



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

*“Caracterización de la alteración del hule (Castilla
elastica) mesoamericano mediante técnicas no
destructivas.”*

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

Victor Hugo Guzmán López

CDMX

Año 2022





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: Esquivel Rodríguez Baldomero**
VOCAL: **Profesor: Sifuentes Vázquez Luis Daniel**
SECRETARIO: **Profesor: Pérez Castellanos Nora Ariadna**
1er. SUPLENTE: **Profesor: Esquivel Peña Vicente**
2° SUPLENTE: **Profesor: Polindara García Luis Angel**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y Conservación del Patrimonio Cultural (LANCIC). Instituto de Química, Instituto de Física e Instituto de Investigaciones Estéticas.

ASESOR DEL TEMA:

Nora Ariadna Pérez Castellanos

SUPERVISOR TÉCNICO:

Everardo Tapia Mendoza

SUSTENTANTE:

Victor Hugo Guzmán López

Agradecimientos técnicos:

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM, PAPIIT IN106420. Agradezco a DGAPA-UNAM la beca recibida.

Agradecimientos Técnicos.

A los arqueólogos Carmen Rodríguez y Ponciano Ortiz, por permitir el análisis de las muestras de hule mesoamericano.

La Dra. María del Pilar Ponce y al Centro INAH Veracruz. Al Laboratorio CODICE CNCPC-INAH.

Al Dr. Edgar Casanova Gonzales, al Dr. Alejandro Mitrani Viggiano y al Dr. Oscar Genaro De Lucio Morales, por su capacitación técnica en el uso de espectrómetros Raman, espectrómetros de fluorescencia de rayos X y equipos de radiología respectivamente.

A la Dra. Nora Ariadna Pérez Castellanos, por su capacitación técnica en el uso de técnicas de análisis ópticas y de fluorescencia de rayos X.

Al M. en C. Everardo Tapia Mendoza y la M. en C. Mayra León Santiago, por su capacitación técnica en el uso del microscopio de infrarrojo.

Al LANCIC IQ, IF e IIE, por permitir el uso de sus instrumentos de análisis para la realización de este proyecto. A través de los proyectos financiados CONACYT (LN232619, LN 260779, LN 279740, LN 293904, LN 271614 y LN 293904).

A la Facultad de Química, por la formación profesional que recibí.

Dedicatorias personales.

A mi madre, Ma. Isabel López Sánchez, que fue, es y será el pilar de mi vida y la persona que más confía, cree y exige de mí.

A mi padre, Antonio Pascual Guzmán Chávez, por todo el esfuerzo ha realizado para que yo pudiera alcanzar mis objetivos.

A mi hermano, Jamie Guzmán López, que es mi orgullo y la persona que más admiro.

A mi abuela, “Luchis”, que no pudo verme terminar este viaje y a mi abuela “Teo” que estuvo con nosotros al final de este recorrido.

A mis asesores, la Dra. Nora y el M. en C. Everardo, por la confianza, la exigencia y los consejos depositados en mí para llegar a buen término este proyecto.

A mis tías, tíos, primas y primos, que son tantos que tengo tanto que agradecer que no me alcanzaría el papel para nombrarlos a todos.

A Mariana Orozco, por estar a mi lado al final de este viaje y poder emprender nuevos viajes juntos.

A mis compañeros de laboratorio, Joshua, Irvin y Emilio, por el tiempo que convivimos realizando nuestros proyectos.

A mis amigos de la universidad, Liat, Mariana Mejía, Dayanne, Stephano, Felipe, Leonardo, José Eduardo, Miguel y Brenda, por todos los momentos vivos en la carrera.

Índice General

Introducción	1
CAPÍTULO I ANTECEDENTES.....	3
1.1. El hule	3
1.1.1. Un biopolímero	3
1.1.2. Biosíntesis de hule	5
1.1.3. Coagulación del hule.....	7
1.1.4. Degradación térmica del hule.....	8
1.2. El hule y Mesoamérica.....	10
1.2.1. Principales usos del hule en Mesoamérica.....	10
1.2.2. El juego de pelota	13
1.2.3. Fabricación de pelotas	15
1.3. Zona arqueológica de El Manatí.....	17
1.3.1. La cuenca del río Coatzacoalcos	17
1.3.2. Descubrimiento y excavación	17
1.4. Técnicas analíticas para la caracterización del hule.....	20
1.4.1. Microscopía óptica.....	20
1.4.2. Fluorescencia de rayos X.....	22
1.4.3. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier.	24
1.4.4. Microscopía de infrarrojo.	26
1.4.5. Espectroscopía Raman.	28
Planteamiento del problema	31
Preguntas de investigación.....	31
Hipótesis.....	31
Objetivos.....	32
Objetivo General.....	32
Objetivos Particulares.....	32
CAPÍTULO II METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	33
2.1. Materiales.....	33
2.1.1 Fabricación y degradación de probetas de hule.....	33
2.1.2. Réplicas de pelotas de hule (pelotas contemporáneas).....	35

2.1.3. Pelotas de hule de carácter patrimonial.....	36
2.2. Instrumentación	37
2.2.1. Análisis en laboratorio	37
2.2.1. Análisis portátiles.....	37
2.3. Caracterización en laboratorio	37
2.3.1. Registro de color con tabla Munsell	37
2.3.2. Microscopia óptica.....	38
2.3.3. Fluorescencia de rayos X.....	38
2.3.4. Espectroscopía de infrarrojo.....	39
2.3.5. Espectroscopía Raman	40
2.3.6. Microscopia de infrarrojo	40
2.4. Caracterización de pelotas de hule de	41
2.4.1. Microscopía óptica.....	42
2.4.2. Florescencia de rayos X.....	42
2.4.3. Espectroscopía de infrarrojo.....	43
2.4.6. Espectroscopía Raman	44
CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
3.1. Análisis de la alteración física	45
3.2. Análisis de la alteración química	52
3.2.1. <i>Resultados de la alteración de elementos mayoritarios y minoritarios del hule de Castilla elástica por fluorescencia de rayos X (XRF).</i>	52
3.2.2. <i>Resultados obtenidos por espectroscopia de infrarrojo en probetas y objetos de patrimonio.</i>	58
3.2.3. <i>Resultados obtenidos por microscopía de infrarrojo en probetas de hule.</i>	65
3.2.4. <i>Resultados obtenidos por espectroscopía Raman en probetas.3.2.</i>	68
CAPÍTULO IV CONCLUSIONES.....	71
Perspectivas Y Recomendaciones	73
CAPÍTULO V REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICA	74
ANEXO A.....	79
ANEXO B.....	82

Índice De Figuras y Tablas

a) Figuras

Figura 1. Estructura monomérica del <i>cis</i> -1,4-poliisopreno.....	3
Figura 2. Estructura general de un ácido fosfatídico	4
Figura 3. Diagrama de la ruta metabólica del poliisopreno en su etapa de iniciación.	6
Figura 4. Esquema de una partícula de hule en vista frontal y corte transversal. ...	7
Figura 5. Propuesta para la formación de radicales alílicos y compuestos cíclicos. 9	
Figura 6. Propuesta para la formación compuestos oxigenados.	9
Figura 7. Propuesta para la formación compuestos carbonílicos.	10
Figura 8. Árbol de <i>Castilla elastica</i>	11
Figura 9. Glorias de la Mañana (<i>Ipomea alba</i>)	11
Figura 10. Sandalias prehispánicas.....	12
Figura 11. Hule aplicado como adhesivo.....	12
Figura 12. Ejemplares de pelotas de hule prehispánico	13
Figura 13. Cancha de juego de pelota de la zona arqueológica de Monte Alban..	13
Figura 14. Juego de pelota entre los hermanos gemelos Hunahpú y Xbalanqué contra los Señores del Xibalbá en el código <i>Popol Vuh</i>	14
Figura 15. Jugador de Ulama en el estado de Sonora	14
Figura 16. Extracción de hule del árbol de <i>Castilla elastica</i>	15
Figura 17. Fabricación de pelota a través de capas.	16
Figura 18. Principales centros ceremoniales olmecas al sur del estado de Veracruz, México.	18
Figura 19. Cerro de El Manatí en el año de 1988.....	18
Figura 20. Excavación en El Manatí.	19
Figura 21. Busto de Madera encontrado en el sitio de El Manatí.	19
Figura 22. Ofrenda de hachas y pelotas de hule en El Manatí.	20
Figura 23. Recorrido de la luz en un microscopio.....	21
Figura 24. Estructura de un microscopio óptico.....	21
Figura 25. Mecanismo de emisión de Rayos X por fluorescencia.	22
Figura 26. Esquema de un espectrómetro de XRF portátil.....	23
Figura 27. Simplificación del mecanismo de absorción de infrarrojo	24

Figura 28. Transformación de un interferograma a un espectro de IR	25
Figura 29. Configuraciones en microscopía infrarroja	27
Figura 30. Técnicas de formación de imágenes por microscopía infrarroja	28
Figura 31. Origen de la dispersión Rayleigh, Raman y fluorescencia	29
Figura 32. Diagrama de un microscopio Raman	30
Figura 33. Diagrama de fabricación y envejecimiento de probetas	33
Figura 34. Probetas de hule antes y después del proceso de degradación artificial	34
Figura 35. Grupo de probetas HT A	34
Figura 36. Grupo de probetas deterioradas HD A	35
Figura 37. Ejemplo de probetas de HT B y HD B.	35
Figura 38. Ejemplo de réplica de pelota de hule.....	35
Figura 39. Mosaico de pelotas de hule recuperadas en la zona arqueológica de .	37
Figura 40. Instrumentación para la toma de imágenes por microscopía óptica en probetas de hule.....	38
Figura 41. Instrumentación para la toma de espectros por fluorescencia de rayos X en probetas.....	39
Figura 42. Instrumentación para la toma de espectros por espectroscopía infrarroja en probetas de hule.....	39
Figura 43. Instrumentación para la toma de espectros por espectroscopía Raman en probetas de hule.....	40
Figura 44. Instrumentación para la toma de imágenes por microscopía óptica en objetos de patrimonio cultural.	42
Figura 45. Instrumentación para la toma de espectros por fluorescencia de rayos X en objetos de patrimonio cultural.....	43
Figura 46. Instrumentación para la toma de espectros por espectroscopia infrarroja en objetos de patrimonio cultural.....	43
Figura 47. Instrumentación para la toma de espectros por espectroscopia Raman en objetos de patrimonio cultural.....	44
Figura 48. Cambio en la coloración del látex y hule de <i>Castilla elastica</i>	45
Figura 49. Probeta HT A y áreas analizadas por OM	46
Figura 50. Fracturas sobre la superficie de la probeta HT A	46
Figura 51. Probeta HD A y zonas analizadas por OM.....	47
Figura 52. Fracturas y micro fracturas observadas en la probeta HD A	47

Figura 53. Sedimento y exudado observados en las probetas HT B y HD B	48
Figura 54. Fotografía en el visible de los objetos 1 y 7.....	49
Figura 55. Micrografías de las fracturas observadas en el objeto 1 comparada contra las observadas en la probeta HD A.....	50
Figura 56. Micrografías del desprendimiento de material observado en el objeto 7 comparada contra el observado en la probeta HD A.....	50
Figura 57. Fotografías en el visible y ultravioleta del objeto 10	51
Figura 58. Microscopías de la probeta HD B, el interior y el exterior del objeto 1051	
Figura 59. Microscopías de colonia de microorganismo sobre la superficie objeto 10	52
Figura 60. Espectro de XRF para el hule de <i>Castilla elastica</i>	52
Figura 61. Gráfica comparativa de intensidades relativas de los elementos en el hule de <i>Castilla elastica</i> normalizada frente a Fe	55
Figura 62. Gráfica comparativa de intensidades relativas de los elementos en el hule de <i>Castilla elastica</i> normalizada frente a Ca	57
Figura 63. Espectro de IR para la probeta HT A con ATR de diamante y de germanio	59
Figura 64. Microestructura del hule y grupos terminales α conocidos.....	60
Figura 65. Comparación de espectros del hule mesoamericano HT A, HD y HD B por ATR de diamante y GE.....	62
Figura 66. Espectros de infrarrojo de las réplicas de pelotas y de objetos de carácter patrimonial utilizando ATR-Ge.....	64
Figura 67. Espectros de FTIR indicando las regiones que se utilizaron para generar las imágenes de infrarrojo.....	65
Figura 68. Mosaico de imágenes de infrarrojo donde se observa el proceso de degradación.....	66
Figura 69. Espectro Raman para la probeta HT A.....	69
Figura 70. Espectro Raman conjuntos para las probetas HT A, HD A y HD B.....	70
Figura I. Libro Munsell del color.....	79
Figura II. Tabla Neutrals del libro Munsell del color.....	80
Figura III. Tabla Grays del libro Munsell del color.....	81
Figura IV. Gráfica comparativa de abundancia absoluta de los elementos mayoritarios en el hule de <i>Castilla elastica</i>	82

Figura V. Gráfica comparativa de abundancia absoluta de los elementos minoritarios en el hule de *Castilla elastica* 83

b) Tablas

Tabla 1. Macro composición del látex natural..... 3

Tabla 2. Tipos de láseres más usados en espectroscopía Raman. 30

Tabla 3. Lista de objetos de hule de carácter patrimonial analizados en la investigación pertenecientes al centro INAH, Veracruz. 36

Tabla 4. Técnicas aplicadas en los objetos de patrimonio cultural. 41

Tabla 5. Observaciones superficiales para cada grupo de probetas de hule. 45

Tabla 6. Bandas principales del hule de *Castilla elastica* en FTIR y sus asignaciones. 59

Tabla 7. Bandas principales del hule de *Castilla elastica* en Raman y sus asignaciones. 69

Tabla 8. Estados de conservación para objetos de patrimonio. 72

Abreviaciones y Simbología

ATR	Reflexión Total Atenuada (por sus siglas en inglés)
FT-IR	Espectroscopia de IR por transformada de Fourier (por sus siglas en inglés)
HD	Hule envejecido
HT	Hule testigo
NR	Hule natural (por sus siglas en inglés)
OM	Microscopía Óptica (por sus siglas en inglés)
XRF	Fluorescencia de Rayos X (por sus siglas en inglés)
FPA	Matriz focal de plano (por sus siglas en inglés)
μ-FTIR	Microscopia de IR por transformada de Fourier (por sus siglas en inglés)
str	Estiramiento (por sus siglas en inglés)
def	Deformación (por sus siglas en inglés)
br	Ancho (por sus siglas en inglés)
sh	Agudo (por sus siglas en inglés)
w	Débil (por sus siglas en inglés)
m	Medio (por sus siglas en inglés)
s	Fuerte (por sus siglas en inglés)
vs	Muy fuerte (por sus siglas en inglés)
sym	Simétrico (por sus siglas en inglés)
asym	Asimétrico (por sus siglas en inglés)

Introducción

El juego de pelota fue una de las prácticas más comunes entre los pueblos mesoamericanos, en él cada civilización mesoamericana otorgaba significados diferentes dependiendo del momento en que se realizaba, entre los significados más comunes en la práctica se encontraban: la recreación de batallas religiosas, rituales para pedir por la fertilidad del campo, ceremonias de guerra, entre otras. Tan importante era el juego de pelota para algunas culturas, como la Maya, que la creación del universo, narrada por en el Popol Vuh, estuvo definida por un partido de juego de pelota entre los hermanos gemelos Hunahpú y Xbalanqué contra los dioses del inframundo o los señores del Xibalbá.¹ Al día de hoy, el juego de pelota continúa practicándose en diversas regiones no solo de México sino también en América central (como en Guatemala, Belice, El Salvador, entre otros) donde existen diferentes variantes cada una con reglas y tradiciones propias.²

En los estudios actuales de materiales arqueológicos y/o de carácter patrimonial se debe considerar que muchos de los objetos de estudio son regionales y es necesario consultar diferentes fuentes tanto historiográficas, etnográficas y arqueológicas que permitan generar un panorama más completo del objeto de estudio.

La documentación etnográfica que existe sobre las pelotas de hule, se documenta que los fabricantes de pelota de Sinaloa elaboran objetos de hule a partir dos materias primas esenciales: el hule de *Castilla elastica* y el aceite extraído de los tubérculos de una flor de la familia de las *Ipomea*. Para la obtención del hule, el artesano debía cortar la corteza del árbol de *Castilla elastica* en diagonal y recolectar la savia que escurría en un cuenco. Para obtener el aceite, los fabricantes de pelotas debían recolectar las raíces de la flor Gloria de la Mañana (*Ipomea alba*) y dejarlas secar, al momento de la fabricación del hule los tubérculos hervían en agua permitiendo así extraer los aceites.³

En 2011, Tarkanian y Hosler realizaron un estudio sobre cómo se modificaban las propiedades físicas del hule *Castilla elastica* al variar la proporción de aceite de *Ipomea alba*, el estudio señala que para obtener propiedades de mayor elasticidad era necesario mantener una relación entre el aceite de *Ipomea alba* y el látex de *Castilla elastica* correspondiente a 50-50 respectivamente. Si la relación no se mantenía y se adicionaba un porcentaje menor de aceite de *Ipomea*, el hule perdía elasticidad y probablemente era usado para la fabricación de suelas de sandalias o como adhesivo en herramientas como hachas.⁴

En 1999, Hosler *et al* identificaron al poliisopreno como principal componente de las pelotas de hule descubiertas en la zona arqueológica de El Manatí ubicada en la cuenca baja del río Coatzacoalcos al sur del estado de Veracruz, México. A

pesar del enterramiento, la alta humedad relativa y una temperatura promedio de 30°C (característica de la zona) este hallazgo corresponde al conjunto de objetos de hule más antiguo encontrado en México con una datación aproximada en el año 1 300 a.C.^{5,6}

Con una antigüedad de 3 500 años, las pelotas de hule presentan un proceso de degradación importante. La degradación del poliisopreno es un fenómeno que se conoce desde mediados del siglo XX, entre los principales mecanismos de degradación que se ha estudiado son la degradación térmica y la foto-oxidación.^{7, 8, 9, 10} Cuando el poliisopreno se degrada debido a la acción de la temperatura, existen tres mecanismos importantes la formación de compuestos cíclicos, despolimerización de la cadena y la formación de compuesto base oxígeno. Todos los mecanismos parten de la ruptura homolítica del doble enlace carbono-carbono a la formación de radicales, estos radicales provocan que el polímero se despolimerice o formen compuestos cíclicos volátiles (como el limoneno). En presencia de oxígeno los mecanismos de reacción de la degradación térmica y la foto-oxidación son indistinguibles llevando a la formación de aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos o alcoholes. Estos mecanismos nos están estudiados para el árbol de *Castilla elástica* y por lo tanto no se conoce como se produce la alteración del material.^{7, 8, 9, 10}

En este proyecto se busca identificar la alteración en la estructura química, así como sobre la superficie del hule de *Castilla elastica* (del cual no se han publicado estudios sobre la degradación de este material), del que están fabricadas las pelotas de la zona arqueológica de “El Manatí” para así contribuir a los protocolos que ayudan a su restauración y conservación.

Dado la fragilidad de los objetos de estudio, el análisis por medio de técnicas analíticas no destructivas para obtener la mayor cantidad de información a partir de materiales de referencia de hule mesoamericano y comparar contra los objetos de patrimonio permitirá finalmente, al conocer las características fisicoquímicas específicas^a debidos al deterioro propio del hule mesoamericano, poder excluirlas de las señales obtenidas de los objetos de patrimonio cultural e identificar nuevas bandas provenientes de compuestos adicionados al látex como puede ser la *Ipomea alba*.

(^a Características fisicoquímicas específicas: señales obtenidas por medio de técnicas espectroscópicas correspondientes exclusivamente al hule de *Castilla elástica* y sus procesos de degradación)

CAPÍTULO I ANTECEDENTES

1.1 El hule

1.1.1. Un biopolímero.

El hule natural (NR) es un fluido lechoso proveniente de diferentes árboles entre los que destacan *Hevea brasiliensis* (principal árbol de obtención de hule natural a nivel industrial) y otros de diferentes familias como *Moraceae*, *Apocynaceae*, *Asclepiadaceae* y *Compositae*. El látex recién extraído del árbol resulta un coloide cuya composición se establece en la tabla 1: ¹²

Tabla 1. Macro composición del látex natural. ¹²

Componente	Porcentaje (%)
Sólidos Totales:	42.4 - 42.6
• Hidrocarburos.	36.90
• Proteínas.	1.03
• Compuestos solubles en agua.	3.20
• Compuestos solubles en éter.	0.9 – 0-11
• Sólidos.	0.30
• Precipitados.	0.10
Agua	57.6 – 57.4

El principal hidrocarburo de interés en el hule natural es el *cis*-1,4-poliisopreno (la estructura del monómero se observa en la figura 1) y se encuentran dentro de estructuras que reciben el nombre de partículas de hule, las cadenas de poliisopreno al interior de las partículas tiene un peso molecular promedio de 2×10^6 Da y poseen una longitud de cadena que oscila entre los 60 nm a los 6 μ m además cada una de las cadenas del polímero está recubierta de una monomembrana de fosfoligiproteínas (la cual posee un carga neta negativa) que permite la estabilidad del coloide y protege de la degradación oxidativa del hule. ¹³

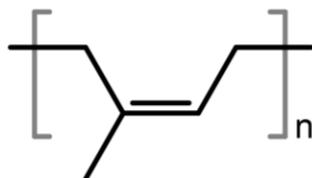


Figura 1. Estructura monomérica del *cis*-1,4-poliisopreno.

Además de las partículas de hule, el hule presenta otros dos tipos de estructuras membranales importantes los cuales son los lutoides y el complejo de Frey-Wyssling. EL complejo de Frey-Wyssling es una membrana doble en cuyo interior es posible encontrar carotenos que le proporcionan un color amarillo característico de igual forma es posible encontrar oxidasas en el interior de estos complejos.¹³

Los lutoides son microvacuolas cuya membrana externa está compuesta de ácidos fosfatídicos (figura 2) confiriéndole a la membrana una carga neta negativa, la membrana de estas estructuras se caracteriza por tener una relación de ácido grasos saturados e insaturados prácticamente iguales y entre los cuales destacan cadenas de C_{16:0}, C_{18:0}, C_{18:1} y C_{18:2} donde C_{número de átomos:insaturaciones}.¹⁴ En contraste el medio vacuolar es ácido y cargado positivamente por iones K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ además es posible encontrar en su interior: fósforo, proteínas y aminoácidos.^{14,15}

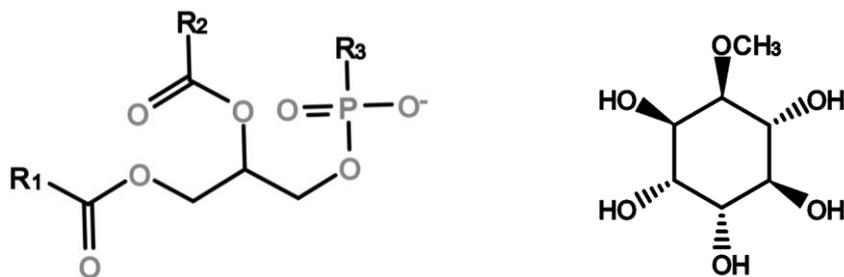


Figura 2. Estructura general de un ácido fosfatídico y del quebrachitol.

Las proteínas presentes en el hule corresponden en su mayoría a proteínas utilizadas en el proceso de expansión de la cadena del poliisopreno y como terminaciones de la cadena del mismos (característica específica del hule obtenido del árbol de *Hevea brasiliensis*). Cerca del 25 al 30% del total de proteínas se asocian al hule mismo, otro 25% forma parte de los lutoides finalmente el 45 al 50% de ellas son de origen citosólico.¹⁴

En el caso de los compuestos solubles en agua, los de mayor importancia son los carbohidratos de entre los cuales destaca el 2-O-metil-I-inositol o quebrachitol (estructura en la figura 2). Mientras que los compuestos solubles en disolventes orgánicos como son los compuestos lipídicos presentes en las membranas de las estructuras como los fosfolípidos o glucolípidos resultan ser los de mayor interés.

1.1.2. Biosíntesis de hule.

El hule natural es un metabolito secundario perteneciente a la familia de los terpenos específicamente un poliisoprenoide. Esta familia de metabolitos es la que presenta la mayor cantidad de variabilidad y abundancia en la naturaleza con cerca 23 000 compuestos diferentes. El proceso metabólico para la producción de este polímero se puede dividir en tres fases: Iniciación, elongación de cadena y terminación.¹⁵

El proceso de iniciación, ilustrado en la figura 3, tiene la finalidad de transformar la D-Glucosa en isopentenil difosfato (IPP). La ruta comienza con la D-Glucosa (1) transformada a piruvato (2) a través de la glucólisis, a partir del piruvato se proponen dos rutas para la formación de IPP.¹⁵

La primera ruta se conoce como la ruta acetato-mevalonato (MVA), el Piruvato reacciona con el complejo piruvato deshidrogenasa para formar el Acetil-CoA (3), el acetil-CoA se condensa con otra molécula de acetil-CoA para producir el Acetoacetil-CoA (4) auxiliado por la encima tiolasa. Una tercera molécula de Acetil-CoA se une a través de la enzima HMG-CoA sintetasa para formar el 3-hidroxi-3- metil-glutaril-CoA (HMG-CoA) (5), el HMG-CoA se reduce mediante la acción de la MHG-CoA reductasa dando como resultado el mevalonato (MVA) (6). El MVA como sustrato se fosforila por acción de la MVA quinasa para dar el mevalonato 5-difosfato (MVAPP) (7), finalmente el MVAPP se descarboxila a través de la enzima MVAPP descarboxilasa para obtener el IPP (12).¹⁵

Una segunda ruta metabólica se conoce como DXP/MEP debido a los compuestos que están involucradas en la síntesis. El primer paso ocurre al condensar el piruvato con el D-gliceraldehido 3-fosfato (8) para el compuesto 1-deoxi-D-xilosa 5-fosfato (DXP) (9) mediante la enzima DXP sintetasa posteriormente el DXP es transformado al 2-C-metil-D-eritritiol 4-fosfato (MEP) (10) por acción de la DXP reductasa. El MEP reacciona formando la 4-hidroxi-3-metil-2-butenil-4-difosfato (HMB-PP) (11) por medio de la enzima HMB-PP sintetasa finalmente el HMB-PP se reduce vía la enzima HMB-PP reductasa para formar el IPP (12).¹⁵

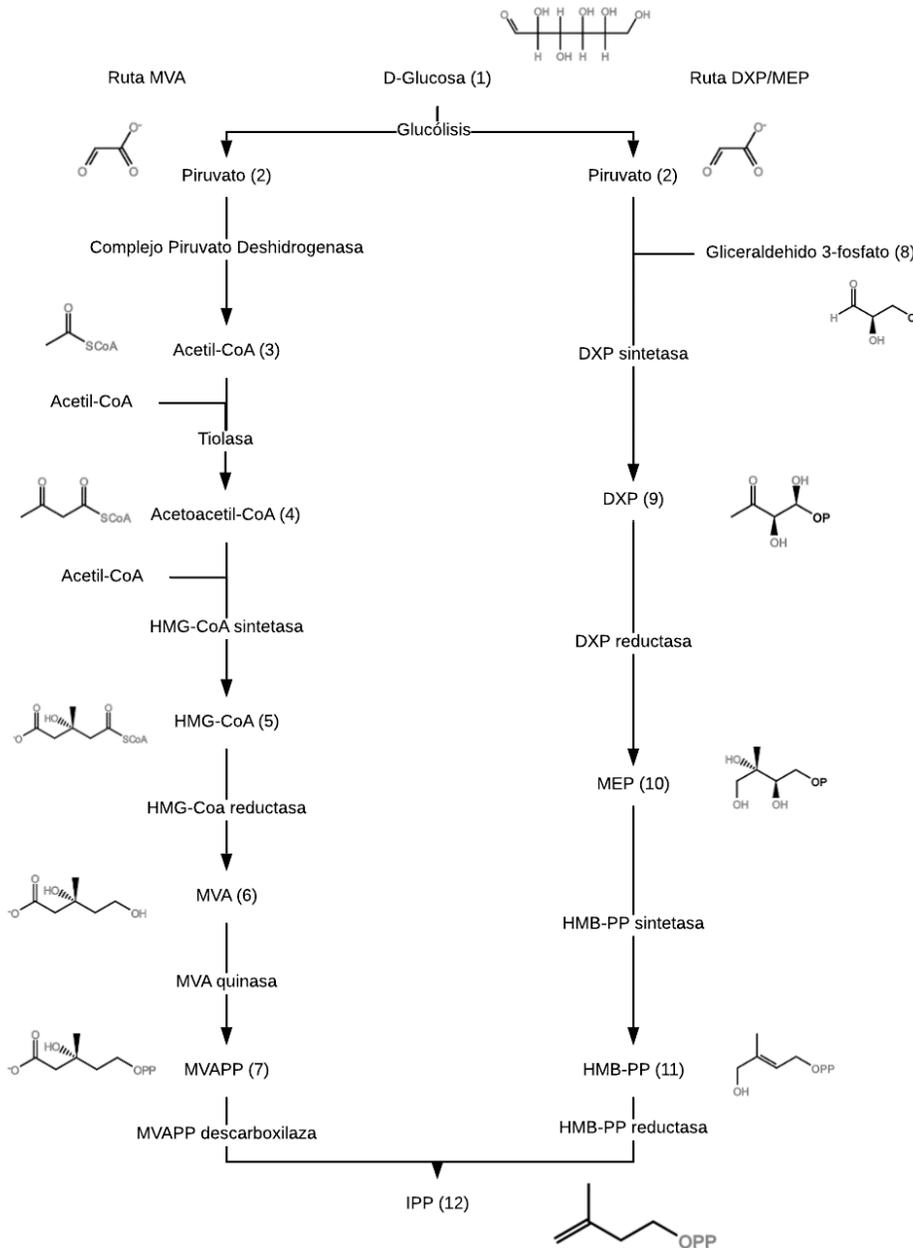


Figura 3. Diagrama de la ruta metabólica del poliisopreno en su etapa de iniciación.

La elongación de la cadena del poliisopreno ocurre en el citosol, que es una solución líquida que compone el medio intracelular. Allí el IIP reacciona repetidas veces con la *trans*-preniltransferasa para dar lugar al genaril difosfato (GPP), farnesil difosfato (FPP) y genarilgeranil difosfato (GGPP) dichos compuestos poseen una longitud de cada 10, 15 y 20 átomos de carbono respectivamente. Cuando el GGPP se forma también la membrana que recubre a las partículas de hules, en la membrana se encuentran dos proteínas importantes: el factor de elongación del

hule el cuál se encarga de aumentar la cadena del poliisopreno hasta alcanzar un peso aproximado de 2.5 MDa y la *cis*-preniltransferasa la cual le proporciona la configuración *cis* a la molécula del 1,4-poliisopreno.^{13, 15}

El proceso de terminación es variado y no se tiene claro el mecanismo con el que ocurre, esto se suma a las observaciones de diferentes grupos terminales en cadenas provenientes de un mismo árbol planteando la hipótesis que la membrana que recubre al hule influye en el proceso de terminación.¹⁵

1.1.3. Coagulación del hule

Como se mencionó en la sección 1.1.1, el poliisopreno se encuentra dentro de membranas fosfolipoproteínicas. Estas estructuras lipídicas son altamente sensibles a los cambios de pH, al interior de las plantas el hule natural posee un pH intrínseco de 6.3. Cuando ocurre una ruptura sobre la corteza y el látex es expuesto al ambiente el pH aumenta debido a la absorción de CO₂ del aire o a la acción de bacterias, comienza un proceso de agregación y finalmente un proceso de coagulación. La agregación es un proceso fisicoquímico en el cuál las membranas fosfolipoproteínicas de dos o más partículas de hule se unen de manera superficial manteniendo las cadenas de poliisopreno dentro de la membrana, este proceso es reversible.¹³

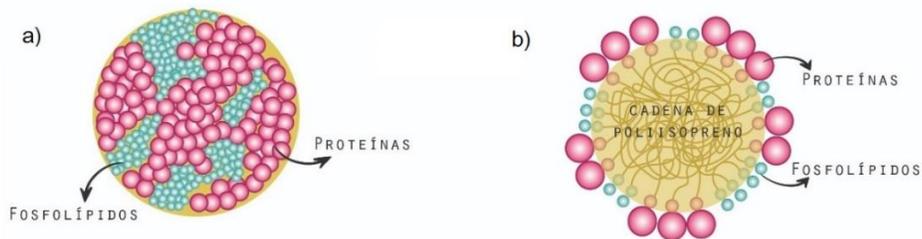


Figura 4. Esquema de una partícula de hule en a) vista frontal b) corte transversal.

El proceso de coagulación del hule se define como la fusión de cadenas poliméricas de *cis*-1,4-poliisopreno al momento de que la membrana de dos o más partículas de hule se rompe, este proceso es irreversible. La coagulación del hule es un proceso complejo y el mecanismo el cual ocurre aún no está establecido, entre las hipótesis de mayor aceptación se encuentran la hipótesis de la electroneutralización, la hipótesis enzimática y la hipótesis de la lecitina.¹³

La primera hipótesis parte de hecho que las membranas que recubren al polímero poseen una carga neta negativa. La presencia de los lutoles en el látex favorece la coagulación puesto que al aumentar el pH la membrana que los recubre

se puede dañar liberando al medio el contenido intravacuolar que está cargado positivamente neutralizando la membrana del hule y provocando la coagulación.¹³

La segunda hipótesis se sustenta en la presencia de oxidoreductasas y proteasas al interior de los lutoideos o los complejos de Frey-Wyssling. Estas enzimas al liberarse en el hule provocan la destrucción de la membrana, liberando a las cadenas de poliisopreno provocando la coagulación del hule. Finalmente, la hipótesis de la lecitina propone la formación de estructuras proto-coagulatorias formadas a partir de partículas de hule unidas a través de cadenas de lecitina. Estas cadenas se unen a las partículas de hule a través de las proteínas receptoras de lecitina en la membrana del latex.¹³

1.1.4. Degradación térmica del hule.

Entender el proceso de degradación del hule es de vital importancia para este proyecto pues al existir una brecha de más de 3000 años entre la fabricación de las pelotas y el momento del análisis es imposible suponer que la estructura del polímero se conserva. En esta sección se presentan los posibles productos de alteración química propuestos en la literatura para la degradación térmica del poliisopreno. Aunque no es el único mecanismo de alteración química ya que se conocen otros mecanismos como: el foto-oxidativos o por cierto tipo de bacterias capaces de metabolizar el polímero, los compuestos finales de degradación obtenidos son iguales.^{17, 18, 42}

La degradación térmica es un proceso complejo el cual provoca en los materiales cambios tanto físicos como químicos al momento de ocurrir la degradación, entre las alteraciones físicas que se pueden apreciar se encuentra el endurecimiento o ablandamiento del material degradado, en el caso del NR la degradación térmica provoca un ablandamiento del mismo hule.^{17, 18, 42}

La alteración química del material ocurre de manera radicalaria a bajas temperaturas y en presencia de oxígeno (en condiciones anhídridas estos cambios se observarían a temperaturas superiores a los 300°C). Debido a la formación de radicales como vía de degradación, la degradación térmica experimenta reacciones en competencia como la despolimerización o el entrecruzamiento del polímero además de la formación de compuestos con oxígeno.^{17, 18, 42}

El primer paso para la degradación radicalaria del poliisopreno se conoce como escisión beta o "*β-scission*" en donde un enlace π carbono-carbono se rompe homolíticamente para formar dos cadenas radicalarias, al formarse estos radicales estos pueden unirse de nuevo dando como resultado una transposición en la

cadena, la formación de compuestos cíclicos, una despolimerización de la cadena y en presencia de oxígeno, los radicales puede formar: peróxidos, hidroperóxidos y ciclo peróxidos que darán lugar a éteres, epóxidos, alcoholes y en algunas ocasiones compuestos carbonílicos. En su artículo de 2020, Ik-Sik et al proponen adicionalmente la formación de radicales alílicos para generar los mismos productos de degradación ya mencionados, esta propuesta de degradación se ilustra en las figuras 5, 6 y 7 respectivamente.^{17, 18, 42}

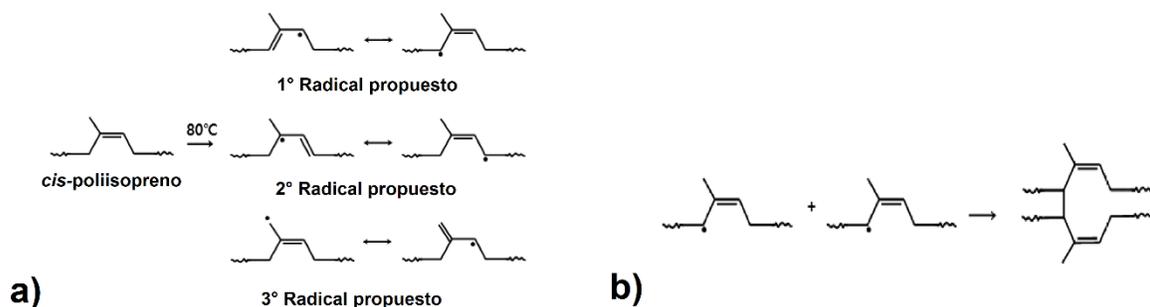


Figura 5. Propuesta de Ik-Sik et al para: a) la formación de radicales alílicos b) compuestos cíclicos. Recuperada de: K. Ik-Sik, C. Hwanjeong, S. Kyung-Suk, C. Hwa-Soon, K. Sung-Uk, K. Sinkon, Characterization on the Thermal Oxidation of Raw Natural Rubber Thin Film using Image and FT-IR Analysis, *Elastomers and Composites*. 55 (2020) 51–58. doi: <https://doi.org/10.7473/EC.2020.55.1.51>. (Editada)

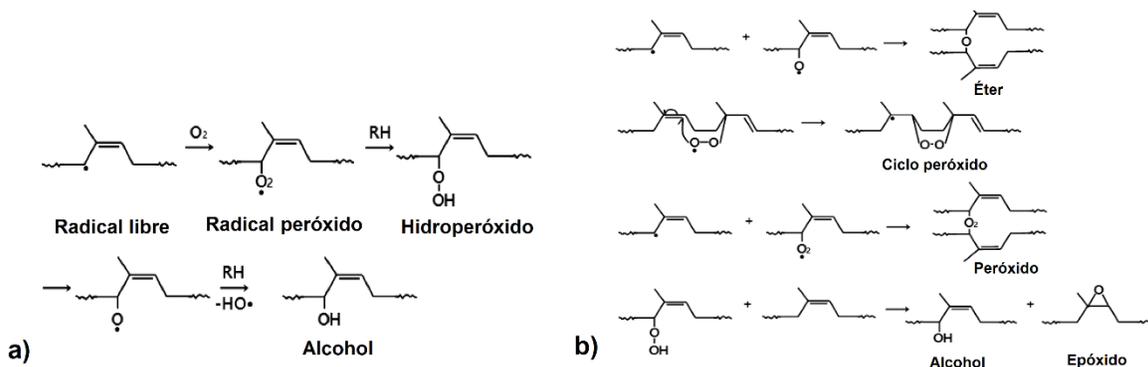


Figura 6. Propuesta de Ik-Sik et al para: a) la formación de alcoholes b) compuestos oxigenados. Recuperada de: K. Ik-Sik, C. Hwanjeong, S. Kyung-Suk, C. Hwa-Soon, K. Sung-Uk, K. Sinkon, Characterization on the Thermal Oxidation of Raw Natural Rubber Thin Film using Image and FT-IR Analysis, *Elastomers and Composites*. 55 (2020) 51–58. doi: <https://doi.org/10.7473/EC.2020.55.1.51>. (Editada)

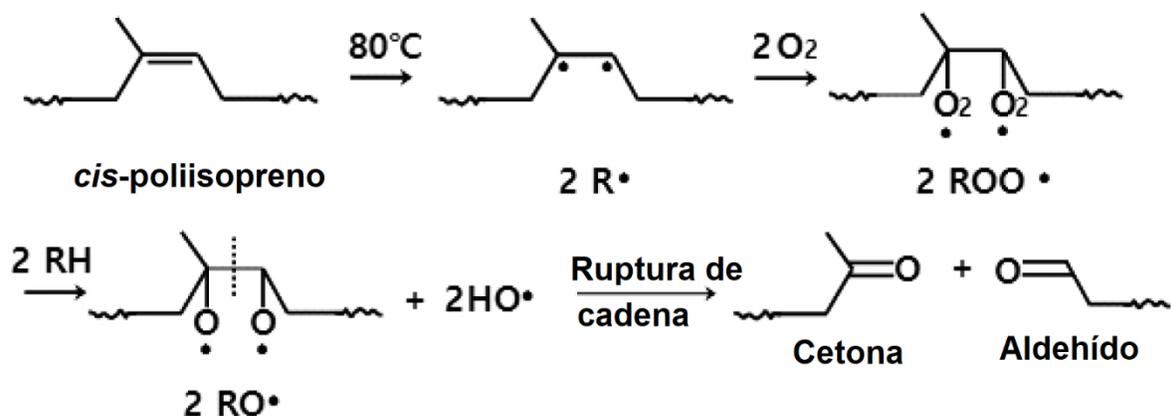


Figura 6. Propuesta de Ik-Sik et al para la formación de compuestos carbonílicos. Recuperada de: K. Ik-Sik, C. Hwanjeong, S. Kyung-Suk, C. Hwa-Soon, K. Sung-Uk, K. Sinkon, Characterization on the Thermal Oxidation of Raw Natural Rubber Thin Film using Image and FT-IR Analysis, *Elastomers and Composites*. 55 (2020) 51–58. doi: <https://doi.org/10.7473/EC.2020.55.1.51>. (Editada)

1.2 El hule y Mesoamérica

1.2.1. Principales usos del hule en Mesoamérica.

Antes de que en 1839 el científico inglés Goodyear creara el proceso de vulcanización y la expansión del uso del plástico empezara, ya existían objetos hechos con hule en diversas culturas en Mesoamérica. El hule es un material que es extraído de una variedad muy diversa de familias de árboles y que en el caso de las culturas Mesoamericanas provenían de un árbol endémico de la región sureste de México, la *Castilla elastica* (ilustrado en la figura 8).

En “*El Códice Florentino*”, Fray Bernardino de Según describe el uso del hule obtenido del *Olquauitl* actualmente árbol de *Castilla elastica* para la fabricación de diferentes objetos de hule, de igual forma en “*Historia de los indios de la Nueva España*” Fray Toribio de Benavente describe el uso del aceite de una flor conocida actualmente como Gloria de la Mañana (*Ipomea alba* ilustrada en la figura 9) para modificar las propiedades del látex.⁶ Como se explicó en la sección 1.1.3 la savia al aumentar el pH se coagula precipitando el poliisopreno dentro de las partículas de hule, de manera macroscópica el hule pasa de un líquido de color blanco para formar un sólido de color marrón que no es elástico y que se fractura con facilidad.

En su artículo del 2011, Hosler *et al* realizaron experimentos donde al adicionar aceite de *Ipomea* en diversas proporciones al hule de *Castilla elastica* se obtenían distintas propiedades físicas, las cuales podrían estar relacionadas con los diferentes objetos de hule de los que se tienen registros, entre ellos: sandalias, recubrimientos y pelotas.^{3,6}



Figura 8. Árbol de *Castilla elastica* Recuperado de la URL: <https://www.naturalista.mx/taxa/202573-Castilla-elastica> (16/02/2021)



Figura 9. Glorias de la Mañana (*Ipomea alba*) Recuperado de la URL: https://es.wikipedia.org/wiki/Ipomoea_alba (16/02/2021)

Arqueológicamente se tiene registro del uso de hule para la fabricación de sandalias (figura 10), para replicar este uso Hosler *et al* reportaron que el hule adicionado con un 25% de aceite de *Ipomea* proporcionaba al material una gran resistencia al desgaste. Es decir, el hule con dicha proporción podía resistir la abrasión y la fricción que se produce al caminar, además, este hule modificado

presentaba la suficiente flexibilidad amoldarse al pie, así como la rigidez necesaria para no deformarse al caminar.⁶



Figura 10. Sandalias prehispánicas. Recuperado de la URL: <https://www.brunoticias.com/las-sandalias-las-usan-las-mexicanas-epoca-prehispanica/> (16/02/2021)

Otro uso que se tiene registro del hule es como adhesivo para piezas cerámicas, para este caso Hosler *et al* reportan que el hule sin aceite de *Ipomea* tenía las propiedades necesarias para ser usado como adhesivo. Lo que se busca es que el adhesivo sea fácil de aplicar pero que al paso del tiempo este no se deforme como se observa en la figura 11. El hule puro es el que menor elasticidad presenta al secarse además el sólido formado es resistente a los impactos mecánicos.⁶

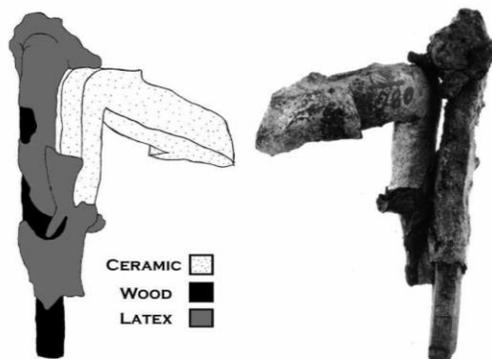


Figura 11. Hule aplicado como adhesivo Recuperado de: Tarkanian, M., & Hosler, D. (2011). America's First Polymer Scientists: Rubber Processing, Use and Transport in Mesoamerica. Latin American Antiquity

Finalmente, el uso más común para el hule en muchas culturas precolombinas fue para la fabricación de pelotas para el famoso juego de pelota,

ilustradas en la figura 12. Para estos objetos, Hosler *et al*/ publican que para replicar las condiciones óptimas de elasticidad al hule se le adicionaba un aproximado de 50% de aceite de *Ipomea*, en esta proporción se obtiene la máxima elasticidad, los objetos reproducidos actualmente con esta proporción presentan los mayores rebotes, siendo la mejor proporción para el juego de pelota.⁶



Figura 12. Ejemplares de pelotas de hule prehispánico. Recuperada de la URL: <https://www.historiacultural.com/2018/03/juego-pelota-mesoamerica-maya-olmeca.html> (16/02/2021)

1.2.2. El juego de pelota.

El juego de pelota es una de las características más representativas de Mesoamérica y tiene una historia de aproximadamente 3 500 años, la práctica de esta actividad no es exclusiva de una sola cultura puesto que se tiene registro de alrededor de 2 mil estructuras en donde se practicaba el juego, en centros arqueológicos de diversas culturas de diversas épocas precolombinas, como se observa en la figura 14.²⁰



Figura 13. Estructura de juego de pelota de la zona arqueológica de Monte Albán. Recuperada de la URL: https://es.wikipedia.org/wiki/Juego_de_pelota_mesoamericano (16/02/2021)

El significado dependía estrictamente del momento en que se realizaba la práctica y de entre sus significados principales eran: la recreación de batallas religiosas, rituales para pedir por la fertilidad del campo, ceremonias de guerra entre otras.¹⁵ Tan importante era el juego de pelota para algunas culturas, como la maya, que la creación del universo, narrada por en el *Popol Vuh*, estuvo definida por un partido de juego de pelota entre los hermanos gemelos Hunahpú y Xbalanqué contra los dioses del inframundo o los Señores del Xibalbá, como se observa en la figura 14.¹

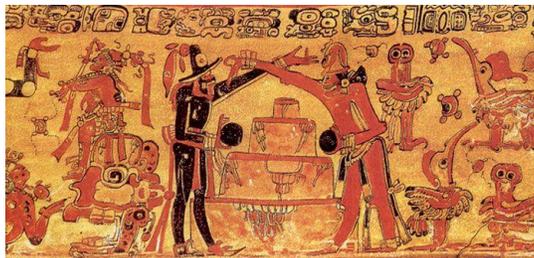


Figura 14. Juego de pelota entre los hermanos gemelos Hunahpú y Xbalanqué contra los Señores del Xibalbá en el códice *Popol Vuh*. Recuperada de la URL: <http://www.elorejiverde.com/el-don-de-la-palabra/4553-popolvuh-el-libro-del-consejo-de-los-mayas-k-iche> (16/02/2021)

El juego de pelota es una realidad hoy en día, en diversas partes del país se practican variantes de este como son el *Pok-ta-Pok* al sur del país o el *Ulama en el norte* cada uno con reglas y variantes propias. La práctica de este deporte no se limita únicamente a México, países como Guatemala, Belice, El Salvador entre otros países centroamericanos también registran equipos y jugadores activos de este ancestral deporte (como se ilustra en la figura 15), la popularidad de este deporte aumentó a tal grado que desde 2015 se celebra la Copa Mundial Mesoamericana de Juego de Pelota.²

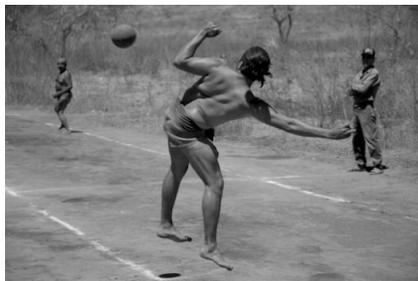


Figura 15. Jugador de Ulama en el estado de Sonora (Fotografía: Manuel Aguilar-Moreno) (ULAMA: PASADO, PRESENTE Y FUTURO DEL JUEGO DE PELOTA-Manuel Aguilar-Moreno)

1.2.3. Fabricación de pelotas.

La manera en la que se fabricaban las pelotas para este deporte sigue siendo un misterio. Actualmente no es posible confirmar que las pelotas de hule encontradas en zonas arqueológicas a lo largo del país (como El Manatí, Templo Mayor o Teotihuacán) hayan sido utilizadas como parte del juego de pelota o sean objetos de carácter exclusivamente ceremonial, para construir una respuesta a las interrogantes sobre el propósito de estas pelotas es necesario realizar análisis sobre la manufactura de los objetos y concluir sobre algún posible uso. Es importante señalar que a pesar de los estudios realizados por Tarkanian y Hosler en 2011, la información publicada no tiene relación directa con los diferentes procesos de manufactura de pelotas realizado por los artesanos de diferentes regiones en México.

Etnográficamente se documenta que la fabricación de pelota en Sinaloa realiza a partir del hule extraído del árbol de *Castilla elastica* el mismo día en el que la pelota se va a fabricar, para obtener el hule se corta la corteza del tronco en diagonal y se colecta en un cuenco la savia que escurre de él como se ilustra en la figura 16. Las Glorias de la Mañana (*Ipomea alba*) se recolectan con anterioridad y se dejan secar, al momento de la fabricación del hule las raíces se ponen en agua y se calienta hasta ebullición formando una infusión de la planta. A partir de este punto se tienen documentados dos métodos de manufactura.³



Figura 16. Extracción de hule del árbol de *Castilla elastica*. Recuperada de la URL: <https://hulesyplasticosdemexico.es.tl/PRODUCTORES-DE-HULE--k1-CAUCHO-k2--NATURAL.html> (16/02/2021)

Un primer método de fabricación de pelotas, consiste en mezclar primero la infusión *Ipomea* en ebullición con el látex y dejar en este estado durante un tiempo. El hule adicionado con la infusión se coloca sobre hojas para formar láminas las cuales se usan para recubrir un núcleo sólido (que podía ser una pelota vieja, una roca o un hueso) hasta obtener el tamaño deseado adicionando las capas necesarias como se puede observar en la figura 17.^{3, 19}



Figura 17. Fabricación de pelota a través de capas. (Fotografía: Manuel Aguilar-Moreno) (ULAMA: PASADO, PRESENTE Y FUTURO DEL JUEGO DE PELOTA-Roberto Rochín)

El segundo método, al igual que en el primer método, se mezcla el látex de *Castilla elastica* con la infusión de *Ipomea* en ebullición. A diferencia del primer método, en este método la mezcla se vierte sobre un recipiente donde se dejaba enfriar, la masa de hule coagulado se moldea hasta obtener el tamaño y la forma deseada.^{17, 21}

Resulta interesante que las regiones del centro y sur de México eran más propensas a fabricar sus pelotas por el primer método mientras que las regiones del Norte preferían el segundo método de fabricación, una de las probables razones para esta diferencia era la cercanía de las diferentes culturas al árbol de *Castilla elastica* limitando así la cantidad de savia que era posible obtener.²¹

En la región de Coatzacoalcos, Veracruz donde se ubica la zona arqueológica de “El Manatí”, los fabricantes contemporáneos de pelotas utilizan una variación del método de manufactura por capas, en esta variación utilizan únicamente el látex de *Castilla elastica* sin la adición de otras plantas. Para su fabricación y en lugar de generar las capas de hule en una superficie lisa, se utilizan pencas de agave donde se forman ligas de hule que se enrollan una sobre otra para hacer crecer la pelota de hule. Llegado a un diámetro aproximado de 15 centímetros, las ligas formadas en la penca de agave ya no recubren la pelota y si

es necesario que la pelota tenga mayores dimensiones se debe sumergir la pelota en el látex y dejar secar, este proceso se repite hasta obtener el tamaño deseado.

21

1.3 Zona arqueológica de “El Manatí”.

1.3.1. La cuenca baja del río Coatzacoalcos.

El río Coatzacoalcos se ubica entre los estados de Oaxaca y Veracruz, México, el río nace en la sierra de Niltepec y desemboca en el golfo de México. El río cuenta con una extensión de 282 km y la cuenca circundante posee un área de 2330 km², la cuenca se divide en cuatro zonas: la cuenca alta, la cuenca media, la cuenca baja y la llanura costera.^{22, 23}

La cuenca baja del río Coatzacoalcos se ubica sobre la llanura costera del golfo siendo la topografía predominante llanura con lomeríos. El tipo de suelo presente en la zona se reparte entre aluvial (son suelos de origen fluvial, poco evolucionados, aunque profundos, están formados de materiales transportados por corrientes de agua y sobre su superficie se ha acumulado algo de materia orgánica) y conglomerado (es un tipo de suelo compuesto de rocas sedimentaria que se compone de fragmentos de roca grandes y redondeados contenidos dentro de una matriz de sedimentos de grano más pequeño).^{22, 23}

El clima en la cuenca baja corresponde exclusivamente a un clima cálido húmedo con un porcentaje lluvias en invierno entre el 5% y el 10.2% con una temperatura promedio anual entre los 24°C a 26°C, la precipitación anual oscila entre los (2000 – 3000) mm de lluvia. A pesar de tener unas condiciones climatológicas estables, la cuenca baja del Coatzacoalcos presenta 3 tipos de vegetación: la primera es el bosque de encinos, la segunda es la selva alta perennifolia y el último tipo de flora es la vegetación de galería (es un tipo de vegetación característica de la ribera de un río, se compone principalmente de arboladas caducifolia y que requieren de una cantidad abundante de agua para su desarrollo).^{22, 23}

1.3.2. Descubrimiento y excavación.

La civilización Olmeca, una de las primeras civilizaciones mesoamericanas que se conoce, se estableció sobre las cuencas de los ríos principales al sur del estado de Veracruz: el río Papaloapan, el río Tomalá y el río Coatzacoalcos como se observa en la figura 18. Sobre la cuenca del río Coatzacoalcos, la zona arqueológica de San Lorenzo fue el principal punto de concentración urbana y alrededor de este

asentamiento se establecieron más centros ceremoniales entre ellos la zona arqueológica de “El Manatí”.



Figura 18. Principales centros ceremoniales Olmecas al sur del estado de Veracruz, México. Recuperado de la URL: https://es.wikipedia.org/wiki/El_Manat%C3%AD#/media/Archivo:Olmec_Heartland_Overview_4-es.svg (16/02/2021)

La zona arqueológica de “El Manatí” se ubica a aproximadamente 15 km al sudeste de la zona arqueológica de San Lorenzo, fue descubierta en el año de 1988 a las faldas del cerro de “El Manatí” (figura 19) durante los trabajos de construcción de estanques para cría de peces. Las excavaciones del sitio estuvieron a cargo de los arqueólogos Ponciano Ortiz y Carmen Rodríguez, el sitio arqueológico está dividido en tres etapas de construcción y es posible ubicarlas entre los años 1 700 a. C a 1 040 a. C. las dos primeras etapas se denominan fase A y B correspondiendo entre los años 1 700 a. C a 1 600 a. C. y 1 500 a. C a 1 200 a. C respectivamente, mientras que la tercera etapa o etapa del Mayacal data de entre los años 1 100 a. C a 1 040 a. C (figura 20).⁵



Figura 19. Cerro de “El Manatí” en el año de 1988 Fotografía: Ponciano Ortiz



Figura 20. Excavación en “El Manatí” Fotografía: Ponciano Ortiz

En la excavación, se encontraron diferentes ofrendas entre las que destacan: una ofrenda de bustos de madera compuesta de 37 piezas de madera, la madera se identificó como madera ceiba y jobo. Los objetos se encontraban envueltos en petates distribuidos en grupos de dos o tres piezas a lo largo del eje que dividía en centro de norte a sur, los bustos de madera se fecharon aproximadamente en el 1 200 a. C, ejemplificados en la figura 21. Junto con los bustos de madera fueron encontradas herramientas como bastones o hachas de madera u obsidiana, semillas de diferentes especies de plantas, así como cráneos humanos en su mayoría correspondientes a infantes recién nacidos o nonatos.⁵



Figura 21. Busto de Madera encontrado en el sitio de “El Manatí” Fotografía: Ponciano Ortiz

Además de los bustos de madera durante la excavación se encontraron un total de 17 pelotas de hule colocadas dentro de diferentes ofrendas, la mayor de las ofrendas constaba de un conjunto de 7 pelotas de diferentes tamaños (contando con un diámetro de 33 cm para la pelota de mayor tamaño mientras que las más pequeñas presentan un diámetro de 10 cm), junto con las pelotas las ofrendas se componían de hachas ceremoniales a base de piedras preciosas, como se observa en la figura 22. Las pelotas de hule fueron fabricadas durante diferentes periodos,

las dos pelotas más antiguas fueron datadas aproximadamente en el año 1 600 a. C. mientras que las demás oscilan entre los años 1 400 a. C y 1 300 a. C. ⁵



Figura 22. Ofrenda de hachas y pelotas de hule en “El Manatí” Fotografía: Ponciano Ortiz.

Actualmente las pelotas de hule se encuentran resguardadas en el taller de restauración dentro de las instalaciones del centro INAH en el estado de Veracruz y sus estados de conservación varían de un objeto al otro. Las 17 pelotas de hule recuperadas en la zona arqueológica de “El Manatí” se pueden clasificar dependiendo de los diferentes tratamientos previos a este proyecto que se le han realizado en un intento de conservar estos objetos. El primer tratamiento que se tiene registro es un secado lento del material y posteriormente empaquetados en anoxia, un segundo tratamiento del que se tiene conocimiento se realizó sobre los objetos de patrimonio es resguardar las pelotas en bolsas negras y se rocía agua con un aspersor para mantener un nivel humedad. Finalmente, el último tratamiento que se tiene documentado es la inmersión de las pelotas en soluciones cuaternarias compuestas de agua-etanol-ácido acético-formaldehído.²⁴

1.4 Técnicas analíticas para la caracterización del hule.

1.4.1. Microscopía óptica.

La microscopía óptica, es una técnica que se basa en la interacción entre fotones con una muestra para producir una imagen de la misma muestra. En la microscopía óptica (OM por sus siglas en inglés) se busca que el haz de luz reflejado por la muestra sea enfocado por una serie de espejos y lentes para producir una imagen de mayor tamaño.²⁶ Para que un microscopio óptico produzca una imagen ampliada es necesario el uso de una o varias lentes convexas que refractan los rayos de luz provenientes de la fuente en dirección al ocular, este cambio en la dirección de la luz produce que las imágenes generadas por el microscopio se magnifiquen, como se ilustra en la figura 23.²⁶

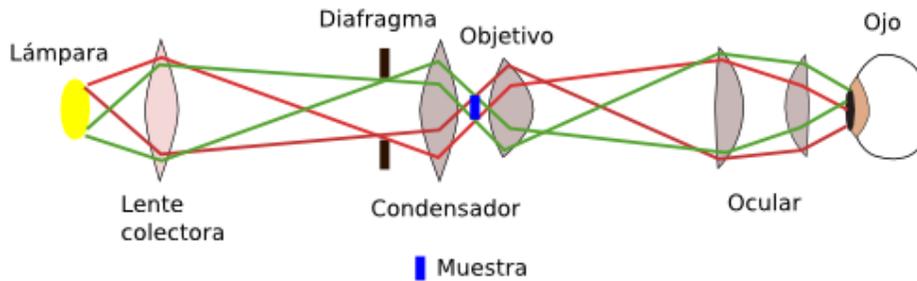


Figura 23. Recorrido de la luz en un microscopio. Recuperada de la URL: <https://mmegias.webs.uvigo.es/6-tecnicas/6-optico.php> (16/02/2021)

Los microscopios ópticos se componen de tres sistemas básicos: un sistema mecánico, un sistema óptico y un sistema de iluminación como se observa en la figura 24. El sistema mecánico está compuesto de diversos tornillos y partes móviles que permiten el enfoque y la colocación de la muestra, el sistema óptico consiste en una serie de uno o varios lentes que amplían la superficie de la muestra. Finalmente, el sistema de iluminación comprende todas las partes que producen y dirigen el haz de luz con el que se observara la muestra como el foco (de donde se emite la luz), el condensador (cuya función corresponde la de concentrar y focalizar los rayos de luz hacia la muestra) y diafragma (cuya función es controlar la cantidad de luz incidente que llega a la muestra) .²⁶



Figura 24. Estructura de un microscopio óptico Recuperada de la URL: <https://www.mundomicroscopio.com/wp-content/uploads/2017/02/partes-del-microscopio.jpg> (16/02/2021)

El uso de OM en el estudio de objetos de patrimonio cultural permite obtener un primer acercamiento sobre la composición material del objeto, las alteraciones que ha sufrido y las acciones necesarias para su conservación. En general los

objetos patrimoniales exhiben un alto nivel de heterogeneidad en los materiales utilizados para su fabricación, las observaciones realizadas a un nivel macroscópico (como sería a simple vista o con cámaras fotográficas) no permiten formar un bosquejo de la microestructura de la pieza, al hacer uso de la OM es posible diferenciar las zonas construidas a partir de diversos materiales, generar un primer esbozo sobre las técnicas de manufactura utilizadas e identificar las áreas de mayor alteración sobre las piezas.²⁶

En el estudio específico de objetos de hule, el uso de OM para el análisis superficial de los objetos permite estudiar los cambios que han sufrido los objetos dependiendo de su historia de vida. Al observar diferentes zonas de pelotas con diferentes historias de vida (se hayan secado, se hayan mantenido húmedas o puesto en inmersión) permitirá analizar si se presentan fracturas sobre el material en todas las situaciones o si se observan la presencia de microorganismos sobre la superficie.²⁷

1.4.2. Espectroscopía de Fluorescencia de rayos X. (XRF)

La espectroscopia de fluorescencia de rayos X es una técnica analítica que se basa en la detección de los rayos X secundarios (fluorescentes) característicos emitidos por un núcleo después de haber sido excitado por un rayo X incidente de alta energía. El mecanismo de emisión de rayos X secundarios ocurre debido a que los rayos X que inciden al átomo solo interactúan con los electrones más cercanos al núcleo (ubicados en la capa K), esto provoca que los electrones se exciten a orbitales de mayor energía o sean emitidos fuera del núcleo como un fotoelectrón. Cuando el electrón se excita o se emite fuera de la capa K se genera un hueco en esa capa, para recuperar la estabilidad de la capa, un electrón debe migrar de una capa superior (capas L, M, N...etc.) lo que causa la emisión de un fotón cuya longitud de onda corresponde al intervalo de los rayos X, ilustrado en la figura 25.²⁵

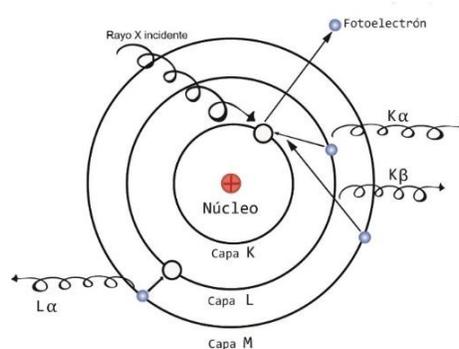


Figura 25. Mecanismo de emisión de Rayos X por fluorescencia.

La instrumentación básica de un espectrómetro de XRF consiste en una fuente de radiación X (generalmente se utiliza como fuente una placa de Cu o Mo que es impactada por electrones de alta energía), un detector (los detectores de XRF se conocen como detectores multicanal, pues deben ser capaces de detectar los diferentes rayos característicos que se emiten de los diferentes elementos que componen la muestra) y un sistema de procesamiento de datos, como se ilustra en la figura 26.²⁵

Los equipos de XRF se dividen dos categorías: en equipos robustos o de laboratorio y equipos portátiles, cada uno con sus ventajas y desventajas. Los equipos portátiles generan respuestas más rápidas, los análisis no requieren una preparación de muestra y se pueden realizar análisis en diferentes puntos de un mismo objeto sin tener que dañar el objeto. A pesar de estas ventajas los equipos portátiles solo son capaces de cuantificar elementos a partir del cuarto periodo de la tabla periódica, por lo tanto, la ventana de análisis que tienen los equipos portátiles es menor que los equipos de laboratorio. En cambio, los equipos de laboratorio sí son capaces de cuantificar los elementos ligeros (ubicados en el tercer periodo de la tabla periódica) pero es necesario realizar una toma y preparación de muestra para poder llevar a cabo el análisis.²⁵

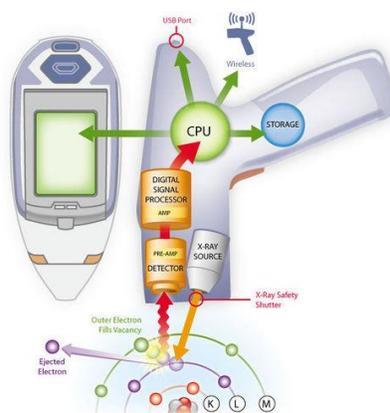


Figura 26. Esquema de un espectrómetro de XRF portátil. Recuperada de la URL: [\(https://openei.org/wiki/Hand-held_X-Ray_Fluorescence_\(XRF\)\)](https://openei.org/wiki/Hand-held_X-Ray_Fluorescence_(XRF)) (16/02/2021)

La XRF es una técnica ampliamente usada en el estudio de objetos de carácter patrimonial, no sólo por la capacidad de poder realizar análisis sin la necesidad de realizar una toma de muestra que dañe al objeto, sino que además el uso de equipos portátiles evita el traslado de las piezas hacia el laboratorio. Utilizar XRF en objetos patrimoniales permite estudiar la composición elemental de la pieza y a partir de cómo se distribuye su composición proponer diferentes materiales que cumplan con la distribución elemental identificada.²⁸

1.4.3. Espectroscopía en el infrarrojo por transformada de Fourier. (FTIR)

La espectroscopia en el Infrarrojo es una de las técnicas analíticas y de caracterización de materias más utilizadas en todo el mundo. La espectroscopia en el IR se basa en la absorción de la radiación infrarroja por parte de una molécula debido al cambio neto en el momento dipolar cuando la molécula vibra. Para que se una molécula exhiba momento dipolar es necesario que uno o varios de sus enlaces que la conforman presente una distribución heterogénea de la nube electrónica que forma el enlace, estos enlaces vibran con una frecuencia y amplitud específica a temperatura ambiente y solo cuando interacciona con radiación infrarroja de la misma frecuencia la amplitud del enlace se modifica modificando a su vez el momento dipolar del enlace, como se esquematiza en la figura 27.²⁵

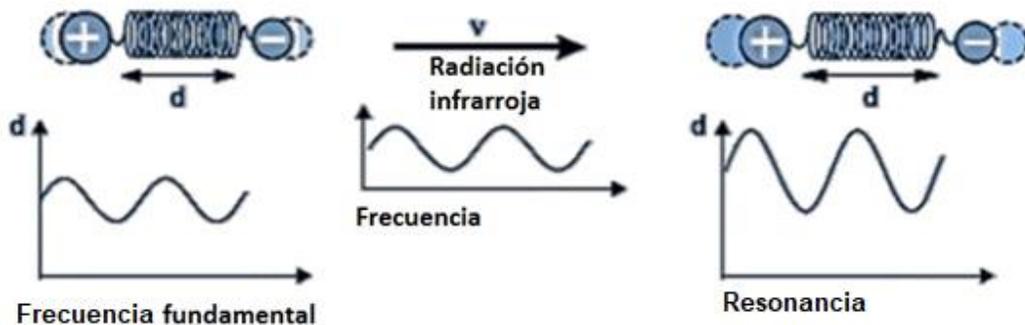


Figura 27. Simplificación del mecanismo de absorción de infrarrojo. Recuperada de la presentación: Introducción a la técnica de infrarrojo y su variedad de implementación instrumental. (Editada)

Los espectrómetros en el infrarrojo por transformada de Fourier están constituidos por la siguiente instrumentación básica: una fuente de radiación (la cual debe emitir radiación coherente, es decir todas las longitudes de onda deben estar en fase), un interferómetro de Michelson, un detector y un sistema de procesamiento de señal (donde se realiza la transformada de Fourier para generar los espectros), siendo la parte central del FTIR el interferómetro de Michelson.²⁵

El interferómetro de Michelson es el sistema encargado de realizar la selección de las longitudes de onda que llegan a la muestra, para ello el interferómetro se compone de un sistema de dos espejos (uno fijo y uno móvil) y un cortador de haz o *beam splitter*. Para lograr la selección de las longitudes de onda la radiación proveniente de la fuente entra al interferómetro se divide en 2 haces iguales, uno de los dos haces se dirige a un espejo fijo y se refleja hacia el *beam splitter* mientras que el segundo haz se encamina hacia un espejo móvil donde dependiendo la distancia que hay entre el espejo fijo y móvil se producen

interferencias constructivas y destructivas al momento que se reconstruye el haz en el cortador de haz.²⁵

El resultado de las interferencias constructivas y destructivas que ocurren cuando se reconstruye el haz se conoce como interferograma, cuando la muestra absorbe las longitudes de onda correspondientes a los diferentes enlaces activos para infrarrojo provoca que el interferograma cambie de forma específica a las longitudes de onda absorbida. Al aplicar la operación matemática conocida como transformada de Fourier al interferograma, este se descompone en una gráfica de intensidad (generalmente expresada transmitancia o absorbancia) en función de la frecuencia (generalmente expresada en números de onda) se conoce como espectro de absorción en el infrarrojo, como se ejemplifica en la figura 28.²⁵

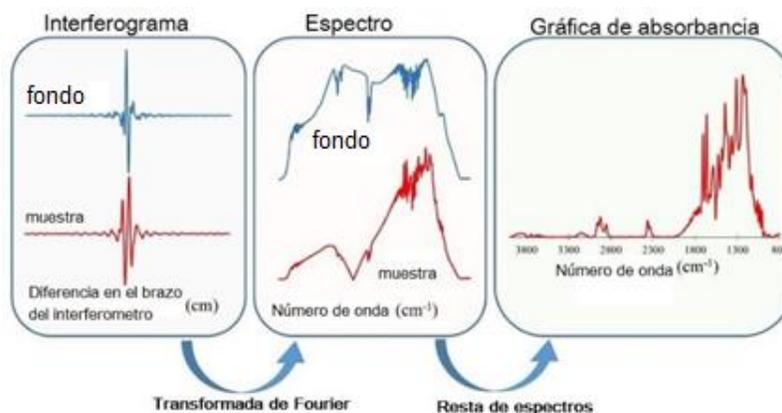


Figura 28. Transformación de un interferograma a un espectro en el IR, Recuperada de Jafari, Mohammad. (2017). Application of Vibrational Spectroscopy in Organic Electronics. (Editada)

En la técnica de FTIR se conoce como modos de adquisición a todas aquellas variaciones instrumentales que permiten la interacción de la radiación infrarroja y la muestra y están basada en dos fenómenos ópticos: la reflexión y la absorción. En la actualidad, el modo de adquisición más utilizado en FTIR es la reflectancia total atenuada o ATR (por sus siglas en inglés) esto se debe no solo a la rapidez de los análisis sino también la capacidad del método de evitar la preparación de muestra. La técnica de ATR se basa en absorción de radiación infrarroja en la interfaz entre la muestra y un material con un alto índice de refracción (generalmente un cristal de Ge o diamante), se irradia el objeto de estudio con un haz de infrarrojo, él cual atraviesa el cristal de ATR en un ángulo específico que permite que el haz se refleje totalmente al interior del cristal. En la interfaz entre el cristal de ATR y la muestra (específicamente donde ocurre la reflexión total) se genera una onda electromagnética transversal o mejor conocida como evanescente, la cual debido a

principios físico penetra en el material a analizar recolectando la información química del objeto de estudio mediante la absorción de radiación de infrarrojo.²⁵

FTIR es una de las técnicas más utilizadas en el análisis de objetos de patrimonio, su principal aplicación es la caracterización del material orgánico presente en la pieza, ya sean aditivos, aglutinantes, recubrimientos o polímeros. Al igual que otras espectroscopias, los instrumentos de FTIR no se limitan solo a equipos de laboratorio, el uso de instrumentos de mano permite realizar análisis *in situ* de los objetos de estudio además que permiten realizar la toma de espectros en diferentes puntos de interés de la pieza. En general, los instrumentos de mano están contruidos para usar diferentes modos de adquisición basados en la reflexión en un mismo equipo, lo que permite analizar con ATR, reflectancia especular o reflectancia difusa de un mismo objeto sin la necesidad de realizar un tratamiento de muestra que pueda dañar la integridad de la pieza solamente cambiando los aditamentos del equipo.²⁹

1.4.4. Microscopía infrarroja por transformada de Fourier (μ -FTIR)

La microscopía en el infrarrojo es una técnica acoplada, en ella se combinan la microscopia óptica con una fuente de radiación infrarroja y un detector de infrarrojo permitiendo no sólo obtener imágenes de la muestra sino identificar la distribución química de la muestra. Al igual que la espectroscopía de infrarroja, la microscopía de infrarrojo utiliza un interferómetro de Michelson para hacer la selección de las longitudes de onda y al acoplarse a un microscopio permite observar la zona donde se realizar el análisis.²⁵

Una de las principales diferencias entre la microscopía y la espectroscopía de infrarrojo es la presencia de una unidad conocida como pixel, la cual corresponde al número de celdas sensibles a infrarrojo que componen a un detector, a la distancia entre los centros de cada celda se le conoce como tamaño de pixel. Al igual que con una cámara fotográfica entre más pixeles se tengan a disposición mayor será la resolución de una imagen, en el caso de la microscopía infrarrojo al aumentar la resolución de las imágenes formadas se logra obtener una mayor diferenciación entre los diferentes materiales o entornos químicos que componen la muestra. En μ -FTIR, el tamaño de pixel promedio obtenido por los modos de adquisición como transmitancia o reflectancia se ubica entre (5.5 – 19) μm , en cambio al utilizar modos como el micro-ATR el tamaño del pixel se reduce hasta 1.1 μm , como se puede observar en la figura 29.²⁵

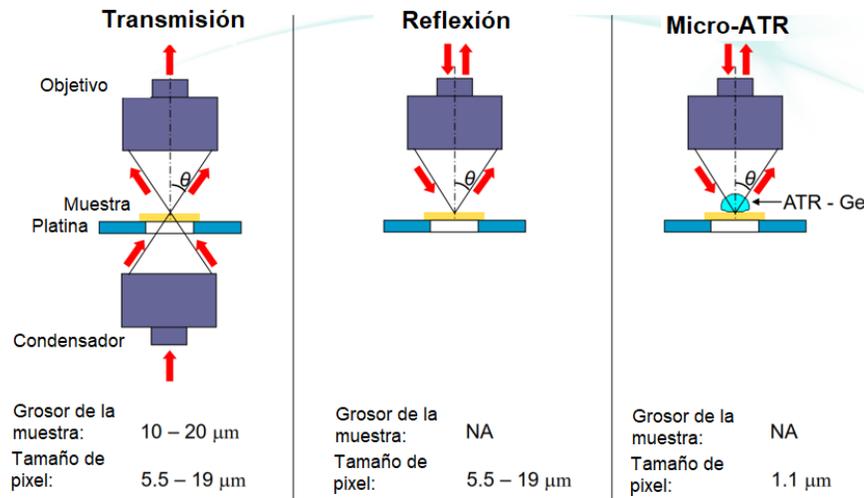


Figura 29. Configuraciones en microscopía infrarroja. Recopilada de la URL: <https://www.agilent.com/cs/library/slidepresentation/Public/Sample%20Prep%20Free%20Micro%20ATR%20FTIR%20Chemical%20Imaging%20of%20Polymers%20and%20Laminates.pdf>. (Editada) (16/02/2021)

Además de la toma de espectros en el infrarrojo puntuales, la generación de imágenes de infrarrojo es el principal atractivo de la μ -FTIR y para ello existen diferentes formas para producirlas como se ilustra en la figura 30. El método de mapeo punto por punto permite generar curvas de distribución similares a las curvas topográficas en un mapa las cuales permiten conocer de manera cualitativa la distribución espectral en una muestra.³⁰

El mapeo lineal es un método utilizado para la formación de imágenes, el cual consiste en realizar un barrido lineal de la superficie a analizar, esto se logra al tomar espectros puntuales de un pixel de ancho y desplazar la muestra (o el detector) de manera horizontal o vertical para formar filas o columnas de espectros que una vez procesadas formaran la imagen final.³⁰

La matriz focal de plano (FPA por sus siglas en inglés) es una técnica de formación de imágenes que consiste en utilizar un detector formado por una matriz de detectores de menor tamaño (generalmente dispuestos de manera que formen un cuadrado) donde cada uno de los detectores corresponde a un pixel. A diferencia de los otros dos métodos, la formación de imágenes se realiza de manera simultánea en cada pixel, por lo que es necesario que antes de realizar la medición se verifique que la luz llega correctamente al centro de cada pixel. La simultaneidad en la toma de los espectros permite generar imágenes más nítidas al aumentar la cantidad de escaneos realizados a la misma superficie.³⁰

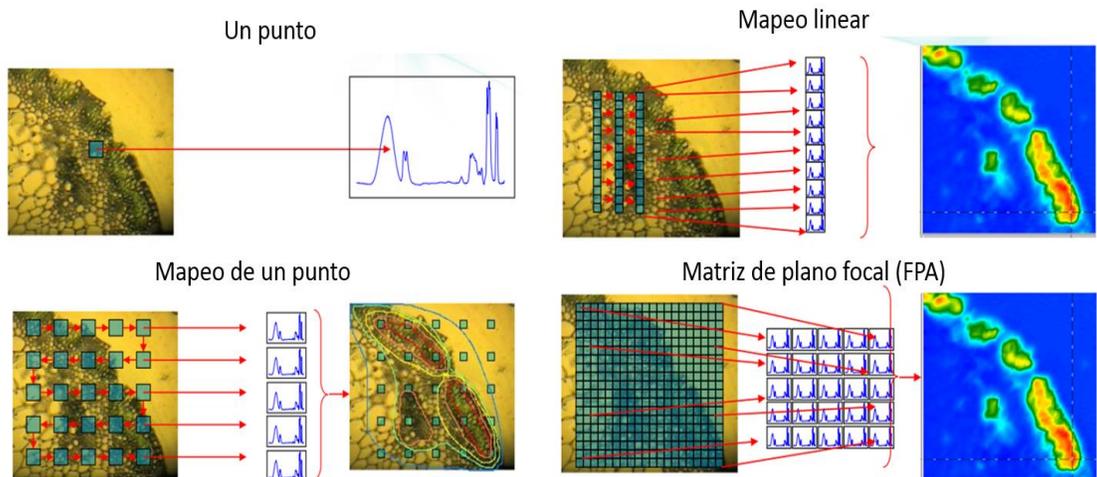


Figura 30. Técnicas de formación de imágenes por microscopía infrarroja. Recopilada de la URL: <https://www.agilent.com/cs/library/slidepresentation/Public/Sample%20Prep%20Free%20Micro%20ATR%20FTIR%20Chemical%20Imaging%20of%20Polymers%20and%20Laminates.pdf>. (Editada) (16/02/2021)

El uso de esta técnica en objetos de patrimonio permite generar imágenes con la distribución química de los materiales, que permite no solo esclarecer los mecanismos de degradación si no también ubicar las zonas de mayor o menor alteración química. En el caso específico de las pelotas de hule, permite determinar el efecto que tiene sobre el poliisopreno factores ambientales como la humedad, la temperatura o los microorganismos en distintas profundidades, así como se modifica la cadena polimérica en las fracturas observadas sobre la superficie del objeto material y finalmente comprender si la degradación ocurre de manera homogénea.³⁰

1.4.5. Espectroscopía Raman.

La espectroscopia Raman es una técnica analítica que se fundamenta en la dispersión de fotones debido a colisiones inelásticas con las nubes electrónicas que componen un enlace químico después que una muestra se le hace incidir un haz monocromático. El efecto Raman se fundamenta en la interacción entre la polarizabilidad del dipolo eléctrico que se forma por la nube electrónica de un enlace y un campo eléctrico externo (generalmente se utiliza un láser como fuente del campo eléctrico al estar compuesto por radiación monocromática).^{25, 31}

Cuando los fotones del láser colisionan con la molécula lo puede realizar de dos formas: una colisión elástica o una colisión inelástica, en una colisión elástica

el fotón excita a la molécula a un estado excitado virtual (es decir la energía con la que se incide no está cuantizada dado que es mayor que la energía necesaria para producir transiciones vibracionales pero es menor que la energía necesaria para producir transiciones electrónicas) y cuando la molécula se relaja emite un fotón con la misma frecuencia con la que incide pero en otra dirección (generalmente con un ángulo de 90° respecto al ángulo de incidencia) a este proceso se le conoce como dispersión Rayleigh.^{25, 31}

En el caso de las colisiones inelásticas, cuando el fotón colisiona con la molécula no solo excita al enlace a un estado virtual, sino que además este choque provoca que se genere un momento dipolar instantáneo en un enlace el cual es función de la polarizabilidad y de la frecuencia de vibración del mismo. Al momento de relajarse, se emite un fotón cuya frecuencia puede ser menor (dispersión Raman-Stokes) o mayor (dispersión Raman-anti Stokes) que la del láser incidente, la diferencia entre la frecuencia del fotón incidente y el fotón dispersado será equivalente a la frecuencia vibracional del enlace a este desplazamiento se le conoce como desplazamiento Raman y tiene unidades de cm^{-1} (figura 31) provocando que las bandas observadas en los espectros Raman se ubican en las mismas frecuencias donde se observan banda en los espectros de IR. En el caso de la polarizabilidad, esta definirá la intensidad que presente la banda en el espectro de Raman entre mayor sea la magnitud de la polarizabilidad mayor será la intensidad de la banda.^{25, 31}

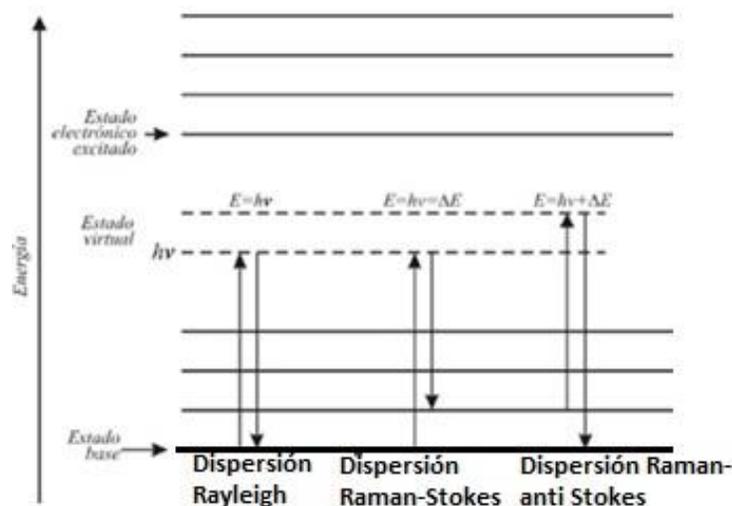


Figura 31. Origen de la dispersión Rayleigh, Raman y fluorescencia, Recuperada de Castro Ramos, J. (2013). Raman spectroscopy and its applications. Óptica Pura Y Aplicada, 46(1), 83-95. <https://doi.org/10.7149/opa.46.1.83>

Tabla 2. Tipos de láseres más usados en espectroscopía Raman.²⁵

Tipo de láser	Longitud de onda (nm)
<i>Ion Argón</i>	488.0 o 514.5
<i>Ion Kriptón</i>	413.1, 530.9, 647.1
<i>Helio-Neón</i>	632.8
<i>Diodo</i>	660.0 – 880.0
<i>Nd-YAG</i>	1064.0

Los equipos utilizados para la espectroscopia Raman se componen de 4 partes esenciales: un láser, un sistema de iluminación de muestra, un sistema dispersivo y un detector, como se ilustra en la figura 32. El desarrollo de la técnica de espectroscopia Raman estuvo ligado fuertemente con el desarrollo de los láseres, el láser produce un haz de luz que es monocromático además de coherente y colimado lo que lo convierte en la fuente de radiación óptima para esta técnica, en la tabla 2 se presentan los láseres más utilizados para esta técnica. Una de las cualidades de los espectros Raman es que no dependen del haz incidente, es decir las bandas Stokes y anti-Stokes del espectro aparecen siempre a la misma distancia de la banda Rayleigh, por lo que el láser utilizado puede tener diferentes longitudes de onda y siempre obtener el mismo espectro Raman.^{25, 31}

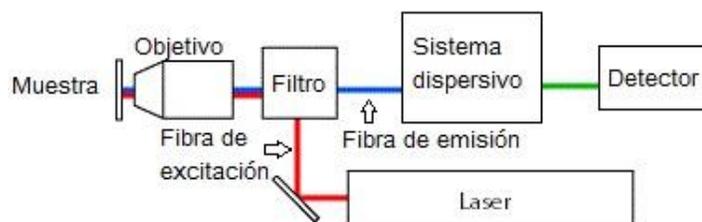


Figura 32. Diagrama de un microscopio Raman Recuperada de la URL: <https://nanophoton.net/raman-spectroscopy/lessons/lesson-2>(Editada)(16/02/2021)

La espectroscopia Raman es una técnica de análisis no destructiva, lo que la convierte en una técnica ampliamente utilizada en la ciencia del patrimonio y la conservación, además el uso de láseres compactos y fibra óptica permitió la fabricación de equipos portátiles utilizados en la realización de experimentos *in situ*. Entre las principales aplicaciones de la espectroscopia es la caracterización de materiales como pigmentos o recubrimientos, la espectroscopia Raman es ampliamente usada en el estudio de corrosión de materiales sobre todo en superficies metálicas (este tipo de materiales no son activos en infrarrojo debido a su carácter iónico) y al igual que con las superficies metálicas, el agua no es activo en los espectros Raman por lo que la técnica es ampliamente usada para analizar objetos o superficies que se han mantenido en ambientes húmedos.

Planteamiento del problema.

Los objetos de hule son piezas de carácter patrimonial muy raras y escasas dado que están manufacturadas a partir de productos orgánicos lo que provoca que su conservación sea compleja debido a que en Mesoamérica no existen las condiciones adecuadas para preservar objetos orgánicos.

El estudio de la alteración del hule tanto en réplicas como en objetos patrimoniales, específicamente las pelotas de hule descubiertas en la zona arqueológicas de “El Manatí” (las cuales no solo son consideradas las pelotas de hules con mayor antigüedad encontrada en la actualidad sino también son consideradas una evidencia física del uso del hule por la cultura Olmeca que es conocida como el “pueblo del hule”) permitirá caracterizar química y físicamente al hule de *Castilla elastica*. Establecer las características específicas del hule de *Castilla elastica* antes y después de la alteración por diversas técnicas y finalmente, poder discernir entre las señales obtenidas en los objetos de patrimonio cultural e identificar señales adicionales atribuibles a compuestos adicionados al látex durante su manufactura.

Preguntas de investigación

¿Cuáles son las características fisicoquímicas específicas del hule de *Castilla elastica*?

¿Se identifican modificaciones en las características fisicoquímicas específicas del hule de *Castilla elastica* al ser sometido a procesos de alteración?

Hipótesis.

Si se identifican las características de alteración en probetas de hule de *Castilla elastica* aplicando técnicas no destructivas como la espectroscopía de infrarrojo, Raman, fluorescencia de rayos X y microscopía óptica entonces, se podrán discriminar las características debidos al deterioro natural del hule en objetos de carácter patrimonial y separar las señales debidos a otro tipo de compuestos adicionados a la manufactura.

Objetivos

Objetivo General:

Desarrollar un protocolo de caracterización para el hule de *Castilla elastica* utilizando técnicas analíticas no destructivas que permitan identificar los mecanismos de degradación en el hule utilizado en Mesoamérica, que puede ser aplicado en patrimonio cultural, utilizar los resultados obtenidos en probetas de hule para caracterizar objetos de hule de carácter patrimonial, en específico las pelotas de hules de la zona arqueológica de “El Manatí”, y generar así un protocolo de conservación que salvaguarde la integridad de los objetos.

Objetivos particulares:

- Construir probetas de hule de *Castilla elastica* y someterlas a diferentes procesos de deterioro, intentando replicar las condiciones de enterramiento de objetos de carácter patrimonial
- A partir de técnicas espectroscópicas, identificar las bandas características del hule de *Castilla elastica*, así como las modificaciones sobre las bandas debido al deterioro del mismo hule.
- A partir de las imágenes y espectros obtenidos utilizando microscopia óptica e infrarroja, identificar los cambios físicos y químicos que existe sobre la superficie de objetos de hule debido a procesos de degradación del mismo
- A partir de los espectros obtenidos por fluorescencia de rayos X, identificar los elementos característicos del hule de *Castilla elastica* y como se modifica su abundancia de estos después de sufrir un proceso de degradación.
- Aplicar el protocolo de caracterización a las pelotas de hule del Manatí.

CAPÍTULO II METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Materiales.

2.1.1 Fabricación y degradación de probetas de hule.

Se fabricaron diferentes probetas de hule de *Castilla elastica* con dos objetivos principales: el primero recopilar información sobre el cambio en la estructura química y la composición debida al deterioro y la segunda demostrar que el método desarrollado es capaz de distinguir entre el hule con y sin un proceso de deterioro. La fabricación y degradación de estas probetas de hule se representan en la figura 33:

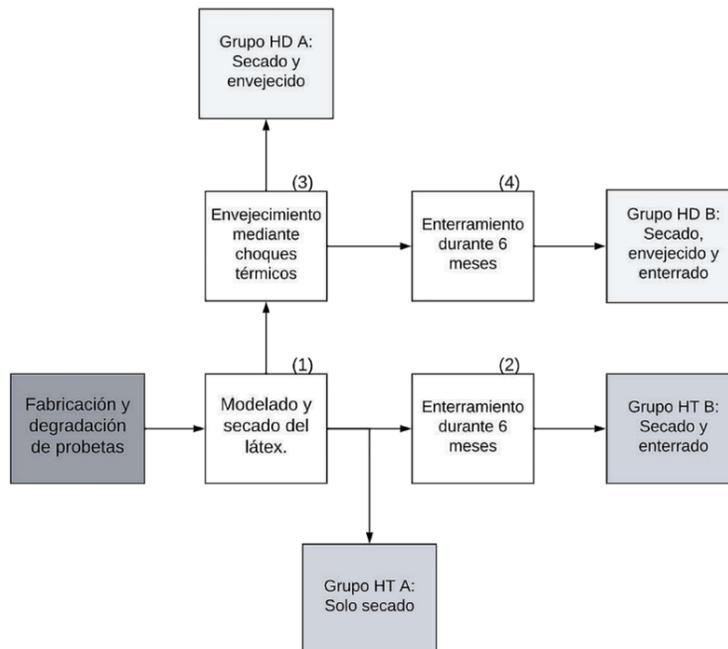


Figura 33. Diagrama de fabricación y envejecimiento de probetas.

Para la fabricación de las probetas de hule se utilizó látex de *Castilla elastica* recolectado en Veracruz como parte del proyecto “Estudio del hule mesoamericano y su fabricación” de Pilar Jiménez. Las probetas fueron fabricadas en el laboratorio CODICE de la CNCPC-INAH. Se usaron moldes rectangulares de aprox. 10 cm de largo por 5 cm de ancho con un grosor de aproximado de 0.5 cm. Las probetas inicialmente tenían una tonalidad beige-blanco y a medida que se solidificaba obtenían un color marrón hasta obtener un color café oscuro al transcurrir una semana como se observa en la figura 34.

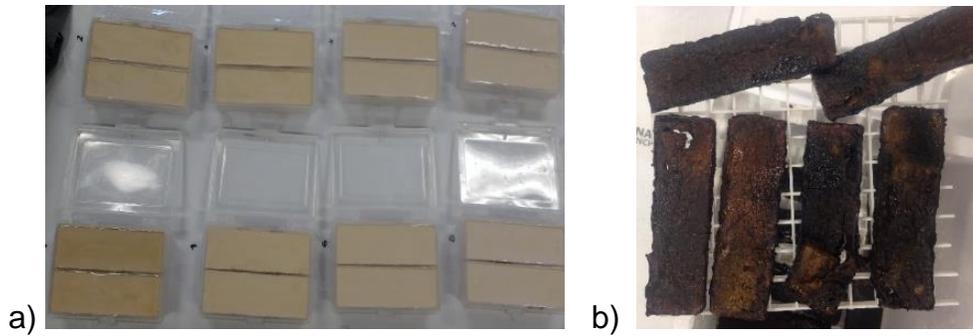


Figura 34. Probetas de hule a) antes del proceso de degradación b) después del proceso de degradación. Fotografía: Nora Ariadna Pérez Castellanos

Las probetas fabricadas se dividieron en dos grupos etiquetados como hule testigo (HT) y hule deteriorado (HD) como se ilustra en la figura 35. El grupo del HT se componían dos subgrupos, el grupo HT A se integraba de probetas las cuales no fueron modificadas mientras que las probetas del subgrupo HT B se les aplicó un proceso de enterramiento, el cual consistió en enterrar las probetas en sascab (suelo calcáreo) y se regaban con agua cada segundo día durante siete meses. La selección de sascab como medio de enterramiento, al tratarse de un material homogéneo (a diferencia del suelo de “El Manatí”), permite reducir el número de variables asociadas el enterramiento y estableciendo el alcance de este trabajo.



Figura 35. Grupo testigo (HT). Fotografía: Nora Ariadna Pérez Castellanos

El grupo HD se diferenció del testigo debido a un proceso de degradación acelerada, para lograr esta degradación se expuso a las probetas a radiación infrarroja hasta lograr que la réplica se fundiera, inmediatamente después se introdujeron en un baño de hielo seco provocando un choque térmico, este procedimiento se realizó 10 veces en un día durante una semana. Al igual que el grupo HT, las probetas degradadas se dividieron en dos subgrupos como se especifica en la figura 33, el primero consistía únicamente de probetas degradadas HD A (figura 36) mientras que el segundo subgrupo de probetas se aplicó un proceso de enterramiento HD B (figura 37 b).



Figura 36. Grupo deteriorada HD A. Fotografía: Nora Ariadna Pérez Castellanos

La figura 37 presenta las fotografías de las probetas de hule HT B y HD B después del proceso de enterramientos, se observa la presencia de sedimento incrustado en ambos grupos y la presencia de exudados en algunas probetas deterioradas.

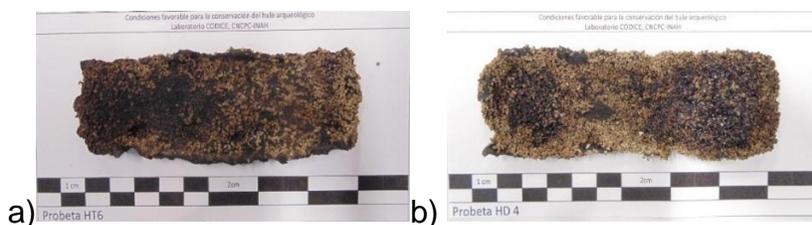


Figura 37. Ejemplo de probetas HT B y HD B. Fotografía: Nora Ariadna Pérez Castellanos

2.1.2. Réplicas de pelotas de hule (pelotas contemporáneas).

Adicional a las probetas se analizaron 4 réplicas de pelotas de hule fabricadas al interior del centro INAH Veracruz, utilizando la técnica tradicional de la región de Coatzacoalcos descrita en la sección 1.2.3. Las réplicas se etiquetaron como:

- Objeto 16
- Objeto 17
- Objeto 18
- Objeto 19



Figura 38. Ejemplificación del inicio de fabricación de pelota de hule. Fotografía: Baldomero Esquivel Rodríguez.

2.1.3. Pelotas de hule de carácter patrimonial.

Se proporcionaron para este estudio 14 pelotas de hule de carácter patrimonial, todas ellas resguardadas por el centro INAH en el estado de Veracruz. A continuación, se enlistan en la tabla 7 objetos de estudio y sus dimensiones.

Tabla 3. Listado de objetos de hule de carácter patrimonial analizados en la investigación pertenecientes al en el centro INAH, Veracruz.

Registro experimental	Registro arqueológico	Fecha (si hay)	Dimensiones aprox. (cm)
Obj. 1	Sin datos (pos. Elem 21)	1 300 a.C.	15 x 16 x 13
Obj. 2	Sin datos (pos. Cat. 632, 633 o 204)	-	10 x 10 x 10.5
Obj. 3	Sin datos (pos. Bolsa 717 Elem 24)	1 300 a.C.	19 x 15 x 11
Obj. 4	Sin datos (pos. Bolsa 718 Elem. 24. Bola 7E)	-	16 x 16.5 x 11.5
Obj. 5	Pos. Elem 21 Cat 206	1 300 a.C.	10 diámetro
Obj. 6	Bola Sr. Olamendi sin datos	-	10 x 17 x 9
Obj. 7	Cat. 96-91 Objeto Especial No. 4	1 300 a.C.	9 x 9.5 x 5
Obj. 8	Cat. 732	1 300 a.C.	13 x 12 x 11.5
Obj. 9	Cat. 452	1 300 a.C.	18 x 16.5 x 14
Obj. 10	Cat. 734	1 300 a.C.	15 x 14.5 x 11
Obj. 11	Cat. 454	1 300 a.C.	21 diámetro
Obj. 12	Cat. 463	1 300 a.C.	10 diámetro (aplastada)
Obj. 13	Cat. 356	1 300 a.C.	22 diámetro (irregular)
Obj. 14	Bolsa 718 Elem. 24	-	9 x 9.5 x 6.5
Obj. 15	Bolsa 451 Obj. Esp. 366	1 300 a.C.	33 diámetro

Se presenta en la figura 39, un mosaico ejemplificando la diversidad de condiciones en las que se encontraban las pelotas de hule de carácter patrimonial al momento del análisis *in situ*.



Figura 39. Mosaico de pelotas de hule recuperadas en la zona arqueológica de “El Manatí”. Fotografía: Nora Ariadna Pérez Castellanos

2.2. Instrumentación.

- 2.2.1. Análisis en laboratorio.
 - Espectrómetro FT-IR Cary 660 de Agilent Technologies®
 - Microscopio de Adquisición de Imágenes FTIR Cary 620®
 - Microscopio Raman BWTEK® con un láser de longitud de onda correspondiente a 1064 nm.
 - Microscopio USB Digital Aven® 26700-300 ZipScope 2 Mega-Pixel
 - Equipo de fluorescencia de rayos X “Sandra II” desarrollo en el IF-UNAM en modo laboratorio.⁴⁶
- 2.2.1. Análisis portátiles.
 - Microscopio de mano USB Dino-Lite Edge YUY2 1280x1024, 5MP
 - Espectrómetro FT-IR de mano Agilent 4300.
 - Espectrómetro Raman de mano Mini II de Ocean Optics 785nm
 - Equipo de fluorescencia de rayos X “Sandra II” desarrollo en el IF-UNAM en modo portátil.⁴⁶

2.3. Caracterización en laboratorio.

Se estudiaron ejemplares de probetas de los grupos HT A, HT B, HD A y HD B, se analizaron diferentes zonas de cada probeta dependiendo si a simple vista se observaban: defectos superficiales, cambios de color, fracturas y/o desprendimiento del material, sedimento o exudados en las probetas.

2.3.1 Registro de color con tabla Munsell.

Se registró el color de las probetas antes y después de la coagulación del hule comparando directamente contra las tablas de color Munsell incluidas en el libro “El libro Munsell del color” siguiendo su sistema de coordenadas Hue/Croma/Value. Se utilizaron las tablas de Hue nombradas como Neutrals y Grays para hacer el registro de color, para ello se comparó directamente la probeta con la paleta de color

correspondiente. (Consultar Anexo A para mayor información sobre el registro de color)

2.3.2 Microscopía óptica.

Se enfocaron las imágenes por medio de un tornillo macroscópico mientras que la iluminación de la muestra se controlaba seleccionando el nivel de intensidad de los leds integrados al microscopio o con una fuente de iluminación externa. El microscopio se colocó sobre un soporte que permitiera acercarlo o alejarlo de la muestra de manera que se lograran obtener una mayor cantidad de imágenes como se observa en la figura 40. Debido a que el microscopio no permitía seleccionar un acercamiento específico, se colocó una regla graduada con división mínima de 0.1 cm para aproximar la longitud de lo observado.



Figura 40. Instrumentación para la toma de imágenes por microscopía óptica en probetas de hules.

Para la visualización y captura de las imágenes se usó el software de Cámara[®] integrado por default en el paquete inicial de la computadora en donde se trabajó, como primer paso se tomaron imágenes mostrando las dimensiones de la o las partes que componían cada probeta de estudio posteriormente se tomaron imágenes en zonas específicas de interés para cada probeta a diferentes acercamientos y utilizando iluminación directa o rasante.

2.3.3 Fluorescencia de rayos X.

La toma de espectros de fluorescencia de rayos X se realizó utilizando una fuente de rayos X de molibdeno, se colocó es espectrómetro sobre la zona de interés y se irradió la probeta obteniendo el espectro con un detector de 600 canales, las condiciones de análisis de análisis fueron una diferencia de potencial 45 kV, una corriente de 0.200 mA y un tiempo de exposición de 300 s como se observa en la figura 41.

Para el procesamiento de los espectros se utilizó el software PyMCA[®], se calibraron los espectros utilizando las líneas k_{α} y k_{β} de molibdeno, así como las

líneas K de Ar, K, Ca, Fe y Zn, el archivo de calibración se corrió en un batch para todos los espectros donde se obtuvo se obtuvo el área bajo la curva de todos los espectros realizados en diferentes zonas de las probetas, réplicas y objetos de patrimonio. Los resultados de la integración de cada pico elemental se tabularon en OriginPro® y se normalizaron respecto a las intensidades de los picos obtenidos para los elementos Ca y Fe.



Figura 41. Instrumentación para la toma de espectros por fluorescencia de rayos X en probetas. Fotografía: Nathael Cano Baca

2.3.4 Espectroscopía en el infrarrojo.

Las probetas de hule se seccionaron con ayuda de un bisturí, se tomaron muestras de la superficie del hule en la cara frontal y lateral de la probeta. Los datos obtenidos fueron capturados utilizando el software Agilent “Resolution Pro”®, después fueron procesados y graficados utilizando el software OriginPro 8® de manera simultánea se tabuló en Excel® la presencia de las principales bandas de absorción (en la región de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1}) asociadas al hule de *Castilla elastica* y sus productos de degradación para cada uno de los objetos a los que se realizó el análisis.

Las probetas de hule se analizaron además utilizando el espectrómetro de mano y registraron los espectros correspondientes en el CPU interno del equipo, así como en una computadora portátil. A cada una de las probetas, se analizó regiones diferentes de la superficie del objeto utilizando ATR de diamante y de germanio.



Figura 42. Instrumentación para la toma de espectros por espectroscopía infrarroja en probetas de hule.

2.3.5 Espectroscopía Raman.

Las probetas se colocaron sobre la platina del microscopio y se enfocaron utilizando un objetivo 20x, el láser se ajustó a una potencia del 30% del láser, haciendo 3 barridos durante 30 segundos cada uno como se presenta en la figura 43.

Los datos fueron procesados utilizando el software OriginPro 8® de manera simultánea se tabuló en Excel® las principales bandas (en la región de 400 cm^{-1} a 2500 cm^{-1}) asociadas al hule de *Castilla elastica* y sus productos de degradación para cada uno de los objetos a los que se realizó el análisis.



Figura 43. Instrumentación para la toma de espectros por espectroscopia Raman en probetas de hules.

2.3.6. Microscopía en el infrarrojo.

El análisis por microscopía infrarrojas se llevó cabo usando un microscopio Agilent Cary 660 acoplado a un espectrofotómetro de infrarrojo Agilent Cary 620, se utilizó un objetivo Cassegrain con un cristal de Germanio 15x y $NA = 0.62$. El microscopio cuenta con la posibilidad de utilizar un detector MCT y un FPA.

Las probetas de hule HT y HD se seccionaron con un bisturí de manera de obtener una muestra de la sección transversal de cada probeta, dichas muestras se colocan sobre un portaobjetos de vidrio y se ajusta su posición en la platina del microscopio. Una vez ajustada el portaobjetos, se colocó sobre la muestra un Micro-Vice (este soporte permite ajustar el grosor de la muestra, así como evitar el movimiento de la misma al momento del análisis) y se retira el excedente de muestra conservando parte de la sección transversal.

Se acerca el objetivo a la muestra y se ajustan los parámetros para la toma de muestra, los parámetros propuestos para este análisis son los siguientes:

- Tamaño del FPA: 64×64
- Tamaño del pixel IR: $5.5\ \mu\text{m}$

- Número de scans: 128
- Resolución espectral: 8 cm⁻¹
- Intervalo espectral: 200 – 4000 cm⁻¹

El procesamiento de las imágenes en el infrarrojo se realizó utilizando el software Agilen “Resolution Pro”® y para generar las imágenes se seleccionaron tres regiones del espectro de infrarrojo: la primera entre los (2500 – 3000) cm⁻¹ correspondiente a las bandas de vibración de los enlaces C-H de tipo sp³, la segunda región se ubica entre los (1660 – 1670) cm⁻¹ correspondiente a las bandas de vibración de los enlaces C-H de tipo sp² y finalmente una tercera región entre (1570 – 1580) cm⁻¹ atribuibles a productos de degradación con oxígeno.

2.4 Caracterización de pelotas de “El Manatí”.

Para la caracterización de los objetos de patrimonio cultural enlistados en la tabla 4, se realizaron los siguientes experimentos: microscopía óptica. XRF, espectroscopías IR y Raman. La realización de las técnicas de análisis se condicionó al estado de conservación de cada objeto, la escala de conservación se estableció en: estable, alteración moderada y alteración grave y dependiendo de esta escala se decidió realizar o no los análisis. Para generar la clasificación del estado de conservación de cada objeto de estudio se tomó a consideración observaciones realizadas *in situ* utilizando fotografía visible, fotografía ultravioleta y radiografías.

Tabla 4. Técnicas aplicadas en los objetos de patrimonio cultural.

Pelotas de hules	Experimentos permitidos
OBJ. 1 OBJ 4 OBJ 5 OBJ 2 OBJ 7 OBJ 9 OBJ 10 OBJ 12	Fotografía, MO, XRF, IR, Raman
OBJ 3 OBJ 6 OBJ 8 OBJ 11 OBJ 13 OBJ 14 OBJ 15	Fotografía y Radiografía

Adicionalmente de los objetos de patrimonio cultural, se analizaron con los instrumentos portátiles tanto las probetas de los grupos HT y HD, así como las 4 réplicas de pelotas.

2.4.1. Microscopía óptica.

Para realización del experimento, las pelotas de hule seleccionadas se colocaron frente al microscopio enfocando con el software de adquisición de imágenes la zona de interés. Se tomaron imágenes con acercamientos x10, x15 y x20 dependiendo de las irregularidades topográficas de cada una de las pelotas de hule. El procesamiento de las imágenes se realizó un software de edición de imágenes integrado en la computadora utilizada como se observa en la figura 44.



Figura 44. Instrumentación para la toma de imágenes por microscopía óptica en objetos de patrimonio cultural. Fotografía: Nathael Cano Baca

2.4.2. Fluorescencia de rayos X.

La toma de espectros de fluorescencia de rayos X se realizó utilizando una fuente de rayos X de molibdeno, se colocó es espectrómetro sobre la zona de interés y se irradió la pelota obteniendo el espectro con un detector de 600 canales, las condiciones de análisis fueron una diferencia de potencial de 45 kV, una corriente de 0.200 mA y un tiempo de exposición de 300 s como se ilustra en la figura 45.

Para el procesamiento de los espectros se utilizó el software PyMCA[®], se calibraron los espectros utilizando las líneas k_{α} y k_{β} de molibdeno, así como las líneas K de Ar, K, Ca, Fe y Zn, el archivo de calibración se corrió en un batch para todos los espectros. Los resultados de la integración de cada pico elemental se tabularon en OriginPro[®] y se normalizaron respecto a las intensidades de los picos obtenidos para los elementos Ca y Fe.



Figura 45. Instrumentación para la toma de espectros por fluorescencia de rayos X en objetos de patrimonio cultural. Fotografía: Nathael Cano Baca

2.4.3. Espectroscopía en el infrarrojo.

Para la toma de los espectros de infrarrojo en los objetos de patrimonio cultura se utilizó un espectrómetro de mano FT-IR Agilent 4300® y registraron los espectros correspondientes en el CPU interno del equipo, así como en una computadora portátil. A cada una de las pelotas de hule viables para el experimento, se analizó regiones diferentes de la superficie del objeto utilizando para la recolección de espectro en configuración de por ATR de diamante y Germanio como se ilustra en la figura 46.

Los espectros se procesaron empleando el software OPUS viewer® de manera simultánea se tabuló en Excel® la presencia de las principales bandas de absorción (en la región de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1}) asociadas al hule de *Castilla elastica* y sus productos de degradación para cada uno de los objetos a los que se realizó el análisis.



Figura 46. Instrumentación para la toma de espectros por espectroscopia infrarroja en objetos de patrimonio cultural. Fotografía: Nathael Cano Baca

2.4.6. Espectroscopía Raman.

Se registraron los espectros en una computadora portátil, cada una de las pelotas de hule viables para el experimento se analizó en diferentes regiones de la superficie como se presenta en la figura 47. Los espectros se procesaron empleando el software OPUS viewer® de manera simultánea se tabuló en Excel® la presencia de las principales bandas de (en la región de 400 cm^{-1} a 2500 cm^{-1}) asociadas al hule de *Castilla elastica* y sus productos de degradación para cada uno de los objetos a los que se realizó el análisis.



Figura 47. Instrumentación para la toma de espectros por espectroscopia Raman en objetos de patrimonio cultural. Fotografía: Nathael Cano Baca

CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis de la alteración física.

Las primeras observaciones sobre la alteración superficial del hule es el cambio de color que se presenta sin la necesidad de realizar ningún procedimiento. Se observó que el látex fresco de *Castilla elastica* presentaba una coloración blanquecina identificado como Neutrals N9/0.5 en el sistema Munsell y mientras que en el látex coagulado se presentaba un cambio a un tono hacia un café oscuro identificado como Grays 2.5m/5YR en el sistema Munsell, como se observa en la figura 48.

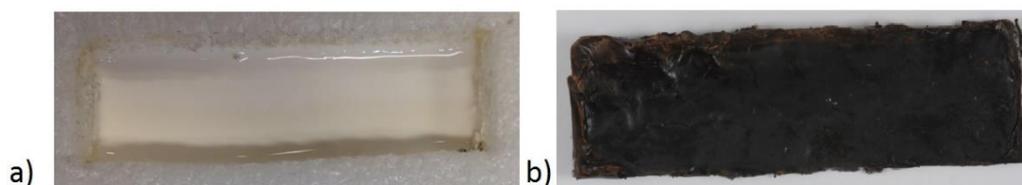


Figura 48. Cambio en la coloración del a) látex b) hule de *Castilla elastica*.
Fotografía: Nora Ariadna Pérez Castellanos.

A partir de los procesos de envejecimiento y enterramiento aplicados a los diferentes grupos de probetas de hule, se lograron identificar a simple vista las siguientes alteraciones sobre la superficie de cada grupo descrito en la sección 2.1.2.

Tabla 5. Observaciones superficiales para cada grupo de probetas de hule.

HT A	HD A	HT B	HD B
<ul style="list-style-type: none"> * Color: Grays 2.5m/5YR * Conservan su forma y grosor. * Presenta ligeras fracturas no mayores a 1 mm de profundidad. 	<ul style="list-style-type: none"> * Color: Grays 2.5m/5YR * Se aprecia desprendimiento total o parcial de material. * Existe una disminución en el grosor de las probetas. * Presentan fracturas de diferentes profundidades a lo largo de toda la superficie. 	<ul style="list-style-type: none"> * Color: Grays 2.5m/5YR * Se aprecia la presencia de sedimento incrustado en el material. * No existe desprendimiento de material, pero la probeta ha perdido su forma. * Existe una disminución en el grosor de las probetas. * No se aprecian fracturas evidentes. 	<ul style="list-style-type: none"> * Color: Grays 2.5m/5YR * Se aprecia la presencia de sedimento incrustado en el material. * Existe una disminución en el grosor de las probetas. * Se aprecia desprendimiento total o parcial de material. * No se aprecian fracturas evidentes * Se observa la aparición de un exudado en algunas probetas.

A partir de las observaciones enlistadas en la tabla 5 para los diversos grupos de probetas, se seleccionó un grupo de 4 probetas que contuvieran las observaciones anteriormente descritas, dicho grupo se componía de las probetas: HT A, HT B, HD A y HD B. Para cada probeta se analizaron por microscopía óptica zonas de interés que permitieran entender las alteraciones superficiales que sufre el hule de *Castilla elastica*.

En la figura 49, se muestran las secciones analizadas de la probeta HT A, la zona 1 corresponde a una serie de fracturas sobre la superficie del hule, la zona 2 se seleccionó al observar un desprendimiento de material que permitía estudiar el interior de la probeta. Finalmente, la zona 3 se seleccionó para observación corresponde a un defecto morfológico del hule al momento de su fabricación.



Figura 49. Probeta HT A y áreas analizadas por OM.

Se observó en la región 1, en la figura 50, que las fracturas presentes en el hule testigo formaban segmentos rectos o ligeramente curvos de diferentes longitudes (siendo la más larga una fractura de aproximadamente 5 cm) y generalmente paralelas entre sí, la profundidad entre las rupturas se propone es similar para cada una, adicionalmente se logró observar dos tonalidades en el hule, un color negro típico de la superficie y un color más rojizo al interior de las fisuras. Al analizar la zona 2, dentro del defecto morfológico se identificaron los mismos cambios de coloración en la zona en esta ocasión se proponer que dichos cambios en la coloración corresponden la variación de grosor con respecto al de la probeta en general.

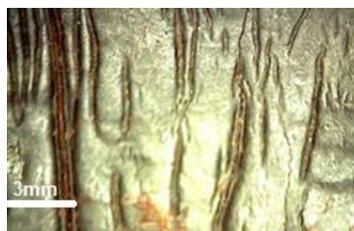


Figura 50. Fracturas sobre la superficie de la probeta HT A sobre la zona 1.

De las observaciones realizadas con OM en las probetas deterioradas se obtuvieron resultados importantes en el efecto que tiene la presencia de humedad sobre la superficie de los objetos de hule. En el caso particular de la probeta HD A se observó la formación de fracturas sobre gran parte de la superficie de la probeta, la profundidad de dichas las fisuras variaban de manera significativa entre ellas siendo las más profundas aquellas que atravesaban completamente el material como se muestra en la figura 51.

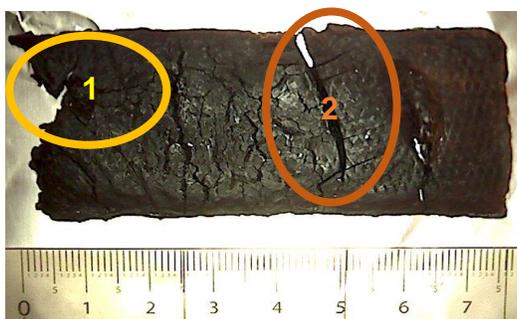


Figura 51. Probeta HD A y zonas analizadas por OM

Se identificó también la presencia de micro fracturas que formaban una red sobre la superficie de la probeta favoreciendo la pérdida del material, la mayor cantidad de micro fracturas se ubicaban en los bordes de la probeta y sobre los bordes de las fracturas más profundas, como se observa en la figura 52.

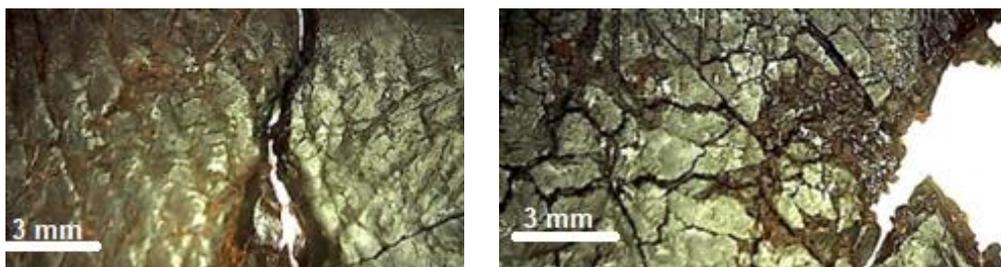


Figura 52. Fracturas y micro fracturas observadas en la probeta HD A en las zonas 1 y 2.

Las probetas HT B y HD B comparten el mismo proceso de enterramiento, físicamente son muy parecidas con la diferencia que la probeta HD B se observó la presencia de un exudado. Para ambas probetas se analizaron zonas que presentaran incrustaciones de sedimento, una de las primeras observaciones importantes fue la poca o nula presencia de fracturas en la superficie de las probetas, es probable que la ausencia de fracturas se deba a la presencia de agua durante el proceso de envejecimiento.

El modelo de Gurson–Tvergaard-Needleman³³ para la formación de fracturas en materiales proponen diferentes etapas de desarrollo siendo las principales: la nucleación de zonas vacías, el crecimiento, formación de deformaciones, coalescencia y fractura, en el caso del hule las zonas vacías, debido a la evaporación del agua del látex, son ocupadas nuevamente por agua al filtrarse el dentro del material durante el proceso de enterramiento, disolviendo pequeñas cantidades de él y con la evaporación se produzca la nucleación. Se propone que el sedimento que cubre al objeto de hule actúa como un recubrimiento que evita la evaporación del agua del contexto de enterramiento y al secarse el sedimento absorba el agua ocluida en el hule de manera más suave permitiendo al hule ocupar nuevamente el espacio vacío como se observa en la figura 53 a-d. Se desconoce el mecanismo por el cual se forma el exudado, se puede proponer que al momento de reocupar los vacíos formado por el agua el hule no coagule y mantenga una consistencia viscosa la cual pueda de alguna forma ascender a la superficie del objeto o en su defecto formarse directamente sobre ella como de muestra en la figura 53 e y f.

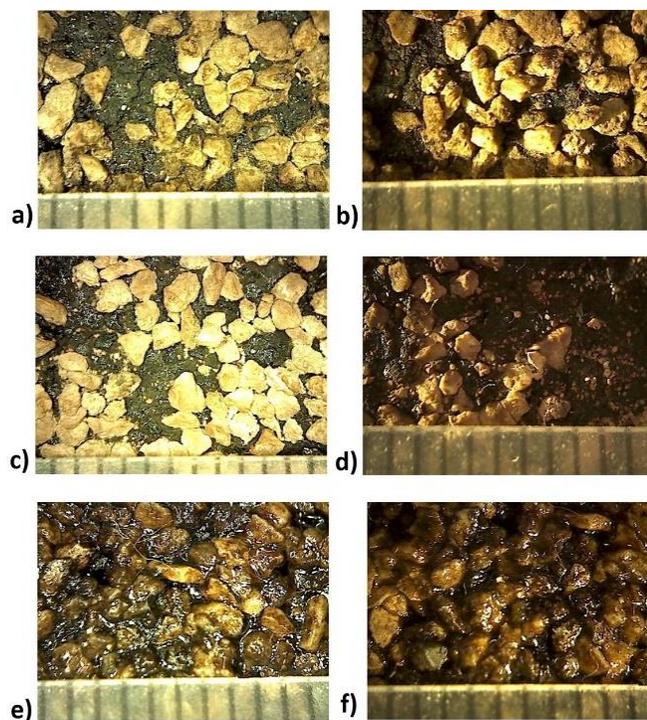


Figura 53. Sedimento incrustado en HT B a) luz vertical b) luz rasante, sedimento incrustado en HD B c) luz vertical d) luz rasante y sedimento cubierto de exudado en HD B e) luz vertical f) luz rasante.

Las observaciones que se realizaron sobre las probetas de hule se utilizaron como base para interpretar las imágenes obtenidas en los objetos de patrimonio

cultural. Se compararon los objetos 1 y 7 contra lo observado en la probeta HD A, la cual se aproxima más a la historia de vida de dichos objetos. Mientras que las imágenes obtenidas en objeto 10 se compararon contra las observaciones registradas en las probetas HD B cuyo tratamiento aplicado en estas probetas se asemeja a las condiciones que han sufrido dichos objetos.

Como se observa en la fig. 54, ambos objetos presentan un mismo color café claro (el cuál es diferente al color característico del hule de *Castilla elastica*) pero la forma que han adoptado es diferente uno del otro, mientras que el objeto 1 conserva tanto su forma esférica, el objeto 7 ha perdido su forma esférica adicionalmente el objeto 7 presenta una pérdida importante de material que deja al descubierto las capas interiores de la pelota.



Figura 54. Fotografía en el visible de los objetos 1 y 7 respectivamente. Fotografía de: Nora Ariadna Pérez Castellanos.

La fig. 55 muestra las fracturas observadas en la superficie de tanto la probeta HD A como del objeto 1, en ambas imágenes se observan más de una fisura sobre la superficie con forma lineal además se observa que las fisuras pueden o no estar conectadas entre sí y cuya profundidad de la fractura es diferente entre ellas. A diferencia de la probeta, en el objeto de patrimonio es posible observar la presencia de sedimento al interior de estas rupturas del material esto debido al contexto de enteramiento del cual fueron sustraídas como se menciona en la sección 1.3.2., así como un cambio en la coloración del hule el cual se propone es debida a la perdida de pigmentos o a la fotooxidación de los mismos pigmentos debido al proceso de secado que ha sufrido, es necesario realizar estudios más detallados sobre el cambio de color para esclarecer este cambio en el color.

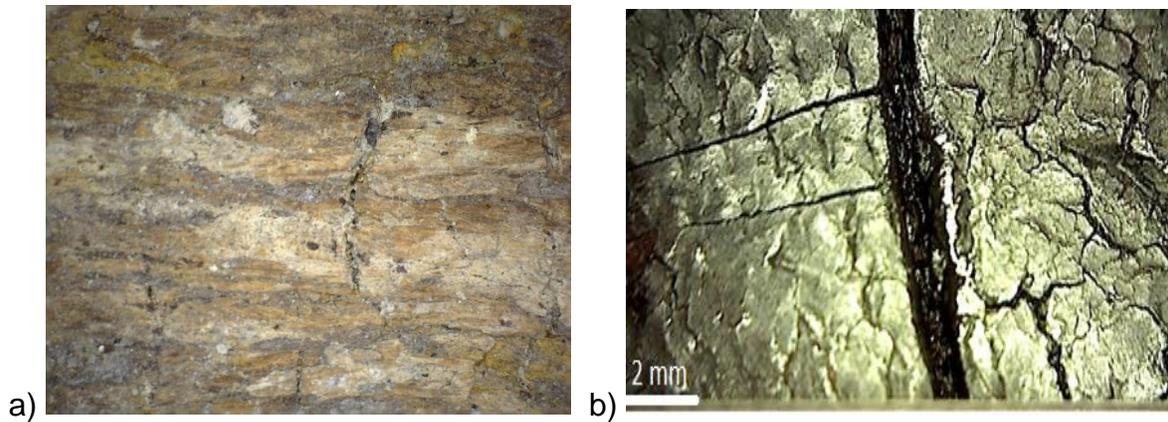


Figura 55. Micrografías de las fracturas a) objeto 1 (30x) b) probeta HD A.

El desprendimiento de material en el hule ocurre desde la superficie hasta el interior de los objetos, como se observa en la fig. 56 la probeta HD A presenta desprendimiento de material en las zonas con mayor densidad de fisuras mostrando el interior de la probeta, este fenómeno es apreciable en el objeto 7 donde es posible observar las capas internas del objeto. Una de las principales diferencias entre el desprendimiento observado en la probeta y el objeto recae en la manufactura de las mismas, mientras que en la probeta el hule se coaguló en un molde, al momento de presentar pérdida de material solo deja al descubierto una masa homogénea de material en cambio en la pelota se observa que la pérdida de material se extiende por las capas internas en donde se incrusta sedimento.

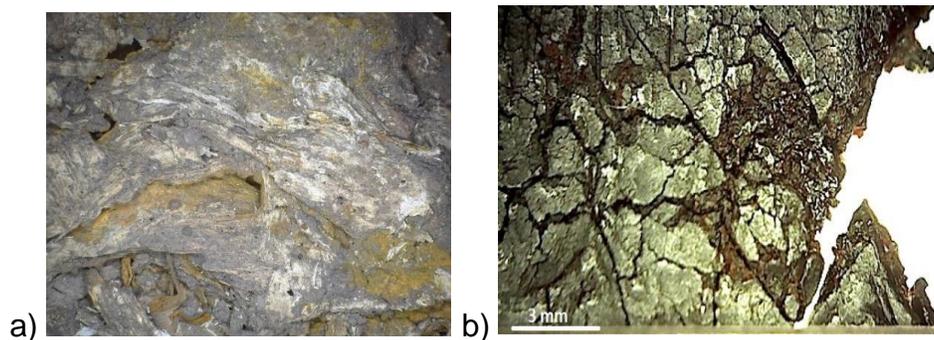


Figura 56. Micrografías del desprendimiento de material en a) objeto 7 (25x) b) probeta HD A.

Para el estudio por microscopía óptica de un objeto de patrimonio que se haya mantenido húmedo se seleccionó trabajar principalmente con el objeto 10, estos objetos de patrimonio tienen la peculiaridad de presentar una horadación realizada como parte de un estudio anterior realizado por los científicos norteamericanos Tarkanian y Hosller a ese grupo de pelotas en el año 1999 y que

permite observar las capas internas de la bola, como se puede observar en la figura 57.

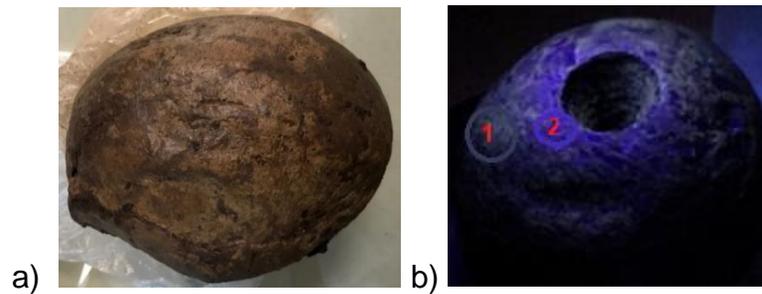


Figura 57. Fotografías a) visible b) el ultravioleta del objeto 10. Fotografía de: Nathael Cano Baca.

Las microscopías tanto del interior de la horadación como la superficie de la pelota presentaban similitudes con lo observado en la probeta HD B como se observa en la figura 58. Se observa que, si el objeto sea mantenido húmedo, la presencia de fisuras en la superficie es prácticamente nula esto ocurre dentro y fuera de la horadación en el objeto 10, además el objeto de patrimonio húmedo mantiene un color similar al observado en la probeta a diferencia de lo observado en los objetos seco.

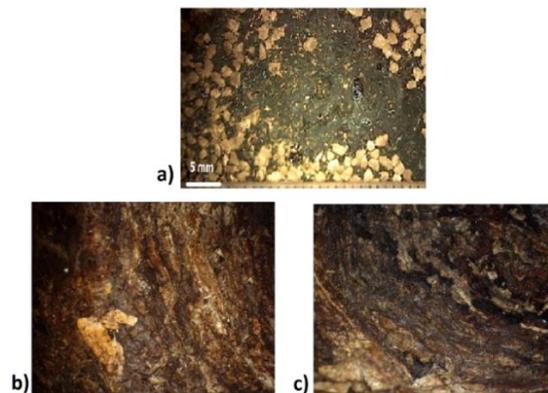


Figura 58. Microscopías a) Probeta HD B b) Interior del objeto (20x) 10 c) Exterior del objeto 10 (20x).

El hule presenta fluorescencia ante la luz UV de manera natural en un color verdoso como se observa en la zona 1 de la figura 57 b. Alrededor de la horadación se observa una tonalidad diferente a la esperada por el hule natural indicada con el número 2, este cambio de tonalidad hacia un color morado tiene explicación al observar sobre la superficie colonias de microorganismos como se observan en la figura 59.



Figura 59. Microscopías de colonia de microorganismo sobre la superficie objeto 10 (25x).

3.2. Análisis de la alteración química.

3.2.1 Resultados de la alteración de elementos mayoritarios y minoritarios del hule de Castilla elastica por fluorescencia de rayos X (XRF).

Se observaron por XRF más de 12 elementos diferentes entre el hule testigo y el de carácter patrimonial, es este trabajo se analizaron 6 elementos de interés K, Ca, Fe, Sr, Si y S. El estudio de otros elementos como metales de la primera serie de transición o metales pesados no proporciona información sobre la alteración del hule, en cambio la información de estos elementos puede ser utilizada para establecer la procedencia de los objetos.

En la figura 60 se muestra un ejemplo de los espectros de fluorescencia obtenidos para el hule mesoamericano, en ella se muestran los diferentes elementos detectados por el instrumento empezando por el aluminio hasta el estroncio.

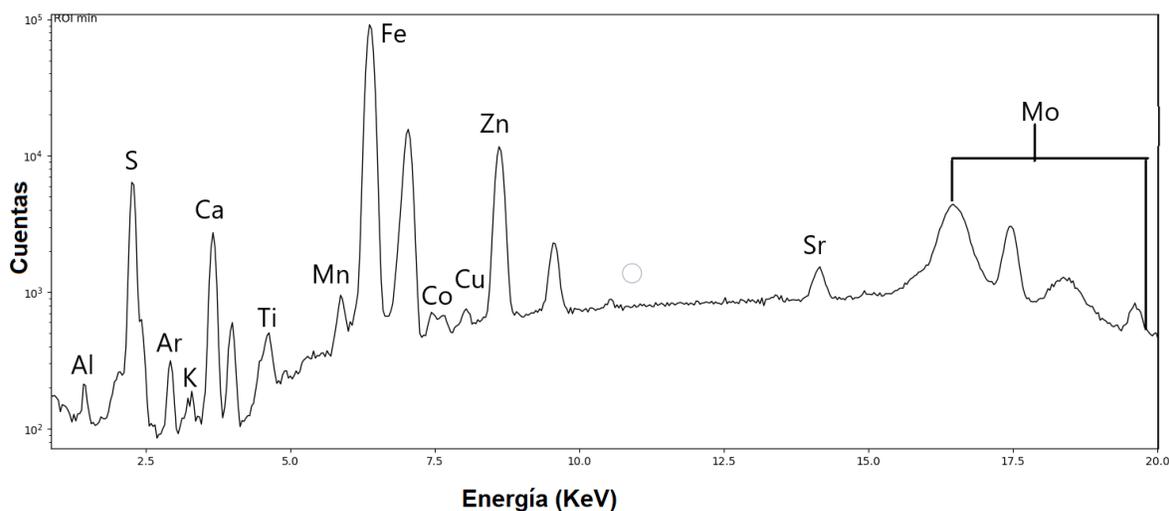


Figura 60. Espectro de XRF para el hule de *Castilla elastica*.

Se seleccionaron dos elementos para generar las gráficas normalizadas. El primer elemento seleccionado fue el hierro, esto debido que el hierro es un elemento abundante en el sedimento, al normalizar respecto a este elemento se busca observar las tendencias de entre los diferentes elementos de interés suprimiendo la influencia del sedimento sobre los resultados. El segundo elemento seleccionado fue el calcio, dado que el calcio es un elemento presente de manera natural en el hule se espera encontrar tendencias entre los diferentes elementos de interés suprimiendo la influencia del hule sobre los resultados.

En la figura 61, se muestran las intensidades relativas de los elementos normalizados sobre hierro. Al comparar las intensidades relativas de las probetas HT A y HD B se pueden identificar dos tendencias. La primera tendencia observada es la disminución de la intensidad de la probeta HD B comparada contra la observada en la probeta HT A, esta disminución en la intensidad observada en la figura 61 se explica considerando el tratamiento realizado sobre la probeta HD B, el cual consistió en un enterramiento en un material de CaCO_3 , así como la exposición continua al agua.

Al utilizar un material homogéneo y cuya composición no contenía K, S y Si, la disminución de la intensidad de estos elementos está directamente relacionada con la exposición del material al agua. En el caso del K y S se puede asumir que la extracción de estos compuestos del material ocurrió por difusión de compuestos solubles como iones K^+ en el caso del K y como iones sulfatos y sulfitos en el caso del S. Mientras que la disminución del Si en la probeta HD B, se puede relacionar con el efecto mecánico que tiene el flujo de agua sobre la superficie desprendiendo acumulaciones de silicatos (polvo) adheridos sobre la superficie del objeto de estudio.

Los elementos Ca y Sr están correlacionados en la naturaleza, ambos pertenecen a la familia de los metales alcalinotérreos, en forma catiónica los iones Ca^{2+} y Sr^{2+} presentan radios iónicos equivalentes 180 pm y 200 pm respectivamente lo que provoca que en las redes cristalinas de minerales de Ca ocurran defectos de sustitución por átomos de Sr proveniente de diferentes fuentes naturales.⁴¹

Al analizar la tendencia observada para Ca y Sr, se puede asumir que el aumento en la concentración estos elementos en la probeta HD B está directamente relacionado con la presencia del sedimento adherido sobre la superficie de la probeta después del proceso de enterramiento. Al utilizar únicamente un material compuesta de CaCO_3 , el cual es un compuesto poco soluble en agua y que no fue posible retirar de la superficie del objeto de estudio, se observa el aumento de ambos elementos en la probeta deteriorada.

Al realizar la comparación de las intensidades relativas entre la probeta HT A y las réplicas de pelotas (enmarcadas en color azul) se observan que las intensidades corresponden generalmente al mismo orden de magnitud respecto a la probeta testigo o de un orden de magnitud inferior. Esta variación en la intensidad puede estar relacionada con el uso de látex de diferentes arboles de hule de *Castilla* para la fabricación de las piezas o a factores ambientales y de resguardo en los cuales se encontraban las réplicas de pelota.

La figura 61 muestra una tendencia clara respecto a los objetos de patrimonio, la intensidad relativa de todos los elementos de interés es dos o tres órdenes de magnitud inferior que lo observado en las probetas HT A y HD B. El comportamiento observado en las probetas sugiere que la presencia de agua en el contexto de enterramiento provoca una disminución de la abundancia relativa de estos 6 elementos en los objetos de hule. Es seguro suponer entonces que la disminución importante de la abundancia en estos elementos en los objetos de patrimonio es el resultado de la acción de los ciclos de acción del agua de la zona de "El Manatí" durante los 3 500 años que las piezas estuvieron inmersas en el contexto arqueológicos.

Esta hipótesis también se sustenta en la aleatoriedad de los valores obtenidos de intensidad relativa, los cuales sugieren que la falta de correlación entre los datos obtenidos de los objetos de patrimonio indica la ausencia de algún factor diferente a la aleatoriedad que pudiera generar el mismo contexto arqueológico y que pudiera generar una tendencia entre los datos.

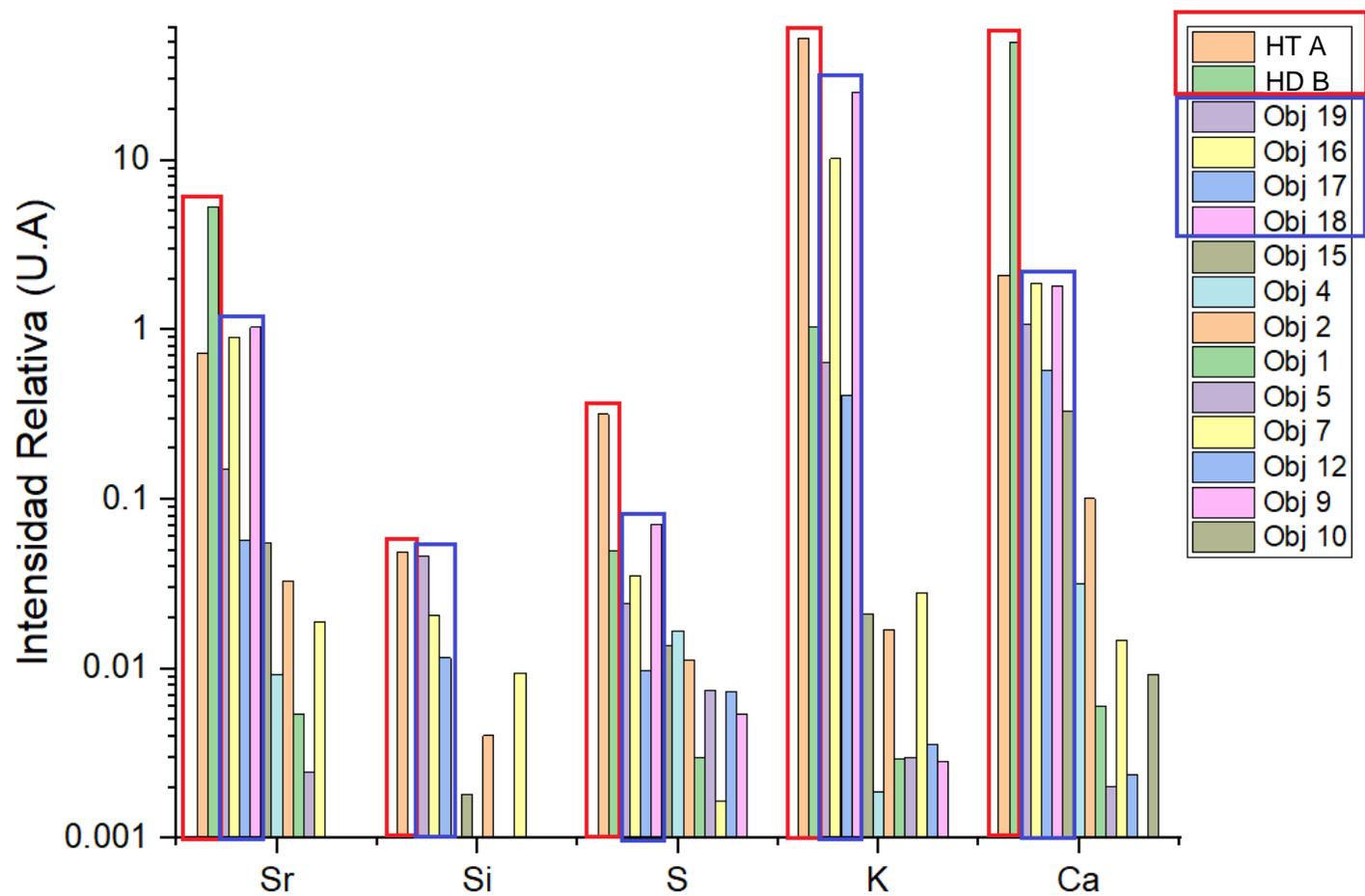


Figura 61. Gráfica comparativa de intensidades relativas de los elementos en el hule de *Castilla elastica* normalizada frente a Fe, en recuadro rojo se muestra las abundancias de las probetas de hule, en el cuadro azul se muestran las abundancias de las réplicas contemporáneas de pelotas y sin color las abundancias de los objetos de patrimonio.

La figura 62 muestra los valores de la intensidad relativa ahora normalizada sobre Ca, de manera general se observan dos tendencias: la primera se presenta en los elementos Sr, Si, S y Fe, mientras que la segunda tendencia se observa únicamente en el K. Al normalizar con respecto a Ca, se espera observar el exceso o la deficiencia de un elemento dentro del sedimento respecto a lo observado de manera natural en el hule de *Castilla*.

En los elementos Sr, Si, S y Fe se observa una mayor intensidad relativa en los objetos de patrimonio comparada contra lo observado en el hule testigo, este aumento de intensidad puede ser explicado considerando la composición del subsuelo de la zona de “El Manatí”. Al tratarse de un sedimento compuesto por conglomerados, específicamente un material de arcilla roja donde se encuentran disueltos otros minerales como carbonatos de calcio, silicatos y óxidos metálicos, la adhesión sobre la superficie de sedimento explicaría el aumento de las intensidades en los objetos inmersos en dicho material. Este efecto es mayormente apreciado en el Fe, donde la diferencia de intensidad alcanza los 3 órdenes de magnitud debido a la presencia de óxido férrico característico de la arcilla roja.

En la tendencia identificada en el K, se observa que el potasio presente en el hule de manera natural es mayor que el presente en el sedimento. Se desconoce si este fenómeno es debido a la composición específica del sedimento de la zona, para una mayor interpretación es necesario realizar estudios geológicos del sedimento para confirmar la composición del mismo sedimento.

Finalmente, al comparar los perfiles de intensidades relativas entre los objetos de carácter patrimonial, se puede observar similitudes considerables en la distribución de los picos en cada elemento. Las similitudes en los perfiles pueden sugerir que todos los objetos de patrimonio están cubiertos del mismo sedimento y no se observan anomalías en los perfiles que puedan indicar la presencia de factores externos al ambiental.

Es importante señalar que los resultados presentados en esta sección del proyecto corresponden a un análisis de la superficie de los objetos de patrimonio, por lo que no es posible asegurar que estas tendencias sean las mismas en las capas internas de las pelotas. El análisis elemental al interior de la pelota requiere de la toma de una muestra o de seccionarlas para acceder a esas capas lo que representa un análisis invasivo y una contradicción con el objetivo general del proyecto que es la caracterización no destructiva de los objetos de hule de carácter patrimonial.

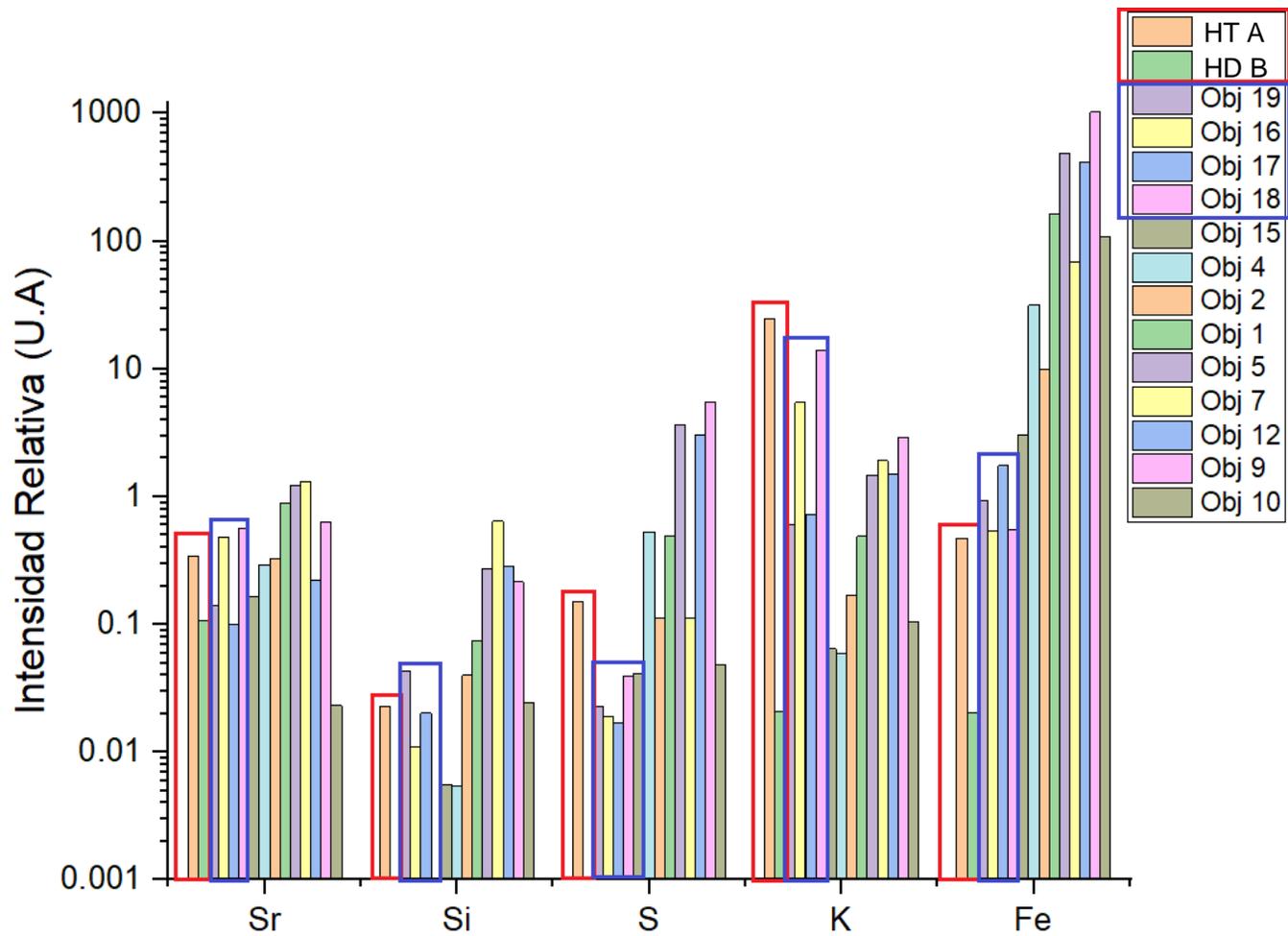


Figura 62. Gráfica comparativa de intensidades relativas de los elementos en el hule de *Castilla elastica* normalizada frente a Ca, en recuadro rojo se muestra las abundancias de las probetas de hule, en el cuadro azul se muestran las abundancias de las réplicas contemporáneas de pelotas y sin color las abundancias de los objetos de patrimonio.

3.2.2. Resultados obtenidos por espectroscopia en el infrarrojo en probetas y objetos de patrimonio.

Se obtuvieron los espectros de infrarrojo para las probetas testigo HT A, así como las probetas deterioradas HD A y HD B con un equipo de laboratorio en modo de adquisición por ATR de diamante, estos grupos también fueron analizados usando un espectrómetro portátil equipado con un ATR de Germanio.

Primero, se determinó el espectro de absorción del hule del *Castilla elastica* sin alteraciones utilizando la probeta designada como HT A con ambos instrumentos de análisis (ATR diamante y Germanio) para la identificación de las bandas principales y su asignación (ilustrada en la figura 63) para generar la tabla 6, la cual servirá como referencia para comparar contra las probetas deterioradas y lo objetos de patrimonio.

Se observan ligeras diferencias entre los espectros obtenidos mediante el ATR de diamante y de Germanio, la primera diferencia observable es la discrepancia entre la ventana de análisis para ambos cristales, siendo el diamante el que mayor ventana tiene al alcanzar los 400 cm^{-1} mientras que el cristal de Germanio tiene ventana menor al alcanzar solo hasta los 600 cm^{-1} . La segunda diferencia observada corresponde una disminución en la intensidad en las bandas asignas de OH y =C-H en el espectro de ATR de Germanio comparado contra el espectro de ATR de diamante, esto se debe a que el índice de refracción del Germanio es mayor que el de diamante y al trabajar con longitudes de onda cortas la cantidad de muestra analizada por la onda evanescente es menor lo que provoca una disminución en la transmitancia de dichas señales.

En la tabla 6, la señal reportada en 755 cm^{-1} está señalada con un asterisco esto debido a que la señal se puede presentar de dos formas diferentes dependiendo de la sección de análisis de la muestra, esta banda se ha reportado se puede presentar como una señal única ancha y débil o como una señal doble aguda y débil dependiendo de la cristalinidad del punto de análisis. La presencia del doblete se atribuye a dos modos de vibración *rocking* dentro y fuera de fase al interior de la celda cristalina que se haya formado dentro del material, mientras que al analizar una región amorfa del material el modo vibracional no ocurre de manera de manera ordenada por lo que se observa una banda ancha con un solo pico.⁴⁰

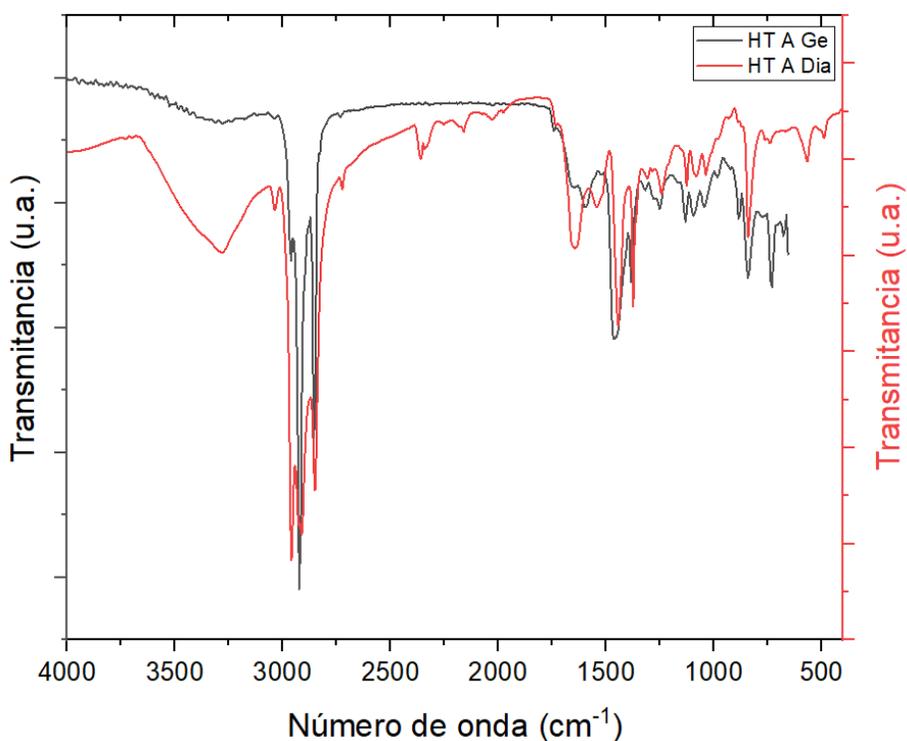


Figura 63. Espectro de IR para la probeta HT A con ATR de diamante y germanio

Tabla 6. Bandas principales del hule de *Castilla elastica* en FTIR y sus asignaciones.

Señal (cm ⁻¹)	HT A Dia	HT A Germanio	Asignación ^{38,39}		
3284	br	m	br	w	OH <i>str</i>
3038	sh	w	-	-	=C-H <i>str</i>
2959	sh	vs	sh	vs	CH ₃ <i>str_{asym}</i>
2924	sh	vs	sh	vs	CH ₃ <i>str_{asym}</i>
2850	sh	vs	sh	vs	CH ₃ <i>str_{sym}</i>
1660	br	s	br	s	C=C <i>str</i>
1645	br	s	br	s	C=C <i>vinil</i>
1451	sh	s	sh	s	CH ₂ <i>def_{sym}</i>
1382	sh	s	sh	s	CH ₃ <i>def</i>
1250	sh	w	sh	w	CH ₂ <i>wag</i>
1135	sh	m	sh	m	C-O <i>str</i>
1095	sh	m	sh	m	C-CH ₂ <i>str</i>
1043	sh	m	sh	m	CH ₃ <i>rock</i>
982	-	-	sh	w	C-C <i>str</i>
882	-	-	sh	m	CH ₃ <i>wag</i>
839	sh	s	sh	m	=C-H <i>wag</i>
775*	sh	w	br	w	CH ₂ <i>rock</i>

El estudio de las probetas HT A permitió identificar información no reportada sobre el hule de *Castilla elastica* comparada contra la información que se tiene registrada de otras plantas productoras de hule como *Hevea Brasiliensis*, se ha reportado que el hule natural se compone de tres secciones: el grupo terminal ω compuesto por no más de 3 monómeros de *trans*-1,4-poliisopreno, la cadena principal del *cis*-1,4-poliisopreno y el grupo terminal α del cual se conocen hasta la fecha 5 grupos diferentes, cada grupo presenta grupos funcionales diferentes y varían entre derivados de ácidos, hidróxidos o vinilos. La microestructura del hule, así como los diferentes grupos terminales α que se tienen reportados hasta la actualidad se pueden observar en la siguiente figura:³⁹

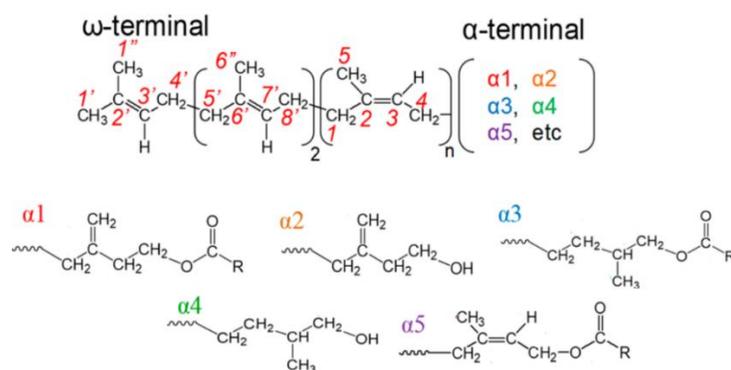


Figura 64. Microestructura del hule y grupos terminales α conocidos. Recuperada de: Oouchi et al., 2019 (Editada).

Mediante experimentos de resonancia magnética nuclear Oouchi et al., 2019 lograron identificar los 5 grupos terminales α en una muestra de hule de *Hevea Brasiliensis*, en su artículo reportan que los grupos terminales $\alpha 3$ y $\alpha 5$ corresponden a los grupos terminales de mayor abundancia para el hule de ese árbol. Sin embargo, los espectros en el infrarrojo obtenido para *Castilla elastica* presentados en la figura 63 sugieren una mayor abundancia de grupos terminales $\alpha 2$ y $\alpha 4$ al presentarse dos bandas de intensidad media en 3284 y 1135 cm^{-1} atribuibles a grupos hidroxilos primarios, mientras que no se aprecia la presencia importante una señal en 1700 cm^{-1} característica de grupos carbonilos como se esperaría de una mayor abundancia de los $\alpha 3$ y $\alpha 5$.³⁹

En la figura 65, se observa que los espectros de infrarrojo de las probetas HD A y HD B a pesar del proceso de degradación que fue aplicado sobre ellas, las asignaciones observadas son prácticamente iguales. Se observan variaciones en los perfiles de las bandas entre $(2700 - 3000) \text{ cm}^{-1}$, estos cambios pueden atribuirse a la heterogeneidad del material y la interacción de los compuestos orgánicos diferentes al *cis*-poliisopreno disueltos en el hule.

Es realmente en los espectros de las reproducciones de pelota donde se observan bandas adicionales a las que se tienen registradas en la tabla 6, las señales observadas son las siguientes: 1728, 1573 y 1524 cm^{-1} como se observa en la figura 66. Las asignaciones de estas tres nuevas señales tienen un origen carboxílico, la señal correspondiente a 1728 cm^{-1} se asocia con el modo vibración de estiramiento de un grupo carbonilo (C=O), las dos señales en la región de 1500 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} son señales inusuales en compuestos orgánicos puesto que están asociados sistemas de tipo π conjugados.^{38, 43} Las asignaciones de estas bandas se pueden ser atribuidas a productos de degradación unidos a oxígeno, se tiene reportado la presencia de bandas atípicas para vibraciones de enlaces vinílicos unidos a heteroátomos ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH-X-}$) por debajo de los 1590 cm^{-1} .^{38,40, 43, 44, 45}

Los mecanismos propuestos en la literatura mencionados en la sección 1.1.4, presentan en su mayoría sistemas alílicos en compuestos como éteres, epóxidos, hidroperóxidos y alcoholes, así como la formación de aldehídos y cetonas como productos de degradación. La presencia de estos grupos vinílicos unidos a heteroátomo (probablemente unidos a oxígeno) puede justificar con la posible formación de grupos funcionales enol o éter de enol debido al equilibrio ceto-enol que pueden presentar los compuestos carbonílicos. La formación de estos compuestos enólicos esta reportada para otro tipo de terpenoides como son los carotenoides, los cuales son sistemas altamente conjugados y cuyos mecanismos de degradación se han estudiado por su interés industrial o comercial.^{38,40, 43, 44, 45}

La presencia de estas 3 bandas en las réplicas de pelotas puede ser explicada a partir de dos hipótesis: la primera hipótesis sugiere una mayor abundancia de grupos terminales α_3 y α_5 en el hule con el cual fueron fabricadas las réplicas, dado que el árbol de *Castilla elástica* es un árbol del cual se conoce muy poco sobre sus procesos metabólicos la posibilidad que las bandas observadas correspondan a terminaciones naturales del hule. La segunda hipótesis propone que la presencia de estas nuevas señales en las réplicas son producto del deterioro natural del hule, como se explicó en las figuras 5, 6 y 7 en presencia de oxígeno el hule se puede degradar hacia la formación de compuestos oxigenados.

Una justificación respecto a no observar las posibles bandas de deterioro en las probetas deterioradas y sí en las réplicas se puede encontrar en los procesos de factura y en la manera en que se obtuvo el espectro. Es probable que pesar del proceso de degradación aplicado en las probetas, la alteración no ocurriera de manera homogénea en toda la probeta dando como resultado la formación de regiones de mayor o menor degradación dentro una misma, esto se podía comprobar al observar el color de la región analizada, en algunos casos se podía observar que las regiones de un color más claro en la sección central de la probeta.

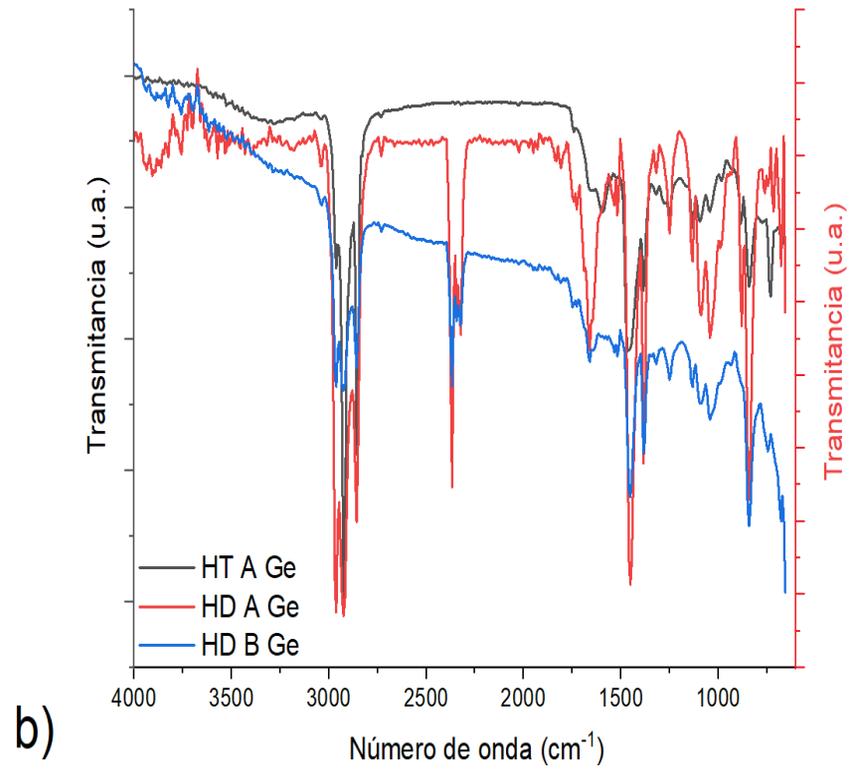
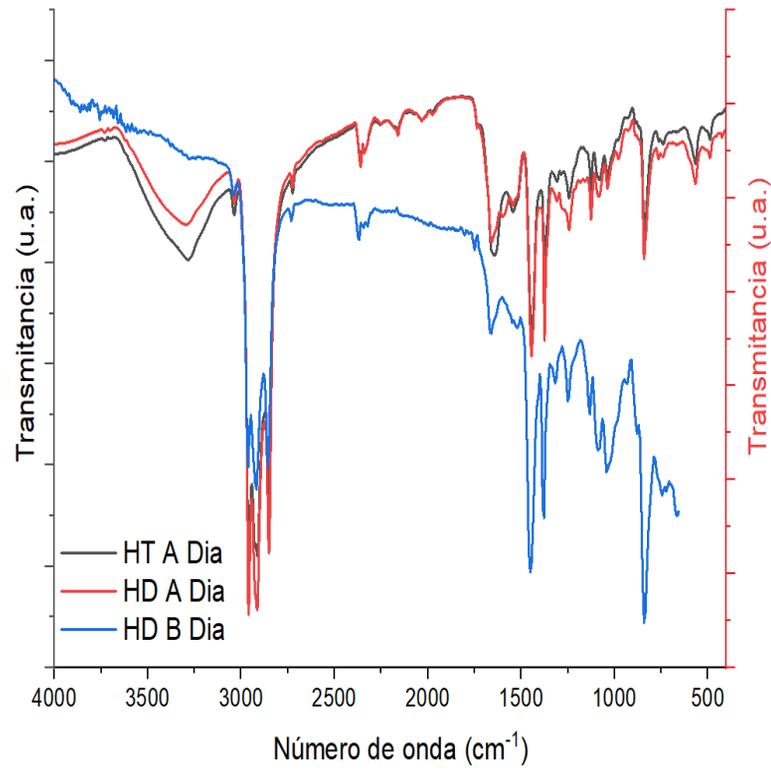


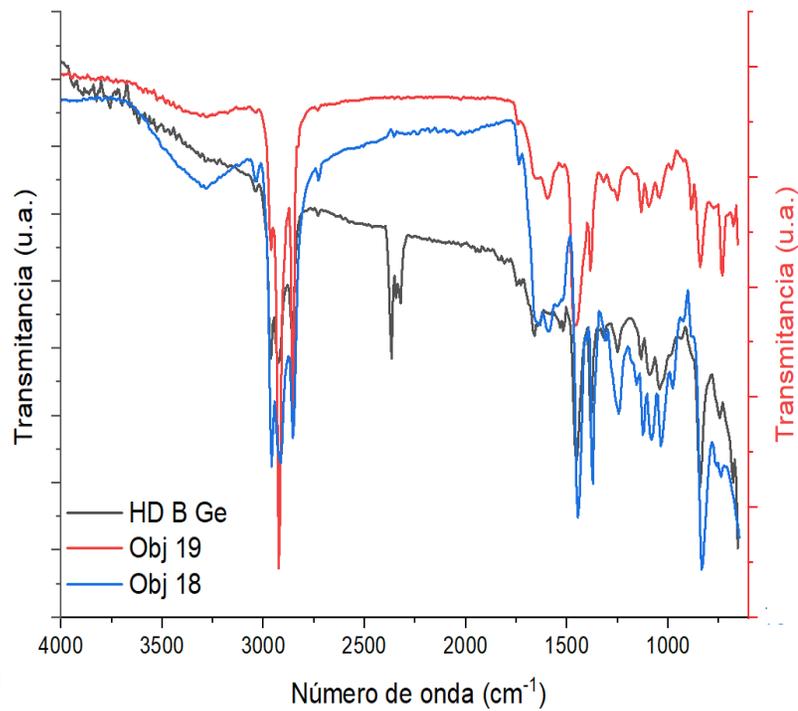
Figura 65. Comparación de espectros del hule mesoamericano HT A, HD y HD B por a) ATR de diamante b) ATR de Germanio.

Como se explicó en la sección 1.2.3, las réplicas se fabricaron a partir de hojas muy finas de hule lo que puede favorecer el deterioro sobre las capas más externas de los objetos, al ser analizadas mediante un equipo portátil y de análisis superficial es más probable observar estas posibles bandas de deterioro con respecto al análisis de las probetas.

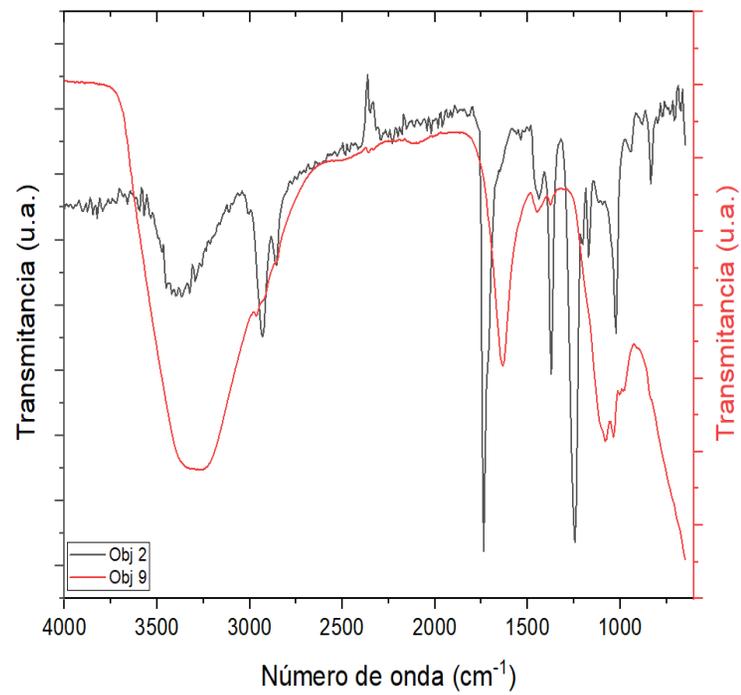
Finalmente, el estudio por espectroscopía en el infrarrojo de los objetos de patrimonio cultural se ven reflejados en la figura 66 b, en esta imagen se muestran los espectros de infrarrojo obtenidos para los objetos 2 y 9 los cuales se presentan historias de conservación diferentes, mientras que el objeto 2 se ha secado y se resguardo seco, el objeto 9 se ha mantenido húmedo sin estar en inmersión. Se observa claramente que el objeto 2 que se ha mantenido seco presenta una mayor cantidad de señales comparado contra lo observado del objeto 9 donde la presencia de agua se sobrepone a la mayor parte de las señales, a pesar de la presencia de agua es posible identificar señales propias del hule en forma de hombros como las señales entre $(2700 - 3000) \text{ cm}^{-1}$ o la señal entre $(1000 - 1500) \text{ cm}^{-1}$ pero no se observan las bandas observadas en las réplicas de pelotas.

Al analizar el espectro del objeto 2, se observa la presencia importante de una banda en 1739 cm^{-1} así como bandas en 1131 y 3379 cm^{-1} las cuales sugieren la presencia de grupos hidroxilo y carbonilos dentro de la cadena de poliisopreno como se predicen las diferentes rutas de degradación del hule. A partir de estos resultados se puede afirmar que la banda observa en 1739 cm^{-1} tanto en las réplicas de pelota como en los objetos de patrimonio corresponde a una banda de degradación para el hule de *Castilla elastica*.

En conclusión, el estudio del hule mesoamericano mediante espectroscopia FTIR utilizando ATR ya sea de diamante o de Germanio permitió establecer las primeras referencias sobre la estructura química del *cis*-1,4-poliisopreno producido por este árbol. Se pudo identificar, mediante esta técnica, una señal de infrarrojo en 1739 cm^{-1} propia del deterioro del hule (figura 66 b), así como otras dos posibles bandas de degradación en 1573 y 1524 cm^{-1} . Dado los resultados no concluyentes que se obtuvieron al analizar las probetas deterioradas mediante ATR y con la necesidad de esclarecer la naturaleza de las bandas en la región de $(1500 - 1600) \text{ cm}^{-1}$ fue necesario analizar las probetas utilizando microscopía en el infrarrojo.



a)



b)

Figura 66. Espectro de infrarrojo de a) Réplicas de pelotas contemporáneas de hule mesoamericano comparado contra la probeta HD B b) Objetos de patrimonio cultural: Obj 2 (seco) y Obj 9 (húmedo).

3.2.3 Resultados obtenidos por microscopía de infrarrojo en probetas de hule.

Tomando como base los resultados obtenidos por macro-ATR en las probetas deterioradas, se analizó la sección transversal de las probetas HT A y HD A mediante microscopia FTIR auxiliado por un ATR de Germanio. Al analizar la sección transversal se observó el cambio en la estructura química del *cis*-1,4-poliisopreno entre la superficie y el interior de la probeta.

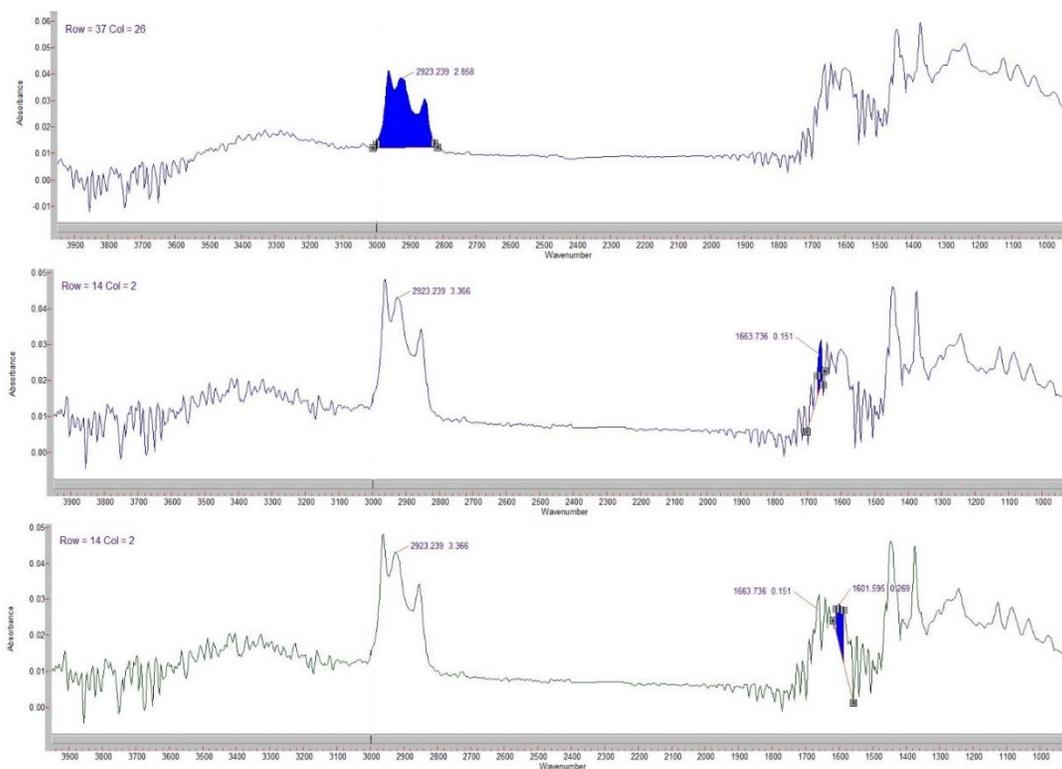


Figura 67. Espectros de IR indicando las regiones que se utilizaron para generar las imágenes de infrarrojo.

Para la generación de los resultados fue necesario seleccionar las regiones del espectro que con las que se formarían las imágenes, se seleccionaron 3 tres zonas para el análisis siguiendo los resultados obtenidos en espectroscopia de infrarrojo. Como se observa en la figura 67, la primera región corresponde a un intervalo entre $(2700 - 3000) \text{ cm}^{-1}$ cuya asignación está asociada con modos vibracionales de metilos y metilenos, sirviendo esta imagen como una imagen de referencia para las siguientes dos imágenes, la segunda zona corresponde a 1700 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} donde se espera monitorear la banda característica del sistema 1,4 C=C y la última sección abarca de los $(1500 - 1600) \text{ cm}^{-1}$ donde se observaron las posibles bandas de deterioro.

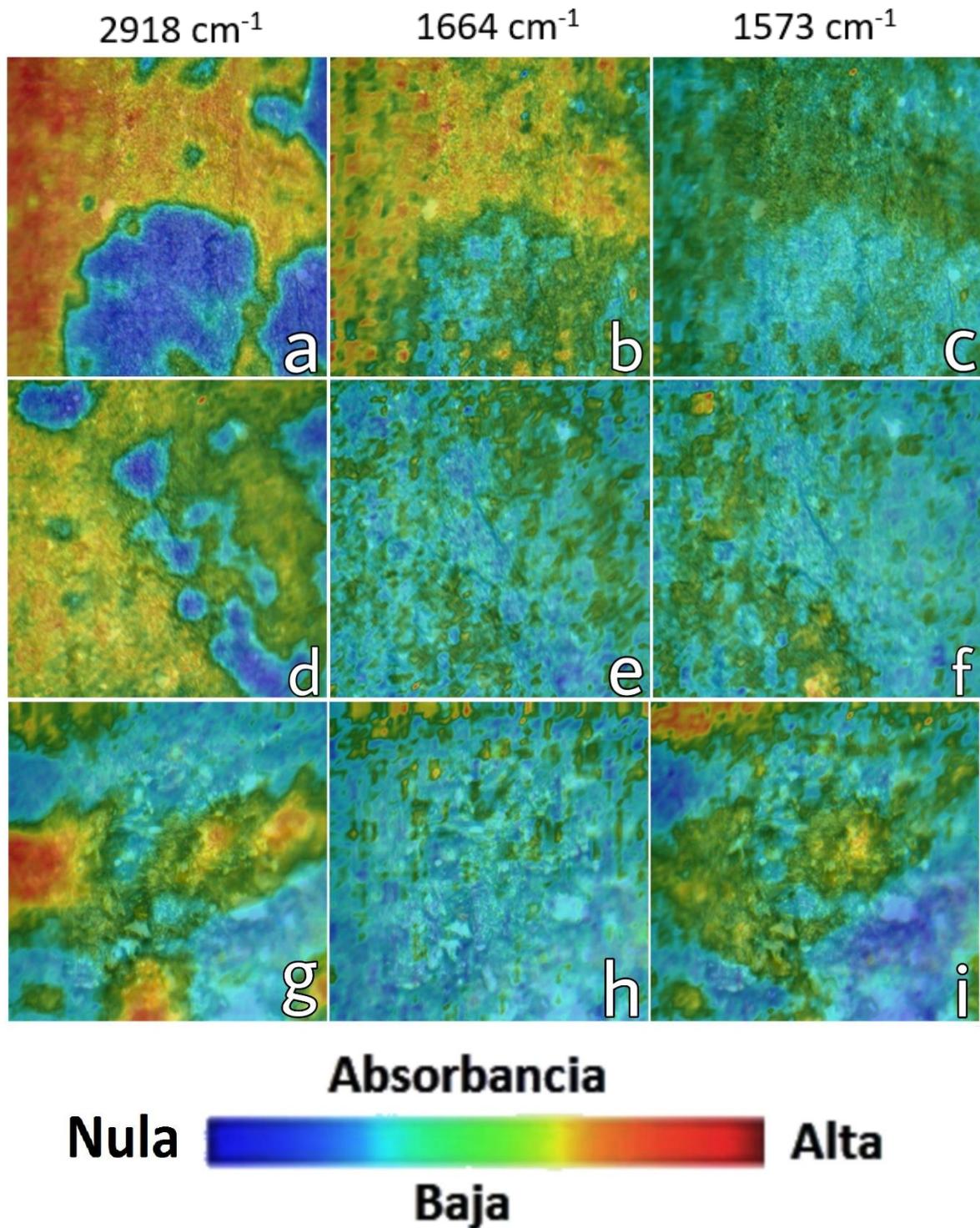


Figura 68. Imágenes de infrarrojo para: a) Probeta HT A centro a 2918 cm^{-1} b) Probeta HT A centro a 1664 cm^{-1} c) Probeta HT A centro a 1573 cm^{-1} d) Probeta HT A superficie a 2918 cm^{-1} e) Probeta HT A superficie a 1664 cm^{-1} f) Probeta HT A superficie a 1573 cm^{-1} g) Probeta HD A centro a 2918 cm^{-1} h) Probeta HD A centro a 1664 cm^{-1} i) Probeta HD A centro a 1573 cm^{-1}

El resultado obtenido por microscopia de infrarrojo se muestra en la figura 68, la figura se compone de un mosaico de imágenes 3x3 donde en las columnas se muestran las figuras formadas con cada una de las tres regiones seleccionadas para el análisis, mientras que las filas corresponden a una región específica de análisis (centro o al extremo de la sección transversal) en la probeta HT A o la probeta HD A. Cada imagen formada presenta un mapa de la densidad de área (la cual el software calcula a partir de la absorbancia obtenida en cada espectro) de la región de infrarrojo seleccionada sobre la superficie de análisis, para apreciar las variaciones en la densidad en la zona de análisis las imágenes se presentan con un falso color en una escala RGB donde el rojo representa las regiones de mayor densidad, el verde zonas de baja densidad y el azul las regiones donde no se detectó las señales de la región analizada. Las tres regiones analizadas para la generación de la figura 68 fueron:

1. La región central de la sección transversal de la probeta HT A (centro).
2. La región exterior de la sección transversal de la probeta HT A (lado).
3. La región central de la sección transversal de la probeta HD A (centro).

De la primera región analizada, la imagen "A" muestra la región donde existe hule de la zona analizada, los bordes se muestran color verde mientras que las zonas donde el material orgánico es más densa se representan en color rojo y amarillo. La imagen en "B" corresponde a la señal característica del *cis*-1,4-poliisopreno y se observa que las regiones de mayor densidad para esta banda esta correlacionada con las regiones de mayor densidad de la imagen "A" por lo que se puede concluir que el material no ha sufrido deterioro al interior de la misma. Finalmente, al analizar la imagen "C" formada por la posible región de deterioro se observa que la imagen forma un perfil que se correlaciona con el material orgánico y cuya densidad es baja sobre el material.

Las imágenes formadas de la región exterior de la probeta HT A muestra variaciones respecto a lo observado en el centro de la misma probeta, la figura "D" se muestra el hule presente en la sección analizada, pero es en las imágenes "E" y "F" donde se observaron las diferencias respecto al centro de la probeta. En la figura "E", se observa la distribución de densidad de la banda característica del doble enlace C=C del poliisopreno y a diferencia de lo observado en el centro, la densidad ha disminuido considerablemente al grado que ya no se observan regiones en colores amarillos o rojos lo que indica que el material ha perdido sitios activos de *cis*-1,4-poliisopreno. En cambio, en la figura "F" se observan zonas de colores amarillos y rojos que no estaban presentes la región central de la misma probeta, este aumento en la densidad de posibles bandas de deterioro en la región

exterior de la probeta testigo indica que empieza existir un cierto deterioro del material a medida que nos alejamos del centro.

Finalmente, al analizar las imágenes formadas de la sección central de la probeta HD A brindaron los siguientes resultados, como en las dos secciones anteriores la imagen “G” representa el hule presente en la zona de análisis. Se observa una disminución importante de la banda correspondiente al doble enlace C=C en la imagen “H”, la mayor parte de las regiones que en la imagen “G” (imagen de referencia) están representadas en color amarillo y rojo, se presentan de colores verde y azules indicando la pérdida de densidad de esa banda asignada para la banda característica del *cis*-poliisopreno. En cambio, es la imagen “I” formada por las posibles bandas de deterioro la que mayor correlación con el material orgánico presenta, lo que indica que sobre material ahora existe una mayor presencia estas bandas que de señales propias del enlace C=C del hule.

Con los resultados obtenidos de la microscopía de FTIR se puede concluir que las dos bandas en 1573 y 1524 cm^{-1} corresponden en efecto a bandas debidas al deterioro del hule, de igual forma mediante microscopía de FTIR se logró observar la transición que sufre el material desde su estado natural hasta un estado de deterioro.

3.2.4 Resultados obtenidos por espectroscopía Raman en probetas.

Como parte del protocolo de caracterización del hule, se determinaron los espectros Raman para las probetas testigo HT A, así como las probetas deterioradas HD A y HD B con un equipo de laboratorio usando un láser de 1064 nm . Primero, se determinó el espectro Raman del hule del *Castilla elástica* sin alteraciones con el espectrómetro Raman para la identificación de las bandas principales y su asignación para generar una tabla de referencia para comparar contra las probetas deterioradas.

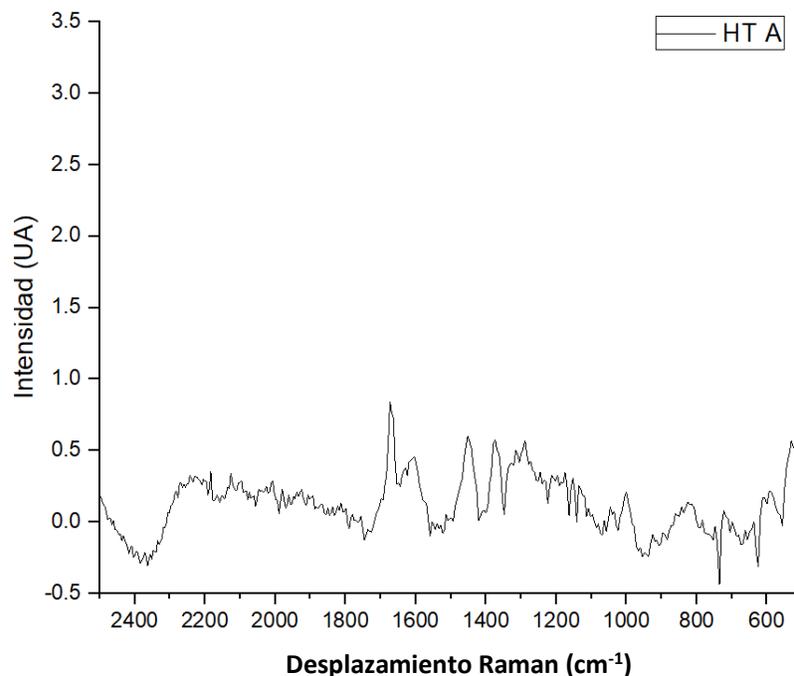


Figura 69. Espectro Raman para la probeta HT A.

Tabla 7. Bandas principales del hule de *Castilla elastica* en Raman y sus asignaciones.^{38, 43}

Señal (cm ⁻¹)	HT A		Asignación ^{38,39}
1668	sh	s	C=C <i>str</i>
1453	sh	m	CH ₂ <i>def_{sym}</i>
1318	sh	m	CH ₃ <i>def</i>
1286	sh	w	CH ₂ <i>wag</i>
1152	sh	m	C-O <i>str</i>
1043	sh	m	CH ₃ <i>rock</i>
1000	sh	m	C-C <i>str</i>
823	sh	m	=C-H <i>wag</i>

Las señales obtenidas por Raman completan las señales observadas en FTIR e indican que en efecto se está trabajando con *cis*-1,4-poliisopreno como componente principal. Una diferencia importante con el espectro obtenido por FTIR es la región analizada, el espectro Raman solo analizó hasta los 2500 cm⁻¹ a diferencia de los 4000 cm⁻¹ observables en infrarrojo. Se observa una banda en 1153 cm⁻¹ que reafirma la presencia de enlaces C-O dentro de la cadena de hule de *Castilla elastica*.^{38, 43}

El estudio de las probetas de hule deterioradas se muestra en la figura 70, se observa una banda adicional en los espectros de las probetas HD A y HD B comparado contra las registradas en la tabla 7. Esta nueva banda se ubica a 1577 cm^{-1} al igual que su contraparte en FTIR, la nueva señal se puede proponer como un producto de degradación unido a oxígeno, pero no es posible señalar un grupo funcional específico.^{38, 43}

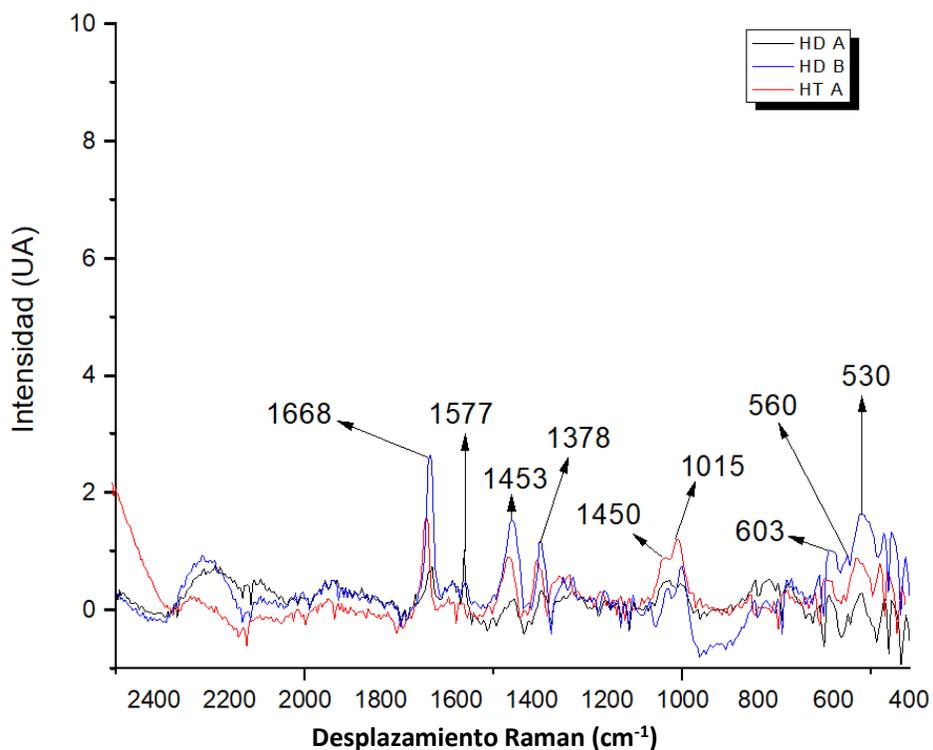


Figura 70. Espectro Raman conjuntos para las probetas HT A, HD A y HD B.

CAPÍTULO IV CONCLUSIONES

El presente proyecto presenta uno de los primeros trabajos de caracterización no destructiva del hule de *Castilla elastica*, a partir del uso de técnicas microscópicas y espectroscópicas en probetas de hule y objetos de carácter patrimonial.

Se lograron por medio de espectroscopía Raman, espectroscopía FTIR y microscopía FTIR identificar en las probetas de hules las señales características específicas de la alteración de hule en las probetas de hule: 3 señales por microscopía y espectroscopía de infrarrojo (1728, 1573 y 1524 cm^{-1}) y 1 por espectroscopía Raman (1577 cm^{-1}). Al analizar los objetos de patrimonio, se logró identificar los tres marcadores de deterioro observados en las probetas por espectroscopía FTIR, confirmando la presencia de deterioro químico en los objetos de patrimonio cultural.

Con base en lo que se planteó en los objetivos particulares, se logró observar mediante OM, la alteración superficial del hule en las probetas tanto en contextos secos como húmedos y a partir de las observaciones en probetas, se comparó contra las observaciones realizadas los en los objetos de patrimonio dando como resultado comportamientos similares en la superficie del material dependiendo del contexto seco o húmedo.

A su vez, se observó mediante XRF los cambios en las abundancias relativas de los elementos mayoritarios y minoritarios del hule mesoamericano entre los resultados obtenidos en las probetas de hules y los obtenidos en los objetos de patrimonio, en donde se concluyó que estas variaciones son multifactoriales entre las que destacan: el subsuelo donde fueron enterradas, las historia de conservación de los objetos y las condiciones ambientales específicas del árbol al momento de la extracción del hule.

Mediante μ -FTIR, se logró observar el cambio químico del material de las zonas de menor a las zonas de mayor deterioro químico. Comparando las imágenes obtenidas en las probetas y los resultados obtenidos en los objetos de patrimonio se puede concluir que la degradación de hule es una reacción de cinética lenta.

Finalmente, a partir de las observaciones en sitio, se propuso una primera escala de conservación para objetos de patrimonio de hule patrimonial, ilustrada en la tabla 8. Con esta escala, se espera permita a los profesionales de la conservación y a los arqueólogos desarrollar protocolos de conservación para cada caso de estudio.

Tabla 8. Estados de conservación para objetos de patrimonio.

Estado de conservación	Características físicas y químicas.	Bolas de hules
Estable	Es posible realizar una manipulación sobre una base y sobre su propio eje, resiste cambios de temperatura. Se observan señales de carbonilo y del enlace 1,4 C=C.	OBJ. 1 OBJ 4 OBJ 5
Alteración considerable	Es posible realizar manipulación sobre una base, pero no sobre su eje, se aprecia desprendimiento de material aun así resiste cambios de temperatura. Se observa una mayor intensidad en la banda de carbonilo que del enlace 1,4 C=C	OBJ 2 OBJ 7 OBJ 9 OBJ 10 OBJ 12
Alteración grave	No es posible la manipulación ni sobre una base ni sobre su propio eje, se aprecia desprendimiento de material, no resiste cambios de temperatura, así como se observa la presencia de hongos. Solo se observa la banda de carbonilo, si estuvo húmedo se observa agua en el espectro.	OBJ 3 OBJ 6 OBJ 8 OBJ 11 OBJ 13 OBJ 14 OBJ 15

Perspectivas Y Recomendaciones

1. Para continuar con el análisis y la caracterización del hule de *Castilla elastica*, se propone el estudio del látex mediante resonancia magnética nuclear para la determinación de los grupos terminales de la cadena polimérica.

2. Para complementar los resultados obtenidos sobre los objetos de patrimonio cultural de hule se propone realizar una toma de muestra de hule mesoamericano de carácter patrimonial para su estudio con las siguientes técnicas: el análisis de los objetos de patrimonio mediante espectrómetros Raman de laboratorio, de esta manera evitar los efectos instrumentales producidos por instrumentos portátiles, así como el análisis de las muestras mediante microscopia FTIR por ATR, con la intención de observar de manera microscópica la distribución química de estos objetos.

3. Finalmente, se propone el estudio de probetas y objetos de patrimonio cultural de hule por cromatografía de gases - espectrometría de masas, para identificar los componentes a nivel de trazas del hule de *Castilla elastica*, así como la posibilidad de identificar aditivos dentro de los objetos de patrimonio.

CAPÍTULO V REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Anónimo, Popol Vuh: Libro Sagrado de los Maya-quiché, Editorial Tomo, México, (2005).
2. Notimex, La UNAM Rescata Juego de pelota prehispánico y busca que sea patrimonio cultural de la Humanidad, El Financiero. (2020). <https://elfinanciero.com.mx/culturas/la-unam-rescata-juego-de-pelota-prehispanico-y-busca-que-sea-patrimonio-cultural-intangible-de-la-humanidad?fbclid=IwAR2-6IZTFqxhcNCD0FNnU23x2DqbOIMVYpdjZ9pfw5d7EDmfOQq8-8B8R3k>. (Acceso abril 10, 2020).
3. R.V. Alonso, R. Rochín, Ulama: El juego de la vida y la muerte. The game of life and death, Universidad Autónoma de Sinaloa, Sinaloa, Mexico, (2010).
4. M.J. Tarkanian, D. Hosler, America's first polymer scientists: Rubber Processing, use and transport in Mesoamerica, Latin American Antiquity. 22 (2011) 469–486. doi:10.7183/1045-6635.22.4.469.
5. C. Rodríguez, P. Ortiz, N. Ogata, El Proyecto Arqueológico Manatí y la propuesta de una reserva Eco-Arqueológica. (n.d.). https://www.uv.mx/ethnobotany/EI%20manati/el_manati/EI_Manati.html (Acceso Enero 8, 2021).
6. D. Hosler, S.L. Burkett, M.J. Tarkanian, Prehistoric polymers: Rubber processing in ancient Mesoamerica, Science. 284 (1999) 1988–1991. doi:10.1126/science.284.5422.1988.
7. D.D. Jiang, G.F. Levchik, S.V. Levchik, C. Dick, J.J. Liggat, C.E. Snape, et al., Thermal degradation of cross-linked polyisoprene and polychloroprene, Polymer Degradation and Stability. 68 (2000) 75–82. doi:10.1016/s0141-3910(99)00167-6.
8. M.A. Golub, R.J. Gargiulo, Thermal degradation of 1,4-polyisoprene and 1,4-polybutadiene, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters. 10 (1972) 41–49. doi:10.1002/pol.1972.110100108.
9. M.A. Rodrigues, M.A. De Paoli, The chemical effects of photo-oxidation on isoprene rubber, European Polymer Journal. 21 (1985) 15–23. doi:10.1016/0014-3057(85)90058-8.

10. K. Rose, A. Steinbüchel, Biodegradation of natural rubber and related compounds: Recent insights into a hardly understood catabolic capability of microorganisms, *Applied and Environmental Microbiology*. 71 (2005) 2803–2812. doi:10.1128/aem.71.6.2803-2812.2005.
11. Laboratorio Nacional de Ciencias Para La Investigación y Conservación del Patrimonio Cultural, LABUNAM. (n.d.). <http://labunam.unam.mx/micrositios/LANCIC/> (acceso Marzo 21, 2020).
12. B. Arreguín, Rubber and latex, *Der Stoffwechsel Sekundärer Pflanzenstoffe / The Metabolism of Secondary Plant Products*. (1958) 223–248. doi:10.1007/978-3-662-26784-4_6.
13. J. D'Auzac, J.-L. Jacob, J.-C. Prévôt, A. Clément, R. Gallois, H. Crestin, et al., The regulation of cis-polyisoprene production (natural rubber) from *Hevea brasiliensis*, in: *Recent Research Developments in Plant Physiology*, Research Singpost, (1997) 273-332.
14. J. D'auzac, H. Crétin, B. Marin, C. Lioret, A plant vacuolar system: the lutoids from *Hevea brasiliensis* latex, *Physiologie Végétale*. https://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins_textes/pleins_textes_5/b_fdi_02-03/02188.pdf. (1997).
15. R. Hofer, J.H. Clark, G.A. Kraus, P. Saling, P. Spicher, R. Schroder, et al., Natural Rubber in: *Sustainable Solutions for Modern Economies*, (2009) 339-367.
16. D.D. Jiang, G.F. Levchik, S.V. Levchik, C. Dick, J.J. Liggat, C.E. Snape, et al., Thermal degradation of cross-linked polyisoprene and polychloroprene, *Polymer Degradation and Stability*. 68 (2000) 75–82. doi:10.1016/s0141-3910(99)00167-6.
17. M.A. Golub, R.J. Gargiulo, Thermal degradation of 1,4-polyisoprene and 1,4-polybutadiene, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*. 10 (1972) 41–49. doi:10.1002/pol.1972.110100108.
18. F. Cataldo, Thermal depolymerization and pyrolysis of cis-1,4-polyisoprene: Preparation of liquid polyisoprene and terpene resin, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 44 (1998) 121–130. doi:10.1016/s0165-2370(97)00081-8.
19. M.A. Rodrigues, M.A. De Paoli, The chemical effects of photo-oxidation on isoprene rubber, *European Polymer Journal*. 21 (1985) 15–23. doi:10.1016/0014-3057(85)90058-8.

20. W.D. Hill, M. Blake, J.E. Clark, Ball Court design dates back 3,400 years, *Nature*. 392 (1998) 878–879. doi:10.1038/31837.
21. L. Filloy Nadal; L. Criales.; L. López Luján, The Use of Helical Computed Tomography (Helical CT) In the Identification of The Manufacturing Techniques of Pre-Columbian and Contemporary Rubber Balls. *Antropología y técnica*. <https://www.mesoweb.com/es/articulos/sub/Tomography.pdf> (2000).
22. Instituto Nacional de Estadística y Geografía (México). Estudio de información integrada de la Cuenca Río Coatzacoalcos y otras. México: INEGI, https://www.inegi.org.mx/contenidos/productos/prod_serv/contenidos/espanol/bvini/egi/productos/nueva_estruc/702825086893_1.pdf (2016).
23. Programa Nacional contra la Sequía, J. Cervantes Pérez, J. Pérez Quezadas, M. del R. Salas Ortega, CONSEJO DE CUENCA DEL RÍO COATZACOALCOS, https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/349282/PMPMS_Coatzacoalcos_y_zona_urbana_2015.pdf. (2015).
24. V.H. Guzmán López, P. Ponce, Conservación de pelotas de hule "El Manatí", (2021).
25. D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, I.J. Escutia, Miguel Torres Flores Jesús, Macías Gómez Adriana, Principios de análisis instrumental, Cengage Learning, México, (2018).
26. Microscopía óptica - área de Microscopia.sct.uib.es, (2020). <https://sct.uib.es/Instruments-i-equipis-dels-Serveis-Cientificotecnics/Area-de-microscopia-optica-i-electronica/Microscopia-optica.cid108042> (acceso Abril 14, 2020).
27. O. Schalm, M. Fabich, History in a new light, The role of light microscopy in cultural heritage, Olympus Inspection Solutions-NDT, Microscopes, XRF, RVI. (2017). <https://www.olympus-ims.com/en/applications/history-in-a-new-light-the-role-of-light-microscopy-in-cultural-heritage/> (acceso febrero 14, 2022).
28. M. Ferretti, X-ray fluorescence applications for the study and Conservation of Cultural Heritage, *Radiation in Art and Archaeometry*. (2000) 285–296. doi:10.1016/b978-044450487-6/50059-6.
29. D. Thickett, B. Pretzel, FTIR surface analysis for conservation, *Heritage Science*. 8 (2020). doi:10.1186/s40494-020-0349-8.

30. H. Siesler, M. Kansiz, Sample Preparation Free, Ultra High Spatial Resolution FTIR Microscopy & Mapping; Chemical Imaging, <https://www.agilent.com/cs/library/slidepresentation/Public/Sample%20Prep%20Free%20Micro%20ATR%20FTIR%20Chemical%20Imaging%20of%20Polymers%20and%20Laminates.pdf> (2012).
31. Castro Ramos, J. Raman spectroscopy and its applications. *Óptica Pura Y Aplicada*, 46(1) (2013), 83-95. <https://doi.org/10.7149/opa.46.1.83>
32. Analytical Methods, Raman spectroscopy in cultural heritage: Background paper, *Analytical Methods*. 7 (2015) 4844–4847. doi:10.1039/c5ay90036k.
33. Gatea, S., Ou, H., Lu, B., & McCartney, G. Modelling of ductile fracture in single point incremental forming using a modified GTN model. *Engineering Fracture Mechanics*, 186 (2017), 59-79. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2017.09.021>
34. H. Ayuntamiento de Hidalgotitlán, HIDALGOTITLÁN, Veracruz - Hidalgotitlán. (n.d.). <http://www.inafed.gob.mx/work/enciclopedia/EMM30veracruz/municipios/30070a.html> (acceso 18 marzo, 2022).
35. G.V. Middleton, *Encyclopedia of sediments and Sedimentary Rocks*, Springer, Dordrecht, The Netherlands, (2005).
36. N.L. Zea Osorio, *Caracterización de las arcillas para la fabricación de ladrillos artesanales*, tesis, Universidad de San Carlos de Guatemala, (2005).
37. K.S. Haider, *Rubber Soul - The Investigation of Rubber by Vibrational Spectroscopy*, tesis, Technische Universität Berlin, (2012).
38. G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and Charts*, John Wiley & Sons LTD, Chichester etc., (2015).
39. M. Oouchi, J. Ukawa, Y. Ishii, H. Maeda, Structural analysis of the terminal groups in commercial hevea natural rubber by 2D-NMR with DOSY filters and multiple-wet methods using ultrahigh-field NMR, *Biomacromolecules*. 20 (2019) 1394–1400. doi:10.1021/acs.biomac.8b01771.
40. A. Ramírez-Hernández, C. Aguilar-Flores, A. Aparicio-Saguilán, Fingerprint analysis of FTIR spectra of polymers containing vinyl acetate, *DYNA*. 86 (2019) 198–205. doi:10.15446/dyna.v86n209.77513.

41. V. Höllriegl, Other environmental health issues: Strontium in the environment and possible human health effects, *Encyclopedia of Environmental Health*. (2019) 797–802. doi:10.1016/b978-0-12-409548-9.11195-9.
42. K. Ik-Sik, C. Hwanjeong, S. Kyung-Suk, C. Hwa-Soon, K. Sung-Uk, K. Sinkon, Characterization on the Thermal Oxidation of Raw Natural Rubber Thin Film using Image and FT-IR Analysis, *Elastomers and Composites*. 55 (2020) 51–58. doi://doi.org/10.7473/EC.2020.55.1.51.
43. E. Pretsch, P. Buhlmann, C. Affolter, 6 IR Spectroscop, in: *Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data*, Springer - Verlag Berlin Heidelberg, Alemania, 2000: pp. 248–251.
44. C.R. Enzell, Biodegradation of carotenoids - an important route to aroma compounds, *Pure and Applied Chemistry*. 57 (1985) 693–700. doi:10.1351/pac198557050693.
45. S. Lindner, F. Geu-Flores, S. Bräse, N.H. Sherden, S.E. O'Connor, Conversion of substrate analogs suggests a Michael cyclization in iridoid biosynthesis, *Chemistry & Biology*. 21 (2014) 1452–1456. doi:10.1016/j.chembiol.2014.09.010.
46. J.L. Ruvalcaba Sil, D. Ramirez Miranda, V. Aguilar Melo, F. Picazo, SANDRA: a portable XRF system for the study of Mexican cultural heritage, *X Ray Spectrometry*. 39 (2010) 338–345. doi:10.1002/xrs.1257.

ANEXO A

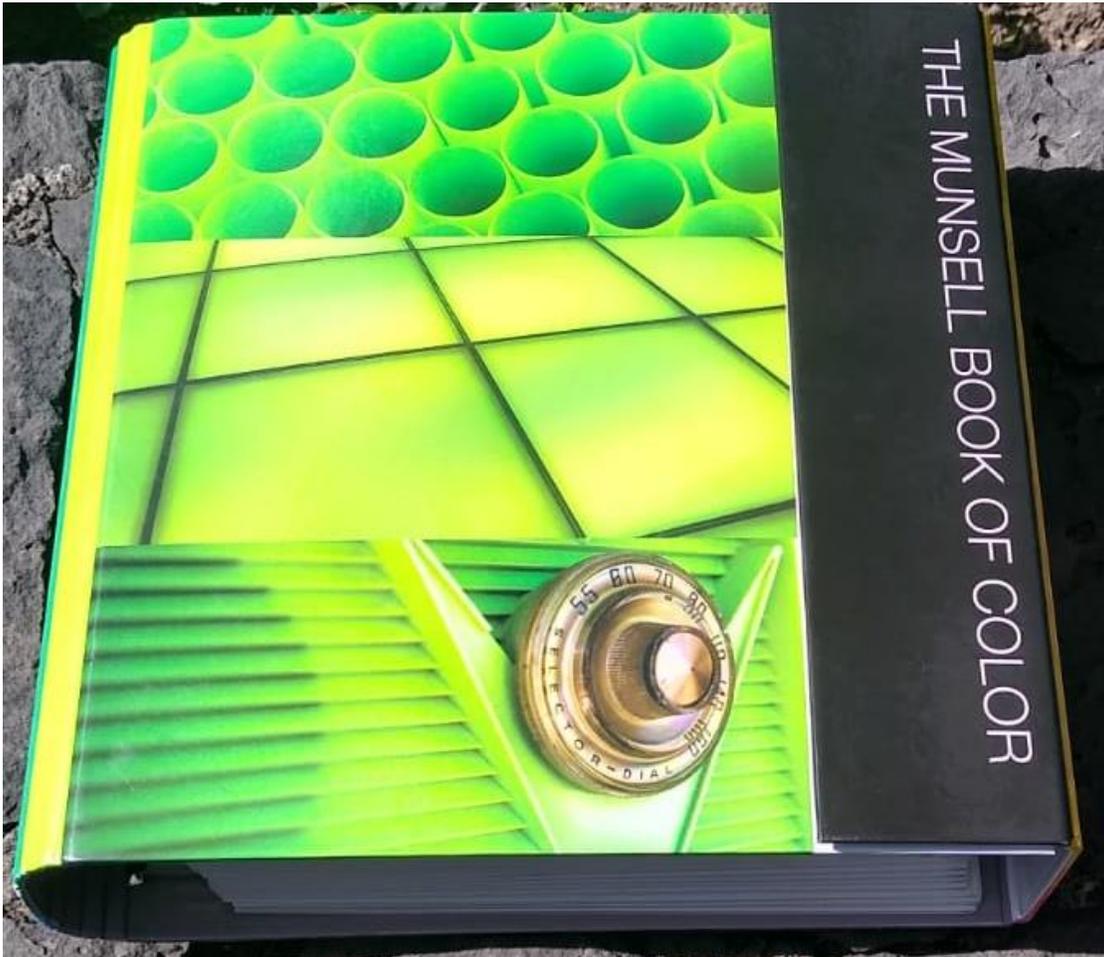


Figura I. Libro Munsell del color.

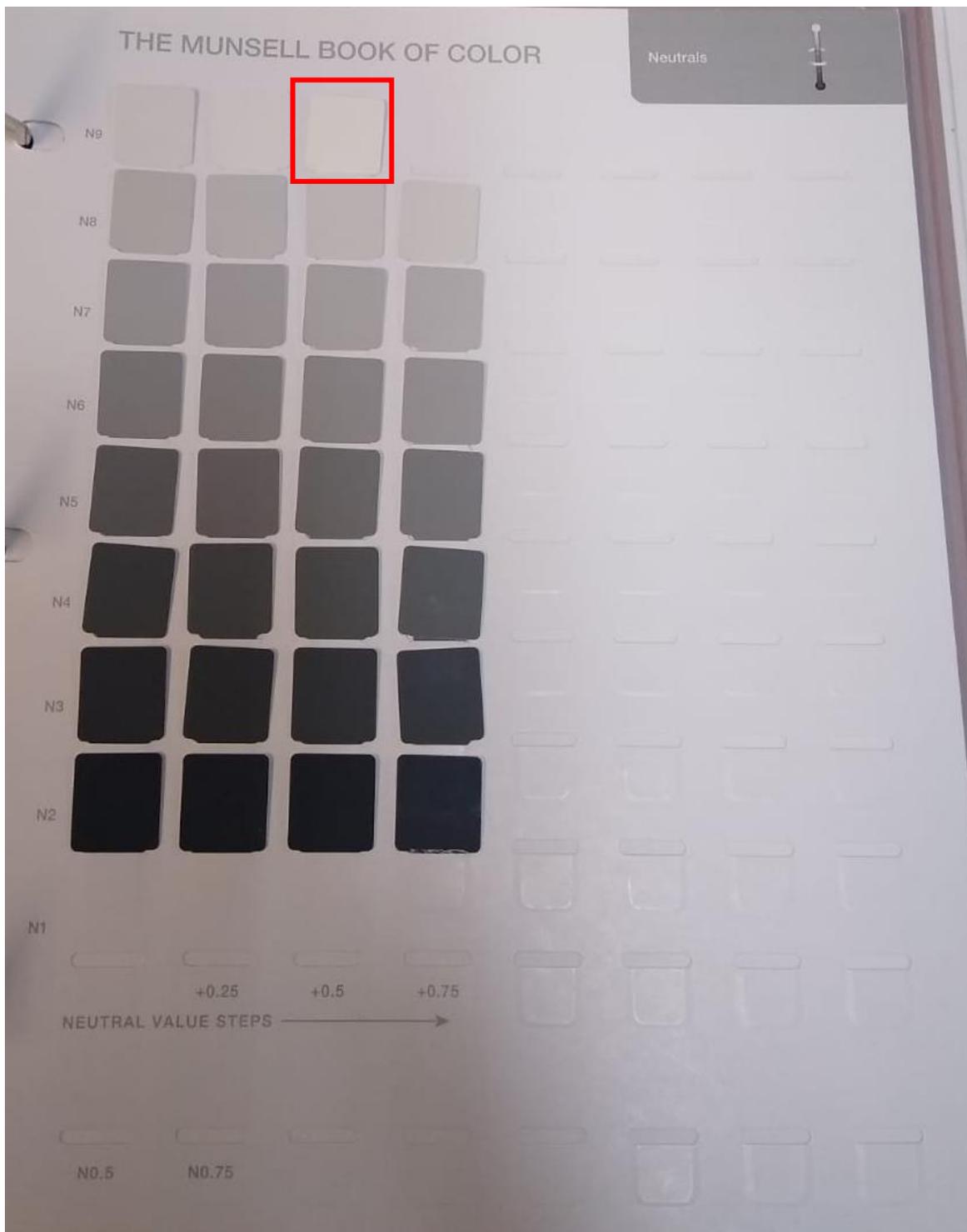


Figura II. Tabla Neutral del libro Munsell del color, en rojo se indica el color Neutrals N9/0.5 para el látex.



Figura III. Tabla Grays del libro Munsell del color, indicando en rojo el color Gray 2.5m/5YR para el hule coagulado.

ANEXO B

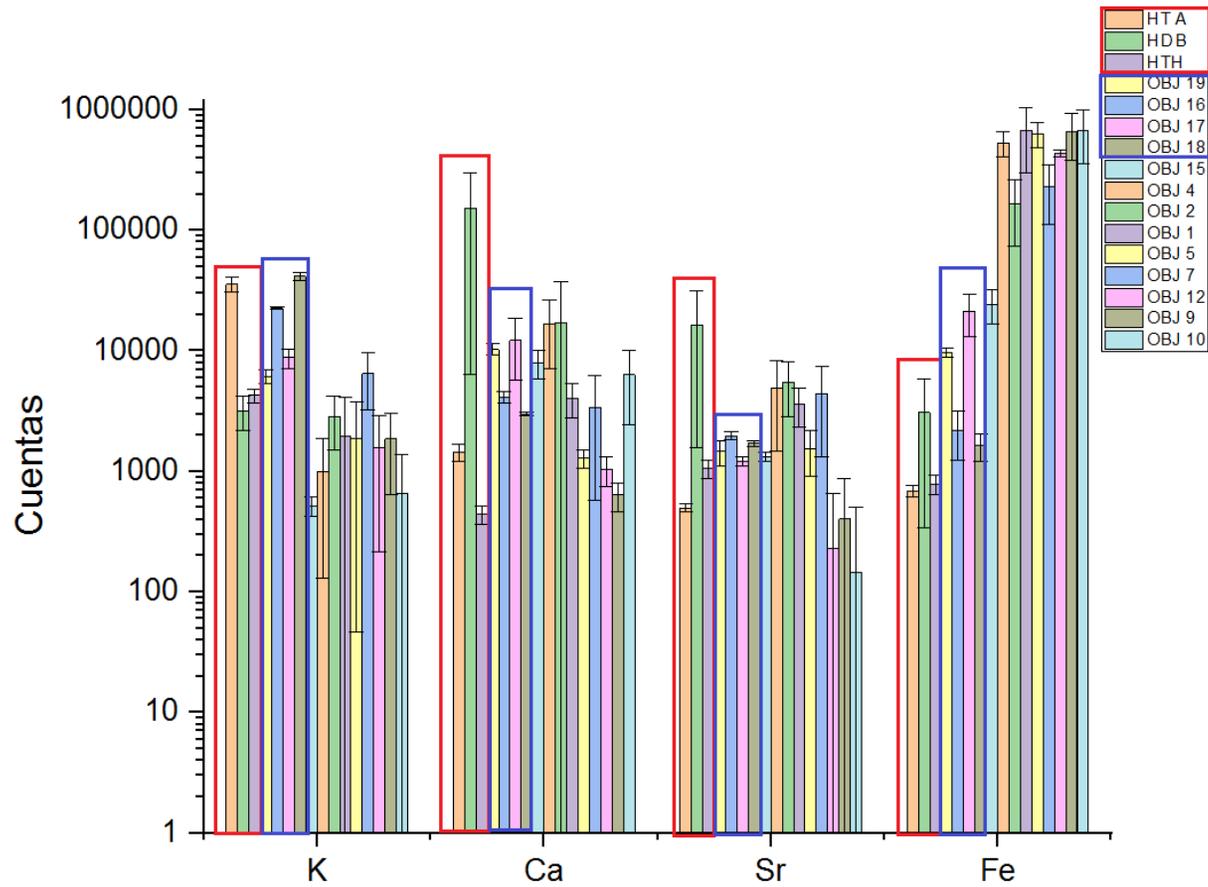


Figura IV. Gráfica comparativa de abundancia absoluta de los elementos mayoritarios en el hule de *Castilla elastica*, en recuadro rojo se muestra las abundancias de las probetas de hule, en el cuadro azul se muestran las abundancias de las réplicas contemporáneas de pelotas y sin color las abundancias de los objetos de patrimonio

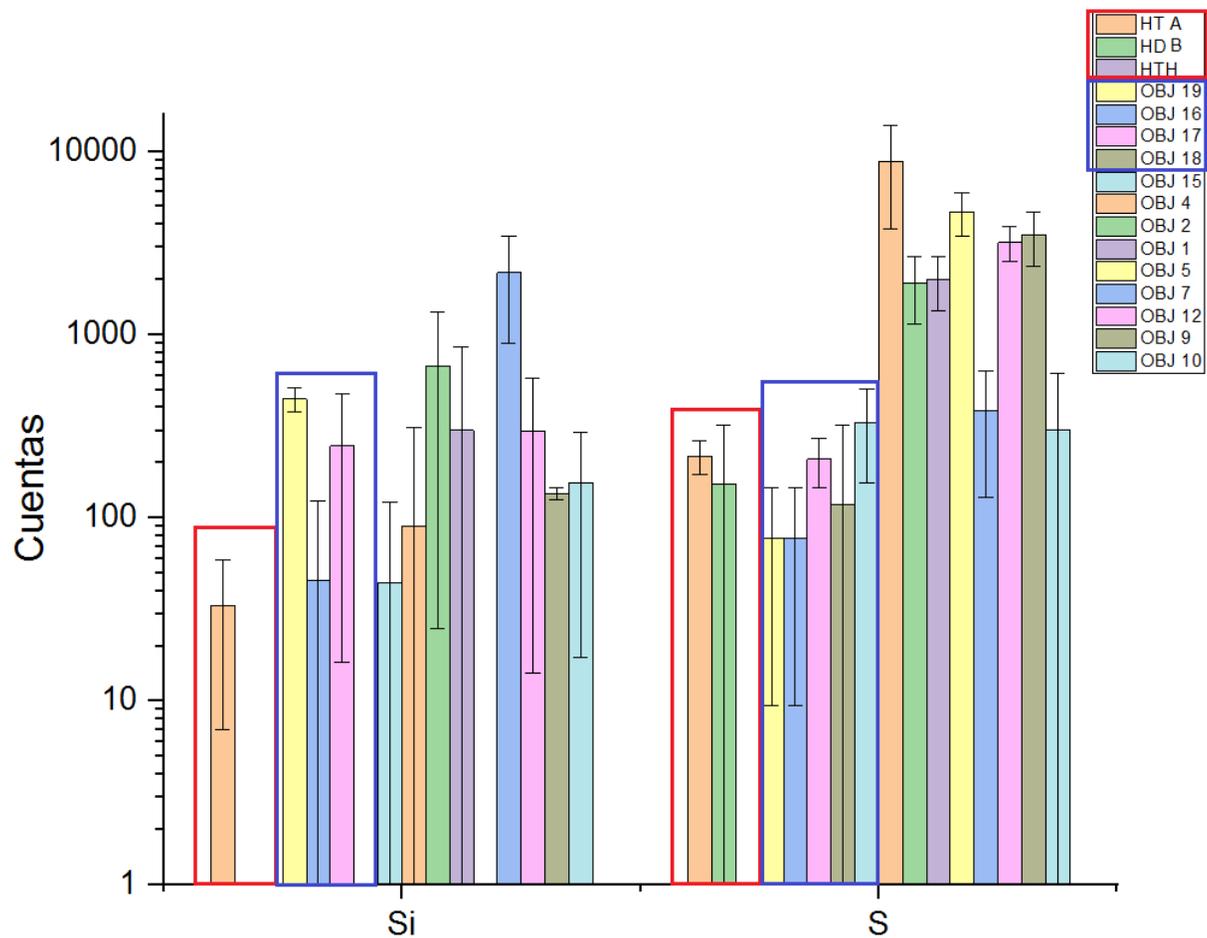


Figura V. Gráfica comparativa de abundancia absoluta de los elementos minoritarios en el hule de *Castilla elastica*, en recuadro rojo se muestra las abundancias de las probetas de hule, en el cuadro azul se muestran las abundancias de las réplicas contemporáneas de pelotas y sin color las abundancias de los objetos de patrimonio