa (GTM-11) de Guatemala derivatizada. Los ácidos palmítico, mirístico se encuentran en su forma derivatizada	50
Ilustración 9.4. Amida a partir del ácido erúxico (13-docosenoico)	51
Ilustración 9.5. Compuestos nitrogenados provenientes del ácido oleico (Simoneit & Rushdi, 2003).....	52
Ilustración 9.6. Dehidroabietato de metilo partiendo de ácido abiético	54

Ilustración 9.7. Cromatograma de muestra de Paleosuelo (M3-PS) derivatizada. Los ácidos palmítico, mirístico y estreárico se encuentran en su forma derivatizada	57
Ilustración 9.8. Fracción de asfalteno de muestra de adobe de Veracruz	61
Ilustración 9.9. Cromatograma de muestra de cerámica de Veracruz pintada con bitumen con perfil de hidrocarburos lineales de C ₁₆ a C ₃₀	62
Ilustración 9.10. Cromatograma de piso (MP-85P) de La Joya, fracción saturados con perfil de hidrocarburos lineales de C ₁₆ a C ₂₇	62
Ilustración 9.11. Cromatograma de piso (TMP5-P) fracción desasfaltada de Loma Real, Tamaulipas.....	64
Ilustración 9.12. Espectro de masas por impacto electrónico de muestra de piso (TMP5-P) de Tamaulipas	66
Ilustración 9.13. Espectro de masas por IE ⁺ de muestras de Guatemala (GTM-MC8).....	67
Ilustración 9.14. Espectro de masas por IE ⁺ de semillas <i>Lepidium virginicum</i>	67
Ilustración 9.15. Cromatograma de muestra de chaflan (Mi-5) de Michoacán	72
Ilustración 9.16. Cromatograma de muestra de piso exterior (Teo-7) de Teotihuacán	72
Ilustración 9.17. Espectro de masas experimental de 13-Docosenamida-(Z) ..	73
Ilustración 9.18. Espectro de masas del compuesto 13-Docosenamida-(Z) de la biblioteca NIST	73
Ilustración 9.19. Espectro de RMN ¹ H en CD ₃ OD (metanol deuterado) de muestra de muro interior (Teo-01) de Teotihuacán	74
Ilustración 9.20. Espectro de masas por impacto electrónico de la muestra de muro interior (Teo-02) de Teotihuacán	75
Ilustración 9.21. Espectro de masas por impacto electrónico de la muestra de piso exterior (Mi-9) de Michoacán	75
Ilustración 9.22. Estructuras de compuestos impureza en las muestras	77

LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1. Nombre y estructura de ácido grasos saturados.....	12
Tabla 3.2. Nombre y ejemplos de terpenos.	13
Tabla 6.1. Muestras de la Blanca, Guatemala	31
Tabla 6.2. Muestras de La Joya, Veracruz	32
Tabla 6.3. Muestras de Lomas del Real, Tamaulipas	32
Tabla 6.4. Muestras de Teotihuacán	33
Tabla 6.5. Muestras de Huetamo, Michoacán	33
Tabla 9.1. Muestras analizadas por metodología general.....	46
Tabla 9.2. Cantidad de muestra extraída y de extracto de Veracruz, Tamaulipas y Guatemala para su derivatización.....	47
Tabla 9.3. Comparación de muestras de construcción derivatizadas de trópico húmedo con biblioteca NIST 14	48
Tabla 9.4. Comparación de muestras de paleosuelos derivatizados en Veracruz	56
Tabla 9.5. Muestras analizadas con procedimiento de bitumen de sitios con clima de trópico húmedo.....	58
Tabla 9.6. Comparación de la fracción de hidrocarburos saturados en muestras de construcción de La Joya, Veracruz	63
Tabla 9.7. Valores isotópicos de muestras de bitumen y construcción de Tamaulipas	65
Tabla 9.8. Muestras de clima semiárido extraídas por metodología general	68
Tabla 9.9. Comparación de compuestos principales en muestras de clima semiárido	70

GLOSARIO

Adobe Pieza constructiva hecha de barro secada al sol.

Aglutinante Material con propiedades de adhesión que se utiliza para unir materiales entre si.

Bitumen Parte soluble del asfalto o chapopote en nahuatl

Diagénesis Alteración química, biológica y física de materia orgánica en sedimentos causados por temperatura menor a 50 °C

Enlucido Capa que se utiliza como acabado para la construcción; también se llama repello o aplanado. Generalmente el enlucido se refiere a la última capa de fijación por encima del repello o aplanado.

Paleosuelo Suelo de superficie que quedó posteriormente recubierto por procesos naturales (sedimentos de anegación) o antrópicos (construcción de edificios).

Repello Recubrimiento de paredes de muros o taludes (ver enlucido). El piso es un repello, pero con la particularidad de ser horizontal y presentar mayor desgaste por el tránsito peatonal.

Construcción de tierra cruda Construcción realizada con mezcla de tierra en forma de adobe o tierra apisonada.

Limo Sedimento de tierra (rocas) el cual es rico en material orgánico

LISTA DE ABREVIATURAS

B₀	Campo magnético externo
δ¹³C	Composición isotópica de ¹³ C
BSTFA	Bis(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide
CG	Cromatografía de Gases
CG-EM	Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de Masas
CH₂Cl₂	Diclorometano
CHCl₃	Cloroformo
EM	Espectrometría de Masas
IE⁺	Impacto Electrónico
IR	Infrarrojo
m	Metro
min	Minuto
mm	Milímetro
MOE	Material Orgánico Extraído
NIST 14	Mass Spectral Library of National Institute of Standards and Technology
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RMN ¹H	Resonancia Magnética Nuclear de protón
SIM	Single Ion Molecular (siglas en inglés)
snm	Sobre nivel del mar
TMS	Trimetilsilil
TR	Tiempo de retención
VPDB	Vienna PeeDee Belemnite (siglas en inglés del estándar para ¹³ C)
ΔE	Diferencia de energía

1. RESUMEN

En México la tierra cruda se usó ampliamente como material de construcción desde el norte del país en el Estado de Chihuahua donde se encuentra Paquimé, hasta regiones del trópico húmedo y de clima semiárido donde existen construcciones que se realizaron con este material y que se han conservado por más de un milenio. Para evaluar la presencia de posibles aditivos orgánicos usados para estabilizar la tierra de construcción en distintos ambientes ecológicos, en el presente trabajo se estudian muestras constructivas (adobes, pisos y repellos) de 6 sitios mexicanos: La Joya (Veracruz), Loma Real (Tamaulipas), Teotihuacán (Estado de México) y 3 sitios en el municipio de Huetamo (Michoacán), además del sitio de La Blanca en Guatemala. La Joya, Loma del Real y La Blanca están en zonas costeras de ambiente tropical, las de Teotihuacán y del área de Huetamo están en zonas semiáridas.

El estudio consistió en la extracción por sonicación con $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 2:1 de residuos orgánicos de los materiales de construcción y el posterior análisis de los extractos por Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de Masas en modo SCAN; cuando el material fue suficiente, el análisis se complementó con Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de protón y Espectrometría de Masas por Impacto Electrónico.

La mayoría de las muestras de La Joya y Loma Real, que se ubican en áreas con afloramientos naturales de petróleo, mostraron la presencia de asfaltenos, además de abundancia de hidrocarburos con presencia de fitano y pristano los cuales se encuentran en petróleo y son considerados como posibles biomarcadores; además en las muestras de La Joya se detectó presencia de triglicéridos, principalmente en el edificio Plataforma Norte identificándose dipalmitoilmiristina, mismo triglicérido que se

identificó en muestras de Tamaulipas, las que también provienen de trópico húmedo.

Las muestras de construcción de Teotihuacán y Michoacán, provenientes de clima semiárido, tienen triglicéridos en los que predomina la palmitoilpalmitoleina, mientras en muestras de Guatemala se detectaron triglicéridos parecidos a los de la Brassicacea *Lepidium virginicum*. Todas las muestras, tanto de clima tropical húmedo como de clima semiárido, con excepción de las de La Joya, Ver., contienen amidas con predominio de 13-docosenamida-(Z). La presencia de fuertes señales de esta sustancia en las muestras constructivas posiblemente sea el resultado de la reacción del ácido erúxico proveniente de plantas de la familia *Brassicaceae* con el NH_3 liberado de materia orgánica como heces humanas y/o animales por el calor generado por fuego accidental o provocado.

2. INTRODUCCIÓN

En este trabajo se busca aislar y comparar el material orgánico que posiblemente sirvió como aglutinante para la estabilización de construcciones de tierra cruda tales como pirámides y palacios en diferentes sitios arqueológicos de México y Guatemala. Para poder evaluar si se usaba un mismo aglutinante o distintos lo que permitiera que dichas construcciones siguieran en pie hasta nuestros días. Se realizó un análisis comparativo entre el material orgánico proveniente de sitios de clima semiárido y el de trópico húmedo. El planteamiento es parte de los objetivos del proyecto CONACyT Ciencia Básica CB205 254328 "Identificación de una tecnología prehispánica de construcción con tierra cruda", a cargo de la Dra. A. Daneels, del Instituto de Investigaciones Antropológicas de la UNAM (IIA-UNAM).

Se estudiaron muestras de cuatro sitios de la República Mexicana y uno en Guatemala (ilustración 2.1).



Ilustración 2.1. Sitios en México con arquitectura de tierra analizados (google maps 19/08/19)

Las características de los lugares que se estudiaron y la información sobre el origen de las muestras son las siguientes (Ávalos, 2019):

- La Joya, Veracruz (10 m snm): se encuentra en el trópico húmedo con alta precipitación pluvial (1500-2000 mm). La arquitectura del asentamiento inicia entre 400-100 a. C., y el sitio se abandona en el 1000 d. C. Las muestras provienen tres edificios (Pirámide, Plataforma Este y Plataforma Norte), obtenidas en varias temporadas del Proyecto Exploraciones en el Centro de Veracruz, de la Dra. Annick Daneels, del IIA-UNAM.
- Lomas del Real, Tamaulipas (10 m snm): tiene una ocupación entre el 350a. C. y el 200 d. C.; este sitio también se encuentra en el trópico húmedo, casi en la orilla del Golfo de México, teniendo una precipitación anual entre 900 y 1100 mm. Las muestras provienen del proyecto de salvamento del Mtro. Gustavo Ramírez Castilla, del Centro INAH Tamaulipas.
- La Blanca, Guatemala (15 m snm): la ocupación de este lugar fue entre los años 900 – 600 a. C., siendo las muestras de dicho lugar las más antiguas a analizar en este proyecto. Este lugar, ubicado cerca de la costa del Pacífico, tiene una precipitación pluvial anual de 1500 mm aproximadamente. Las muestras provienen del Proyecto Arqueológico La Blanca, del Dr. Michael Love, California State University, Northridge.
- Teotihuacán, Estado de México (2302 m snm): surge como centro principal del altiplano entre los años 100 y 550 d. C. (Manzanilla, 2008); tiene una precipitación pluvial anual de 500 - 600 mm. Las muestras vienen del Proyecto Plaza de las Columnas del Dr. David Carballo, Boston University.

- Huetamo, Michoacán (370 m snm): fue edificado entre los años 250 y 535 d. C.; se encuentra en la Tierra Caliente de Michoacán y tiene una precipitación de 600 – 1000 mm (INEGI, 2009). Las muestras son del Salvamento de la Presa Chihuero del Dr. José Luis Punzo Díaz, del Centro INAH Michoacán.

Todas las muestras consisten en fragmentos de elementos constructivos (adobes, pisos y repellos) fueron obtenidas de sitios arqueológicos y analizadas en el Instituto de Química con los permisos correspondientes del Consejo de Arqueología del Instituto Nacional de Antropología e Historia. Las muestras en el caso de La Joya, que también incluyen paleosuelos, se procesaron en el marco del proyecto PAPIIT IN400816 dirigido por la Dra. Daneels. Las muestras de los demás sitios se estudiaron en el marco del proyecto CONACyT CB2015-25438, igualmente a cargo de la Dra. Daneels. Fueron analizadas principalmente por CG-EM para comparar sus resultados y buscar similitudes o diferencias entre ellos.

3. ANTECEDENTES

3.1. CONSTRUCCIÓN DE TIERRA EN EL MUNDO ANTIGUO

La tierra es el material más antiguo que el hombre ha utilizado para la construcción y es un material que sigue prevaleciendo, ya que, aún en nuestros tiempo existen construcciones realizadas de tierra (Minke, 2006).

No se sabe con exactitud la fecha en la que empezó la construcción de tierra, aunque probablemente empezó cuando inició la agricultura en las antiguas civilizaciones lo cual data entre 12 000 a 7 000 a. C. (Pacheco, 2012). Las antiguas civilizaciones no solo construían con tierra sus casas sino también templos, por ejemplo las bóvedas en el templo de Ramsés II en Gourná, Egipto (ilustración 3.1), la ciudad de Bam en Irán (ilustración 3.2) (Minke, 2006). La gran muralla china fue construida inicialmente con tierra y recubierta con piedra en el siglo VIII a. C. (ilustración 3.3).



Ilustración 3.1. Cuartos de almacenamiento en templo de Ramsés II en Gourná, Egipto (Siglo XIII a. C.) (Orellana, 2017)



Ilustración 3.2. Ciudad de Bam, Irán (Siglos XVI-XVII d. C.) (Gray, s. f.)



Ilustración 3.3. Gran muralla china (sector del siglo XVI d. C.) (Mattes, 2016)

La tierra también fue utilizada como material de construcción en la mayor parte del continente americano, un ejemplo de ello es Chan Chan en Perú (Guerrero, 2016a).



Ilustración 3.4. Chan Chan, Perú (Siglo X a XIV d. C.)(Williams, 2007)

Se sabe que la construcción de tierra predominó en las regiones áridas aunque también son frecuentes en lugares semiáridos e incluso se han encontrado en lugares lluviosos (Guerrero, 2016b).

Uno de los principales problemas de la preservación de sitios arqueológicos de construcción de tierra es su falta de identificación, ya que después de su abandono estas son sepultadas con escombros, arrastres de tierra y materia vegetal a través de los años por lo que no es fácil diferenciar entre las edificaciones y la tierra que los cubre por lo que se tienen grandes pérdidas por el abandono, la industria y el crecimiento urbano (Guerrero, 2016a).

El estudio de arquitectura de tierra aporta información para entender el sistema de construcción de las civilizaciones por lo que es importante conservar los sitios arqueológicos.

3.2. CONSTRUCCIÓN DE TIERRA EN GUATEMALA

La arquitectura de tierra cruda data desde épocas prehispánicas (Quiñonez y Ayala, 2016); el ejemplo más conocido de ello es el sitio arqueológico de Kaminaljuyú en la Ciudad de Guatemala.

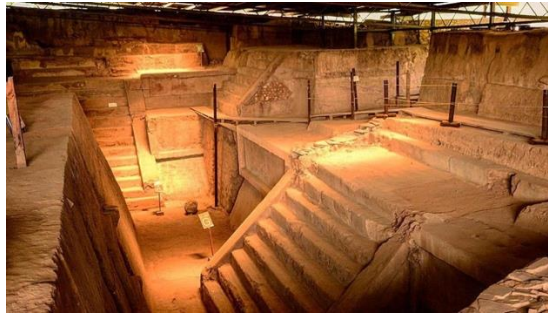


Ilustración 3.5. Kaminaljuyú, Guatemala (Siglo III-V d. C.) (Ministerio de cultura y deporte, s. f.)

3.3. CONSTRUCCIÓN DE TIERRA EN MÉXICO

En México el estudio sobre arquitectura prehispánica de tierra es opacada con la arquitectura de piedra, aunque la construcción de tierra ha existido paralelamente o precede a la de piedra (Daneels, 2015).

México tiene 10 sitios en la lista de patrimonio de la humanidad de origen prehispánico de los cuales Monte Albán, Teotihuacán y Paquimé tienen componentes de construcción de tierra, pero solo Paquimé está registrado por su construcción de tierra (Daneels y Guerrero, 2016).



Ilustración 3.6. Paquimé, Chihuahua (SIGLO XII-XIV d. C.). Construcción realizada con tierra (INAH, s. f.)

3.4. ESTUDIO DE LOS ADITIVOS EN LA CONSTRUCCIÓN DE TIERRA PREHISPÁNICA

Un aspecto de la tecnología de arquitectura arqueológica que hasta la fecha no se ha abordado de manera sistemática (a nivel mundial) es el uso de aditivos orgánicos para estabilizar la tierra de construcción, aunque estudios basados en la arquitectura de tierra vernácula reportan el empleo de aditivos de tres grupos principales: polisacáridos, lípidos y proteínas (Vissac *et al.* 2017). En el caso del presente estudio, los compuestos hallados que podrían haber funcionado como aditivo son del grupo de los lípidos, que incluyen hidrocarburos, aceites, grasas y ceras. Estos compuestos se pueden identificar mediante técnicas analíticas.

3.4.1. BIOMARCADORES

Los biomarcadores se utilizan para obtener información acerca del origen de los compuestos. Son moléculas fósiles con el esqueleto de los compuestos provenientes de organismos extintos que vivieron hace millones de años en donde solo se preserva el enlace carbono-carbono y carbono-hidrógeno. Los biomarcadores en petróleo proporcionan información sobre su antigüedad y procedencia.

Los biomarcadores son resistentes a la biodegradación por lo que siguen existiendo por millones de años lo que los hace una herramienta útil para estudios geoquímicos (Peters *et al.*, 2005).

3.4.2. LÍPIDOS

Los lípidos se encuentran en todos los seres vivos y también son los principales compuestos del petróleo. Son compuestos estables que se encuentran en muestras arqueológicas, aunque en proporciones bajas (Regert, 2011). Esto se debe a que son moléculas anfipáticas pero el ser mayormente hidrofóbicas les confiere estabilidad para su conservación durante cientos de años (Summons, 2014), por lo que es común encontrar compuestos con esqueletos de diterpenos, triterpenos y esteroides, aunque también es común encontrar ésteres tales como triglicéridos.

Los lípidos se pueden extraer mediante disolventes orgánicos no polares (Wade, 2011). Estos compuestos se dividen en (Summons y Lincoln, 2012):

- Lípidos acetogénicos como los ácidos grasos
- Lípidos isoprenoides como los terpenos

Dichos lípidos se describen a continuación

3.4.2.1. ÁCIDOS GRASOS

Los ácidos grasos son ácidos carboxílicos unidos a una cadena alifática (Bronz, 2016). Los ácidos grasos se encuentran frecuentemente en forma de ésteres, como es el caso de los triglicéridos, los tres grupos -OH del glicerol son esterificados por ácidos grasos (ilustración 3.7).

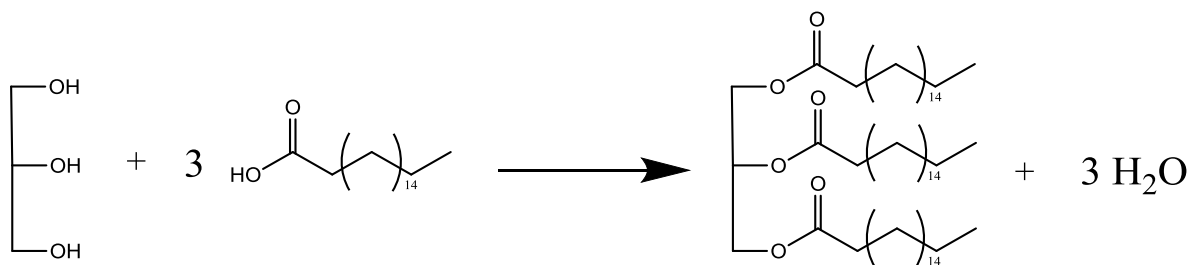


Ilustración 3.7. Ejemplo de reacción de esterificación de glicerina con ácido graso para la formación del triglicérido triestearina

Los ácidos grasos se dividen en saturados (que no tienen doble enlace en la cadena), insaturado (existe uno o más dobles enlaces en la cadena) (ilustración 3.8).

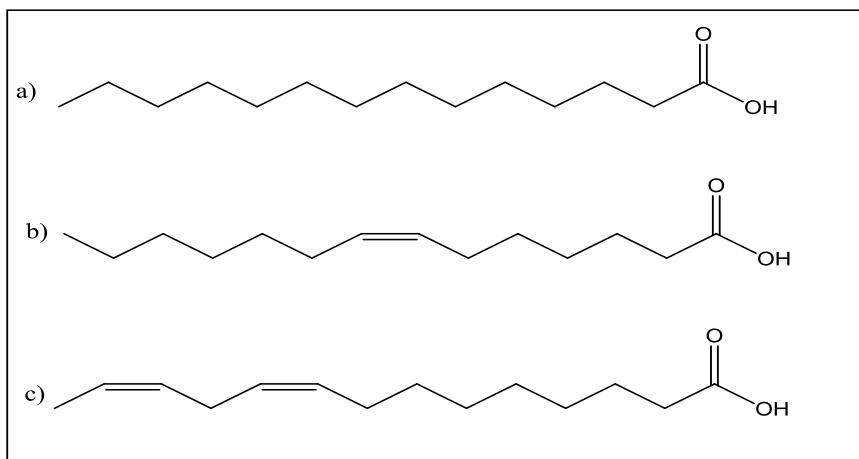


Ilustración 3.8. Ejemplos de ácido grasos, a) saturado, b) monoinsaturado, c) diinsaturado

Los ácidos grasos más comunes en las muestras trabajadas en este proyecto son: mirístico, palmítico, esteárico y oleico. En la tabla 3.1 se encuentran los nombres y estructuras de los ácidos grasos más comunes en la naturaleza.

Tabla 3.1. Nombre y estructura de ácido grasos saturados

Nombre IUPAC	Nombre común	Átomos de carbono	Estructura
n-Decanoico	Cáprico	10:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{-COOH}$
n-Dodecanoico	Láurico	12:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
n-Tetradecanoico	Mirístico	14:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{-COOH}$
n-Hexadecanoico	Palmítico	16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{-COOH}$
n-Octadecanoico	Esteárico	18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{-COOH}$
n-Eicosanoico	Araquídico	20:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{-COOH}$
n-Docosanoico	Behénico	22:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{-COOH}$
n-Tetracosanoico	Lignocérico	24:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{-COOH}$

3.4.2.2. TERPENOS

El isopreno o metil-butadieno es la estructura básica compuesta por cinco átomos de carbonos que se encuentra en la mayoría de los compuestos de origen vegetal y en los biomarcadores de petróleo (terpanos y esteranos).

La regla del isopreno establece que la polimerización de subunidades de isopreno biosintetiza terpenos unidos mediante cabeza-cola del isopreno (Wang et al., 1964) (ilustración 3.9).

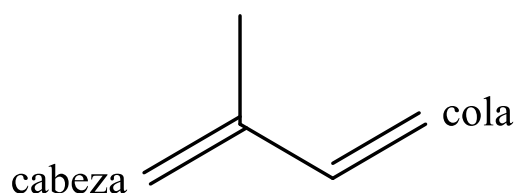
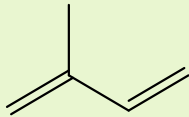
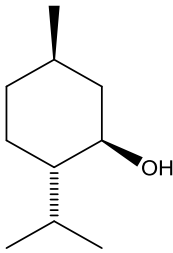


Ilustración 3.9. Estructura del isopreno

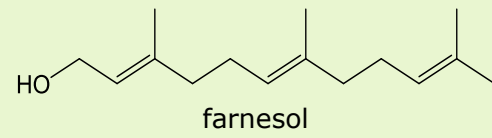
Los terpenos están clasificados por el número de unidades de isopreno que tienen.

Tabla 3.2. Nombre y ejemplos de terpenos.

Grupo	Número de carbonos	Ejemplos
Hemiterpenos	5	 isopreno
Monoterpenos	10	 mentol

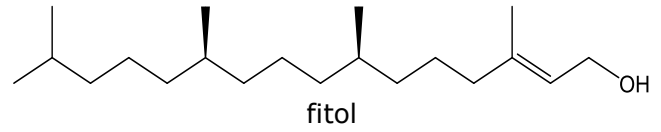
Sesquiterpenos

15



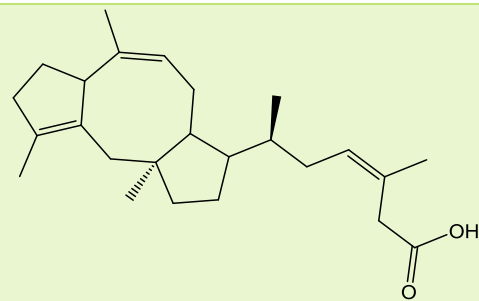
Diterpenos

20



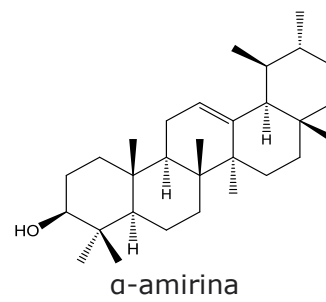
Sesterterpenos

25



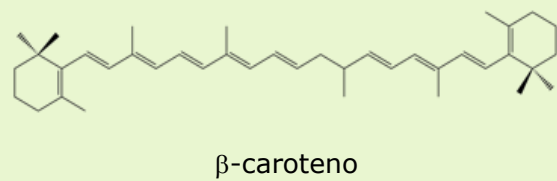
Triterpenos

30



Tetraterpenos

40



Otro tipo de isoprenoides son el fitano y pristano los cuales son derivados del fitol (Peters y Walters, 2005). Durante la diagénesis, la clorofila se degrada hasta llegar a fitano o pristano. Pristano es un compuesto muy común y además de provenir de la clorofila puede ser producido por animales marinos, mientras que el fitano se encuentra en cantidad de traza (Wolf, 1994), en las ilustraciones 3.10 y 3.10 se observan la diagénesis del fitol a fitano y pristano, respectivamente.

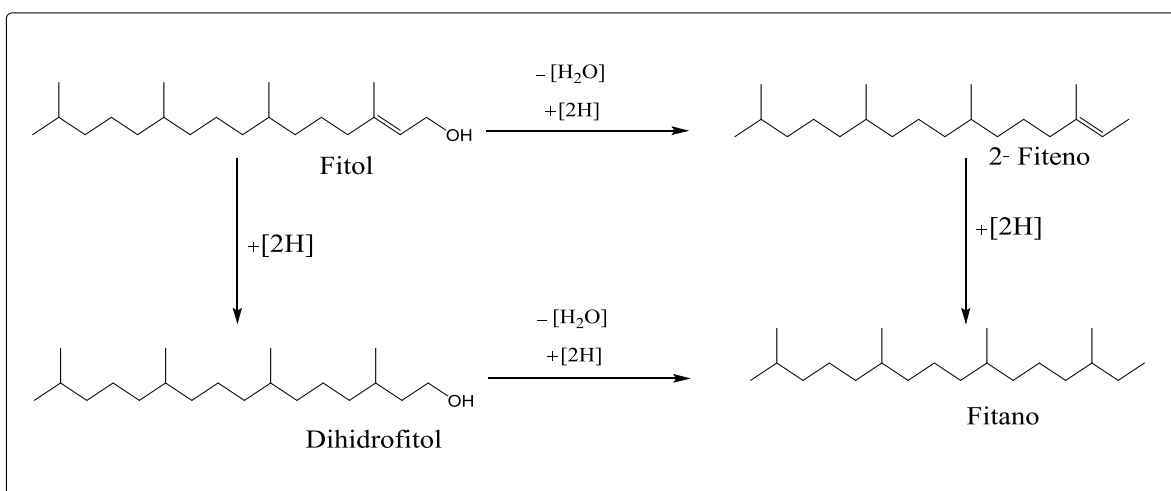


Ilustración 3.10. Diagénesis del fitol a fitano (Wolf & Chilingarian, 1994)

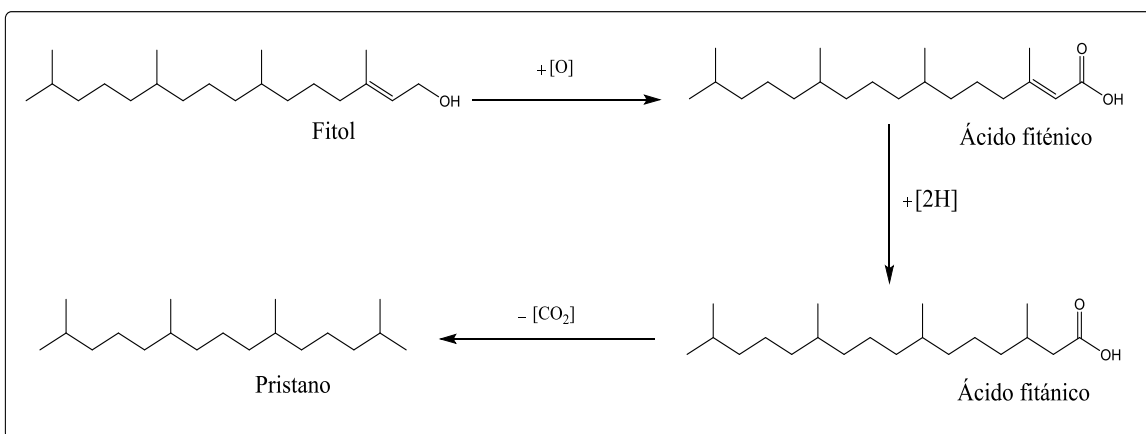


Ilustración 3.11. Diagénesis del fitol a pristano (Wolf & Chilingarian, 1994)

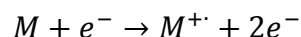
3.5. TÉCNICAS ANALÍTICAS

3.5.1. ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Espectrometría de masas es una técnica analítica, en la cual se generan iones a partir de compuestos mediante un proceso de ionización estos son separados y detectados por su relación masa/carga (m/z) y abundancia (S̃ebela, 2018; Gross, 2011).

Un espectrómetro de masas consiste en una fuente de iones, analizador de masas y detector, los cuales deben estar a alto vacío, un procesador de datos (Gross, 2011) y un sistema de registro.

Uno de los métodos de ionización más utilizado es el impacto electrónico o también conocido como ionización electrónica (Plascencia, 2003), el cual consiste en introducir el analito dentro de la fuente de iones y ionizarlo con un flujo de electrones a 70 eV (Gross, 2011):



Uno de los principales usos de esta técnica es la elucidación de estructuras mediante el espectro de masas, el cual muestra el ion molecular, pico base y las abundancias de las fragmentaciones del compuesto.

3.5.2. CROMATOGRAFÍA

De acuerdo con la IUPAC la definición de cromatografía es la siguiente (Dettmer, 2014):

“Cromatografía es un método físico de separación en el que los componentes son separados al distribuirse en dos fases, una es estacionaria (fase estacionaria) mientras que la otra fase (fase móvil) se mueve en una dirección definida”

Las fases se deben elegir para que se logre una separación entre los componentes que conforman la mezcla (Skoog, 2008). Los compuestos con mayor afinidad a la fase estacionaria se mueven con lentitud, mientras que los compuestos con menor afinidad viajan con rapidez, siendo los primeros compuestos en separarse (ilustración 3.12).

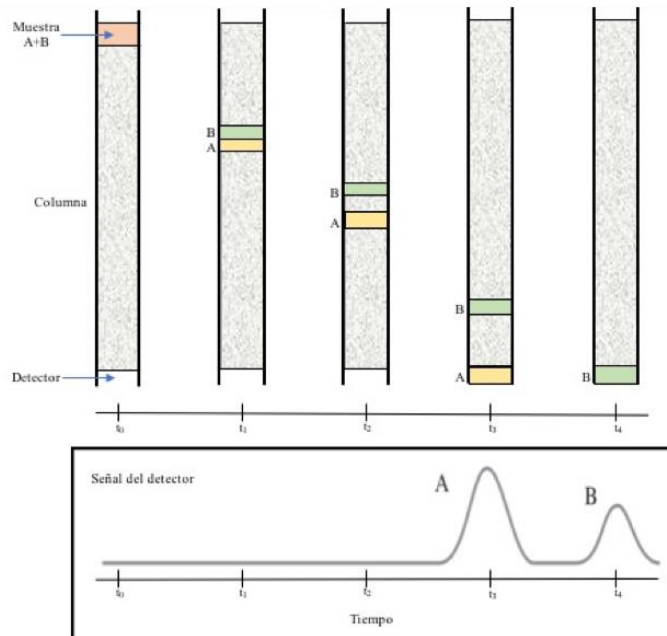


Ilustración 3.12. Proceso de la separación de una mezcla (A y B) y señal al pasar por el detector cada componente al eluir.

3.5.3. CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADO A ESPECTROMETRÍA DE MASAS

CG-EM es la combinación de dos técnicas analíticas. Cromatografía de gases separa analitos de una mezcla, mientras que espectrometría de masas brinda información sobre la estructura del compuesto (Sparkman et al., 2011).

Cromatografía de gases utiliza la adsorción como mecanismo de separación (McNair y Miller, 2009), en el cual los analitos de una mezcla se distribuyen entre dos fases una estacionaria y la otra móvil. La fase estacionaria es la columna, mientras que la fase móvil es el gas acarreador. Los componentes de una muestra se volatilizan, son transportados a la fase móvil y son separados por su presión de vapor relativa y su afinidad por la fase estacionaria.

La adquisición de datos en CG-EM se puede realizar modo SCAN o SIM.

El modo SCAN, conocido como medición continua de espectros (Sparkman et al., 2011), identifica los compuestos mediante la obtención de los espectros de masas obtenidos de la separación de la muestra en el cromatógrafo.

El modo SIM, por sus siglas en inglés *Selected Ion-Monitoring* consiste en el proceso de selección de un ion con cierto valor de m/z de compuestos presentes en la muestra, los cuales se monitorean durante toda la corrida cromatográfica (Sparkman et al., 2011; Agilent, s.f.).

3.5.4. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Esta técnica se basa en la interacción del momento angular de espín del núcleo atómico en un campo magnético (Mlynárik, 2017) y es empleada para la elucidación de estructuras moleculares.

El momento angular de espín del núcleo depende de su número de espín, por lo que en los núcleos con número par de neutrones y protones, su espín y su momento magnético es cero, mientras que aquellos que tienen número impar de protones tienen un número de espín $\neq 0$.

En ausencia de un campo magnético externo (B_0) la orientación de los espines se encuentran dispersos; pero, al colocar un campo magnético externo, los espines se alinean a favor o en contra de la dirección del campo magnético externo produciendo dos estados de energía (Vázquez y Misra, 2019) en donde los núcleos alineados con el campo (α) tienen la menor energía mientras que los núcleos alineados en contra del campo (β) están en el nivel de mayor energía (ilustración 3.13). Al aplicarse un pulso de radiofrecuencia que sea igual a la diferencia de energía (ΔE) entre los niveles α y β , el sistema entra en resonancia. (Sathish y Arthanareeswaran, 2017).

La RMN de protón (RMN ^1H) es la más utilizada, ya que el isótopo ^1H ya que es de los núcleos más abundantes.

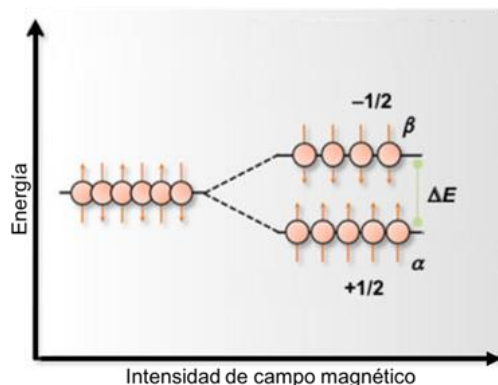


Ilustración 3.13. Niveles de energía para un núcleo con momento angular de espín de $1/2$ (Vázquez y Misra, 2019)

3.6. PREPARACIÓN DE MUESTRA

3.6.1. EXTRACCIÓN ASISTIDA POR ULTRASONIDO

La extracción asistida por ultrasonido es una técnica para la extracción de compuestos orgánicos que se encuentran en matrices sólidas (Capelo, 2009). Esta técnica consiste en el uso de energía acústica y disolventes para la extracción de los compuestos (Mandal et al., 2015). La energía acústica es transmitida mediante ondas sonoras que se propagan mediante el líquido produciendo y alternando ciclos de alta presión (compresión) y baja presión (rarefacción) las cuales dependen de la intensidad de onda sonora. En este proceso se forman burbujas que crecen y después colapsan implosivamente a lo que se le conoce como cavitación (Cravotto y Cintas, 2005; Heron et al., 1991) (Ilustración 3.14).

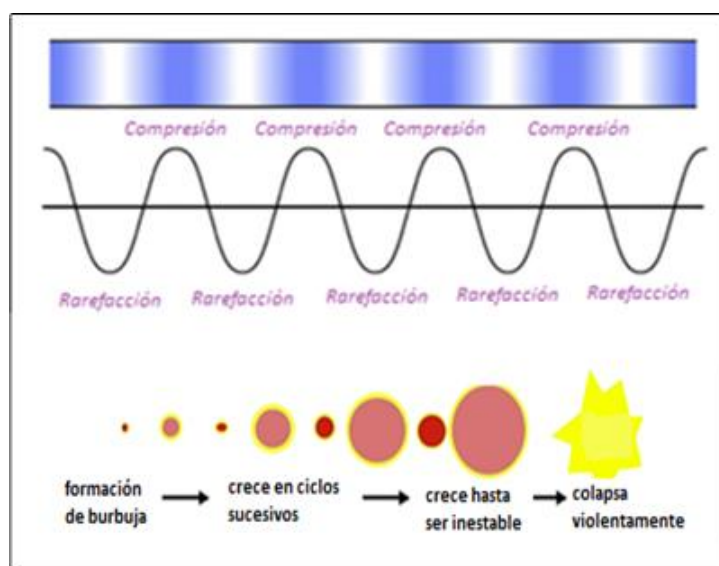


Ilustración 3.14. Descripción de efecto de cavitación (Vinatoru, 2017)

Utilizar ultrasonido para extraer tiene la ventaja de reducir tanto el tiempo de extracción como el consumo de disolvente (Chemat y Rombaut, 2017).

3.6.2. DERIVATIZACIÓN

No todos los compuestos pueden ser detectados directamente por CG-EM ya que contienen grupos funcionales polares (-OH, -NH, -SH, -COOH) lo que reduce su volatilidad (Wang et al., 2013).

La derivatización es un cambio en la estructura del compuesto mediante una reacción que aumenta la volatilidad del compuesto y mejora la selectividad (Niwa, 2019).

Existen diferentes tipos de reacciones de derivatización, una de las más usadas es la sililación la cual disminuye la polaridad de los analitos haciendo que sus derivados tengan mayor volatilidad y termoestabilidad siendo adecuados para su análisis por CG y una mejor detección en EM (Wang et al., 2013; Moldoveanu y David, 2015).

La sililación es la reacción (ilustración 3.15) que se utiliza para reemplazar el hidrógeno de los grupos funcionales por el grupo trimetilsilil (TMS) mediante una reacción S_N2 (Moldoveanu y David, 2015).

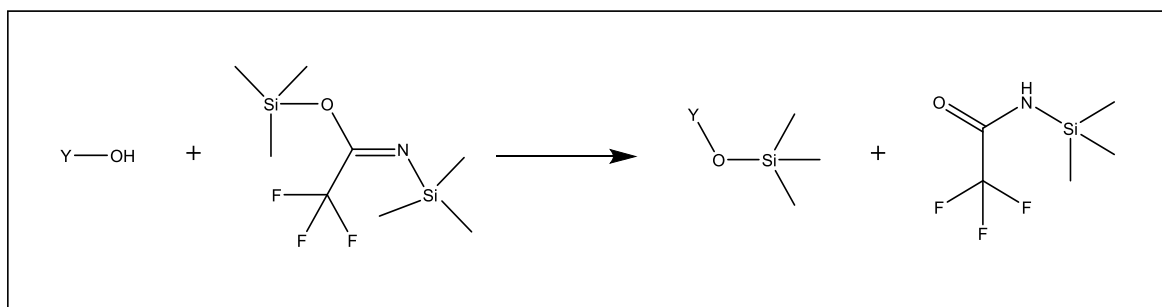


Ilustración 3.15. Reacción de sililación con BSTFA (Moldoveanu y David, 2015)

3.7. ANTECEDENTES DEL PROYECTO

En México y Guatemala existen sitios arqueológicos cuyas construcciones de tierra se han conservado por cientos y aún miles de años lo que llevó a tratar de aclarar cuál sería la causa de esta estabilidad.

Tratando de resolver el misterio de su durabilidad se emprendió un estudio mediante técnicas analíticas de los residuos orgánicos que hubieren servido como aglutinantes en tierra de construcción, trabajo que se ha venido realizando desde el año 2012 con muestras de construcción de La Joya, Veracruz (ilustración 3.16), donde análisis preliminares revelaron la presencia de hidrocarburos, interpretados tentativamente como petróleo (Kita et al., 2014).

A raíz de ello se realizaron muros experimentales con distintos aglutinantes: por un lado plantas del género *Sida* (malva) y *Guazuma* (guácima) usadas en Centroamérica en la construcción actual con tierra se usó también emulsión asfáltica y bitumen disuelto en aceite de linaza, siendo los muros con productos petrolíferos los más resistentes. Por ello se llegó a la hipótesis de que los pueblos mesoamericanos se utilizaron bitumen como aglutinante para estabilizar sus construcciones (ilustración 3.17).



Ilustración 3.16. Pirámide del Sitio Arqueológico La Joya, Veracruz, Siglo II d. C. (Banco de boletines UNAM, 2008)



Ilustración 3.17. Monitoreo de adobes experimentales de prueba. C: sin estabilizante, m: extracto de malva, g: extracto de guácima, b: bitumen, a: emulsión asfáltica (Kita et al., 2014)

Para comprobar el uso de bitumen como aglutinante se desarrollaron metodologías para la extracción de material orgánico de tierra de

construcción con el problema de que el material orgánico recuperado representa tan solo el 0.001% de la muestra.

Los primeros análisis consistieron en el uso de RMN, IR y EM para determinar qué tipo de material orgánico estaba presente en las muestras.

Los espectros de RMN ^1H de las muestras de Plataforma Norte y Pirámide mostraron señales que corresponden a los siguientes compuestos:

- Triglicéridos por sus señales típicas a 5.26 ppm ($>\text{CH-O-COR}$) de glicerina, a 4.12 y 4.3 ppm ($-\text{CH}_2-$) y a 2.29 ppm ($-\text{CH}_2-\text{COO}-$), doble enlace en 5.34 ppm acoplada con una señal en 2.0 ppm ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$).
- Éster metílico en 3.66 y 2.3 ppm ($\text{CH}_3\text{-O-}$ y $-\text{O-CO-CH}_2$).
- Alcoholes primarios mostrando señal triple en 3.64 ppm ($-\text{CH}_2\text{OH}$).
- Metil cetonas singulete en 2.13 ppm ($-\text{CO-CH}_3$) y alcanos en 1.20 ppm.

La presencia de triglicéridos en la Joya se comprobó por EM en modo IE^+ (ilustración 3.18) mostrando principalmente dipalmitoilmiristina en donde los iones 239 y 313 m/z corresponden al ácido palmítico mientras que los iones 211 y 285 m/z corresponden al ácido mirístico y los picos a m/z 523 y 551 corresponden al peso molecular del triglicérido menos el de ácido palmítico $778-255=523$ g/mol y el de peso molecular menos el de ácido mirístico $778-227=551$ g/mol (Hites, 1975; Regert, 2011).

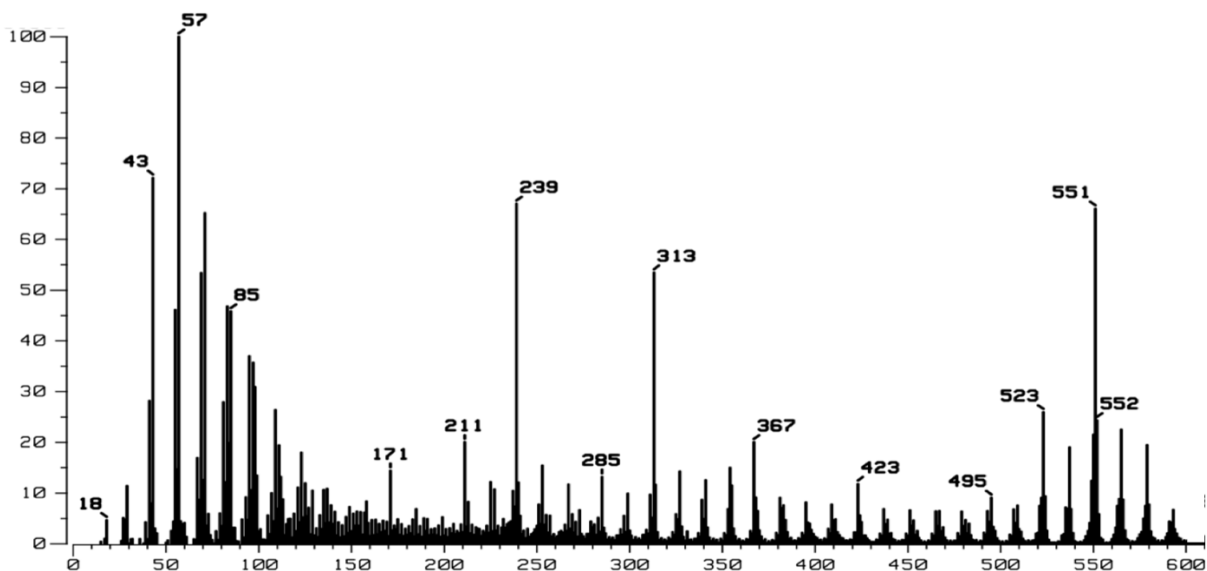


Ilustración 3.18. Espectro de masas por impacto electrónico de aplanado de Plataforma Norte (M17-CI) en La Joya

Para comprobar el uso de productos bituminosos en muestras de construcción, paleosuelos y pinturas aplicadas a cerámica de La Joya se utilizó la técnica CG-EM, con la que se determina la presencia de biomarcadores de petróleo que son compuestos fósiles que se encuentran en una proporción de alrededor del 1% en el bitumen (Peters et al., 2005). Se trató de determinar si los hidrocarburos son contaminación del suelo o fueron añadidos intencionalmente a las muestras (Daneels et al., 2016).

La metodología consistió en el protocolo estándar aplicado al bitumen en los estudios petroleros, con la separación de asfalteno (residuo insoluble en hexano) y desasfalteno (residuo soluble) y la separación de este último en hidrocarburos saturados, aromáticos y resinas, siendo la fracción de saturados analizada por CG-EM en modo SIM para la identificación de los biomarcadores terpanos y esteranos con iones 191 y 217 m/z respectivamente (ilustración 3.19) y el análisis de la fracción de asfalteno por isótopos estables de ^{13}C para encontrar el origen de las muestras (Daneels et al., 2016).

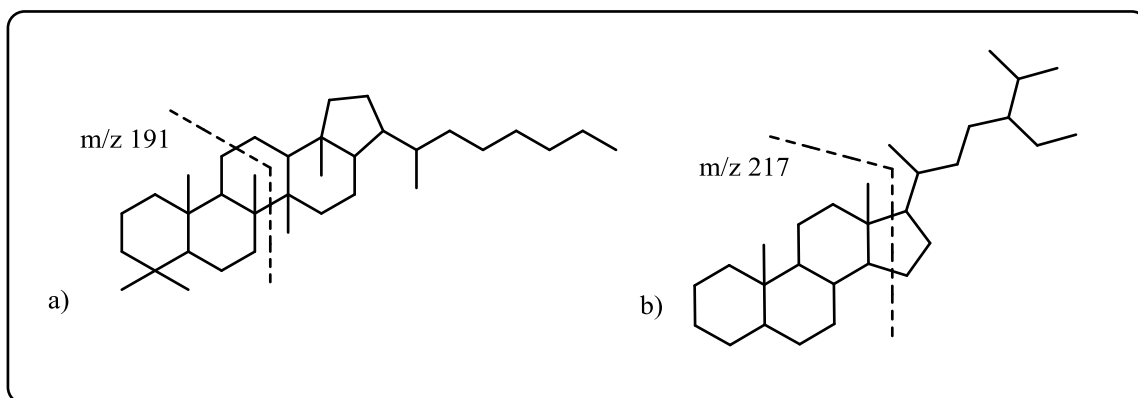


Ilustración 3.19. Biomarcadores terpano 191 m/z, esterano 217 m/z

El análisis químico del material orgánico en muestras constructivas, en especial en el edificio Plataforma Este mostró la presencia de asfalteno e indicios de biomarcadores, como el diterpeno fitchelite (ilustración 3.20) el cual se determinó por comparación de su espectro de masas obtenido con la biblioteca NIST 14 de CG-EM. Se cree que es posible que se haya utilizado bitumen como aglutinante (Daneels et al., 2016) aunque debido a su baja proporción en materiales de construcción (actualmente el asfalto como aglutinante se usa al 4% o 5%) y a que el porcentaje de biomarcadores en el bitumen es muy bajo (<1%) es difícil comprobar su presencia en construcciones de tierra, porque la señal es muy baja y queda en el rango de los ruidos, estadísticamente no válidos.

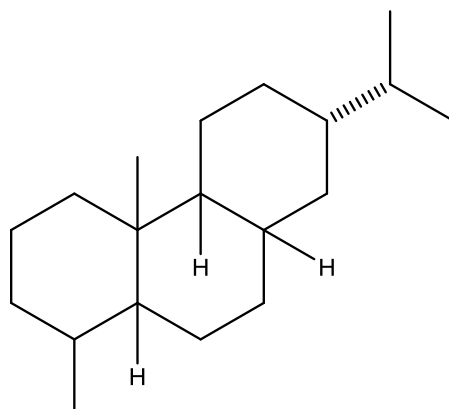


Ilustración 3.20. Estructura del compuesto fitchelite (nor-abietano)

La presencia de figurillas llamados Dios Narigudo y diversas ofrendas en la Plataforma Este indican que allí se encontraba la residencia de los sacerdotes y asiento del culto religioso (Daneels, 2008). Lo anterior explica que análisis de muestras de dicho lugar hechos con anterioridad en el laboratorio de Productos Naturales del Instituto de Química revelaran la presencia de compuestos típicos de burseras, cuya resina (copal) se usan en ceremonias religiosas. El espectro de EM por IE⁺ del extracto de repello de Plataforma Este resultó muy similar al del extracto de las hojas de la planta *Bursera simarruba* la que crece abundantemente en el lugar, una muestra de esta planta fue depositada en el herbario del Instituto de Biología de la UNAM (MEXU 1446711), ambos espectros mostraron picos a m/z 189, 203, 218, 409 y 424 típicos de triterpenos con esqueletos de olenano, ursano y lupano que son característicos de plantas de la familia *Burseraceae* (ilustración 3.21).

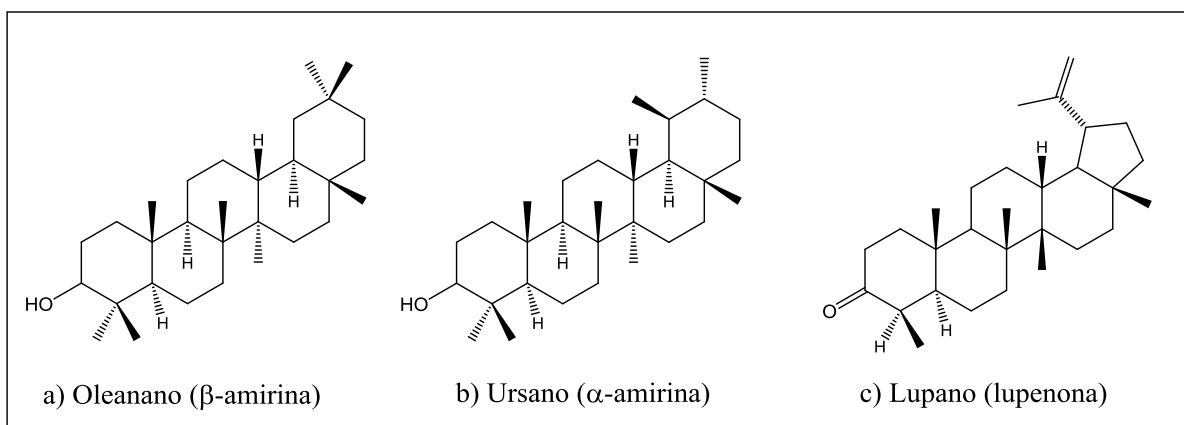


Ilustración 3.21. Estructuras de los triterpenos

Por otra parte, en el estudio de objetos pintados con bitumen (ilustración 3.22) se logró determinar biomarcadores, demostrando el uso de este producto petrolífero por la población de la Joya, además los estudios por isótopos de ^{13}C determinaron que el bitumen proviene de la misma región (Daneels et al., 2018).



Ilustración 3.22. Objetos de cerámicas pintados con bitumen en La Joya Veracruz (Daneels et al., 2018)

4. JUSTIFICACIÓN

Los estudios sobre la identificación de compuestos orgánicos en construcciones de tierra hechas en la época prehispánica de México y Guatemala son escasos, a pesar de los numerosos sitios arqueológicos que existen y que han perdurado por más de un milenio. Muchos de estos sitios se encuentran en peligro ya que han sido destruidos por la expansión de las manchas urbanas y las obras de infraestructura, como el caso de La Joya, Veracruz, cuyas edificaciones fueron destruidos para hacer ladrillos (Daneels, 2008). Tomando en cuenta lo anterior el Instituto de Investigaciones Antropológicas inició desde 2004 un proyecto arqueológico, que conforme fue avanzando vio la necesidad de realizar un estudio sobre los posibles estabilizantes orgánicos, que pudieron haber proporcionado tan gran estabilidad a las construcciones. Por lo tanto, se inició un trabajo multidisciplinario en donde participan desde 2012 el Instituto de Química y desde 2017 el Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y Conservación del Patrimonio Cultural sede Instituto de Química. Los avances logrados sobre muestras del sitio de La Joya llevaron a formular un estudio más amplio, enfocado a comparar los residuos orgánicos en sitios de ambientes contrastantes: trópico húmedo y tierras semiáridas.

5. OBJETIVOS

5.1. OBJETIVO GENERAL

Identificar compuestos orgánicos que se pudieron utilizar como aditivos para estabilizar las construcciones prehispánicas hechas de tierra cruda en sitios de distintos ambientes y culturas.

5.2. OBJETIVOS PARTICULARES

- Extraer suficiente materia orgánica para realizar análisis por CG-EM en modo SCAN
- Realizar una comparación de compuestos orgánicos entre los sitios estudiados
- En las muestras que sean suficientemente abundantes, realizar RMN ^1H y EM por IE^+ .
- Aplicar la metodología descrita en la literatura para la determinación de biomarcadores en bitumen a las muestras de construcción de tierra en busca de biomarcadores de petróleo.

6. PROCEDENCIA DE LAS MUESTRAS

6.1. MUESTRAS DE CLIMA TROPICAL HÚMEDO

Se trabajó con treinta y tres muestras de sitios arqueológicos: La Joya Veracruz, Lomas del Real Tamaulipas y La Blanca Guatemala. En el primer sitio se analizaron diez muestras de construcción y doce de paleosuelos, en el segundo sitio se trabajó con dos muestras de construcción y en el tercer sitio con nueve muestras de construcción. A continuación se muestran las claves de las muestras, qué tipo de muestra son y de dónde provienen.

Tabla 6.1. Muestras de la Blanca, Guatemala

CLAVE	ELEMENTO ARQUITECTÓNICO	DESCRIPCIÓN
MC8	Adobe	Espesor de adobe, sobre rampa 4 subestructura, asociado a elemento 337
MC20	Piso	Piso de plaza frente a arranque de rampa 1
MC11	Repello	Rampa F, rampa 2 de penúltima etapa
MC13	Repello	Rampa G, rampa 1 de penúltima etapa
MC18	Repello	Rampa 4, rampa 1 antepenúltima etapa
MC19	Piso	Pisos J superiores, desplante para etapa constructiva "I"
MC22	Repello	Rampa 1 antepenúltima etapa
MC23	Repello	Rampa 3 de penúltima etapa
MC24	Repello	Rampa 2 de penúltima etapa y abajo piso de J

Tabla 6.2. Muestras de La Joya, Veracruz

CLAVE	ELEMENTO ARQUITECTÓNICO	DESCRIPCIÓN
M6	Adobe	Plataforma Norte etapa 1 (100d. C.)
M-S1	Adobe	Etapa I. Nivel 60
MA5-ED	Adobe	Plataforma Este (5)
PNI-A	Adobe	Plataforma Norte, primera etapa
MA-E14	Adobe	Plataforma Este
MA2-E11	Adobe	Plataforma Este (2)
MA5-EB	Adobe	Plataforma Este (5)
M-16	Aplanado	Plataforma Este IIIAinf (400d. C.)
MP-H26	Aplanado	Plataforma Este IIIAinf (400d. C.)
M16-M	Aplando	Plataforma Este IIIAinf (400d. C.)
M4A	Paleosuelo	Bajo Pirámide (pre-200D. C.)
M1A-PS	Paleosuelo	Plaza Sur
M2-PS	Paleosuelo	Bajo Pirámide (pre-200d. C.)
Pal-RI	Paleosuelo	Paleosuelo inferior de Río Medellín a 11 m snm
Pal-RS	Paleosuelo	Paleosuelo Superior de Río Medellín a 12 m snm
PalN-6	Paleosuelo	Plataforma Norte
M3-PS	Paleosuelo	Bajo Pirámide (Cesáreo 3)
MP-85P	Piso	Pirámide
MP-5R	Relleno	Pirámide
MQR-43	Repello	Plataforma Norte
MR-S26	Repello	Plataforma Este ECV X

Tabla 6.3. Muestras de Lomas del Real, Tamaulipas

CLAVE	ELEMENTO ARQUITECTÓNICO	DESCRIPCIÓN
TMP2-E	Enlucido	Enlucido. CDD17 N16 150 a160 cm
TMP5-P	Piso	Piso. CC17 N. 130 a 140

6.2. MUESTRAS DE CLIMA SEMIÁRIDO

Se trabajó con dieciséis muestras de clima semiárido. Nueve muestras son de Teotihuacán y siete de Michoacán. Todas las muestras son de elementos constructivos de tierra. A continuación, se encuentran las tablas con las claves de las muestras y sus especificaciones.

Tabla 6.4. Muestras de Teotihuacán

CLAVE	ELEMENTO ARQUITECTÓNICO	REGISTRO ARQUITECTÓNICO
TEO-01	Muro interior	Alto de plataforma, Estructura 31B
TEO-02	Muro interior	Alto de plataforma, Estructura 31B
TEO-03	Piso interior	Alto de plataforma, Estructura 31B
TEO-04	Muro exterior	Muro perimetral en Estructura 31A
TEO-05	Muro exterior	Subtalud en Estructura 33
TEO-06	Piso exterior	Estructura 33
TEO-07	Piso exterior	Piso compactado, Estructura 32B
TEO-08	Muro interior	Estructura 31B
TEO-09	Piso exterior	Estructura 31A

Tabla 6.5. Muestras de Huetamo, Michoacán

CLAVE	SITIO ARQUEOLÓGICO	DESCRIPCIÓN
MI-1	Loma de Piritícuaro	Adobe
MI-2	Piaiticuro	Muro de Tierra
MI-3	Piaiticuro	Adobe
MI-4	La Casita	Muro de Tierra
MI-5	La Casita	Adobe
MI-6	Loma de Piritícuaro	Adobe
MI-7	Piaiticuro	Adobe muro

7. MATERIALES Y MÉTODOS

- Reactivos y disolventes:
 - Metanol, diclorometano, hexano, cloroformo grado HPLC marca Fermont
 - Agente derivatizante Bis(trimetilsilil)-trifluoroacetamida (BSTFA)
 - Tanque de Nitrógeno gas pureza
- Instrumentación para la extracción:
 - Ultrasonido Elmasonic EASY 60H
 - Centrifugadora Hermle LaborTechnik Z306
 - Balanza analítica Mettler Toledo AG104
- Instrumentación para análisis analítico:
 - Cromatografía
 - Cromatógrafo Agilent 7890B, con automuestreador G4513A acoplado a un de espectrómetro de masas Agilent 5977A como detector (CG-EM)
 - Resonancia Magnética Nuclear
 - Equipo de RMN Bruker Avance III 400 MHz
 - Equipo de RMN Bruker Avance 300 MHz
 - Espectrometría de masas
 - Equipo de EM Jeol JMS-AX505HA

8. METODOLOGÍAS

Partiendo del conocimiento que se tenía sobre la extracción de muestras de construcción y cerámicas en el sitio de La Joya, Veracruz (Daneels et al., 2016) en la que se obtenía poco material orgánico, alrededor de 1 a 2 mg por cada 100 gramos de muestra extraída (Daneels et al., 2018), se decidió cambiar la técnica de extracción de maceración por la de ultrasonido, mejorando así la cantidad de material orgánico extraído y disminuyendo el tiempo de extracción, utilizando una mezcla de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ en relación 2:1 (Heron et al., 1991) siendo ésta la forma de extracción general para todas las muestras analizadas.

Tomando en cuenta que el análisis previo por CG-EM de las muestras en la Joya fue de suma importancia, ya que con dicha técnica fue posible la identificación de biomarcadores en muestras de cerámica principalmente (Daneels et al., 2018) e indicios en muestras de construcción, todas las muestras analizadas en este trabajo se sometieron a dicho análisis.

Algunas muestras fueron derivatizadas, en especial las muestras de clima trópico húmedo, ya que por estudios anteriores se sabía que la tierra de La Joya tenía alcoholes y ácidos grasos, por lo que la derivatización serviría para aumentar su volatilidad y posteriormente realizar una comparación entre las muestras de dicho clima.

8.1. EXTRACCIÓN

La muestra se muele en un mortero de cerámica, se eliminan raicillas con unas pinzas. Después se tamiza para eliminar piedras y obtener un tamaño de partícula fina. Se pesa la muestra en una balanza analítica y se coloca en un vaso de precipitados. Se adiciona $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ con relación 2:1, primero se adiciona el CH_2Cl_2 , ya que, si quedan raíces pequeñas y restos de plantas, éstos flotarán, pudiéndose remover con una espátula. Se somete la muestra a ultrasonido durante 15 minutos. Se filtra al vacío en un matraz kitasato, se vuelve a adicionar disolvente siguiendo la relación descrita anteriormente, se coloca en el ultrasonido otros 15 minutos y se filtra al vacío. Como algunas partículas de tierra son muy finas, logran traspasar el papel filtro, por lo que se deja un poco de arcilla encima del papel filtro, funcionando como filtro adicional y la solución previamente filtrada se vuelve a pasar por el filtro con arcilla, dejando un extracto libre de partículas de tierra. En caso de que este procedimiento no funcionara, se usa la centrifugadora. El extracto se concentra en un evaporador rotatorio. Ya concentrada la muestra se transfiere a un matraz previamente pesado. El extracto se seca con vacío y corriente de Nitrógeno.

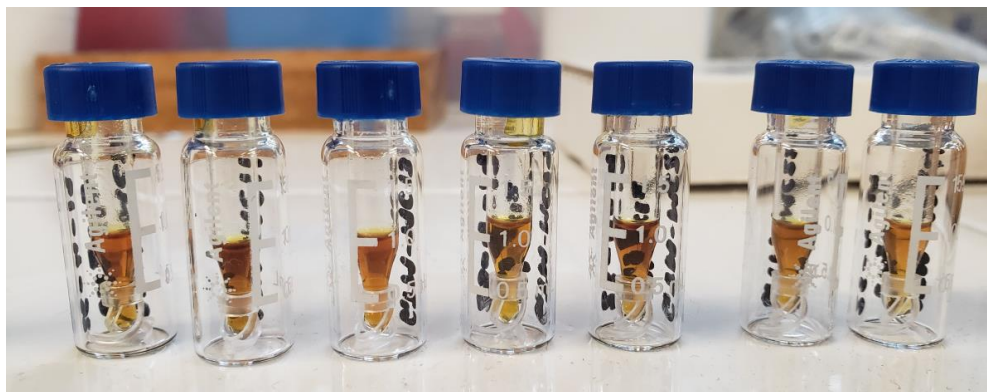


Ilustración 8.1. Muestras extraídas, concentradas y preparadas para su análisis por CG-EM

8.2. ANÁLISIS GENERAL POR CG-EM

Los extractos después de ser secados, se disuelven y transfieren a viales para su análisis por CG-EM, en el laboratorio LANCIC - véase las especificaciones del equipo en el capítulo anterior.

Se aplica el programa de temperatura y condiciones del equipo desarrolladas anteriormente en el laboratorio LANCIC (Daneels et al., 2016) para la identificación de biomarcadores y/o compuestos en concentraciones bajas de muestras de bitumen y construcción del sitio La Joya, Veracruz.

- Se utiliza una columna HP-5 5% metil fenil siloxano (30 x 250 μm x 0,25 μm) marca Agilent.
- Helio como gas acarreador ultra alta pureza (fase móvil)
- Se utiliza un inyector en modo split/splitless a una temperatura de 300 °C, inyectando 1 μL de la muestra.
- El programa de temperatura en el horno es el siguiente:

Se inicia en 80 °C durante 1 min, luego se aumenta 10 °C/min hasta llegar a 150 °C y se mantiene esta temperatura durante 1 min, luego se aumenta a 6 °C/min hasta llegar a 310 °C, en la que se mantiene durante 6 min.

Los softwares para el procesamiento de datos fueron:

- MassHunter Qualitative Analysis® versión B.07.00
- MassHunter Unknown Analysis® versión B.07.00

8.3. METODOLOGÍA PARA DERIVATIZAR

Para facilitar la determinación de ácidos grasos y alcoholes se preparan derivados que sean más volátiles. En nuestro caso se utilizó como reactivo derivatizante el bis(trimetilsilil)-trifluoroacetamida (BSTFA) de acuerdo con el siguiente esquema (ilustración 8.2).

El análisis por CG-EM es el mismo que está descrito en el apartado 8.2.

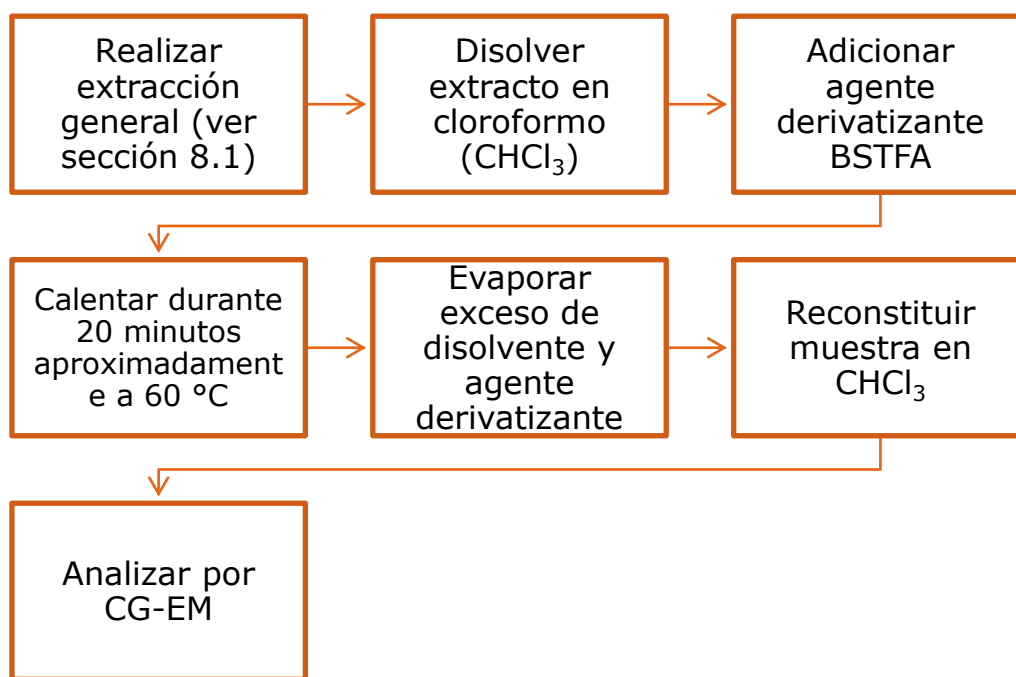


Ilustración 8.2. Diagrama que ilustra el proceso de derivatización

8.4. METODOLOGÍA BITUMEN

Se realizó esta metodología partiendo de los resultados obtenidos anteriormente por el grupo de trabajo, los indicios de bitumen como aglutinante en muestras de construcción del sitio La Joya, Veracruz (Kita et al., 2014) y la comprobación de material petrolífero en muestras de cerámica (Daneels et al., 2016) en las cuales utilizaron como método de separación la metodología descrita por Connan (2012) para el análisis de bitumen en cerámicas antiguas, por lo que esta metodología es la más adecuada para determinar la presencia de asfaleno y biomarcadores en la fracción de los hidrocarburos saturados del bitumen.

La metodología consiste en lo siguiente:

El extracto de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 2:1 se evapora y se disuelve en CH_2Cl_2 , después se trata con hexano, la parte soluble se denomina desasfaltado y la insoluble asfaleno.

El extracto desasfaltado se separa en una columna flash (ilustración 8.3) en tres fracciones: primero se eluye con hexano obteniendo la fracción de saturados (hidrocarburos), enseguida se eluye con CH_2Cl_2 obteniéndose los aromáticos y por último se eluye con $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 1:1 para obtener las resinas, como se muestra en el diagrama en la ilustración 8.4.

La cromatografía flash consiste en impulsar el disolvente que se adiciona es la columna con una corriente de aire (Still et al., 1978) como se muestra en la ilustración 8.3.

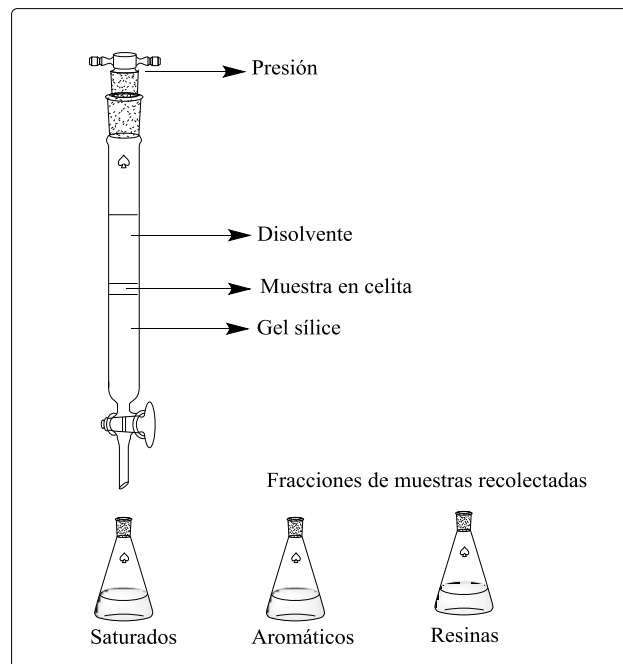


Ilustración 8.3. Ejemplo de columna flash

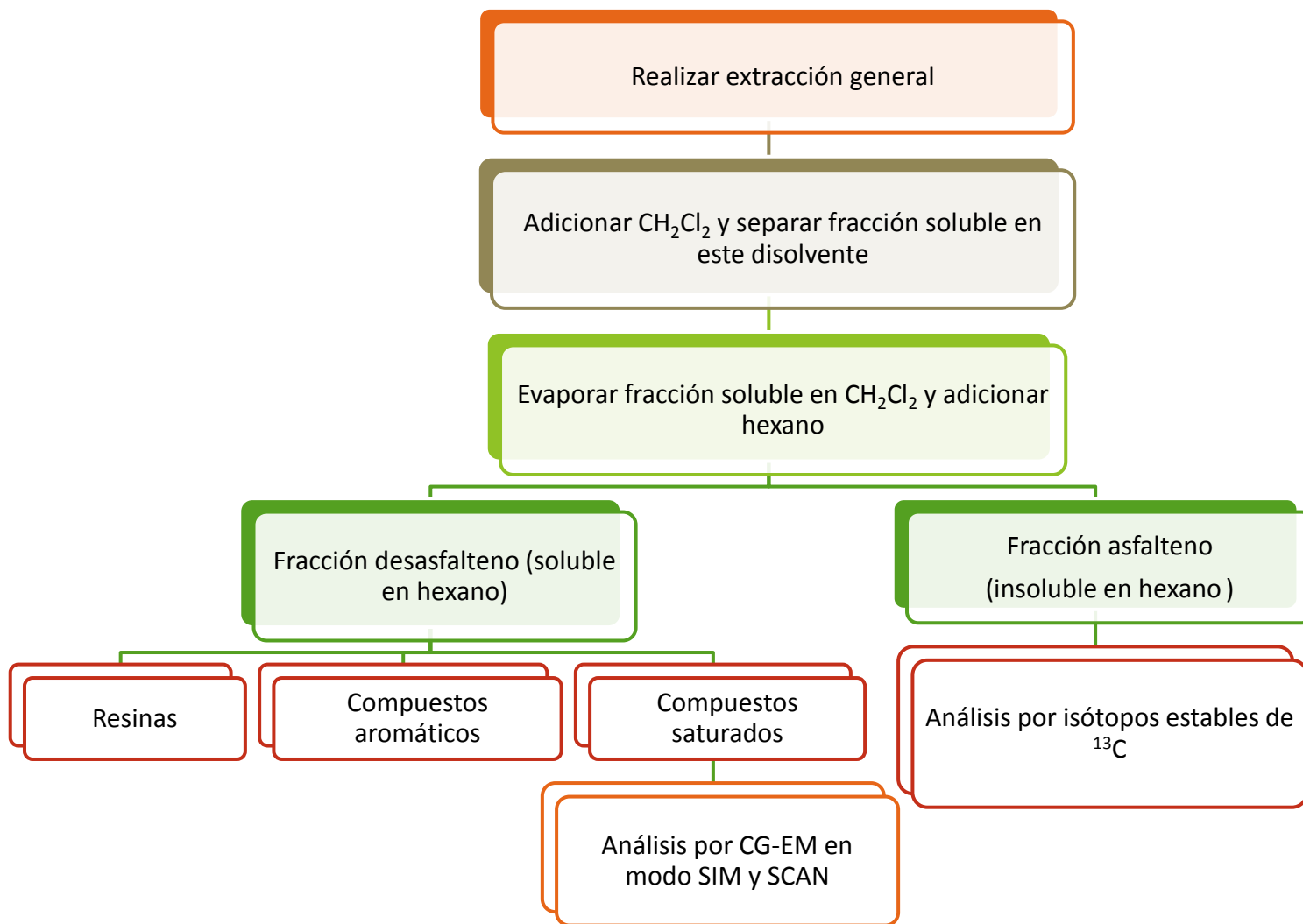


Ilustración 8.4. Diagrama de la metodología para realizar la separación de la muestra por el método bitumen (Connan, 2012)

8.5. METODOLOGÍA PARA LA PREPARACIÓN DE MUESTRAS DE REFERENCIA

Para comprobar la presencia de compuestos petrolíferos en las muestras de construcción de tierra cruda, se decidió trabajar con tres muestras de bitumen arqueológico de La Joya Veracruz (Daneels *et al* 2018) (ilustración 8.5) y comparar sus cromatogramas.



Ilustración 8.5. Muestra de cerámico con pintura negra (bitumen) de la Joya

Para identificar el origen del ácido erúxico presente en las muestras constructivas de zonas semiáridas, se decidió analizar el extracto de las semillas de la planta nativa de México de la familia de las *Brassicaceae*, *Lepidium virginicum* que se caracteriza por altos contenidos de dicho ácido (reflejado en la presencia recurrente en las muestras analizadas del compuesto 13-docosenamida- (Z)).

- Las semillas de *L. virginicum* se obtuvieron de la planta recolectada en la Ciudad de México, en el mes de Noviembre del 2018 durante el final de floración, con abundantes semillas



*Ilustración 8.6. Planta
Lepidium virginicum (Bye,
2012)*



*Ilustración 8.7. Semillas de la planta
Lepidium virginicum recolectada*

Las metodologías para la extracción de cada una de estas muestras se describen a continuación:

8.5.1. PINTURA NEGRA EN CERÁMICA

La pintura de la cerámica es raspada y recolectada en un vaso de precipitados. La muestra es pesada y sometida a extracción general (sección 8.1) utilizando únicamente CH_2Cl_2 como disolvente.

Dado que las muestras de cerámica contienen materia insoluble (arcillas y limos) se utiliza la centrifugadora en las siguientes condiciones: 3500 rpm durante 15 minutos (Ilustración 8.8).



Ilustración 8.8. Centrifugadora utilizada

La muestra es transferida a un vial y secada con corriente de nitrógeno para su separación como se describe en el apartado 8.3 para obtener las fracciones de compuestos saturados, compuestos aromáticos y resinas. Después de realizar las separaciones la muestra es analizada por CG-EM.

8.5.2. SEMILLAS DE LEPIDIUM VIRGINICUM

Las semillas de *L. vlrginicum* son molidas y extraídas durante 15 minutos por maceración con calor, utilizando hexano como disolvente para transferir los triglicéridos de la muestra al disolvente. Este procedimiento se realiza por triplicado.

Después el extracto es concentrado en el evaporador rotatorio y es transferido a un matraz para posteriormente eliminar el sobrante de disolvente. Por último, la muestra es analizada por EM en modo IE⁺, RMN ¹H y CG-EM.

9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

9.1. MUESTRAS DE TRÓPICO HÚMEDO

Las muestras de clima trópico húmedo fueron a las que se les realizaron más análisis, en especial a las de La Joya, ya que se contaba con mayor cantidad de muestra.

Se comenzó por realizar la extracción acorde a la metodología general de las muestras de La Joya. En la tabla 9.1 se observa la cantidad de muestra de tierra que se extrajo, la cantidad de extracto obtenido y el porcentaje de material orgánico extraído (%MOE). Se puede observar que el %MOE es mayor al reportado en las extracciones anteriores donde no se usaba el baño ultrasónico, en donde se obtenía alrededor de 1-2 mg por cada 100 g de tierra extraída (Daneels et al., 2016; Daneels et al., 2018; Kita et al., 2014). Utilizar ultrasonido como método de extracción redujo el tiempo de extracción. Esto demuestra que la extracción asistida por ultrasonido es más eficiente que la maceración.

Tabla 9.1. Muestras analizadas por metodología general

CLAVE	MASA PARA ANÁLISIS (g)	MASA DEL EXTRACTO (mg)	% DE MOE
M6.A	311.89	7.6	0.002
M4A	302.44	2.6	0.0008
M16-M	100.82	5.5	0.005
MP-H26	100	3.9	0.004
MQR-43	100.91	14.4	0.014
M1A-PS	100.15	4	0.004
M2-PS	100.57	4.6	0.005
PalN-6	200.67	4.4	0.002
M3-PS	199.85	7.6	0.004
Pal-RI	101.51	10	0.010
Pal-RS	100.5	5.4	0.005
M-S1	100.32	9.2	0.009

MOE: Material orgánico extraído

Sabiendo que las muestras tenían ácidos grasos, se realizaron extracciones generales para la derivatización de muestras de clima tropical húmedo, esto se realizó para obtener mejor señal de grupos -OH. Cabe señalar que antes de que las muestras fueran derivatizadas, se separó una fracción del extracto para su análisis ya sea por RMN ^1H o EM por IE^+ para tener la mayor información posible de las muestras en su estado natural (sin llevar más pasos de procesamiento).

En la tabla 9.2 se encuentran las cantidades de muestras de Veracruz, Tamaulipas y Guatemala antes de ser derivatizadas.

Tabla 9.2. Cantidad de muestra extraída y de extracto de Veracruz, Tamaulipas y Guatemala para su derivatización

CLAVE	MASA PARA ANÁLISIS (g)	MASA DEL EXTRACTO (mg)	% DE MOE
M4A	303.36	6.4	0.002
MP-H26	100	3.9	0.004
M2-PS	100.57	4.8	0.005
PaIN-6	200.67	4.8	0.002
M3-PS	199.85	4.6	0.002
Pal-RI	101.51	8.6	0.008
Pal-RS	100.5	6	0.006
M-S1	100.32	6.9	0.007
TMP2-E	107.04	5.3	0.005
TMP5-P	95.94	7.9	0.008
M6.A	311.89	7.6	0.002
MC-11	182.79	7.9	0.004
MC-13	181.34	5.9	0.003
MC-19	172.80	6.9	0.004
MC-20	186.60	9.6	0.005
MC-24	179.39	6.6	0.005

En la tabla 9.3 se observa la comparación de muestras derivatizadas representativas de Tamaulipas, Veracruz y Guatemala. La comparación se basó en los cromatogramas y espectros de masas proporcionados por la biblioteca NIST 14. También se muestra un cromatograma representativo de cada lugar señalando los compuestos de mayor interés.

Tabla 9.3. Comparación de muestras de construcción derivatizadas de trópico húmedo con biblioteca NIST 14

	TAMAULIPAS	VERACRUZ	GUATEMALA
COMPUESTO	Piso	Adobe	Repello
Hexadecano	✓		✓
Heptadecano	✓	✓	
2, 4, 10, 14 Tetrametil pentadecano (pristano)	✓	✓	
Octadecano	✓	✓	✓
Miristato de isopropilo	✓	✓	
2,6,10,14-Tetrametil hexadecano (fitano)		✓	
ácido mirístico derivatizado	✓	✓	✓
Nonadecano	✓		
1-Hexadecanol, TMS	✓	✓	
Palmitato de isopropilo	✓	✓	✓
Ácido palmítico, TMS	✓	✓	✓
Ácido esteárico, TMS	✓	✓	✓
Dehidroabietato de metilo	✓		
9-Octadecenamida (oleamida)	✓		✓
Oleanitrilo	✓	✓	
7-Oxodehidroabietato de metilo	✓		
1-Monopalmitina, 2TMS	✓	✓	✓
13-Docosenamida, (Z)-	✓		✓
Glicerol monoestearato, 2TMS	✓	✓	
Hentriacontano	✓	✓	

En la tabla 9.3 se observa que las muestras de Guatemala son las que tienen menor cantidad de compuestos, también se puede observar la presencia de derivados de ácidos grasos.

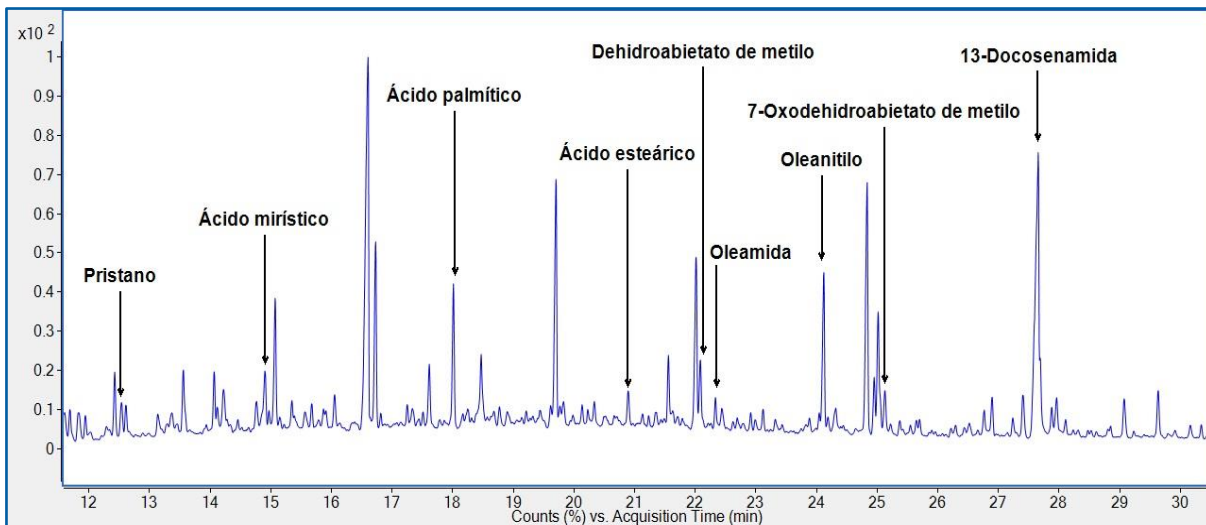


Ilustración 9.1. Cromatograma de muestra de enlucido de Tamaulipas (TMP-2) derivatizada. Los ácidos palmítico, mirístico y esteárico se encuentran en su forma derivatizada

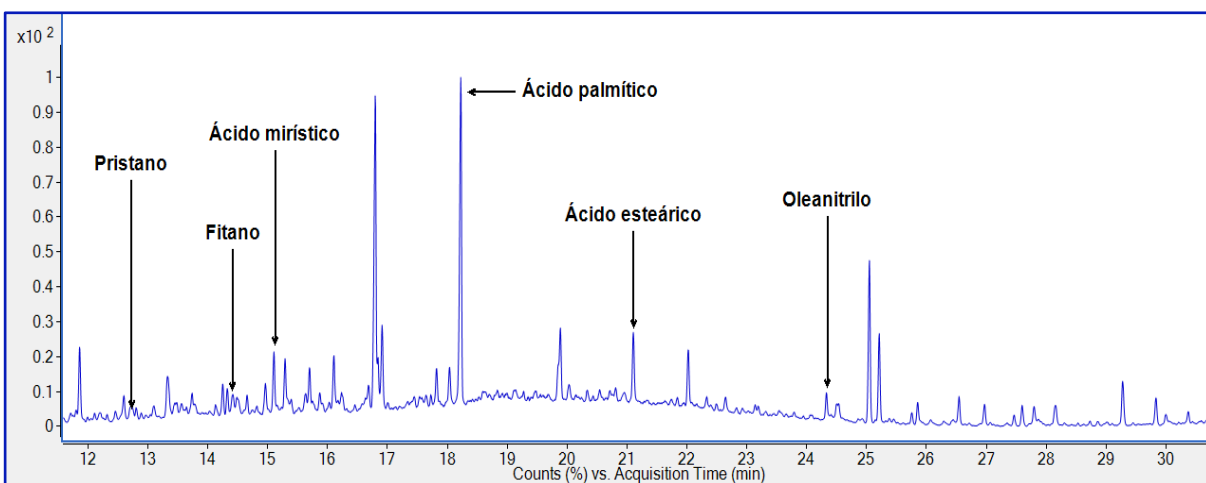


Ilustración 9.2. Cromatograma de muestra de adobe de Veracruz (M6.A) derivatizada. Los ácidos palmítico, mirístico y esteárico se encuentran en su forma derivatizada

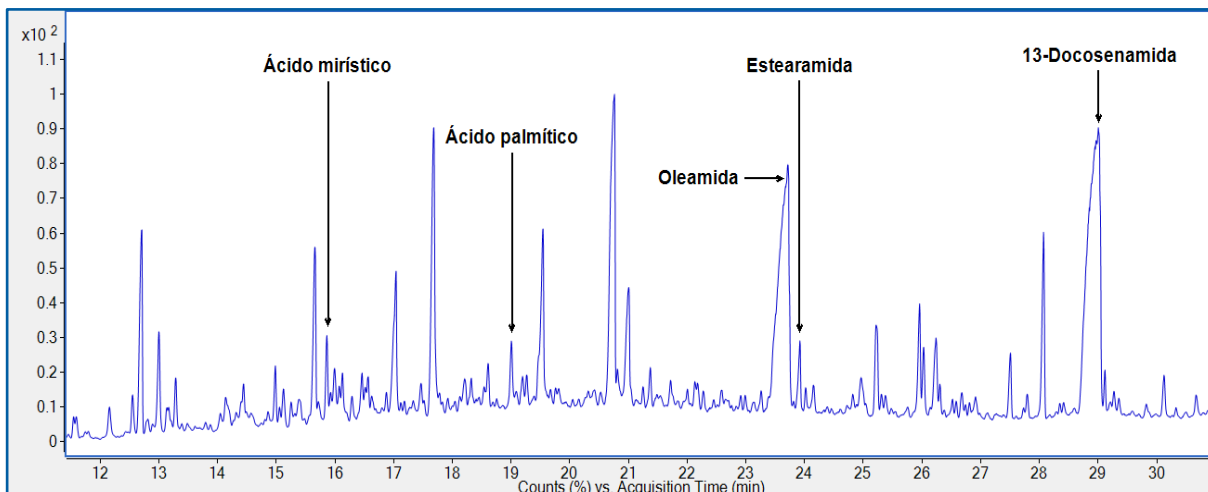


Ilustración 9.3. Cromatograma de muestra de rampa (GTM-11) de Guatemala derivatizada. Los ácidos palmítico, mirístico se encuentran en su forma derivatizada

Las muestras de los tres sitios tienen en común la presencia de ácidos grasos tales como mirístico, palmítico y esteárico, que son comunes en plantas. Si bien se acostumbra agregar fibras vegetales a materiales de construcción (en adobes y repellos), es preciso indicar que las muestras de Teotihuacán, Michoacán y La Blanca no tuvieron evidencia de ellas, y en el caso de La Joya, hay evidencia de paja picada (de género *Panicum*) en los repellos y pisos analizados, pero solo en algunos de los adobes (Daneels y Guerrero, 2011).

Las muestras de Tamaulipas y Guatemala tienen abundantemente el compuesto 13-docosenamida-(Z), amida proveniente del ácido 13-docosenoico-(Z) mejor conocido como ácido erúcido (Leonard, 1992) (ilustración 9.4), el cual puede ser atribuido al aporte de plantas de la familia *Brassicaceae*, las cuales lo contienen como compuesto predominante.

Muchas de las plantas de la familia *Brassicaceae* han sido introducidas como la coliflor (*Brassica oleracea*) (Prieto, 2019), o la *Brassica napus* de la cual proviene el aceite de colza (Norton y Harris, 1983) aunque también existe el registro de varias especies nativas como *Lepidium virginicum* que se encuentra en la mayor parte de la República Mexicana (Rojas y Vibrans, s.f.).

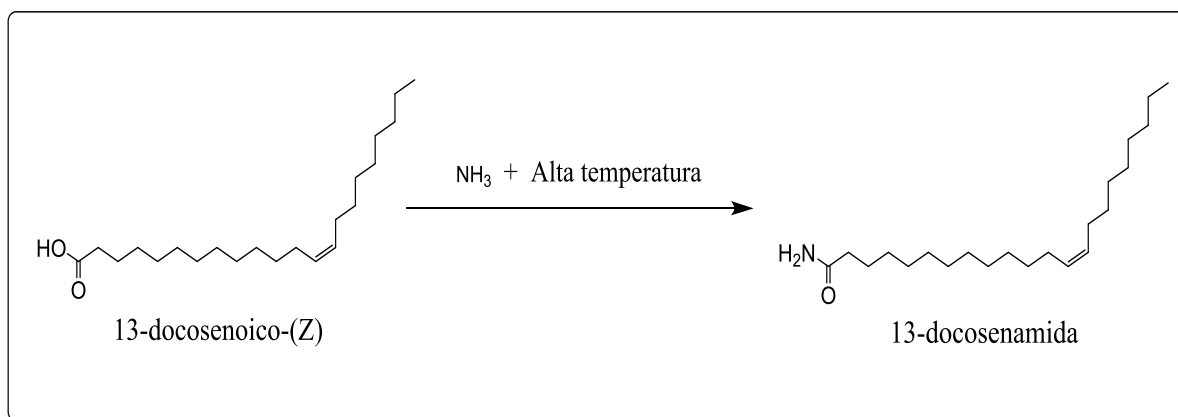


Ilustración 9.4. Amida a partir del ácido erúxico (13-docosenoico)

La formación de compuestos nitrogenados puede estar relacionada principalmente a la quema de materia vegetal en presencia de desechos humanos o a la cocción de alimentos que contengan carne, ya que la erucamida es un compuesto que se encuentra en las emisiones al quemar o cocinar (Wang y Simoneit, 2017). Esto puede explicar la variedad de compuestos nitrogenados encontrados en las muestras, tales como oleamida y oleanitrilo provenientes del ácido oleico (ilustración 9.5).

Los derivados de ácidos grasos como los nitrilos y amidas han sido encontrados en superficies de ocupación antiguas en China que datan de alrededor de 2200 a. C. (Wang y Simoneit, 2017) en donde consideran a los compuestos nitrogenados como nuevos compuestos biomarcadores

ya que son compuestos que se conservan inalterados por miles de años en restos arqueológicos. También existe la evidencia de compuestos nitrogenados en momias egipcias las cuales están datadas en los años 1000 y 2000a. C. (Buckley et al., 1999).

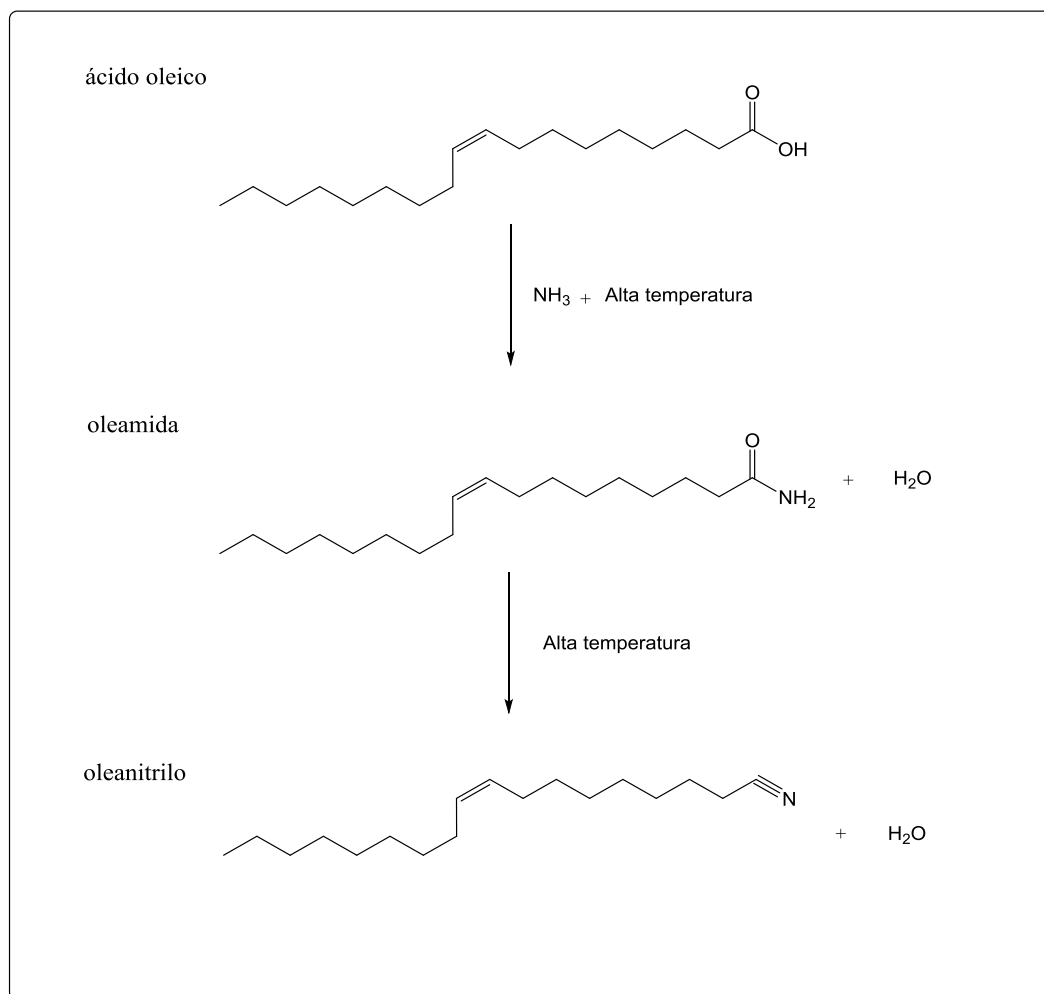


Ilustración 9.5. Compuestos nitrogenados provenientes del ácido oleico (Simoneit & Rushdi, 2003)

En las muestras de Guatemala hay menor cantidad de compuestos orgánicos; probablemente debido a su ubicación geográfica, la tierra de dicho lugar es volcánica y altamente magnética. Hay que tomar en cuenta que las muestras son las más antiguas, por lo que es probable que los compuestos orgánicos se encuentren más degradados en comparación con los compuestos orgánicos de las muestras de Tamaulipas y Veracruz.

Las muestras de adobe de Veracruz se asemejan a las muestras constructivas de Tamaulipas, debido a su ubicación geográfica y sus características geológicas, en la planicie costera del Golfo de México, en regiones con afloramientos naturales de petróleo, aunque existen diferencias, en especial la mayor presencia de derivados del ácido dehidroabiético en las muestras de Tamaulipas. La presencia de estos compuestos en zonas costeras donde no crecen pinos, se explica posiblemente porque los sitios han recibido polen de pináceas (Ohmoto et al., 1987) arrastrado por corrientes de agua proveniente de los bosques de las sierras más cercanas.

Los compuestos detectados presentes en las muestras de Tamaulipas son: dehidroabietato de metilo y 7-oxodehidroabietato de metilo comunes en la familia *Pinaceae* (Jerković y Marijanović, 2011), como se puede ver en la ilustración 9.6 los compuestos provienen del ácido abiético y los ésteres metílicos del ácido abiético son típicos del polen de pináceas (Ohmoto et al., 1987)

La familia *Pinaceae* es común en México con 61 especies registradas en el año 2014 por la revista Mexicana de Biodiversidad (Gernandt y Pérez de la Rosa, 2014), por lo que la presencia de compuestos característicos de dichas plantas es coherente.

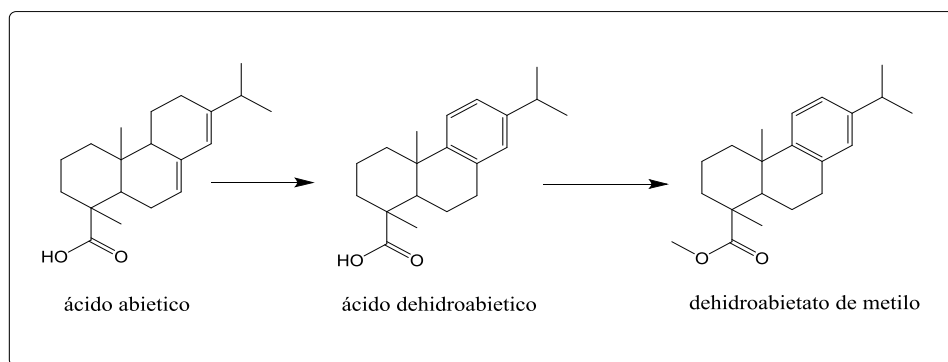


Ilustración 9.6. Dehidroabietato de metilo partiendo de ácido abietico

Los cromatogramas de muestras de Veracruz (ilustración 9.2) no tienen ácido erúxico ni sus derivados, en cambio tienen compuestos como fitano y pristano, isoprenoides que son considerados como posibles biomarcadores de petróleo, mientras que las de Tamaulipas solo tiene pristano (ilustración 9.1), lo cual podría indicar que la existencia de sustancias petrolíferas es más probable en muestras de Veracruz que en las de Tamaulipas al tener la presencia de ambos compuestos.

Las muestras de construcción de Veracruz se pueden comparar con las de sus paleosuelos. En la tabla 9.4 se muestran las coincidencias de muestras derivatizadas de paleosuelo.

Las muestras de paleosuelos tienen ácidos grasos tales como mirístico, esteárico y palmítico al igual que las muestras de construcción, aunque las señales son mayores en las muestras de construcción lo que podría sugerir la adición de plantas o sus extractos a dichas construcciones (o su mayor conservación en una muestra constructiva protegida de la intemperie con respecto a un paleosuelo expuesto a los ciclos estacionales).

Es importante mencionar que en los espectros de masas por IE⁺ de paleosuelos de La Joya se aprecian señales débiles del triglicérido palmitoilmiristina encontrado también en materiales de construcción.

En lo que respecta a los isoprenoides solo se encuentra fitano o pristano en las muestras de paleosuelos, mientras que solo en la muestra M3-PS, paleosuelo bajo la pirámide se encuentran los dos, sin embargo en muestras de Plataforma Este se encuentra una proporción mayor de hidrocarburos que en paleosuelos y evidencia de biomarcadores petrolíferos por lo que en el paleosuelo sería una contaminación ambiental debido a que los ríos que circundan el sitio atraviesan afloramientos naturales de petróleo ubicados unos 35 km río arriba (Daneels et al., 2018).

También se ha determinado que los paleosuelos de La Joya, Veracruz, frecuentemente tienen arundoína, sustancia común en pastos (poaceas), lo que concuerda con el patrón de deforestación para convertir el área en zona de residencia y agricultura, revelado por la secuencia constructiva y los análisis paleobotánicos en el sitio.

Tabla 9.4. Comparación de muestras de paleosuelos derivatizados en Veracruz

Compuesto	Superior de río	Pirámide	Plataforma Norte	Pirámide	Inferior de río
Ácido octanoico, TMS	✓				
Ácido nonanoico, TMS	✓				
Ácido decanoico, TMS	✓				
Hexadecano	✓	✓			
Heptadecano	✓	✓		✓	✓
Pristano				✓	✓
Octadecano	✓	✓	✓	✓	
Fitano	✓	✓	✓	✓	
Miristato de isopropilo		✓	✓		
Ácido mirístico, TMS	✓				✓
Ácido pentadecanoico, TMS	✓				✓
Ácido hexadecanoico, TMS	✓				
Isopropil palmitato	✓	✓	✓	✓	✓
1-Monopalmitin, 2 TMS		✓			
Ácido palmítico, TMS	✓		✓		✓
Ácido heptadecanoico	✓				
ácido estearico, TMS	✓			✓	✓
Ácido octadecanoico	✓				
Pentacosano	✓				
Heptacosano				✓	
Octacosano				✓	
Nonacosano	✓				✓
Hentriacontano	✓	✓	✓	✓	✓
Tetratriacontano					✓

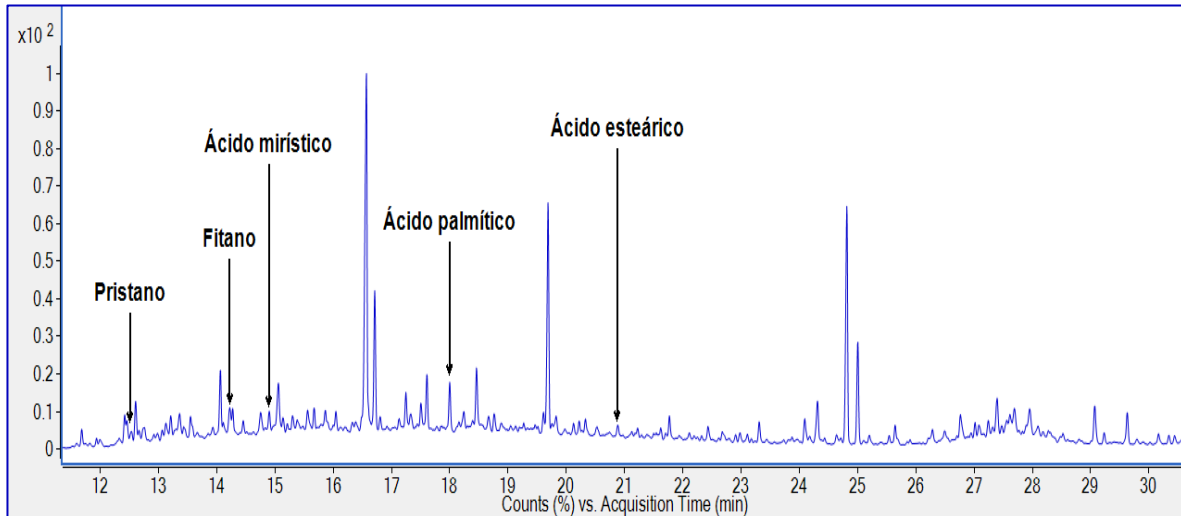


Ilustración 9.7. Cromatograma de muestra de Paleosuelo (M3-PS) derivatizada. Los ácidos palmítico, mirístico y esteárico se encuentran en su forma derivatizada

Para determinar si los compuestos fitano y pristano son de petróleo se realizó la metodología de bitumen. Primero se verificó si las muestras tenían asfalto, para en el caso afirmativo buscar biomarcadores. En la tabla 9.5 se encuentran las cantidades de material orgánico obtenido de las muestras de los tres sitios en los que se aplicó dicha metodología.

Tabla 9.5. Muestras analizadas con procedimiento de bitumen de sitios con clima de trópico húmedo

	MUESTRAS	MASA PARA ANÁLISIS (g)	EXTRACTO CH ₂ Cl ₂ /MEOH (mg)	FRACCIÓN CH ₂ Cl ₂ (mg)	ASFALTENO (mg)	FRACCIÓN HEXANO (mg)	COMPUESTOS SATURADOS (mg)	COMPUESTOS AROMÁTICOS (mg)	RESINAS (mg)
VERACRUZ	Adobe PE (MA2-E11)	232.65	45.4	39.5	1.4	37.7	11.4	15.1	9.9
	Adobe PE (MA5-EB)	204.61	25.6	25	2	22.5	7.6	9.8	4.9
	Paleosuelo (PaIN-6)	202.43	7.7	5	0.4	4.3	-	-	-
	Adobe PE (MA5-EB)	103.09	3.8	1.7	0.9	0.8	-	-	-
	Adobe PE (MA-E14)	102.23	4.3	2.1	0.5	1.6	-	-	-
	Adobe PN (MPNI-A)	159.98	4.1	-	-	-	-	-	-
	Piso Pirámide (MP-85P)	172.61	50.3	13.4	1.5	11.9	4.3	3.2	4.4

	Adobe PN (M6.A)	345.9		14.9	3.5	11.3	3.5	2.5	5.3
	Paleosuelo (M2-PS)	230	12.8	10.6	1.8	8.3	-	-	-
TAMAULIPAS	Enlucido (TMP2-E)	107.04	19.3	13.7	2.5	11	3	2.9	4.8
	Piso (TMP5-P)	95.94	11.4	9.5	0.7	8.6	-	-	-
GUATEMALA	Repello (GTM-MC18)	184.28	11.2	11.2	1.3	9.9	-	-	-
	Repello (GTM-MC23)	184.70	11.0	11	0.3	10.7	-	-	-

PE= Plataforma Este
PN= Plataforma Norte

En muestras de construcción se pudo realizar la separación de las fracciones saturadas, aromáticos y resinas mientras que en las de paleosuelos hasta ahora no fue posible por haber procesado solo muestras de 100 a 200 gramos. La cantidad de muestra es el factor limitante para obtener la suficiente cantidad de MOE. El procedimiento solo se puede realizar con muestras mayores a 200 g ya que se necesita mínimo 10 mg de extracto desasfaltado para poder realizar la separación de las fracciones.

Para extraer MOE a partir de 200 g de muestra, es recomendable dividir en 2 porciones de 100 g, ya que así se obtiene mejor rendimiento.

Las muestras de Plataforma Este de Veracruz son las que presentaron mayor cantidad de material desasfaltado, lo que se sugiere que a esta construcción se le adicionó compuestos petrolíferos.

Algo característico del asfalteno es su color café (ilustración 9.8), las muestras presentaron esta coloración en dicha fracción, lo cual nos indica la posible existencia de bitumen, aunque, al analizar la fracción de saturados no se observan biomarcadores de petróleo como los esteranos y terpanos, esto se podría deber a la poca concentración de biomarcadores que se encuentra en el petróleo (alrededor del 1%) y a la poca cantidad de estos materiales necesarios para funcionar adecuadamente como estabilizante en construcciones actuales, normalmente entre 1 y 5% (Kita et al. 2014).



Ilustración 9.8. Fracción de asfalto de muestra de adobe de Veracruz

Al analizar las fracciones desasfaltadas de las muestras de Veracruz y Tamaulipas se siguen encontrando compuestos característicos que se habían obtenido derivatizando. Se observa en muestra de piso de Pirámide (ilustración 9.10) la presencia de fitano y pristano, mientras que en la ilustración 9.11 correspondiente a Tamaulipas solo es visible el pristano.

El cromatograma de Veracruz (ilustración 9.10) se comparó con el de bitumen utilizado como pintura en cerámica del mismo sitio (ilustración 9.9). Se observa que ambos cromatogramas tienen un perfil de hidrocarburos que indica la presencia de compuestos petrolíferos en muestras de construcción de Veracruz.

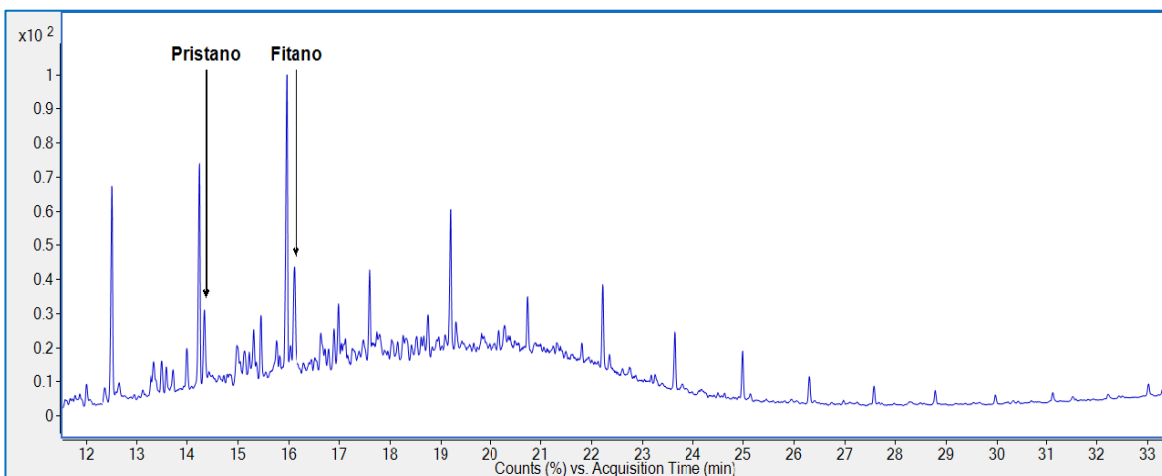


Ilustración 9.9. Cromatograma de muestra de cerámica de Veracruz pintada con bitumen con perfil de hidrocarburos lineales de C₁₆ a C₃₀

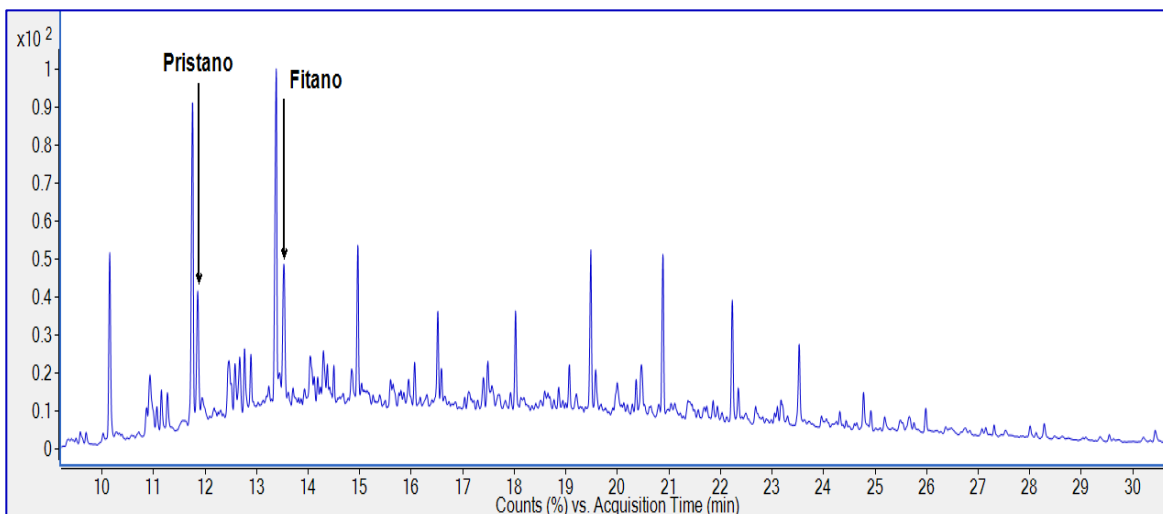


Ilustración 9.10. Cromatograma de piso (MP-85P) de La Joya, fracción saturados con perfil de hidrocarburos lineales de C₁₆ a C₂₇

También se realizó una tabla comparativa de las fracciones saturadas de las muestras de Veracruz (tabla 9.6). Se puede observar que coinciden teniendo fitano, pristano y alcanos lineales entre los que existen muchos con número impar de átomos de carbono, lo que indica que proviene de la descaboxilación de ácidos grasos de número par de átomos de carbono.

Tabla 9.6. Comparación de la fracción de hidrocarburos saturados en muestras de construcción de La Joya, Veracruz

Compuesto	Adobe PE (MA-ED)	Adobe PE (MA2 E11)	Piso Pirámide (MP-85P-S)	Repello PN (MQR-43)
Pentadecano		✓	✓	
Hexadecano	✓	✓	✓	✓
Heptadecano	✓	✓	✓	✓
Pristano	✓	✓	✓	
Octadecano	✓	✓	✓	✓
Fitano	✓	✓	✓	✓
Palmitato de isopropilo				✓
Estearato de metilo				✓
Nonadecano	✓	✓	✓	
Eicosano	✓	✓	✓	
Heneicosano	✓	✓	✓	
Docosano	✓		✓	
Tricosano	✓	✓		
Tetracosano	✓	✓	✓	
Pentacosano	✓	✓	✓	
Hexacosano	✓		✓	

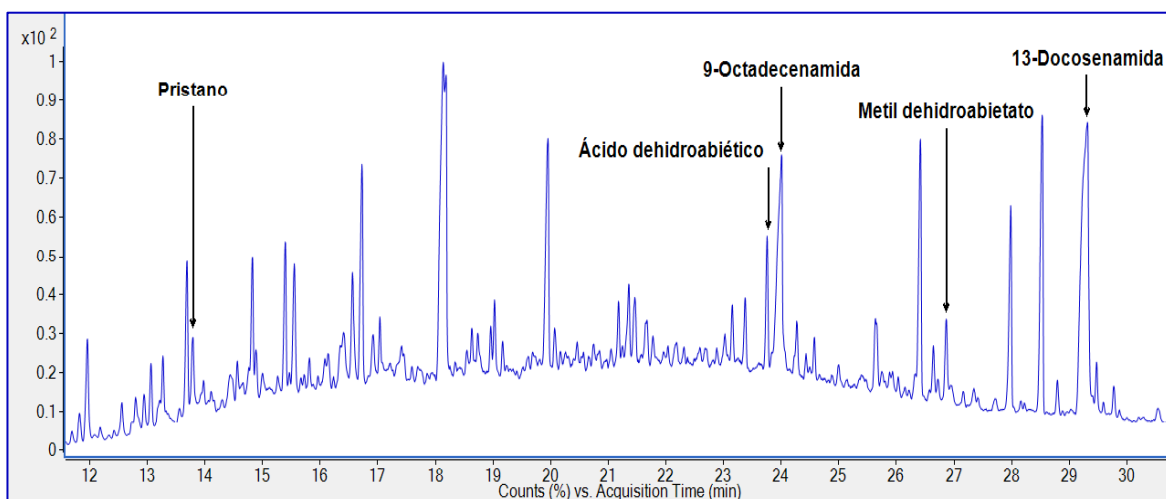


Ilustración 9.11. Cromatograma de piso (TMP5-P) fracción desasfaltada de Loma Real, Tamaulipas

El cromatograma de Tamaulipas (ilustración 9.11) se comparó con el de bitumen pero, al no mostrar algún parecido, sugiere que se puede descartar el aporte de material petrolífero. Sin embargo, como el sitio se encuentra en un área de afloramientos de petróleo, por seguridad se recurrió al análisis isotópico de ^{13}C . Esta técnica se utilizó para determinar la relación y origen entre suelos y bitumen mediante la obtención de sus valores isotópicos $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ (‰).

El estudio consistió en la comparación de la fracción de asfalteno de las muestras de bitumen (dos residuos de cerámica) y las fracciones de asfalteno de las muestras de construcción de Tamaulipas (tabla 9.7). Dichos análisis se realizaron de manera paralela en el marco del proyecto CONACyT CB2015-254328. Los resultados de los valores isotópicos (tabla 9.7) mostraron similitud, lo que indica que en las muestras de construcción de Tamaulipas el extracto denominado como posible asfalteno tiene el mismo origen que los asfaltenos de las muestras de bitumen procedentes de la región Tampico-Misantla, región en donde se encuentra Lomas del Real (lugar de donde provienen las muestras de construcción), ya que los valores reportados isotópicos

para material petrolífero para Tampico-Misantla van de -26.5 a -28.56 ‰ (Mayol, 2005).

Tabla 9.7. Valores isotópicos de muestras de bitumen y construcción de Tamaulipas

MUESTRA		Isótopos $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ (‰)
BITUMEN	Malacate Tamuín, Tamaulipas	-28.12
	Residuo Vista Hermosa, Tamaulipas	-27.19
MUESTRAS CONSTRUCTIVAS	Piso Tamaulipas (TMP5-P)	-28.42
	Enlucido Tamaulipas (TMP2-E)	-27.28

Al realizar al realizar metodología de bitumen con las muestras de Guatemala debido a. y analizarlas por CG-EM no se encuentra un perfil similar al de bitumen de La Joya ni de biomarcadores.

Para asegurar la presencia de ácidos grasos se analizaron las muestras de los tres sitios por EM por IE⁺, en donde se comprobó la presencia de ácidos grasos por medio de los perfiles de fragmentación y picos característicos.

En la ilustración 9.12 se muestra un espectro de masas por IE⁺ de piso de Tamaulipas en donde se observan señales típicas de triglicéridos a:

- 239 y 313 m/z que corresponden al ácido palmítico
- 211 y 285 m/z corresponden al ácido mirístico

El espectro de masas de Tamaulipas (ilustración 9.12) se parece al de Veracruz (ilustración 3.18), comprobando la presencia de estos ácidos grasos en ambos sitios y coincidiendo con lo obtenido por CG-EM.

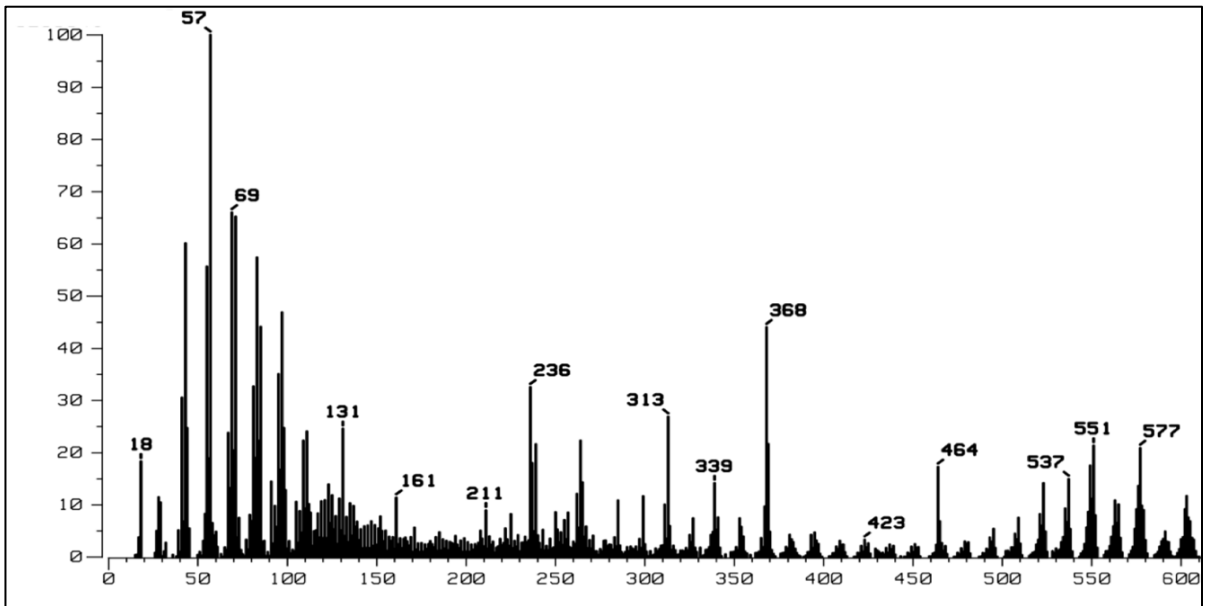


Ilustración 9.12. Espectro de masas por impacto electrónico de muestra de piso (TMP5-P) de Tamaulipas

Para comprobar si las muestras de construcción de Guatemala tenían ácidos grasos formando parte de triglicéridos, se corrió un espectro de masas por IE⁺ (ilustración 9.13) mostrando un espectro parecido al de las semillas de *Lepidium virginicum*, planta originaria de México y Centroamérica (ilustración 9.14) destacando en ambos espectros picos a m/z:

- 239 y 313 m/z ácido palmítico
- 337 m/z ácido linoleico
- 264 y 339 m/z ácido oleico

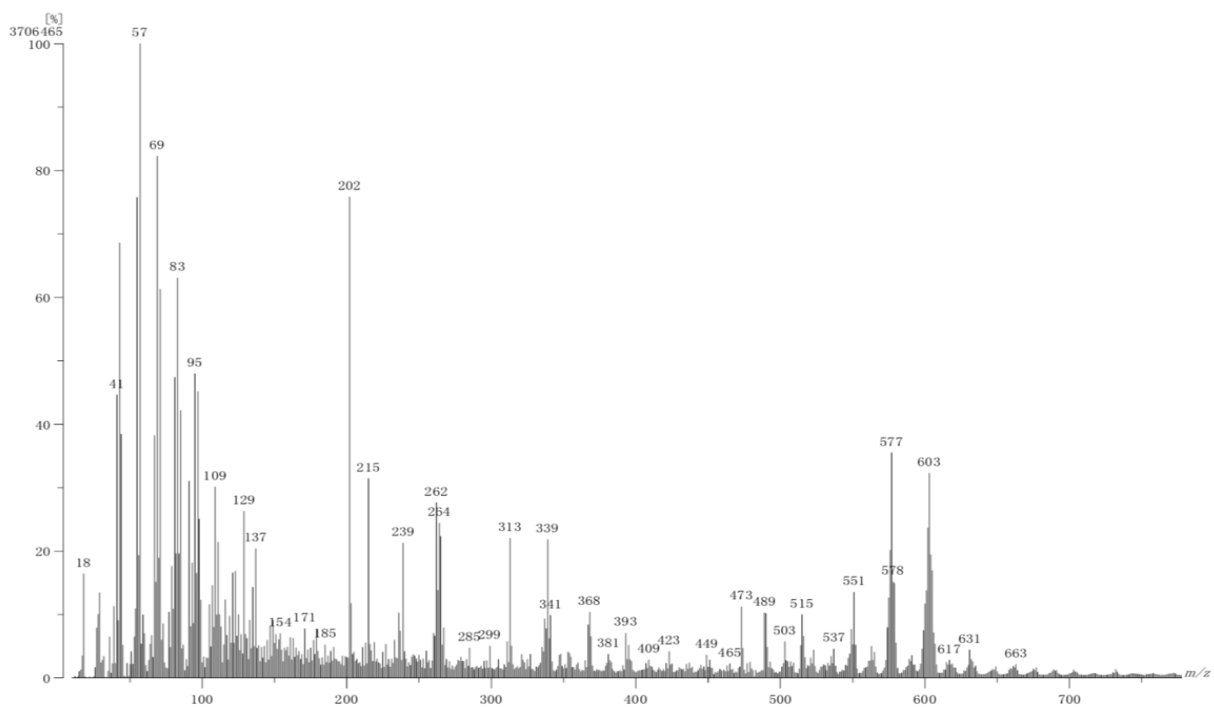


Ilustración 9.13. Espectro de masas por IE^+ de muestras de Guatemala (GTM-MC8)

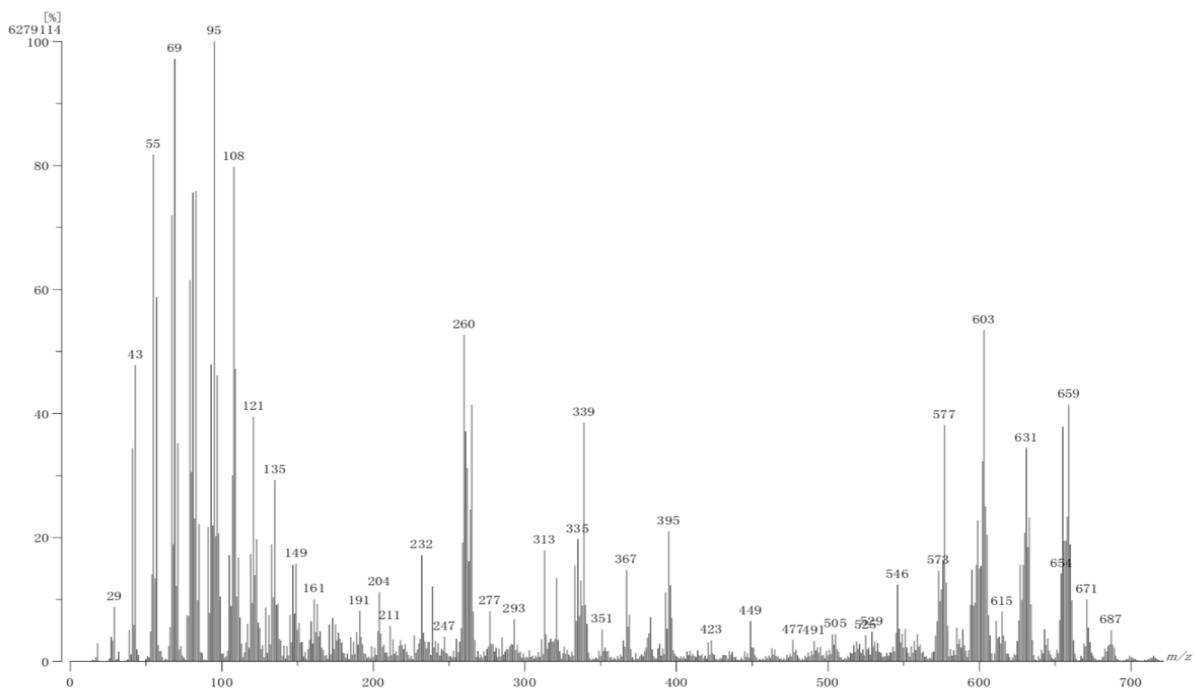


Ilustración 9.14. Espectro de masas por IE^+ de semillas *Lepidium virginicum*

9.2. MUESTRAS DE CLIMA SEMIÁRIDO

Al igual que las muestras de clima tropical húmedo, se muestra a continuación una tabla con las cantidades y el % de MOE obtenidos de la extracción de las muestras de Teotihuacán (Teo) y Michoacán (Mi).

Tabla 9.8. Muestras de clima semiárido extraídas por metodología general

CLAVE	MASA PARA ANALIZAR (g)	MASA DEL EXTRACTO (mg)	% DE MOE
Teo-01*	96.47	40.0	0.041
Teo-02	114.65	12.0	0.010
Teo-03	74.26	10.4	0.014
Teo-04	127.82	22.1	0.017
Teo-05	114.00	5.9	0.005
Teo-06	51.50	2.7	0.005
Teo-07	130.55	6.2	0.005
Teo-08	58.54	9.8	0.017
Teo-09	115.64	6.6	0.006
Mi-1	100.13	23.1	0.023
Mi-2	100.52	18.9	0.019
Mi-3	100.20	17.6	0.018
Mi-4	102.75	10.6	0.010
Mi-5	100.25	7.4	0.007
Mi-6	100.04	15.5	0.015
Mi-7	100.61	20.8	0.021

*** Los datos de Teo-1 son el promedio de 3 extracciones**

En general, las muestras de este ámbito contienen más materia orgánica. Esto podría deberse a que, en un ambiente húmedo, la materia orgánica se preserva menos por favorecer el crecimiento de bacterias que degradan el material orgánico, mientras que en lugares áridos la falta de agua podría hacer que las bacterias proliferen menos y

por ende el material orgánico se conserve mejor (Caple, 2004). Cuando la tierra se toma del suelo para usarla en construcción cambian las condiciones y la materia orgánica se conserva con pocos cambios (Hopkins, 2004).

En la tabla 9.9 destacan los compuestos predominantes en las muestras comparando el espectro de masas de los compuestos separados con el de la biblioteca NIST 14. Existe en abundancia el compuesto 13-Docosenamida-(Z), se encontró también oleamida y oleanitrilo, coincidiendo con las muestras de Tamaulipas. También se determinó la presencia del erucato de metilo y oleato de metilo en muestras de Michoacán.

Entre otros compuestos, se encuentran en la mayoría de las muestras el palmitato de isopropilo, y también compuestos derivados de los ácidos oleico y esteárico.

En las muestras hay presencia de fitano o pristano, no se puede asegurar que provenga de una adición de material petrolífero ya que estos compuestos pueden tener distinto origen (Falk y Wolkenstein, 2017). Para poder resolver las interrogantes, será necesario hacer un estudio comparativo mediante la técnica analítica de isótopos de carbono (como en el caso de las muestras de Tamaulipas). También se encuentran esteroides como sitosterol, campesterol y triterpeno como beta-amirina, los cuales provienen de plantas.

Tabla 9.9. Comparación de compuestos principales en muestras de clima semiárido

Compuesto	Michoacán							Teotihuacán								
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Metil decanoato	✓	✓	✓													
Dodecanoato de metilo	✓	✓	✓	✓										✓		
Ácido dodecanoico									✓	✓		✓	✓			✓
Hexadecano	✓	✓				✓				✓	✓			✓	✓	
Heptadecano						✓						✓	✓	✓		✓
Pristano						✓					✓			✓		✓
Octadecano		✓				✓						✓	✓	✓		✓
Fitano						✓	✓	✓			✓			✓		✓
Miristato de isopropilo							✓					✓	✓	✓		✓
Nonadecano						✓						✓	✓			
Ácido palmitoleico														✓		✓
1-Hexadecanol	✓	✓	✓	✓		✓	✓				✓					
Isopropil palmitato	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1-Octadecanol		✓	✓	✓	✓		✓						✓			
Ester metil oleato	✓	✓		✓												
Estearato de metilo	✓	✓	✓	✓												✓
Metil éster ácido eicosanoico		✓	✓	✓												
Octadecanamida	✓	✓	✓	✓	✓		✓					✓		✓		
9-Octadecenamida	✓	✓		✓	✓		✓			✓		✓	✓	✓	✓	
Docosanal	✓	✓		✓						✓		✓	✓		✓	
Oleanitrilo	✓	✓	✓		✓		✓			✓	✓	✓	✓		✓	✓
Metil éster ácido docosenoico	✓	✓	✓	✓												
13-Docosenamida, (z)-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Hentriacontano	✓	✓	✓						✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Campesterol	✓							✓	✓	✓						
Stigmasterol	✓							✓								
Gamma-sitosterol	✓			✓				✓	✓							
Espinasterona									✓	✓	✓					✓
A-neogammacer-22(29)-ene									✓					✓	✓	✓
Beta-amirona													✓	✓		✓
Gamma-sitostenona								✓	✓	✓				✓		✓

Se observa en los cromatogramas una señal intensa de 13-Docosenamida-(Z) como se puede observar en las ilustraciones Mi-5 (ilustración 9.15) y Teo-7 (ilustración 9.16). En las 16 muestras de clima semiárido se encontró como componente principal a la amida del ácido erúxico y como componentes importantes a la amida y al nitrilo del ácido oleico, encontrándose además los ácidos libres, palmitoleico y oleico que son componentes principales de aceites de *Brassicaceae*, lo que sugiere aportación de plantas de esta familia.

Al igual que en las muestras de Guatemala y Tamaulipas, el nitrógeno necesario para la formación de las amidas probablemente provino de heces humanas de animales o ambas (Wang y Simoneit, 2017) favorecido por el calor proporcionado por fuego intencional y/o accidental como se sugiere que sucedió en Teotihuacán alrededor del año 550 (Manzanilla, 2008) este acontecimiento hizo posible la reacción de ácidos grasos con NH_3 proveniente de material orgánico. En el caso de La Joya también se registraron incendios en el área urbana (Daneels 2008) y se sabe de la práctica de roza y quema en la agricultura de la época (Daneels et al. 2005). Por lo tanto, la ausencia de la amida del ácido erúxico en el caso de La Joya sugiere que en la zona no crecían plantas de la familia *Brassicaceae* lo que es confirmado por los listados florísticos modernos y antiguos obtenidos en el proyecto de paleoagricultura (Daneels 2000).

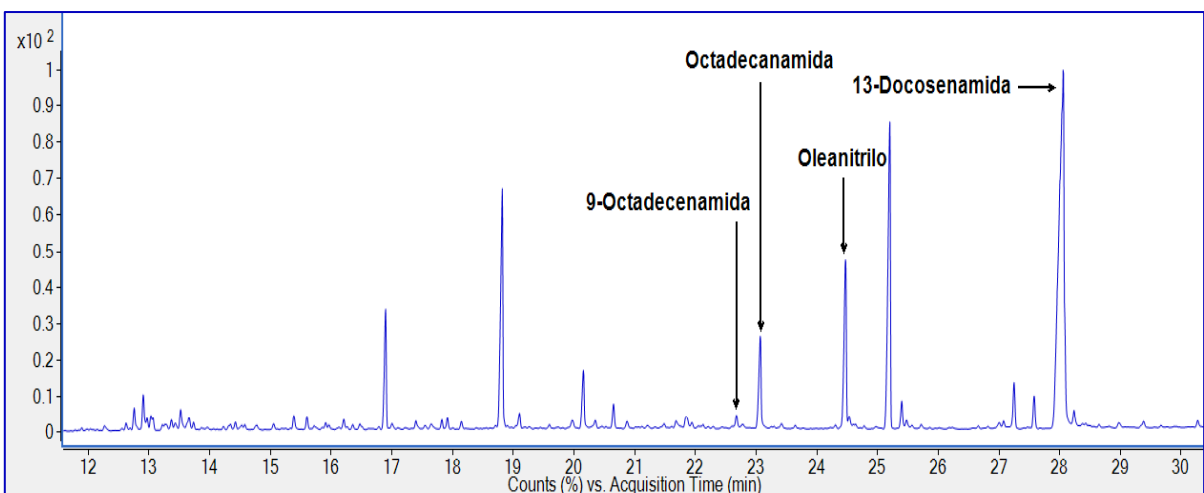


Ilustración 9.15. Cromatograma de muestra de chaflan (Mi-5) de Michoacán

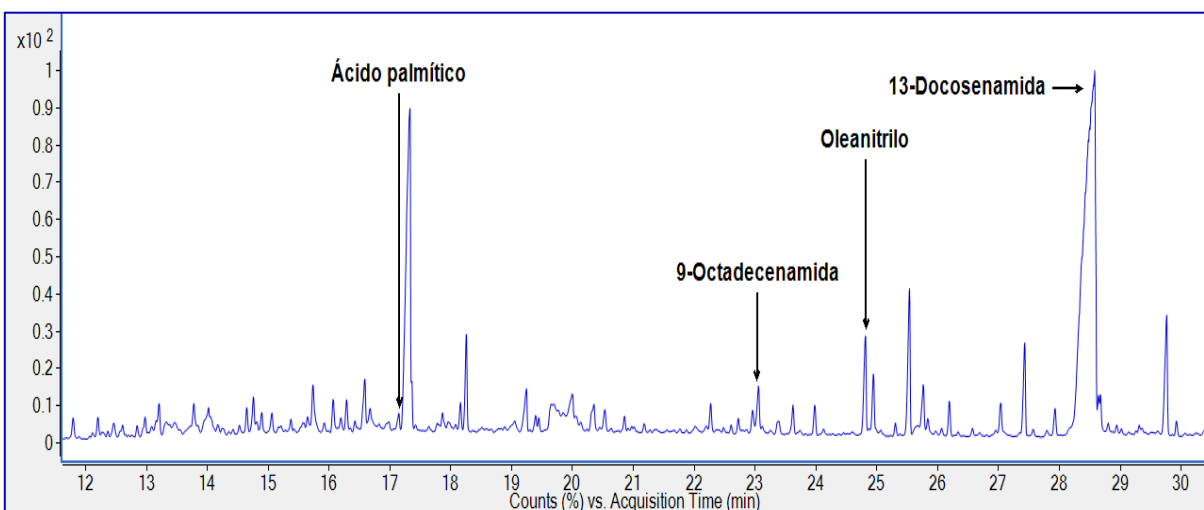


Ilustración 9.16. Cromatograma de muestra de piso exterior (Teo-7) de Teotihuacán

La presencia del compuesto 13-Docosenamida-(Z) fue comprobado mediante una separación cromatográfica en placa de la muestra Teo-4 y posterior análisis de las fracciones por CG-EM apareciendo la erucamida casi pura en la fracción polar, donde también apareció oleanitrilo. A continuación se muestra el espectro de masas del compuesto 13-Docosenamida-(Z) (ilustración 9.17) y el espectro del mismo compuesto de la biblioteca NIST 14 (ilustración 9.18) coincidiendo en el ion 337 m/z correspondiente al peso molecular del compuesto.

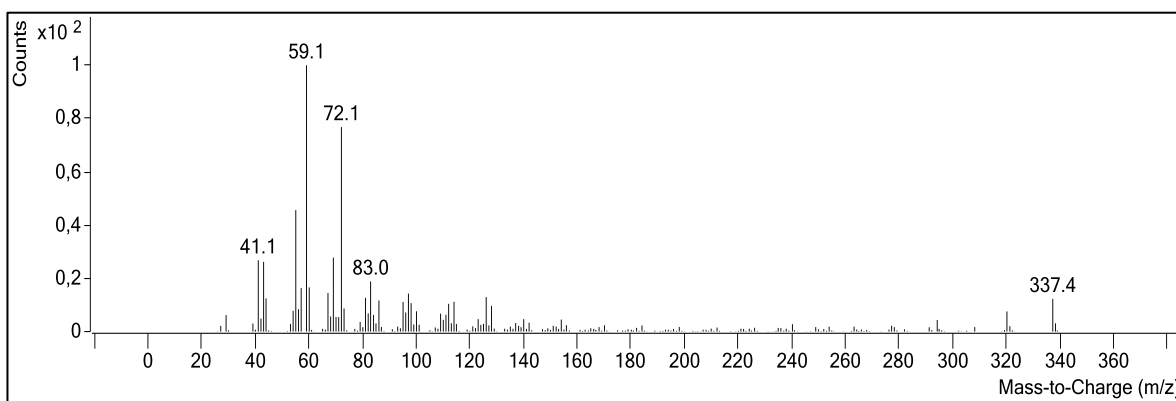


Ilustración 9.17. Espectro de masas experimental de 13-Docosenamida-(Z)

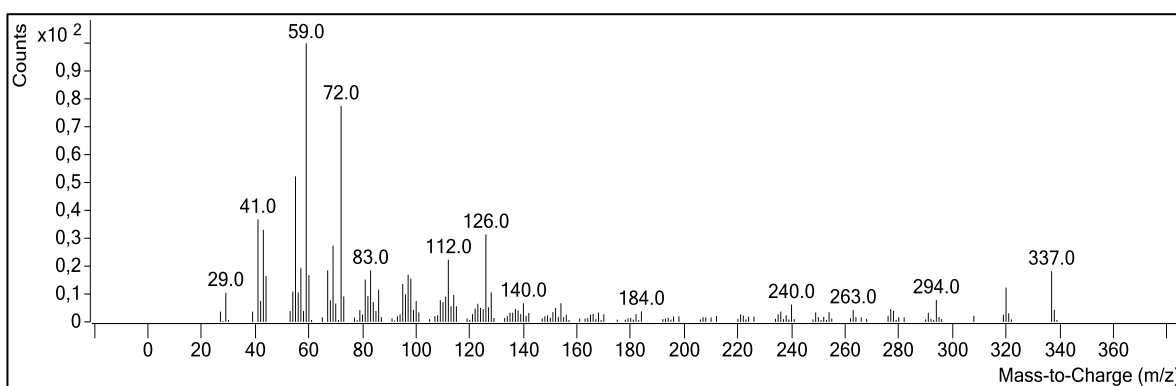


Ilustración 9.18. Espectro de masas del compuesto 13-Docosenamida-(Z) de la biblioteca NIST

Las muestras de Teotihuacán y Michoacán analizadas por RMN ^1H mostraron las señales típicas de triglicéridos (ilustración 9.19).

En el espectro de RMN ^1H de muestras de Teotihuacán (ilustración 9.19) se observan señales de triglicéridos a:

- 5.3 ppm correspondiente al doble enlace (-CH=CH-)
- 5.28 correspondiente al -CH- de la glicerina
- En la región que va de 5.1 a 5.4 ppm correspondientes a los -CH₂ de la glicerina
- 2.3 ppm correspondiente al -CH₂ alfa al carbonilo

- 2 ppm correspondiente al grupo metileno alfa a doble enlace
- 1.6 ppm -CH₂ en posición beta al carbonilo
- 1.2 ppm correspondiente a -CH₂ de alcanos

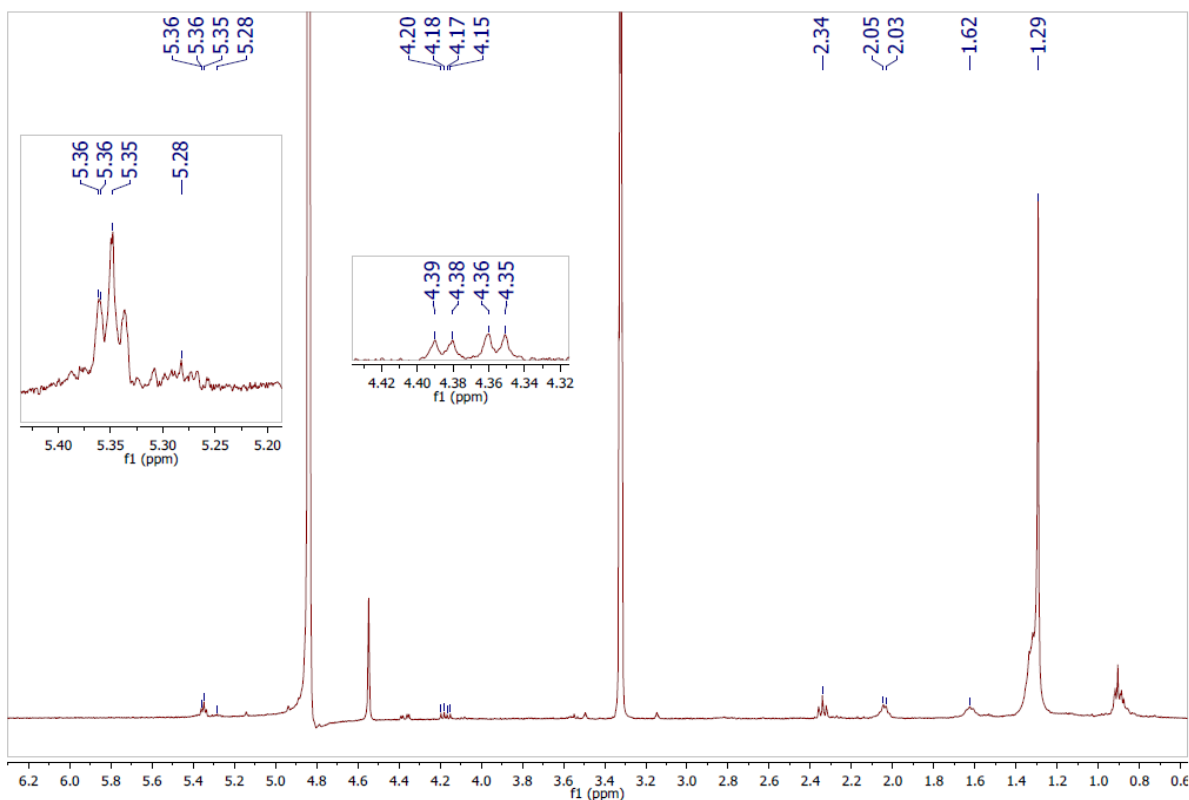


Ilustración 9.19. Espectro de RMN ¹H en CD₃OD (metanol deuterado) de muestra de muro interior (Teo-01) de Teotihuacán

En los análisis de EM por IE⁺ de las muestras Teo-02 (ilustración 9.20) y Mi-9 (ilustración 9.21) se observa la fragmentación de ácidos grasos que forman parte de triglicéridos; son notables los picos a:

- 239 y 313 m/z del ácido palmítico
- 237 y 311 m/z del ácido palmitoleico
- 549 m/z atribuido al peso molecular de dipalmitoilpalmitoleína menos el del ácido palmítico (804-255)

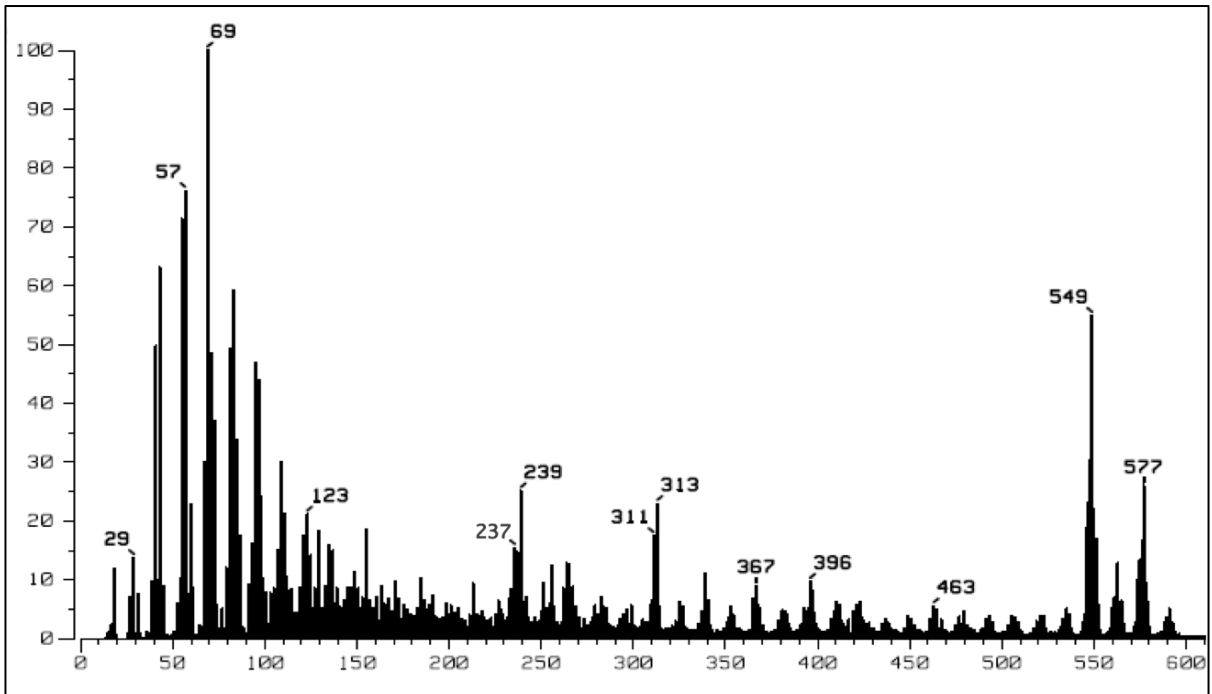


Ilustración 9.20. Espectro de masas por impacto electrónico de la muestra de muro interior (Teo-02) de Teotihuacán

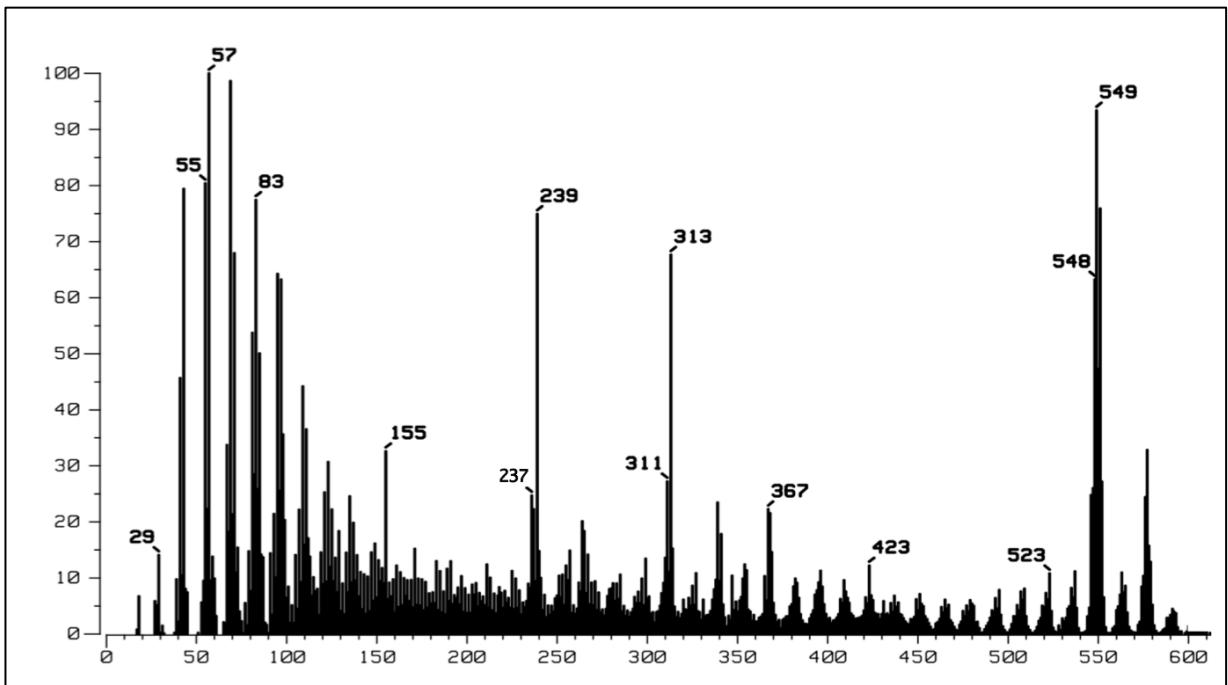


Ilustración 9.21. Espectro de masas por impacto electrónico de la muestra de piso exterior (Mi-9) de Michoacán

9.3. CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE LA CONTAMINACIÓN DE MUESTRAS

Las muestras de construcción son matrices complejas ya que se desconoce qué compuestos orgánicos tienen de manera natural y como añadido intencional, de allí la importancia de analizar también los paleosuelos; los que llegan a tener compuestos que varían de sitio en sitio. Además, es complicado diferenciar entre compuestos que provienen de la muestra o impurezas. Normalmente la mayoría de las impurezas (contaminación) se debe al deterioro y la invasión por malezas después del abandono de las construcciones con el paso de los años, durante las excavaciones arqueológicas y en el manejo de las muestras.

Por ello, este trabajo se centra en los compuestos con mayor abundancia y los que se identificaron por diferentes técnicas analíticas. Aun así, se han logrado determinar compuestos que son impurezas, en donde los más comunes y frecuentes son los ftalatos, con toda probabilidad provenientes de las bolsas plásticas en las que se guardan las muestras; estos compuestos son abundantes y son detectados principalmente por CG-EM mostrando un espectro de EM abundancia en el ion 149 m/z.

También hay otros compuestos reportados en la literatura (Evershed, 1993) donde además de los ftalatos proponen los siguientes compuestos como impurezas (ilustración 9.22):

- Colesterol: Lípido superficial de la piel humana, aunque también puede provenir de escualeno
- Escualeno: Lípido que se encuentra en abundancia en los seres humanos

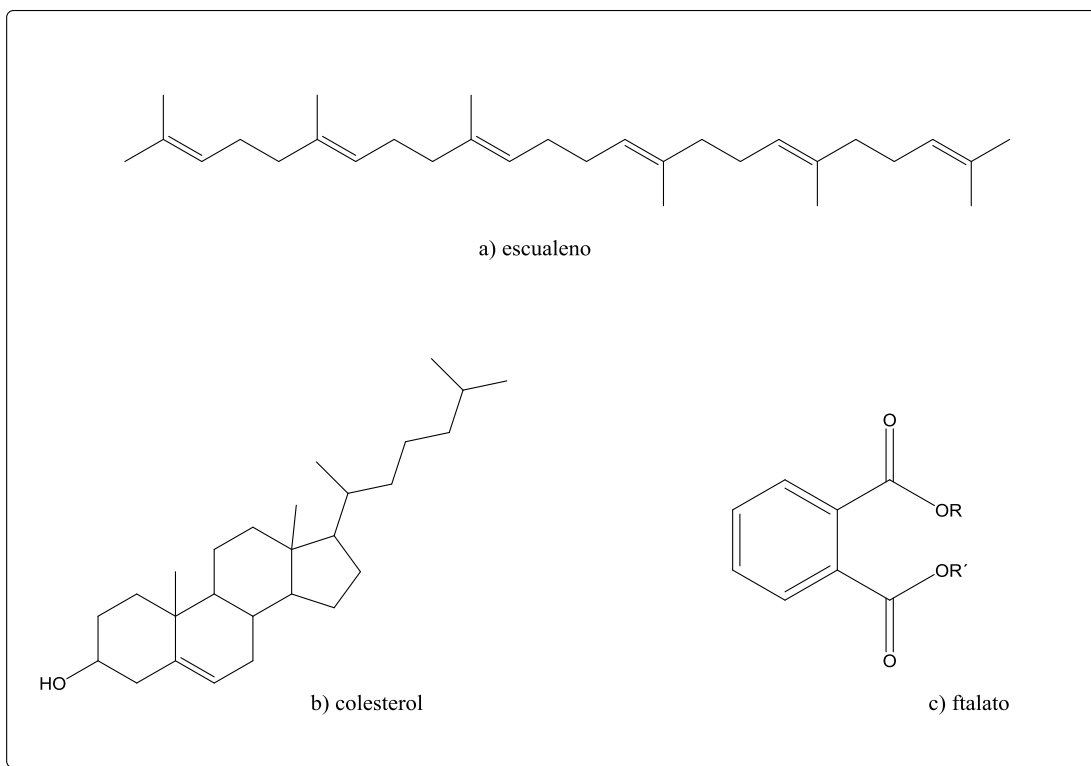


Ilustración 9.22. Estructuras de compuestos impureza en las muestras

En las muestras analizadas por CG-EM se pueden observar las señales de estos compuestos siendo el ftalato el mayor contaminante en las muestras.

10. CONCLUSIÓN

- Con este trabajo se logró optimizar e implementar, mediante el uso del baño ultrasónico, protocolos para la extracción de residuos orgánicos de muestras constructivas de tierras prehispánicas, ya que no existen metodologías establecidas para este tipo de muestras de tierra con bajo porcentaje de material orgánico y las que existen se aplican para extracciones en sedimentos con alto contenido orgánico.
- Se encontró una clara distinción entre los sitios de diferente ambiente. Los de trópico húmedo tienen presencia de los ácidos palmítico y mirístico, mientras que los sitios de clima semiárido la presencia de los ácidos palmítico y palmitoleico.
- Se logró la identificación de material petrolífero (asfaltenos e hidrocarburos saturados) en las muestras de construcción de La Joya, Veracruz, los cuales pueden haber sido añadidos de manera intencional para la estabilización de construcción.
- Los análisis por CG-EM complementados con los de isótopos estables de ^{13}C en muestras de Tamaulipas, indican la posibilidad de que sus residuos de asfalto tengan el mismo origen que el bitumen aplicado en la cerámica prehispánica, es decir origen petrolífero, ya que sus valores isotópicos de ^{13}C , que es la mejor técnica para conocer el origen de los materiales, resultaron muy cercanos a los de muestras de bitumen y a los de Tampico Misantla

- En muestras de Tamaulipas, Teotihuacán, Michoacán y Guatemala se logró identificar compuestos nitrogenados (amidas y nitrilos) con predominio de erucamida, los cuales hacen referencia a la presencia de plantas de la familia *Brassicaceae* asociadas a materiales fecales, transformadas por el calor generado por la quema intencional o accidental del material orgánico. Su ausencia en La Joya, (Veracruz) sugiere que plantas de esta familia no se daban en dicho lugar (ausencia confirmada en los listados florísticos obtenidos específicamente para esta región).
- Identificación de ácidos grasos, especialmente palmítico y esteárico, lo cual sugiere una adición de plantas a sus materiales de construcción, aunque no se puede descartar que ya las haya contenido la tierra usada para construir.

11. BIBLIOGRAFÍA

Agilent, Setting up a SIM acquisition method. (s.f.). Recuperado el 06 de 2019, de Agilent Technologies de <https://www.agilent.com/cs/library/support/documents/a05042.pdf>

Ávalos Beltrán, E. (2019). Los sistemas constructivos de la arquitectura monumental hecha con tierra cruda, de los periodos Formativo y Clásico en Mesoamérica (1,700 a. C. al 1,000 d. C.). *Tesis Licenciatura en Arqueología*. Ciudad de México: Instituto Nacional de Antropología e Historia.

Banco de boletines UNAM (2008). La Joya, Veracruz [fotografía]. Obtenida de https://www.dgcs.unam.mx/boletin/bdboletin/2008_518.html

Brondz, I. (2016). Fatty acids. En J. Reedijk, ed., *Reference module in chemistry, molecular sciences and chemical engineering* (págs 2-6). Amsterdam:Elsevier. DOI 10.1016/B9780124095472137801

Buckley, S.A.; Stott, A. W. y Evershed, R. (1999). Studies of organic residues from ancient Egyptian mummies using high temperature-gas chromatography-mass spectrometry and sequential thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *Analyst*, 124, 443-452.

Bye, Robert (2012). *Lepidium virginicum* [fotografía]. Obtenida de <http://bdi.conabio.gob.mx/fotoweb/archives/5023-Plantas/Plantas/RBB0271%20Lepidium%20virginicum.jpg.info>

Capelo Martínez, J. L. (2009). *Ultrasound in chemistry: Analytical Applications*. Weinheim: WILEY-VCH.

Caple, C. (2004). Towards a benign reburial context: the chemistry of the burial environment. *Conservation and management of archaeological sites*, 6, 155-165.

Chemat, F., y Rombaut, N. (2017). Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review. *Ultrasonics sonochemistry*. 34, 540-560. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.06.035

Connan, Jacques (2012). *Le bitume dans l'antiquité*. Arles: Errance.

Cravotto, G., y Cintas, P. (2005). Power ultrasound in organic synthesis: moving cavitation chemistry from academia to innovative and large-scale applications. *Chemical Society reviews*. 35(2), 180-196. DOI: 10.1039/B503848K

Daneels, A. (2000). Exploraciones en el Centro de Veracruz. Temporada VIII: Medio Ambiente y Agricultura en el Centro de Veracruz, 100-900 d.Cr., 26 de abril-21 de agosto de 1999, Informe Técnico Parcial. México: Archivo Técnico INAH.

Daneels, A. (2008). *Monumental Earthen Architecture at La Joya, Veracruz, Mexico*. Crystal River: Foundation for the advancement of mesoamerican studies. Recuperado el Julio de 2019, <http://www.famsi.org/reports/07021/>

Daneels, A. (2015). Los sistemas constructivos de tierra en el México prehispánico. *Seminario Iberoamericano de Arquitectura y Construcción con Tierra. 15º SIACOT* (págs. 1-13). Cuenca: Proterra

Daneels, A.; Flores, F.; Ibarra, E.; y Zolá, M. (2005). Paleoagriculture on the Gulf Coast: Two possible cases of the Classic Period, Central Veracruz, Mexico. En *Gulf Coast Archaeology. The Southeastern United States and Mexico*, editado por Nancy Marie White: 205-222. Gainesville: University Press of Florida.

Daneels, A., y Guerrero, L. F. (2011). Millenary Earthen Architecture in the Tropical Lowlands of Mexico. *APT Bulletin* 42(1): 11-18.

Daneels, A., y Guerrero, L. F. (2016). Patrimonio mundial en México. En M. Correia, C. Neves, L. F. Guerrero, & Pereira, H., *Arquitectura de tierra en América Latina* (págs. 50-51). Lisboa: Argumentum.

Daneels, A.; Romo de Vivar, A.; Morales, P.; y Linares, A. (2016). Identificación de estabilizantes en la arquitectura de tierra prehispánica en el golfo de México. *16º SIACOT*, (págs. 1-11). Asunción: PROTERRA

Daneels, A.; Romo de Vivar; A., y Linares, A. (2018). Chemical analysis of bitumen paint on classic period Central Veracruz ceramics, Mexico. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 17, 657-666. DOI: 10.1016/j.jasrep.2017.12.006

Dettmer, K.; y Engewald, W. (eds.) (2014). *Practical gas chromatography. A comprehensive Reference*. Berlín/Heidelberg: Springer.

Evershed, R. P. (1993). Biomolecular Archaeology and lipids. *World Archaeology*, 25(1), 74-93. DOI: 10.1080/00438243.1993.9980229

Falk, H.; Wolkenstein, K. (2017). Natural products molecular fossils. En A. D. Kinghorn, H. Falk, S. Gibbons, J. Kobayashi (eds.). *Progress in the chemistry of organic natural products* (Vol. 104), (págs 2-18). Cham: Springer

Gernandt, D. S.; y Pérez de la Rosa, J. A. (2014). Biodiversidad de Pinophyta (coníferas) en México. *Revista Mexicana de Biodiversidad*, 24, 126-133. Obtenido de http://www.ib.unam.mx/m/revista/pdfs/15.-_1200.pdf

Gray, Martin (s. f.). Bam and its cultural landscape [fotografía]. Obtenido de <https://whc.unesco.org/en/documents/113829>

Gross, J. H. (2011). *Mass spectrometry* (2 ed.). Berlín/Heidelberg: Springer.

Guerrero, L. F. (2016a). Introducción al patrimonio precolombino en América Latina. En M. Correia, C. Neves, L. F. Guerrero, & H.Pereira (eds.), *Arquitectura de tierra en América Latina* (pág. 105). Lisboa: Argumentum.

Guerrero, L. F. (2016b). Introducción al patrimonio vernáculo en América Latina. En M. Correia, C. Neves, L. F. Guerrero, & Pereira, H. (eds.), *Arquitectura de tierra en América Latina* (págs. 63,64). Lisboa: Argumentum.

Heron, C., Evershed, R. P.; y Goad, L.J. (1991). Effects of migration of soil lipids on organic residues associated with buried potsherds. *Journal of Archaeological Science*, 18(6), 641-641. DOI: 10.1016/0305-4403(91)90027-M

Hites, R. A. (1975). Mass spectrometry of triglycerides. En J. M. Lowenstein, *Methods in biochemical analysis. Lipids part B*. (Vol. 35), (págs 348-359). New York:Wiley

Hopkins, D. (2004). Relevance of soil biology and fertility research to archaeological preservation by reburial, *Conservation and Management of Archaeological Sites*, 6, 167-175.

INAH (s.f.). Zona arqueológica Paquimé [fotografía]. Obtenida de <http://inahchihuahua.gob.mx/sections.pl?id=43>

INEGI (2009). *Prontuario de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos. Huetamo, Michoacán de Ocampo*. Recuperado el 11 de Septiembre del 2019 de http://www3.inegi.org.mx/contenidos/app/mexicocifras/datos_geograficos/16/16038.pdf

Jerković, I.; y Marijanović, Z. (2011). Chemical Profile of the Organic Residue from Ancient Amphora Found in the Adriatic Sea Determined by Direct GC and GC-MS Analysis. *Molecules*, 16, 7936-7948.

Kita, Y.; Daneels, A.; y Romo de Vivar, A. (2014). Evaluación de aditivos orgánicos para intervención de la construcción prehispánica en tierra del sitio arqueológico de La Joya, Veracruz, México, a través de experimentos en el sitio. En M. Correia, C. Neves y D. Nuñez (eds.), *Arquitectura de Tierra: Patrimonio y Sustentabilidad en Regiones Sísmicas (Artículos presentados en el 14 ° Seminario Iberoamericano de Arquitectura y Construcción en Tierra)*

(pág.58-65). San Salvador: Fundación Salvadoreña de Desarrollo y Vivienda Mínima FUNDASAL y Red Iberoamericana Proterra.

Leonard, E. (1992). High-erucic vegetable oils. *Industrial Crops and Products*, 1(2-4), 119-123. DOI: 10.1016/0926-6690(92)90009-K

Mandal, S.; Mandal, V.; y Das, A. (2015). Chapter 6. Classification of extration methods. En *Essentials of botanical extraction* (págs. 83-136). London: Academic Press.

Manzanilla, Linda (2008). Devenir y colapso de una megalópolis prehispánica: Teotihuacan en los siglo V y VI d. C. En O. Paredes y S. Estrada (eds.). *Aportaciones científicas y humanísticas mexicanas en el siglo XX* (pág. 528-541). Ciudad de México: Fondo de Cultura Económica.

Mattes, René (2016). Torres de vigilancia [fotografía]. Obtenido de https://www.nationalgeographic.com.es/historia/grandes-reportajes/la-gran-muralla-china_8272/2

Mayol, M.A., 2005. Caracterización geoquímica de los aceites de la Cuenca de Chicontepepec. *Tesis Maestría en Ciencias con especialidad en Geología*. Ciudad de México: Instituto Politécnico Nacional.

Mcnair H. M.; & Miller, J. M. (2009). *Basic gas chromatography* (2 ed.). Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.

Ministerio de cultura y deporte (s. f.). Kamilajuyú [fotografía] obtenida de <https://www.guatemala.com/guias/aventura/hermosos-destinos-naturales-cerca-de-la-ciudad-de-guatemala/kaminal-juyu.html>

Minke, G. (2006). *Building with earth. Design and Technology of a sustainable architecture*. Basel: Birkhäuser.

Mlynárik, V. (2017). Introduction to nuclear magnetic resonance. *Analytical biochemistry*, 529, 4-9. DOI: 10.1016/j.ab.2016.05.006

Moldoveanu, S; y David, V. (2015). Chapter 10 - Chemical Reactions Used in Derivatizations. En S. Moldoveanu, V. David (eds.), *Modern Sample Preparation for Chromatography* (págs. 333-391). Bucarest:Elsevier.

Niwa, M. (2019). Derivatization and Labeling Techniques. En *Encyclopedia of Analytical Science*, P. Worsfold, C. Poole, A. Townshend & M. Miró (eds.), Vol. 2, 210-213. (3a edición) Amsterdam/Oxford/Cambridge: Elsevier.

Norton, G.; y Harris, J. F. (1983). Triacylglycerols in oilseed rape during seed development. *Phytochemistry*, 22(12), 2703-2707.

Ohmoto, T.; Kanatani, K; y Yamaguchi, K. (1987). Constituent of pollen. XIII. Constituents of Cedrus deodara. *Chemical and pharmaceutical bulletin*, 35(1), 229-234.

Orellana, Celilia (2017). Adobe, puesta en valor y estrategias para la conservación de una cultura constructiva [fotografía]. *Tesis de Magister en conservación y gestión del patrimonio cultural edificado*. Cuenca: Universidad de Cuenca.

Pacheco, F.; y Jalali, S. (2012). Earth construction: Lessons from the past for future eco-efficient construction. *Construction and Building Materials* 29, 512-519.

Peters, K.; Walters, C.; y Moldowan, J. (2005). *The biomarker guide. Biomarkers and isotopes in the environment and human history* (Vol. 1). Cambridge: Cambridge University Press.

Peters, K.; y Walters, C. (2005). *The biomarker guide. Biomarkers and isotopes in petroleum systems and earth history* (Vol. 2). Cambridge: Cambridge University Press

Plascencia Villa, G. (2003). Espectrometría de masas. Tesis del Instituto de biotecnología, UNAM. Recuperado el 14-05-19, Sitio web: http://www.ibt.unam.mx/computo/pdfs/met/Spec_Masas.pdf

Prieto, M.; Jiménez, C.; y Simal, J. (2019). Glucosinolates: Molecular structure, breakdown, genetic, bioavailability, properties and healthy and adverse effects. En L. C.-G. Prieto M.A., *Advances in Food and Nutrition Research* (Vol. 88) (págs. 305-350). Vigo:Elsevier. DOI: 10.1016/bs.afnr.2019.02.008

Quiñónez, J.; y Ayala, V. (2016). Patrimonio mundial en Guatemala. En C. Neves, M. Correia, L. F. Guerrero, & Pereira, H. (eds.), *Arquitectura de tierra en América Latina* (págs. 47-49). Lisboa: Argumentum.

Regert, M. (2011). Analytical strategies for discriminating archeological fatty substances from animal origin. *Mass spectrometry reviews*, 30(2), 177-220. DOI: 10.1002/mas.20271

Rojas, S.; y Vibrans, H. (s.f.). *Catálogo de malezas de México: Familia Brassicaceae*. Recuperado el Mayo de 2019, de https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/260224/Catalogo_de_Brassicaceas.pdf

Sřebela, Z.; y Zdenešková, P. (2018). Basis of Mass Spectrometry: Technical Variants. En F. Cobo (ed.), *The use of mass spectrometry technology (MALDI-TOF) in clinical microbiology* (págs. 19-25). London: Academic Press

Sathish, R.; y Arthanareeswaran, G. (2017). Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR). En N. Hilal, & A. Ismail (eds.), *Membrane Characterization* (págs. 69-79). Amsterdam: Elsevier.

Simoneit, B. R.; y Rushdi, A. (2003). Alkyl amides and nitriles as novel tracers for biomass burning. *Environmental and petroleum geochemistry*, 37, 16-21.

Skoog D.; Holler, F.; y Nieman, T.A. (2008). *Principios de análisis instrumental. Sexta edición*. Ciudad de México: CENGAGE Learning.

Sparkman, O.; Penton, Z.; y Kitson, F. (2011). *Gas chromatography and mass spectrometry: a practical guide* (2 ed.). Oxford: Academic Press.

Still, W.C.; Kahn, M.; y Mitra, A. (1978). Rapid chromatographic technique for preparative separations with moderate resolution. *Journal of organic chemistry*, 43(14), 2923-2925.

Summons, R. E. (2014). The exceptional preservation of interesting and informative biomolecules. *The Paleontological Society* , 20, 217-236.

Summons, R. E.; y Lincoln, S. (2012). Biomarkers: Informative molecules for studies in Geobiology. En Donald E., Andrew H. K. (eds.), *Fundamentals of Geobiology* (págs.269-280). Oxford: Wiley-Blackwell.

Vazquez, L.; y Misra, G. (2019). Nuclear magnetic resonance. En G. Misra (ed.), *Data processing handbook for complex biological data sources* (págs. 53-76). Beijing: Academic Press.

Vinatoru, M.; Mason, T.; y Calinescu, I. (2017). Ultrasonically assisted extraction (UAE) and microwave assisted extraction (MAE) of functional compounds from plant materials. *Trends in Analytical Chemistry*, 97, 159-178. DOI:10.1016/j.trac.2017.

Vissac, A.; Bourgès, A.; Gandreau, D.; Anger, R.; y Fontaine, L. (2017). Argiles & biopolymères: les stabilisants naturels pour la construction en terre. Villefontaine: Craterre

Wade, L. (2011). *Química Orgánica* (Vol. 2). México: Pearson.

Wang, J.; y Simoneit, B. (2017). The potencial of alkyl amides as novel biomarkers ans their application to paleocultural deposits in China. *Scientific reports*, 7(3), (1-7). DOI: 10.1038-s41598-017-15371-z

Wang, Q.; Ma, L.; Yin, C.; y Xu, L.(2013). Developments in injection port derivatization. *Journal of Chromatography* 1296, 25-35. DOI: 10.1016/j.chroma.2013.04.036

Wang, Z.; Fingas, M.; y Yang, C. (1964). Crude oil and refined product fingerprinting: principles. En R. D. Morrison, & B. L. Murphy (eds.), *Environmental Forensics. Contaminant specific guide* (págs. 339-407). New York: Academic Press.

Williams, Jim (2007). Chan Chan archeological zone (Peru) [fotografía]. Obtenido de whc.unesco.org/en/documents/110901

Wolf, K. H.; y Chilingarian, G. V. (1994). *Diagenesis, IV*. Amsterdam: Elsevier.