

Metodología para el desarrollo de un nuevo producto para tratamiento de fisuras en esmeraldas

9
8

Introducción

Una de las características de la esmeralda, es la presencia de defectos naturales como son las fisuras o microfisuras así como inclusiones de diversa naturaleza. Por este motivo las gemas han sido sometidas desde hace mucho tiempo no solo a los llamados procedimientos de "limpieza", sino también a los tratamientos para mejoramiento o "embellecimiento", que consisten en rellenar las fisuras con alguna sustancia, de igual o muy cercano índice de refracción al de la esmeralda lo cual produce el efecto de "desaparición" de la fisura, mejorando la presentación de la misma.

El interés, en el presente caso se centra en las sustancias utilizadas para su tratamiento, las cuales son compuestos orgánicos, normalmente aceites o resinas, que han sido utilizados solos o mezclados. La principal propiedad que prima en este caso para su selección es básicamente su índice de refracción, como se indicó arriba. La otra propiedad que se tiene en cuenta es la viscosidad, para que el compuesto perdure dentro de la piedra. 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.

Se ha presentado mucha discusión sobre este último tipo de tratamiento, pues en los casos en que se produce su deterioro, los productos resultantes afean la gema y son difíciles de extraer de ella; además, los reactivos químicos utilizados para la extracción o limpieza, son de manejo delicado, pues normalmente son cancerígenos; se considera además que las resinas epóxicas son compuestos considerados "pegantes", con el riesgo consecuente para el comprador, por lo cual actualmente no son adecuados y han recibido el rechazo de compradores, sobre todo en el exterior.

Selección del producto

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

- Ser un aceite 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.

10
9

La selección debe entonces enfocarse a estas características, para lo cual se requiere igualmente que las sustancias escogidas sean resistentes a una serie de pruebas en el laboratorio, que básicamente consisten en:

- cambios con respecto a variaciones de:
- humedad relativa, temperatura, y radiación UV, componente de la radiación solar que deteriora las sustancias orgánicas.

Fundamentalmente, estos son los parámetros a los que va a estar sometida una piedra durante su uso normal.

Se presentan en la tabla 1, algunos de los aceites seleccionados, de acuerdo a los parámetros indicados, a manera de ilustración. Esta selección fue el resultado de la evaluación de alrededor de 100 aceites, colocados en forma de tabla con algunas de sus características para mejor visualización.

Tabla 1.- Tipos de aceites esenciales, composición y caracterización física para su selección

TIPO DE ACEITE	EXTRAIDO DE	COMPOSICION	d_{25}^{25}	η^{25}_D	SOLUBILIDAD
Anís Líquido refractivo incolore a amarillo pálido	Frutos maduros secos de Pimpinella anysum, Umbellifera o Illicum verum	80 a 90 % de anethole – methylchavicol – Anisaldehido	0,978 – 0,988	1,553 – 1,560	≈ 3 vol. Alcohol libremente en cloroformo o éter
Aceite de cedro Líquido viscoso incolore a ligeramente amarillo	Madera de Juniperus VirginianaL., Cupressaceae, otros cedros	Cedreno (un terpeno) y Cedral (alcanfor de cedro)	0,940 – 0950,	1,495 – 1,510	Soluble en 10-20 vol. De alcohol Soluble en éter
Aceite de hinojo Incolore a amarillo pálido	Fruto seco de foeniculum vulgare Mill. Umbellifera Planta de hinojo dulce	50-60% anethole ≈20% fenchone, pinene limonene, dipentene, phellandrene	0,953 – 0,973	1,528 – 1,538	Ligeramente soluble en agua - En 1 vol. Alcohol 90% - 8 vol. Alcohol 80% - Muy soluble en cloroformo y éter

11
 10

Tomillo Líquido incoloro a café rojizo	Destilado de la planta florecida de <i>Thymus vulgaris</i> .	20 a 40 % de thymol y carvacol, cymene, pinene, linalool, bornyl acetate	0,894 – 0,930	1,483 – 1,510	Ligeramente soluble en agua – soluble en 2 vols. Alcohol al 50%
Canela Aceite amarilloso a cafésoso Se oscurece y engruesa con el tiempo	Aceite de Cassia – Canela de la China y ramas de <i>Cinnamum</i> o <i>Cassia</i> , Lauraceae	80 a 90% de cinnamaldhyde, Cinnamyl acetate, eugenol	1,045 – 1,063	1,602 – 1,606	Ligeramente soluble en agua – Soluble en volúmenes iguales de alcohol y ácido acético glacial
Canela de Ceilán Ligeramente amarillo Enrojece con el tiempo	Corteza de Canela de Ceilán	Cinnamaldhyde, cinnamylacetate, eugenol	1,000 – 1,030	1,565– 1,582	Ligeramente soluble en agua – Soluble en volúmenes iguales de alcohol y ácido acético glacial

Se seleccionaron los siguientes aceites:

Aceite de hoja de clavo redestilado, Aceite de Cassia Extra Redestilado, Aceite de Anís, Aceite de cogollo de clavo Redestilado, Aceite de Casia Redestilado, Aceite de tomillo blanco, Aceite de Cedro, Aceite de Semilla de Uva, Aceite de Hinojo Dulce, Aceite de Hoja de canela. Se compraron 16 onzas de cada uno de los aceites.

Pruebas de Estabilidad

De acuerdo con la literatura consultada en lo concerniente a las pruebas de foto-estabilidad de los aceites 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.

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.

42
11

Caracterización infrarroja y Raman de los 10 aceites naturales seleccionados

La caracterización Raman se realizó en un rango de 90 a 4.000cm^{-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 90cm^{-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 $3050\text{-}3150\text{ cm}^{-1}$, tensiones C-H metilénicas entre 3010 y 3095 cm^{-1} , vibraciones C-H alifáticas entre $2965\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$, enlaces O-H de alcoholes cerca de 3400cm^{-1} y de ácidos carboxílicos entre 3300 y 2500 cm^{-1} y enlaces C-O de esteres y alcoholes entre 300 y 1000 cm^{-1} . El único aceite que presenta una composición significativamente distinta es el de semilla de uva, el cual presenta señales únicamente por enlaces carbono-hidrogeno alifáticos y señales O-H y COOH de los ácidos carboxílicos. Debido a que se cuenta con los espectros vibracionales de los aceites y también de la mayoría de cada uno de sus componentes, el seguimiento que se hace sobre estos con las pruebas de estabilidad, se puede realizar de manera mucho más precisa, ya que se identifican las señales de manera rápida, al mismo tiempo que se puede detectar cuales señales empiezan a disminuir en su intensidad o a desaparecer y cuales, por el contrario, empiezan a surgir luego del proceso de degradación.

- PRUEBAS CON LA CÁMARA DE ESTABILIDAD Y CON LA ESTUFA.

Experimentación con los aceites adquiridos para el proyecto de tratamientos en la estufa de calentamiento:

El presente experimento nos muestra en general, una disminución grande del volumen de los diferentes aceites con la temperatura. La mayor pérdida de volumen corresponde a los aceites de anís, hinojo y tomillo blanco y la menor a las semillas de uva.

Es interesante el caso de los aceites de anís e hinojo, puesto que a pesar de la apreciable pérdida de volumen, no solo presentan un aumento favorable del índice de refracción con la temperatura, hasta obtener valores muy cercanos a los índices de la esmeralda (ver tabla 2), sino que el color no presenta grandes variaciones, lo cual los convierte en posibilidades a tener en cuenta, no obstante la pérdida en peso (ver tabla1).

Para el caso del tomillo blanco, se tiene igualmente un aumento del índice de refracción, pero su color varía a tonos no deseables, mostrando cambios drásticos discutidos más adelante en la parte química y espectroscópica. Se debe tener en cuenta que las temperaturas se estudiaron hasta niveles bastante altos (140°C)

Los demás aceites cambian desfavorablemente su apariencia a colores no deseables. Algunos de estos aceites no presentan variaciones notorias con la temperatura, como se observa en la tabla de índices de refracción y en las gráficas, exceptuando el caso del aceite de Casia redestilado, donde baja drásticamente su índice pero al mismo tiempo se presenta precipitación, lo cual puede indicar entre otras posibilidades, signos de descomposición u oxidación de la muestra, o pérdida de algunos componentes.

Para este caso de cambios de color, se realizaron pruebas con carbones activados diversos, sin obtener resultados aceptables. Además se estaría sumando un proceso más dentro de la obtención del producto, lo cual no es aconsejable, por costos y tiempo.

Tabla 1.- Rampas de calentamiento con los 10 aceites. Variación de pesos

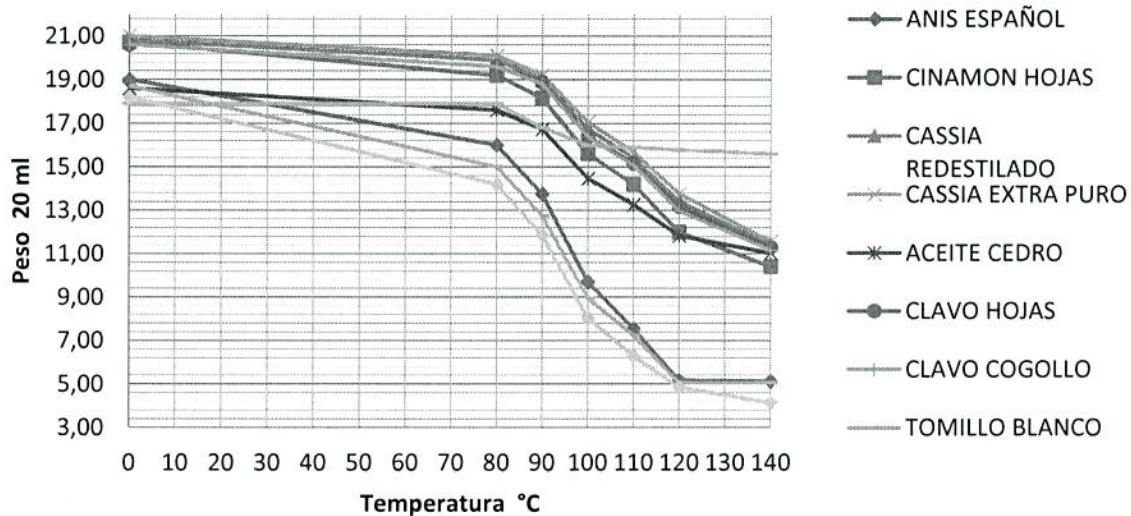
Temperatura / Tiempo	ANIS ESPAÑOL g.	CINAMON HOJAS g.	CASSIA REDESTILADO g.	CASSIA EXTRA PURO g.	ACEITE CEDRO g.	CLAVO HOJAS g.	CLAVO COGOLLO g.	TOMILLO BLANCO g.	SEMILLAS DE UVA g.	ACEITE DE HINOJO g.
0	19,00	20,70	20,80	21,00	18,60	20,60	20,60	18,70	17,90	18,20
80 – 5h	16,00	19,20	19,90	20,10	17,60	19,60	19,60	15,00	17,90	14,20
90 – 5h	13,75	18,16	18,99	19,21	16,73	18,88	18,81	12,75	16,80	11,85
100 – 5h	9,70	15,59	16,74	17,04	14,46	16,39	16,38	8,96	15,98	8,04
110 – 5h	7,55	14,20	15,41	15,68	13,26	15,16	15,06	7,23	15,88	6,28
120 – 5h	5,17	12,00	13,41	13,77	11,83	13,19	12,96	5,06	15,78	4,84
140 – 5h	5,12	10,40	11,41	11,57	11,03	11,29	11,16	5,06	15,58	4,14

Tabla 2.- Índices de refracción promedio antes, durante y después de rampa de calentamiento a 10°C.

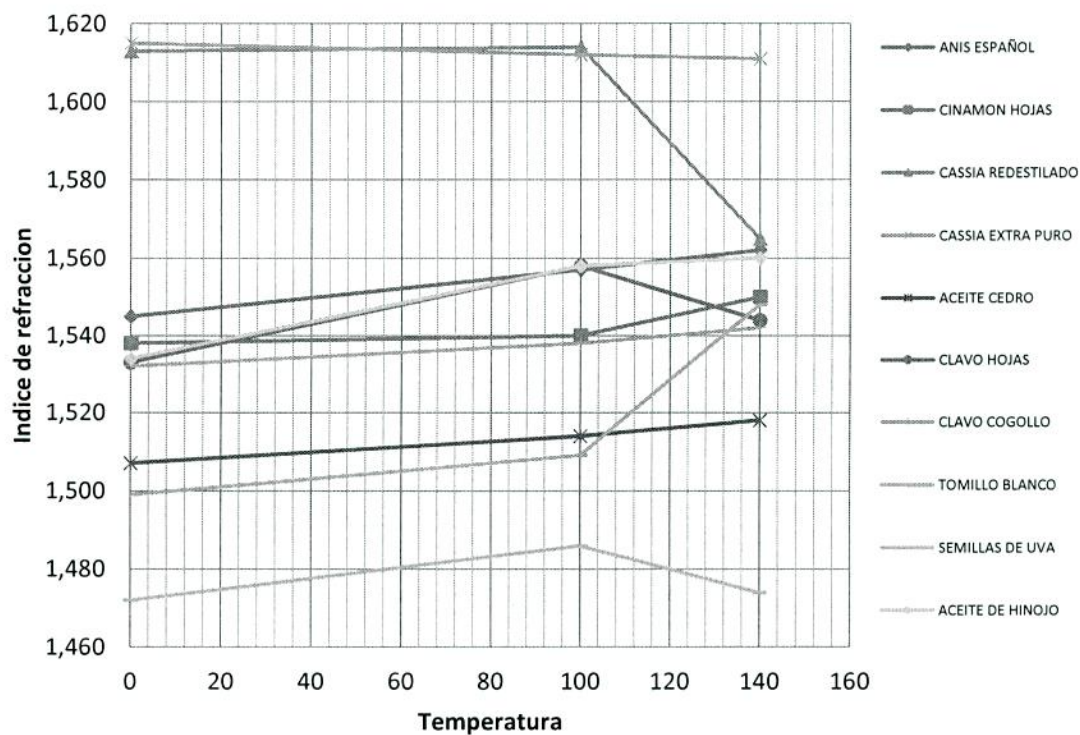
	ANIS ESPAÑOL	CINAMON HOJAS	CASSIA REDESTILADO	CASSIA EXTRA PURO	ACEITE CEDRO	CLAVO HOJAS	CLAVO COGOLLO	TOMILLO BLANCO	SEMILLAS DE UVA	ACEITE DE HINOJO
0	1,545	1,538	1,613	1,615	1,507	1,533	1,532	1,499	1,472	1,534
100	1,557	1,540	1,614	1,612	1,514	1,558	1,538	1,509	1,486	1,558
140	1,562	1,550	1,565	1,611	1,518	1,544	1,542	1,548	1,474	1,560

44
13

Aceites Rampa de calentamiento de 10 °C



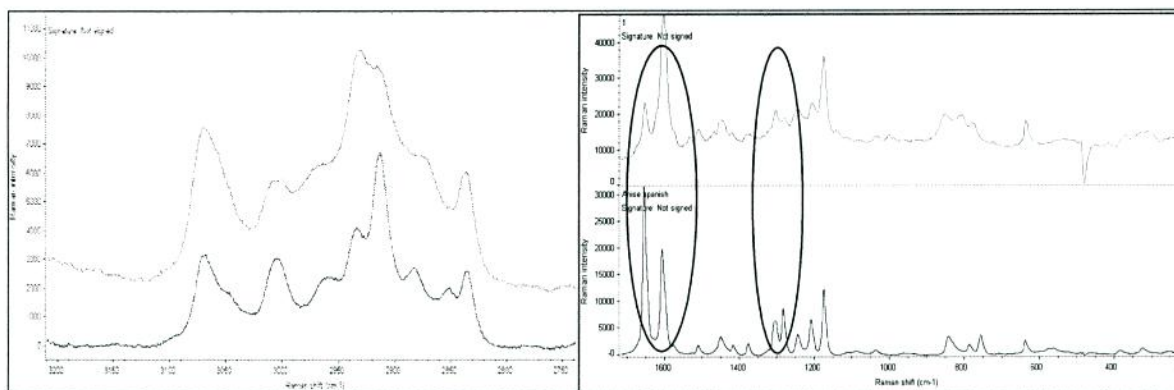
Variación del índice de refracción con el proceso de maduración



13

2.- CARACTERISTICAS QUIMICAS Y ESPECTROSCOPICAS

En los aceites de clavo (cogollo y hoja de clavo) es de esperarse que los volátiles que se pierdan en el proceso de maduración sean impurezas, y al mismo tiempo algo del componente principal que es el eugenol, el cual además de ser el componente mayoritario (casi un 90%) tiene el punto de ebullición más bajo en comparación con el eugenil acetato y el cariofileno. Los espectrogramas no muestran ninguna diferencia antes y después del proceso de maduración, y la coloración amarillo-café se intensificó. Los aceites de Casia (Extrapuro y redestilado) intensificaron igualmente su coloración café pero los espectrogramas no muestran ningún cambio con el proceso de maduración, esto significa que el cinamaldehído y el benzaldehído (principales componentes del aceite de casia) no sufren ninguna modificación a la temperatura a la cual se realizó la maduración. La pérdida de volátiles es más probable que se deba a pérdida de impurezas y de benzaldehído que posee el punto de ebullición más bajo de los componentes principales. Los aceites a base de anethole, estragole y anisaldehído (aceites de anís e hinojo) presentan los resultados más prometedores puesto que en color y en viscosidad superan a los demás, obteniéndose una coloración adecuada (incolores-amarilla suave) y una ganancia importante en la viscosidad. Los espectros de estos aceites son muy similares debido a la composición química tan similar que presentan. Los espectrogramas muestran la presencia de enlaces C-H aromáticos en 3094, 3057, 3022, 3002 cm^{-1} y C-H alifáticos 2957, 2932, 2912, 2882, 2850, 2834 cm^{-1} en su región más general, y luego del proceso de maduración la aparición de una banda ancha alrededor de 3500 cm^{-1} , hecho que probablemente sea causado por la oxidación parcial del anisaldehído a su respectivo ácido carboxílico.



Las señales en 3022 y 3002 cm^{-1} disminuyen su intensidad casi hasta la extinción luego del proceso de maduración, señales de estiramientos C-H aromáticos, al igual que sucede con las señales en 2912 y 2850 cm^{-1} de tensión C-H alifática. Este hecho indica que no hay una

tendencia a que el aceite presente un enriquecimiento de fracción aromática o alifática. Igualmente la relación entre las señales 1657 cm^{-1} causada por un doble enlace C=C disustituido y 1608 cm^{-1} por un enlace C=C aromático es mayor que 1 antes de la maduración, y posterior a esta es menor que 1, lo cual hablaría sobre un enriquecimiento de la parte alifática insaturada con respecto a la fracción aromática de los aceites. De igual forma se encontró que la relación entre las señales 1307 cm^{-1} causada por un estiramiento C-H alifático y 1284 cm^{-1} por un enlace C-O de éster aromático es menor que 1 antes de la maduración, y posteriormente es mayor que 1, lo cual hablaría sobre un enriquecimiento de la parte alifática saturada de los aceites.

El aceite de Tomillo blanco aumentó su tono amarillo hasta casi café luego de la maduración, esto causado principalmente a la evaporación de impurezas y probablemente a alguna cantidad de p-cimeno, pineno y campheno que son los componentes más propensos a perderse por evaporación. El aceite de cedro no sufrió mayores cambios en sus espectrogramas antes y después de la maduración, y el color se tornó café medio. El aceite de semilla de uva no presentó ningún cambio como era de esperarse, ni en viscosidad ni en color puesto que sus componentes son en su mayoría ácidos carboxílicos los cuales gracias a la formación de puentes de hidrógeno son difíciles de perder por evaporación. El aceite de Canela pasó de un tono de color amarillo pardo a café oscuro, y sus espectrogramas no arrojaron cambios significativos.

Después de revisar los resultados, se seleccionó el aceite de anís, finalmente, para continuar con el proceso quedando aun por solucionar el problema de la alta pérdida de peso no solo del anís sino de los aceites en general, durante el tratamiento para lograr una adecuada viscosidad.

La información obtenida para los diferentes aceites se condensó en un documento que contiene los Espectros infrarrojo y Raman de los componentes más importantes de los aceites naturales seleccionados como posibles fillers en esmeraldas. Se presenta información espectroscópica muy relevante encontrada en bases de datos de los principales componentes de los aceites naturales, al mismo tiempo que se señalan en algunos casos los rangos de composición de los mismos. Los rangos variables de los componentes dependen de la procedencia del aceite.

A continuación se presenta un ejemplo para el aceite de Anís:

Componentes

- | | |
|---|--|
| 1) Anetol 25-100% $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ | 5) Pineno $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ |
| 2) Estragol 1-2.5% $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ | 6) Campheno $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ |
| 3) Limoneno 0-0.25% $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ | 7) Linalool $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ |
| 4) Anisaldehído $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ | |

17
16

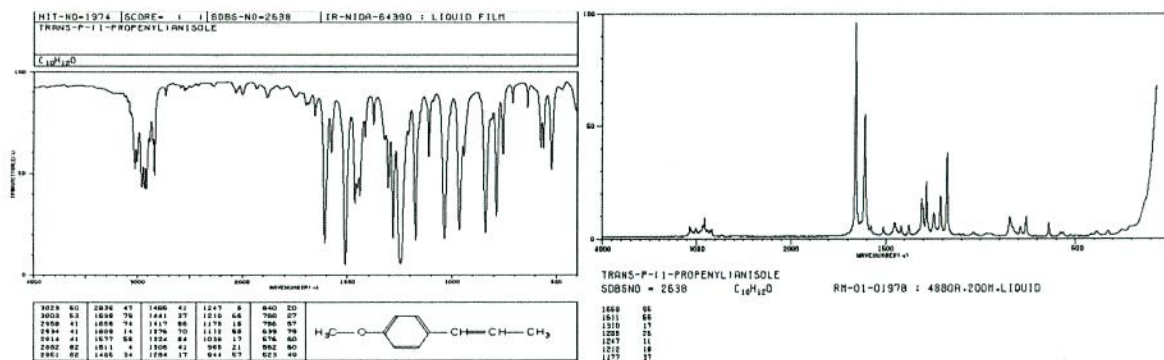


Figura 1. Espectros Infrarrojo y Raman del Anetol.

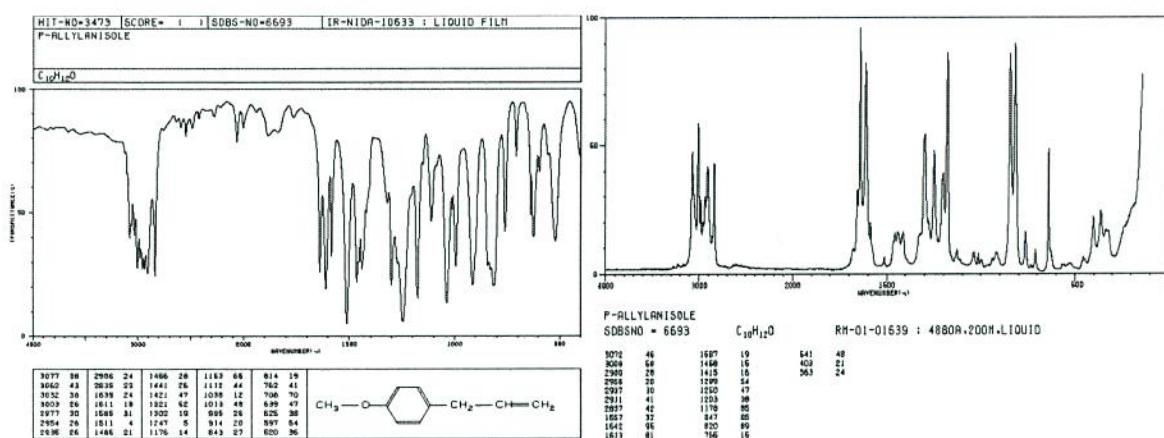


Figura 2. Espectros Infrarrojo y Raman del Estragol.

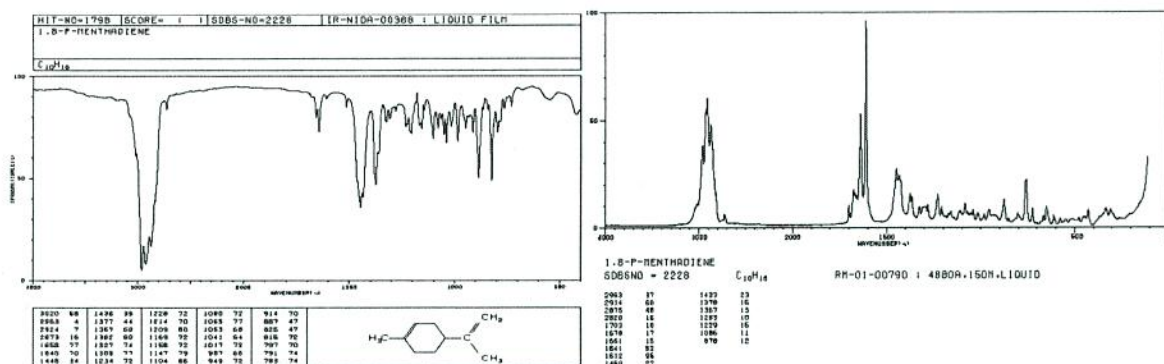


Figura 3. Espectros Infrarrojo y Raman del Limoneno.

En este ejemplo se ilustran los espectros raman e infrarrojo para los tres primeros componentes del aceite de Anís, estos espectros van acompañados del nombre del compuesto, rango espectral, estructura química y un reporte de las señales más relevantes con sus datos de número de onda en cm^{-1} y absorbancia.

16

Solución al problema de la viscosidad

Como se especificó, hay gran pérdida de volumen de los aceites al tratar de mejorar la viscosidad, por calentamiento, lo cual es un inconveniente, pero los ensayos mostraron no obstante un comportamiento importante, entre otros con el aceite seleccionado, ya que el índice de refracción aumentaba a medida que se disminuía el volumen, lo cual indicaba que al perder volátiles, el (o los) componentes remanentes, tenían un mejor índice para los propósitos, pues se acercaba más al índice de la esmeralda. Al investigar los índices de los componentes principales, se observa que el anetol, que es el componente principal del aceite de anís, presenta un índice muy apropiado, el más alto de los demás componentes del anís, característica que nos conduce a la idea de usar el anetol, en lugar del aceite, lo cual es muy conveniente, pues se trata de un solo compuesto, además es incoloro y se evitaría trabajar con el aceite con la totalidad de sus componentes, que implica el manejo de una composición química compleja.

Con el propósito de solucionar entonces el problema de la viscosidad, se decidió adicionar un agente espesante (natural), al aceite, o en este caso al anetol, 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. Se encontraron 4 variedades: colofonia, sandárac, damar y mastic, que presentan índices de alrededor de 1,54, buena estabilidad térmica y su color es amarillo muy suave o algunas son incoloras. En este momento el laboratorio no cuenta con un viscosímetro pero se trabajó como patrón de referencia de viscosidad al araldit 6010, el cual funciona correctamente en los equipos empleados para el embellecimiento de las esmeraldas. Las resinas damar y mastic fueron seleccionadas, teniendo en cuenta que han sido usadas en forma de barnices, para la conservación de pinturas antiguas, demostrando su duración. Por otra parte al someterlas a pruebas de estabilidad, la de mejor comportamiento fue la resina damar, pues presenta menor variación de color, que la mastic, además de ser una resina más barata.

Con la selección de la resina Damar, se realizó un proceso de molienda.

Sin embargo luego del proceso de molienda se presentó el inconveniente de que estas resinas naturales son suministradas con un bajo grado de pureza y en ese sentido se debía pensar en un proceso de purificación de la resina, previo a su mezcla con el anetol (o los aceites naturales). El proceso de recristalización para estas resinas no es sencillo debido a la limitada bibliografía que existe sobre tema, sin embargo en la literatura consultada se obtuvo información valiosa sobre la composición química y la degradación de estas resinas al ser sometidas a un proceso de envejecimiento y pirólisis. La literatura consultada fue la siguiente:

Ageing behavior and analytical pyrolysis characterization of diterpenic resins used as art materials: Manila Copal and Sandarac. Dominique Scarlone, Massimo Lazzari, Oscar Chiantore, J. Anal. Appl. Pyrolysis 68-69 (2003) 115-136.

Ageing behavior and pyrolytic characterization of diterpenic resins used as art materials: Colophony and Venice Turpentine. Dominique Scarlone, Massimo Lazzari, Oscar Chiantore, J. Anal. Appl. Pyrolysis 64 (2002) 345-361.

Analytical characterization of diterpenoid resins present in pictorial varnishes using pyrolysis – gas chromatography – mass spectrometry with online trimethylsilylation. Laura Osete-Cortina, Maria Teresa Domenech-Carbó. Journal of chromatography A, 1065 (2005) 265-278.

Characterization of paint and varnish on a medieval Coptic – Byzantine icon: Novel usage of dammar resin. M. Abdel-Ghani et al. Spectrochimica Acta part A 73 (2009) 566-575.

En cuanto al tema específico de la recristalización de las resinas, no se encontró información en la literatura consultada. Se contactó al profesor Chiantore (uno de los científicos con mayor bagaje en el área de las resinas naturales), químico de la universidad de Torino Italia, sin embargo, no fue posible obtener información puesto que él nunca ha trabajado en el tema específico de la purificación de estos materiales. Por esta razón se adelantaron pruebas de solubilidad con diferentes solventes orgánicos como: ácidos, amidas, alcoholes, esterres, cetonas y aromáticos entre otros, para tratar de encontrar él o los solventes adecuados para la recristalización.

A continuación se presenta una tabla con la información de los 32 ensayos de solubilidad en frío de las cuatro resinas naturales consideradas y 8 solventes orgánicos:

Solvente	Sandaraca	Dammar	Mastic	Colofonia
Clorobenceno	Soluble 50%, dispersión blanca fina.	Soluble 80%, dispersión muy fina.	Soluble 90%.	Soluble 90%, dispersión muy fina.
4-Metil-2-pentanona	Soluble menor 10% dispersión blanca tamaño grueso y precipitado amarillo.	Precipitado grueso, blanco y dispersión de tamaño medio de color blanco.	Soluble 80%.	Soluble 90%.

N,N-dimetilformamida	Soluble 90%, precipitación impurezas.	Dispersión blanca muy fina.	Soluble 60-70%, dispersión blanca muy fina.	Soluble 90%, precipitado fino color amarillo suave.
2-Butoxietanol	Soluble 20 a 30%, precipitado amarillo fino.	Soluble 30%, precipitado blanco.	Soluble 60%, precipitado amarillo muy claro y fino.	Soluble 50%, precipitado amarillo claro.
p-Xileno	Soluble 20 a 30%, dispersión fina y precipitado amarillo.	Soluble 80%, precipitado incoloro.	Soluble 80%, precipitado incoloro.	Soluble 70%, precipitado amarillo.
Acido Butirico	Soluble 30%, precipitado amarillo fino.	Solubilidad del 30%, precipitado blanco.	Soluble 70%, precipitado incoloro fino.	Soluble 50%, precipitado grueso de coloración amarilla.
Tetrahidrofurano	Soluble más del 95%	Soluble más del 95%	Soluble más del 95%	Soluble más del 95%
Isobutylisobutirato	Precipitado amarillo y dispersión blanca tamaño medio.	Solubilidad del 20-30% dispersión blanca fina.	Soluble 70%, precipitado incoloro fino.	Soluble 70%, precipitado amarillo.

Los ensayos fueron realizados en tubos de ensayo, con aproximadamente 0.2g de muestra y 5mL de solvente. Debido a la complejidad de estas resinas diterpénicas, es difícil encontrar un solvente que cumpla con las características de insolubilidad total en frío (ver tabla), de ahí que solo la 4-metil-2-pentanona podría servir para la sandárac y dammar si se comporta adecuadamente en las pruebas de solubilidad en caliente. El isobutylisobutirato también podría servir para la recristalización de la sandárac. Las pruebas en caliente se realizaron con baño de maría para el 4-metil-2-pentanona y en baño de aceite para el isobutylisobutirato. Ya que las pruebas en caliente no arrojaron buenos resultados, se utilizó un solvente que solubilizara bien las resinas, como el THF, se realizó la filtración y luego se recuperaron las resinas mediante un equipo rota-vapor.

Se realizaron además, ensayos de punto de fusión para la resina dammar y se encontró que alrededor de 100 °C se produce un “ablandamiento” del material hasta aproximadamente 125°C y finalmente por encima de 135-140°C la resina funde completamente.

Se prepararon posteriormente mezclas con el compuesto anetol, donde básicamente se variaron parámetros de temperatura y composición de las mezclas, para evaluar entonces la viscosidad de estas, tomando como referencia la viscosidad de la resina artificial araldit 6010.

Finalmente se seleccionaron dos mezclas, que consisten en una relación de resina a anetol de 80:20 y 70:30. Se trabajó entonces, sobre el comportamiento de estas mezclas, ante los agentes de deterioro mencionados (humedad relativa, temperatura y luz UV) y haciendo su seguimiento con el Raman y el IR a través del tiempo. Ambas mezclas se comportaron bien, teniendo en cuenta como se describió, que se presenta un tono amarillento relativamente rápido, pero que no varía al avanzar el experimento en el tiempo. Debido a que se trata de

21
20

rellenar microfisuras, no es muy determinante esta coloración, debido a que el índice de refracción es muy ajustado al de la gema. Hay una inclinación, sobre todo por viscosidad y comportamiento, hacia la utilización de la mezcla 80 – 20 (Resina-aceite), sin que se descarte la utilización de la otra posibilidad (70 – 30), o relaciones entre las dos mezclas, pues presentan igualmente buen comportamiento como relleno. Es posible utilizar otras mezclas como 85-15 o 90- 10, pero debido al aumento de viscosidad no es fácil de maniobrar en el momento de relleno de las fisuras. Es igualmente válido aplicar mezclas un poco más bajas en resina, por ejemplo 65-30 o 60-40. Pueden funcionar bien en la gema, pero igualmente debido a la viscosidad menor, se pueden descargar de la gema con facilidad.

Las mezclas se estudiaron separadas de la piedra, al igual que se hizo con los aceites, en la cámara de estabilidad, ya que es difícil hacer seguimiento de deterioro dentro de la piedra. Inicialmente como se mostró en los gráficos, se trataron las muestras variando la temperatura. Más adelante, se siguieron los parámetros utilizados en las normas para estabilidad de drogas, como se comentó anteriormente, ya que se trata de un trabajo cuyas condiciones no se encuentra establecidas en la literatura, y las únicas referencias son las pruebas de estabilidad para ingredientes activos farmacéuticos y productos farmacéuticos terminados, que son estrictos, cumplen normas internacionales y están referenciados; además, al igual que los aceites y resinas naturales, se trata de productos orgánicos. (Q1B Photostability Testing of New Drug Substances and Products).

Se realizaron entonces ensayos a humedad relativa y temperatura definidos en las normas para drogas. En nuestro caso, de acuerdo a la clasificación de los países con respecto a estos parámetros, se trabajó con la clasificación para nuestro país, considerado tropical húmedo. Estas condiciones son las más drásticas encontradas en las tablas: 75% de HR y 30°C, lo cual tiene la ventaja de que una buena estabilidad en estas condiciones indican una buena duración del producto. Tras un período de 9 meses de tratamiento, los resultados son excelentes, sin notar mayores variaciones, solo la anotada sobre el color, al igual que una pérdida pequeña en el peso.

Finalmente se tratan las mezclas con luz ultravioleta, siguiendo los lineamientos indicados en las referencias utilizadas (Q1B Photostability Testing of New Drug Substances and Products). Inicialmente las mezclas se trataron de acuerdo a esta norma, para completar un total de 240 Watt·hora/m² (41 días en nuestro caso). Estas pruebas indican una buena estabilidad de un determinado producto, ante el agente específico y refiriéndose a condiciones de transporte y almacenamiento, pero no hace alusión a ninguna duración específica.

Por tal motivo, y ya que se trata de establecer una duración lo más amplia posible del tratamiento, las mezclas se colocan en la cámara de estabilidad, la cual está cerrada, y solo se someten a la luz UV, sin variar las condiciones de HR y Temperatura. El contenido de UV

20

22
21

de la radiación solar es de alrededor del 10% de acuerdo a la literatura, pero una alta proporción de luz se pierde, por diversos motivos como reacciones químicas o dispersión por nubes, antes de llegar a nuestra superficie, sobre todo las longitudes de onda más bajas. Dependiendo de la localización geográfica, esta radiación hacia el mediodía puede variar entre 3 y 5%.

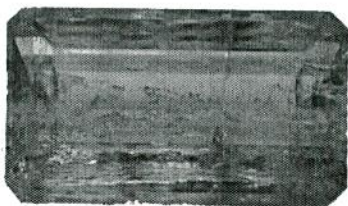
Las muestras estuvieron 4 meses sometidas a estas condiciones. Teniendo en cuenta que solo se han sometido a la luz UV, pues la cámara no recibe otras longitudes de onda, el tratamiento equivaldría a convertir esta limitada cantidad de 4% de luz UV que nos llega en superficie, en el 100% (factor de 25 veces). La estabilidad que presentan los tratamientos en estas condiciones, equivale a una estabilidad aproximada, entonces, de alrededor de 10 años. Se asegura entonces buena estabilidad, si se considera que la radiación UV es el factor de deterioro más drástico por oxidación, de la materia orgánica.

Al realizar la prueba normativa, se hicieron 5 tomas de espectros Raman para verificar la fotoestabilidad durante el tiempo de exposición anteriormente indicado. Físicamente, la muestra directamente expuesta se observa más amarillenta y con una superficie semiendurecida, la cual no posee una muestra control, que aún se conserva fluida y poco viscosa.

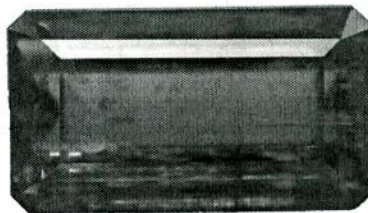
Actualmente se tienen varias muestras de esmeralda ya tratadas, y que permanecen con condiciones normales del ambiente, las cuales se han observado por más de 2 años.

Se presentan dos ejemplos de muestras con y sin tratamientos, advirtiendo que la mejor observación es la que se hace sobre las muestras reales y con luz apropiada

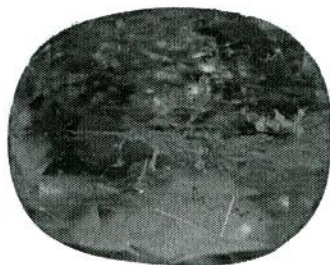
GEMA ANTES DEL TRATAMIENTO



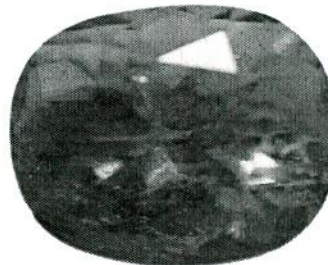
GEMA DESPUES DEL TRATAMIENTO



GEMA ANTES DEL TRATAMIENTO



GEMA DESPUES DEL TRATAMIENTO



21