

**DESARROLLO DE UN NUEVO PRODUCTO DE TRATAMIENTO PARA FISURAS EN  
ESMERALDAS.**

**RESUMEN**

Una de las características de la esmeralda, es la presencia de defectos naturales como son las fisuras o microfisuras. Es por esto que a través de los tiempos se ha sometido a los llamados procesos de tratamiento o “embellecimiento”, con sustancias de índice de refracción igual o muy semejante al de la esmeralda, para lograr el efecto de “desaparición” de las fisuras, mejorando la presentación de la misma. Además deben presentar una buena viscosidad, para que el compuesto permanezca dentro de la gema.

Este es el motivo por el cual se ha preferido las resinas normalmente de tipo epóxico, puesto que al polimerizarse, endurecen dentro de la piedra, lo cual las hace durables. Este tipo de resinas además de ser sintéticas son pegantes, con el riesgo consecuente para el comprador, además de que los productos resultantes de su deterioro son difíciles de remover por lo cual actualmente no son adecuados y han recibido el rechazo de compradores, sobre todo en el exterior.

Se propone entonces desarrollar un nuevo producto que se base en sustancias de tipo natural, para lo cual se ha seleccionado una goma natural cuya composición básica son compuestos de tipo triterpénico, y debido a que son sólidos bastante duros, se disminuye su viscosidad, usando igualmente otra sustancia derivada de aceites naturales y que presenta también un índice de refracción cercano al de la esmeralda.

El sometimiento del producto a pruebas de condiciones normales de deterioro, como la temperatura, humedad relativa y la luz ultravioleta, permiten concluir, en primera instancia que su duración puede estar alrededor de 10 años, como mínimo, sin señales de deterioro que lleguen a afectar la presentación de la gema.

**INTRODUCCION**

No se encuentran publicaciones, al menos recientes sobre desarrollo de nuevos productos para el tratamiento de fisuras, que se basen en sustancias de tipo natural. En los últimos 20 años, se encuentra una nota sobre el tratamiento llamado “permasafe” (profesional Jeweler, 1999), que habla del tratamiento, el cual es un tipo de resina epóxica, que resiste la limpieza ultrasónica, y el calor generado durante la talla, que puede ser removido y que fluoresce con luz azul pálida a la luz UV larga. Esta sustancia tiene similitudes con el material secreto llamado “gematrat” (Professional Jeweler, 1998). Esta clase de productos son resinas de tipo epóxico, que actualmente no son aceptadas, ya que en oportunidades han sido usadas para pegar piezas, con el consecuente engaño para los compradores. Además, cuando estos productos sufren deterioro, son difíciles de remover.

En general, los estudios sobre tratamientos que se encuentran en la literatura, son básicamente descriptivos de los diferentes tipos, sus características generales, pruebas de durabilidad y su identificación, con base normalmente en espectrografía IR y RAMAN. (Johnson, M., et.al., Gems & Gemology, summer,1999), (Johnson, M. Gems & Gemology, summer 2007) (Kiefer L. et.al. The Journal of Gemology, october, 1999),(Hainschwang, T. Gemlab, Research, 2002), (Hanni et. al. Jewelry News Asia). La mayoría de las sustancias estudiadas son de tipo epóxico.

Por su parte, Kiefert et.al. (The Journal of Gemology, october, 1999)), advierten que las distintas sustancias tienen una estabilidad diferente, pero que ninguno de los tratamientos se pueden considerar como permanente. Definen tres tipos de sustancias, de acuerdo a sus propiedades espectroscópicas, las cuales están muy relacionadas con sus propiedades físicas: aceites, bálsamo de Canadá y resinas artificiales.

## **MATERIALS AND METHODS**

El proyecto busca entonces un producto que cumpla con las características:

- Ser un aceite natural u otro producto como gomas igualmente de tipo natural.
- Viscoso
- índice de refracción lo más cercano a la esmeralda
- Incoloro o con coloración muy tenue (normalmente los aceites o resinas presentan alguna coloración ligera)
- En lo posible polimerizable
- Muy estable, para una conveniente durabilidad.

Se seleccionaron 10 aceites que cumplían aceptablemente con las condiciones anotadas, después de una evaluación de aproximadamente 100 aceites. Después de la evaluar en el laboratorio su comportamiento ante los agentes de deterioro, se escogieron dos, como se explicará más adelante.

Con el fin de lograr una viscosidad apropiada, dado el carácter de baja viscosidad que tienen normalmente los aceites, se seleccionaron algunas gomas de árboles, que presentan igualmente índices refracción adecuados para el propósito de “desaparición” de las fisuras. Este tipo de goma o resina natural se caracteriza por contener básicamente compuestos de tipo triterpénico, al contrario de las resinas sintéticas, cuya base es el bisfenol A, producto no natural y que posee características de pegante, el cual no es aceptado actualmente para ser usado como tratamiento.

### **Pruebas de Estabilidad**

De acuerdo con la literatura consultada en lo concerniente a las pruebas de foto-estabilidad de diferentes productos naturales, se encontró que la fuente óptima para realizar estos ensayos debe emitir una radiación estándar similar a la D65/ID65 como establece en la norma ISO 10977.

Se ha tomado como referencia la ICH Guidance for Industry Q1B Photostability testing of a new drug substances and products, ya que no se encuentran otras guías seriamente estudiadas para ser aplicadas en nuestras sustancias y que al igual que las drogas, al menos tienen la similitud de ser sustancias orgánicas.

Para este efecto se ha utilizado una cámara de fotoestabilidad, para control de humedad y temperatura. Por otra parte, se ha instalado en la cámara luz ultravioleta de longitud de onda larga (365 nm). En primera instancia se realizan los ensayos con variaciones en humedad relativa y temperatura. Una vez realizados estos ensayos, se deja estable la humedad y temperatura, y se somete a luz UV. Los seguimientos se hacen utilizando espectrometría IR en un instrumento FTIR NICOLET 6700 y espectrometría RAMAN, en un instrumento NICOLET ALMEGA XR.

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### **Caracterización infrarroja y Raman de los 10 aceites naturales seleccionados**

La caracterización Raman se realizó en un rango de 90 a  $4.000\text{cm}^{-1}$  con lo cual es posible observar una región general de los grupos funcionales principales de las moléculas que componen los aceites, y la región mucho más específica, la cual se encuentra entre  $1.500$  y  $90\text{cm}^{-1}$ .

En general los espectros vibracionales (infrarrojo y raman) de los aceites corresponden a señales causadas por tensiones C-H aromáticas en el rango de  $3050-3150\text{cm}^{-1}$ , tensiones C-H metilénicas entre  $3010$  y  $3095\text{cm}^{-1}$ , vibraciones C-H alifáticas entre  $2965-2850\text{cm}^{-1}$ , enlaces O-H de alcoholes cerca de  $3400\text{cm}^{-1}$  y de ácidos carboxílicos entre  $3300$  y  $2500\text{cm}^{-1}$  y enlaces C-O de ésteres y alcoholes entre  $300$  y  $1000\text{cm}^{-1}$ .

Los aceites, compuestos básicamente de anethole, methyl chavicol, anisaldehido, fenchone y limoneno, presentan los resultados más prometedores puesto que en color y en viscosidad superan a los demás. Los espectros de estos aceites son muy similares debido a la composición química.

Los espectrogramas muestran la presencia de enlaces C-H aromáticos en  $3094$ ,  $3057$ ,  $3022$ ,  $3002\text{cm}^{-1}$  y C-H alifáticos  $2957$ ,  $2932$ ,  $2912$ ,  $2882$ ,  $2850$ ,  $2834\text{cm}^{-1}$  en su región más general, y luego del proceso de maduración la aparición de una banda ancha alrededor de  $3500\text{cm}^{-1}$ , hecho que probablemente sea causado por la oxidación parcial de alguno de sus grupos aldehídicos, a su respectivo ácido carboxílico. Se identifican en el laboratorio como AN-1 AN-2, por estar actualmente en proceso de obtener la patente, y uno de los requisitos es que no exista ningún documento sobre el producto investigado hasta tanto no termine el proceso.

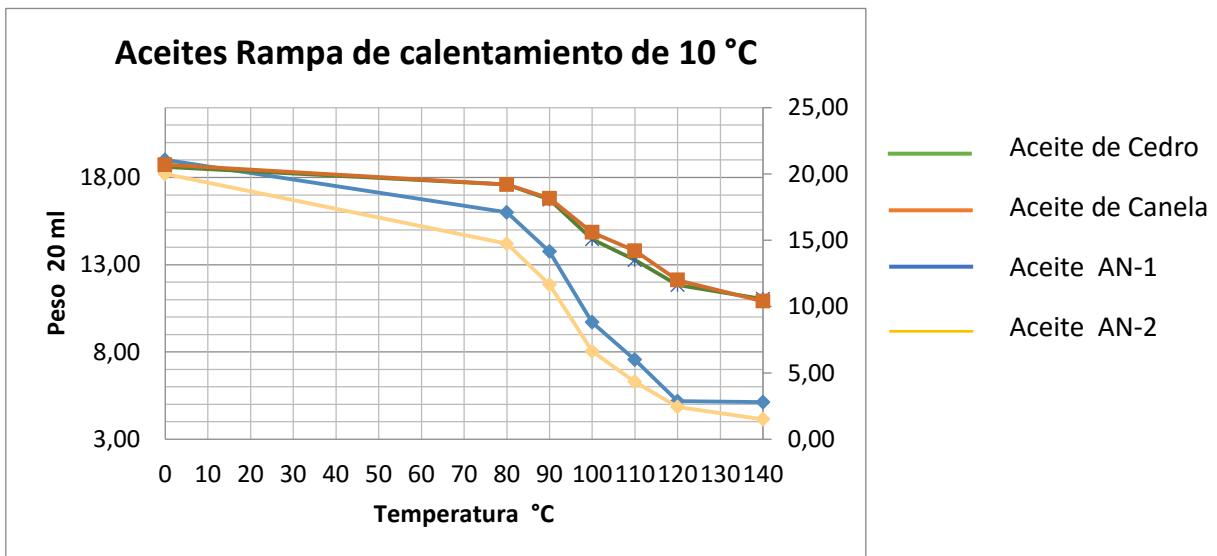
Los experimentos de humedad relativa (HR) y temperatura se realizaron respectivamente en el rango de 50% hasta 75% (HR) y entre 80 a 140°C para la temperatura. Se presenta gran pérdida de volumen de los aceites (tabla 1), entre 73 y 77%, pero al mismo tiempo se observa una mejora en el índice de refracción (tabla 2). Para mejorar la viscosidad, por calentamiento, se decidió adicionar un agente espesante (natural), al aceite, para poder aumentar dicha viscosidad; para este fin se propuso investigar sobre resinas de tipo natural, igualmente con índices de refracción cercano al de la esmeralda (Tabla 2). Se encontraron 2 variedades, identificadas como RN-1, RN-2, que presentan índices de alrededor de 1,54, buena estabilidad térmica y su color es amarillo muy suave, presentando la RN-1 una ligera ventaja sobre la RN-2, la cual tiende a variar un poco su color. Estos productos son estables igualmente a la luz ultravioleta, pero de nuevo la goma RN-1 muestra una ligera ventaja, por lo cual se seleccionó para realizar mezclas con uno de los componentes que se presenta en los dos aceites seleccionados.

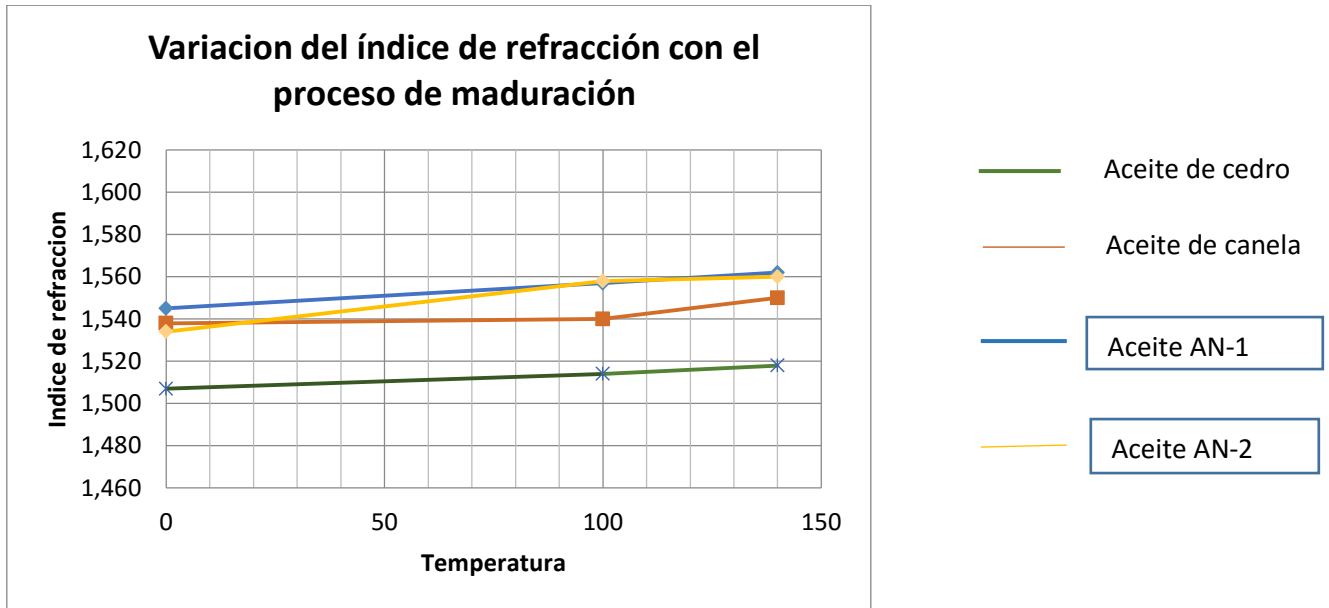
**Tabla 1.- Rampas de calentamiento, 2 aceites**

Temperatura / Tiempo	AN-1 g.	AN-2 g.
0	19,00	18,20
100 – 5h	9,70	8,04
110 – 5h	7,55	6,28
120 – 5h	5,17	4,84
140 – 5h	5,12	4,14

**Tabla 2.- Índices de refracción promedio, antes y  
Después de calentamiento**

Temperatura	AN-1	AN-2
0	1,545	1,534
100	1,557	1,558
140	1,562	1,560





Finalmente y de acuerdo a un análisis del comportamiento de los índices de refracción, se seleccionó, como se expresó anteriormente, un componente presente en los dos aceites escogidos y se prepararon dos mezclas, que consisten en una relación de resina al componente mencionado, de 80:20 y 70:30. Se trabajó entonces, sobre el comportamiento de estas mezclas, ante los agentes de deterioro (humedad relativa, temperatura y luz UV). Es importante el comportamiento a la luz UV, pues nos permite extrapolar. El componente UV de la luz solar que no se queda en la estratosfera y que llega a la tierra es alrededor de 4%. Si la cámara de estabilidad se somete solo a esta luz, quiere decir que el tiempo de sometimiento equivaldría a 25 veces más. Ej.: Si la muestra se somete a 6 meses con solo luz UV (como se hizo experimentalmente), significa que si no tuvo cambios debe ser estable a la luz solar al menos por 12,5 años ( $6 \times 25 = 150$  meses). En todos los ensayos se hizo su seguimiento con el Raman y el IR a través del tiempo. Ambas mezclas se comportaron bien y pueden ser utilizadas. La única diferencia es que una es un poco más viscosa que la otra, como única ventaja.

## CONCLUSIONES

- Se seleccionaron dos aceites después de una revisión de propiedades de alrededor de 100. Esto aceites cumplieron con los requisitos propuestos, básicamente de ser naturales, tener índice de refracción muy cercano al de la esmeralda y ser resistentes a agentes de deterioro. Se reconocen en el laboratorio como AN-1 y AN-2, por estar en este momento en proceso de obtención de patente. Aparecen bien identificados en el Infrarrojo y el Raman.
- Así mismo se seleccionaron dos gomas de tipo natural, para solucionar los problemas de viscosidad de los aceites estudiados, que cumplieran los mismos requisitos de los aceites. Se seleccionó una de ellas. Esta se reconoce como RN-1 e igualmente está bien identificada mediante espectrometrías Infrarroja y Raman.
- Realizando ensayos experimentales, se estableció el uso de uno de los componentes más abundantes presente en los dos aceites y se mezcló en proporciones de 80% (goma) 20% (componente de aceites) como mejor opción, considerando la viscosidad .
- El tiempo aproximado de duración del tratamiento es de al menos 12,5 años

## Bibliografía

- Dominique Scarlone, Massimo Lazzari, Oscar Chiantore, Ageing behavior and analytical pyrolysis characterization of diterpenic resins used as art materials: Manila Copal and Sandarac. J. Anal. Appl. Pyrolysis 68-69 (2003) 115-136.
- Dominique Scarlone, Massimo Lazzari, Oscar Chiantore, Ageing behavior and pyrolytic characterization of diterpenic resins used as art materials: Colophony and Venice Turpentine., J. Anal. Appl. Pyrolysis 64 (2002) 345-361.
- Laura Osete-Cortina, Maria Teresa Domenech-Carbó. Analytical characterization of diterpenoid resins present in pictorial varnishes using pyrolysis – gas chromatography – mass spectrometry with online trimethylsilylation. Journal of chromatography A, 1065 (2005) 265-278.
- M. Abdel-Ghani et al. Characterization of paint and varnish on a medieval Coptic – Byzantine icon: Spectrochimica Acta part A 73 (2009) 566-575.
- Johnson, M., et.al., Gems & Gemology, summer,1999
- Johnson, M. Gems & Gemology, summer 2007
- Kiefer L. et.al. The Journal of Gemology, october, 1999
- Hainschwang, T. Gemlab, Research, 2002